



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA

TESIS DOCTORAL

INVESTIGACIÓN DE FIBRAS DE POLIPROPILENO ADITIVADAS CON
NANOPARTÍCULAS DE PLATA PARA LA MEJORA DE PROPIEDADES
BIOACTIVAS EN EL SECTOR TEXTIL

Autor:

Eduardo Fages Santana

Dirigida por:

Dr. María Ángeles Bonet Aracil

Dr. David García Sanoguera

A mis padres, a Miriam.

Agradecimientos

Deseo agradecer a la Dr. M^a Ángeles Bonet Aracil y al Dr. David García Sanoguera por su magnífica labor como directores de este trabajo y por la paciencia que han demostrado.

A mis compañeros Javier, Carlos, Fernando y Francesc, por su inestimable colaboración en este ilusionante proyecto. Afortunadamente, he podido contar con vuestro apoyo para la correcta ejecución de esta investigación.

A mis compañeras Maite, Judit y Alicia, por su impagable paciencia asesorándome en la labor de caracterización del carácter bioactivo de los materiales estudiados. A Reyes Botí, por su colaboración en el estudio de materiales mediante microscopía electrónica de barrido.

A D. Joan Miralles, por compartir conmigo su experiencia profesional en el campo de la hilatura por fusión y enriquecer con sus contribuciones el presente estudio.

Al Dr. Rafael Balart y al Dr. Octavio Fenollar, del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia por su cercanía, su colaboración y sus consejos.

A mis padres Sebastián y Pilar, por su apoyo incondicional en todas y cada una de las diferentes facetas de mi vida. Nunca os lo podré agradecer lo bastante.

A Miriam, por su apoyo incondicional, por hacer mucho más llevadera la realización de este proyecto. Gracias por regalarme tu tiempo, te debo muchas tardes de domingo.

A todas aquellas personas que han hecho posible este trabajo.

«INVESTIGACIÓN DE FIBRAS DE POLIPROPILENO ADITIVADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA PARA LA MEJORA DE PROPIEDADES BIOACTIVAS EN EL SECTOR TEXTIL»

Resumen

El presente y el futuro de la industria textil están íntimamente ligados al concepto de textil técnico, artículos éstos concebidos para su aplicación en diferentes segmentos de mercado: salud y ámbito hospitalario, industria naval, aeronáutica y de automoción, sector de construcción e ingeniería civil, defensa e industria militar, etc. En el presente proyecto de investigación se ha contemplado la funcionalización de fibras de polipropileno mediante la aditivación de nanopartículas de plata. De esta forma, se persigue la funcionalización de este material textil con el objetivo de que estas fibras exhiban propiedades antibacterianas y antifúngicas intrínsecas, aumentando así sus posibilidades de aplicación en el campo de textiles de uso médico.

El desarrollo de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata ha requerido de un proceso previo de aditivación de la granza polimérica mediante la utilización de un sistema de extrusión de doble husillo co-rotante. Se ha evaluado la influencia de la velocidad de extrusión, de la concentración de nanoplata y de la naturaleza y concentración de diferentes agentes compatibilizantes sobre la homogeneidad de la mezcla polímero-nanopartícula. Se ha optimizado la mezcla polipropileno-nanoplata con vistas a su aplicación en el proceso de hilatura por fusión de hilos multifilamento. Se ha estudiado la influencia de la relación de estirado y de la concentración de nanopartículas de plata en las propiedades térmicas, mecánicas y bioactivas de los hilos funcionales desarrollados. Los hilos multifilamento objeto de estudio presentan configuración monocomponente y bicomponente con sección corteza-núcleo.

En el estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno se ha hecho uso de las siguientes técnicas analíticas: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Igualmente, se ha caracterizado la estabilidad térmica de las mezclas polipropileno-nanoplata mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La caracterización de propiedades bioactivas ha comprendido la determinación de la actividad antibacteriana, de la actividad antifúngica y del carácter citotóxico de hilos aditivados.

Finalmente, se ha estudiado la viabilidad económica del procedimiento de fabricación de hilos aditivados con nanopartículas de plata, realizando para ello una simulación de puesta a punto de instalación industrial de hilatura por fusión de fibras termoplásticas.

«INVESTIGACIÓ DE FIBRES DE POLIPROPILÈ ADITIVADES AMB NANOPARTÍCULES D'ARGENT PER A LA MILLORA DE PROPIETATS BIOACTIVES AL SECTOR TÈXTIL »

Resum

El present i el futur de la indústria tèxtil estan íntimament lligats al concepte de tèxtil tècnic, articles aquests concebuts per a la seua aplicació en diferents segments de mercat: salut i àmbit hospitalari, indústria naval, aeronàutica y d'automoció, sector de construcció i enginyeria civil, defensa e indústria militar, etc. Al present projecte d'investigació s'ha contemplat la funcionalització de fibres de polipropilè mitjançant l'aditivació de nanopartícules d'argent. D'aquesta forma, es persegueix la funcionalització d'aquest material tèxtil amb l'objectiu de que aquestes fibres puguen exhibir propietats antibacterianes i antifúngiques intrínseques, augmentant així les seues possibilitats d'aplicació al camp dels tèxtils d'us mèdic.

El desenvolupament dels fils de polipropilè aditivats amb nanopartícules d'argent ha requerit d'un procés previ d'aditivació de la grana polimèrica mitjançant l'utilització d'un sistema d'extrusió de doble cargol co-rotant. S'ha mesurat l'influència de la velocitat d'extrusió, la concentració de nanoargent i de la natura i concentració dels diferents agents compatibilitzants sota l'homogeneïtat de les barreges polímer-nanopartícula. S'ha optimitzat la barreja polipropilè-nanoplata amb vistes de ser aplicades al procés de filatura per fusió de fils multifilament. S'ha estudiat l'influència de la relació d'estiratge i de la concentració de nanopartícules d'argent en les propietats tèrmiques, mecàniques i bioactives dels fils funcionalitzats desenvolupats. Els fils multifilament objecte d'estudi presenten configuració monocomponent i bicomponent amb secció cortesa-nucli.

A l'estudi de la dispersió de les nanopartícules d'argent en la matriu de polipropilè s'ha fet ús de les següents tècniques analítiques: difracció de raigs X (XRD), microscòpia electrònica d'agranat (SEM) i microscòpia electrònica de transmissió (TEM). Igualment, s'ha caracteritzat la estabilitat tèrmica de les barreges polipropilè-nanoargent mitjançant calorimetria diferencial d'agranat (DSC). La caracterització de propietats bioactives ha comprés la determinació de l'activitat antibacteriana, de l'activitat antifúngica i del caràcter citotòxic dels fils aditivats.

Finalment, s'ha estudiat la viabilitat econòmica del procediment de fabricació de fils aditivats amb nanopartícules d'argent, realitzant una simulació d'establiment d'una instal·lació industrial de filatura per fusió de fibres termoplàstiques.

«RESEARCH ON NANOSILVER ADDITION TO POLYPROPYLENE FIBERS IN ORDER TO OBTAIN BIOACTIVE TEXTILE MATERIALS SUITABLE FOR MEDICAL INDUSTRY »

Abstract

Present and future of textile industry is closely related to technical textiles concept. These particular kind of textile products are conceived to be used in added value niche markets: health and medical sectors, naval, aeronautic and automotive industries, defense, construction and building, etc. Within this research project, polypropylene fibers are functionalized by adding silver nanoparticles so these technical products could exhibit permanent antibacterial and antifungal properties. Niche market considered for polypropylene-nanosilver fibers is medical sector.

Development of polypropylene –nanosilver fibers has required a previous compounding operation in co-rotating twin screw extruder system. Several technical parameters like screw speed, nanosilver concentration, chemical composition and concentration of compatibilizer agents have been analyzed in order to measure the influence of them on homogeneity of mixtures. Some other experimental parameters like draw ratio of fibers and silver nanoparticles concentration have been evaluated in regard of thermal, mechanical and bioactive properties of new fibers developed. It is important to note that polypropylene-nanosilver fibers have been produced in monocomponent and sheath-core bicomponent configurations.

X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) are the analytical techniques employed to study the dispersion of silver nanoparticles in polypropylene matrix. Thermal stability of compounds has been measured by means of differential scanning calorimetry (DSC). Bioactive tests have been also performed on polypropylene-nanosilver fibers in terms of antibacterial, antifungal and cytotoxic properties.

Finally, once finished the experimental work, the project has been evaluated under economical feasibility point of view. A case study based on an industrial start-up project to produce polypropylene-nanosilver yarns has been carried out.

INDICE DE CONTENIDOS

I. INTRODUCCIÓN	19
1. Aplicaciones de la Nanotecnología en el Sector Textil.	21
1.1. Concepto de Nanotecnología.	21
1.2. Nanomateriales.	27
1.2.1. Nanopartículas derivadas del silicio.	28
1.2.1.1. Nanoarcillas.	28
1.2.1.2. Nanocompuestos tipo POSS.	29
1.2.1.3. Nanoesferas de sílice.	30
1.2.1.4. Nanoesferas de silicio.	30
1.2.2. Nanopartículas derivadas del carbono.	30
1.2.2.1. Fullerenos.	31
1.2.2.2. Nanotubos de carbono.	32
1.2.2.3. Nanofibras de carbono.	33
1.2.3. Nanopartículas metálicas y sus derivados.	34
1.2.3.1. Nanopartículas de plata.	34
1.2.3.2. Nanopartículas de oro.	34
1.2.3.3. Nanopartículas de cobre y de óxido de cobre.	35
1.2.3.4. Nanopartículas de dióxido de titanio.	35
1.2.3.5. Nanopartículas de pentóxido de antimonio.	36
1.2.4. Nanopartículas poliméricas: dendrímeros.	36
1.2.5. Nanomateriales: expectativas comerciales.	37
1.3. Nanotecnología aplicada en el Sector Textil.	38
1.3.1. Obtención de nanofibras.	38
1.3.1.1. Electrohilatura.	39
1.3.1.2. Hilatura por fusión de fibras bicompuestas tipo islands-in-sea.	40
1.3.2. Funcionalización de fibras sintéticas mediante la aditivación de nanopartículas (metales, nanotubos de carbono, nanoarcillas, etc.)	40
1.3.3. Hilatura y torcido de fibras basadas en nanotubos de carbono.	41
1.3.4. Funcionalización de tejidos mediante procesos de acabados en los que se empleen complejos nanoestructurados.	42
1.3.5. Nano-aditivación de recubrimientos polímeros de textiles (poliuretano, policloruro de vinilo, etc.).....	43
2. Polipropileno: estructura química, propiedades y aplicaciones en el sector textil.	46
2.1. Consideraciones químicas del Polipropileno.	46
2.1.1. Reacción de polimerización.	46
2.1.2. Estereoespecificidad.	47
2.2. Estructura y propiedades del polipropileno.	48

2.2.1. Estructura cristalina y microestructura.	49
2.2.2. Propiedades del polipropileno.	50
2.2.2.1. Punto de fusión.	50
2.2.2.2. Temperatura de transición vítrea.	51
2.2.2.3. Propiedades mecánicas.	51
2.2.2.4. Opacidad.	51
2.3. Fibras de polipropileno: aplicaciones.	52
3. Nanopartículas de plata.	54
3.1. Propiedades de la plata.	54
3.1.1. Estructura cristalina de la plata.	54
3.1.2. Propiedades antibacterianas de la plata.	55
3.1.2.1. Tipología bacteriana.	55
3.1.2.2. Morfología bacteriana.	57
3.1.2.3. Clasificación de las bacterias atendiendo a la técnica de análisis microbiológico de Tinción de Gram.	57
3.1.2.4. Propiedades antibacterianas de la plata.	60
3.2. Síntesis de nanopartículas de plata.	62
3.2.1. Síntesis “top down” de nanoplata.	62
3.2.1.1. Molienda mecánica.	63
3.2.1.2. Electro-explosión.	64
3.2.1.3. Detonación controlada.	64
3.2.1.4. Deposición en fase vapor.	64
3.2.1.5. Condensación en fase vapor.	69
3.2.2. Síntesis “bottom-up” de nanoplata.	70
3.2.2.1. Proceso sol-gel o síntesis húmeda.	70
3.2.2.2. Deposición química en fase vapor.	73
3.2.2.3. Combustion Chemical Vapor Condensation (CCVC).	75
3.2.2.4. Síntesis electroquímica.	76
3.3. Aplicación de nanopartículas de plata en el desarrollo de fibras antibacterianas.	77
4. Tecnología de <i>compounding</i>: proceso de extrusión.	85
4.1. Introducción.	85
4.1.1. Operaciones previas al proceso de aditivación.	86
4.1.1.1. Alimentación de materiales: sistemas de dosificación gravimétricos y volumétricos.	86
4.1.1.2. Pre-mezclado.	87
4.1.2. Sistemas de extrusión.	88
4.1.3. Aplicación de sistemas de extrusión de doble husillo co-rotante en el proceso de aditivación de nanopartículas en matrices poliméricas.	91
5. Hilatura por fusión de fibras sintéticas.	98
5.1. Introducción.	98
5.1.1. Etapas del proceso de hilatura por fusión.	100

5.1.1.1.	Etapa de proceso 1: extrusión.	100
5.1.1.2.	Etapa de proceso 2: hilatura.	101
5.1.1.3.	Etapa de proceso 3: enfriamiento o estabilización de los filamentos.	104
5.1.1.4.	Etapa de proceso 4: estirado.	104
5.1.1.5.	Etapa de proceso 5: bobinado.	105
5.2.	Extrusión de fibras de polipropileno.	105
5.2.1.	Índice de fluidez.	105
5.2.2.	Aceites de ensimaje.	106
5.2.3.	Aditivos de la fibra de polipropileno.	107
5.2.3.1.	Aditivos de proceso.	110
5.2.3.2.	Aditivos funcionales.	112
5.2.4.	Hilatura de fibras multifilamento de polipropileno.	117
II.	PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS.	119
1.	Objetivos.	121
2.	Planificación de la investigación.	122
III.	EXPERIMENTAL.	131
1.	Materiales.	133
1.1.	Polipropileno Moplen HP 561 S (Lyondell-Basell).	133
1.2.	Nanopartículas de plata.	133
1.2.1.	AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH).	134
1.2.2.	S2-30 (NanoDynamics, Inc.).	134
1.2.3.	S2-80 (NanoDynamics Inc.).	136
1.2.4.	AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.).	137
1.2.5.	AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.).	137
1.2.6.	AG-M-025M-NP.100N (American Elements, Inc.).	138
1.3.	Agentes compatibilizantes.	139
1.3.1.	Compatibilizante PP-anhídrido maleico (Sigma Aldrich).	139
1.3.2.	Compatibilizante SLIP ANTIBLOCK 93006 (IQAP Masterbatch Group, S.L).	140
1.3.3.	Compatibilizante PP-POSS MS0825 (Hybrid Plastics Inc.).	140
1.4.	Estabilizante térmico 92098 (IQAP Masterbatch Group, S.L).	141
1.5.	Aceite de ensimaje Fasavin CF 64 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG).	141
2.	Equipos.	142
2.1.	Sistema de compounding.	142
2.1.1.	Sistemas de alimentación.	143

2.1.2.	Sistema de extrusión de doble husillo co-rotante.....	144
2.1.3.	Peletizadora.....	147
2.2.	Sistema de extrusión de fibras termoplásticas.....	148
2.3.	Equipos auxiliares: desarrollo de probetas para la realización de ensayos de caracterización.....	151
2.3.1.	Sistema de inyección.....	151
2.3.2.	Equipo de tejeduría de punto circular.....	152
3.	Procedimientos y métodos.....	154
3.1.	Procedimiento para la preparación de mezclas polipropileno-nanoplata.....	154
3.1.1.	Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata.....	155
3.1.1.1.	Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1.....	155
3.1.1.2.	Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30.....	156
3.1.1.3.	Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80.....	157
3.1.1.4.	Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40.....	158
3.1.1.5.	Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40.....	159
3.1.2.	Optimización de sistemas polipropileno-nanoplata.....	159
3.1.2.1.	Optimización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30.....	160
3.1.2.2.	Optimización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-025M-NP.100N.....	161
3.1.3.	Fabricación de mezclas polipropileno-nanoplata aplicables en el proceso de hilatura por fusión.....	162
3.2.	Procedimiento de hilatura por fusión de granza de polipropileno aditivada con nanoplata.....	164
3.2.1.	Hilatura por fusión de fibras monocomponente.....	164
3.2.2.	Hilatura por fusión de fibras bicomponente.....	167
4.	Técnicas de análisis y caracterización.....	169
4.1.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	169
4.1.1.	Fundamentos de la Calorimetría Diferencial de Barrido.....	169
4.1.2.	Equipos y técnicas empleados.....	171
4.2.	Difracción de Rayos X (XRD).....	172
4.2.1.	Fundamentos de la Difracción de Rayos X.....	173
4.2.2.	Equipos y técnicas empleados.....	175
4.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	176
4.3.1.	Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Transmisión.....	176
4.3.2.	Equipos y técnicas empleados.....	179
4.4.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	180
4.4.1.	Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Barrido.....	180
4.4.2.	Equipos y técnicas empleados.....	182
4.5.	Caracterización de la actividad antibacteriana en placas de polipropileno-nanoplata.....	183

4.5.1. Equipos y técnicas empleados.....	184
4.6. Caracterización de propiedades físico-mecánicas en hilos de polipropileno-nanoplata.....	185
4.6.1. Determinación de la masa lineal.....	185
4.6.2. Determinación de la tenacidad y alargamiento a rotura.....	187
4.7. Caracterización química de hilos polipropileno-nanoplata.....	189
4.7.1. Determinación del contenido total de plata en hilos polipropileno-nanoplata.....	189
4.7.2. Determinación del contenido de plata extraíble en hilos polipropileno-nanoplata..	190
4.8. Caracterización de la citotoxicidad en hilos de polipropileno-nanoplata.....	191
4.9. Caracterización de la actividad antibacteriana en hilos de polipropileno-nanoplata..	192
4.10. Caracterización de la actividad antifúngica en hilos de polipropileno-nanoplata.....	193

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 195

1. Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata..... 197

1.1. Estudio de propiedades térmicas de los sistemas polipropileno-nanoplata mediante calorimetría diferencial de barrido.....	198
1.1.1. Caracterización de la matriz de polipropileno Moplen HP 561S.....	198
1.1.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH) mediante calorimetría diferencial de barrido.....	200
1.1.3. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.....	201
1.1.4. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80 (NanoDynamics, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.....	203
1.1.5. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.....	204
1.1.6. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.....	204
1.1.7. Conclusiones parciales.....	205
1.2. Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante difracción de rayos X.....	207
1.2.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH) mediante difracción de rayos X.....	208
1.2.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante difracción de rayos X.....	211
1.2.3. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80 (NanoDynamics, Inc.) mediante difracción de rayos X.....	213
1.2.4. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante difracción de rayos X.....	215

1.2.5. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.) mediante difracción de rayos X.	218
1.2.6. Conclusiones parciales.....	220
1.3. Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante microscopía electrónica de transmisión.	221
1.3.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH) mediante microscopía electrónica de transmisión.	222
1.3.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.	223
1.3.3. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.	224
1.3.4. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.	225
1.3.5. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.....	226
1.3.6. Conclusiones parciales.....	227
1.4. Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante microscopía electrónica de barrido.	228
1.4.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH) mediante microscopía electrónica de barrido.	228
1.4.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de barrido.....	230
1.4.3. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de barrido.....	231
1.4.4. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de barrido.	232
1.4.5. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de barrido.	233
1.4.6. Conclusiones parciales.....	235
1.5. Caracterización del comportamiento antibacteriano de los sistemas polipropileno-nanoplata.	235
1.5.1. Caracterización del comportamiento antibacteriano de los sistemas polipropileno-nanoplata S2-80 (NanoDynamics, Inc.) y polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.).	236
1.5.2. Caracterización del comportamiento antibacteriano de los sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) y polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.).....	238
1.5.3. Conclusiones parciales.....	241
1.6. Conclusiones extraídas del estudio preliminar de sistemas polipropileno-nanoplata.	242
2. Optimización de sistemas polipropileno-nanoplata.	246

2.1.	Estudio de propiedades térmicas de los sistemas polipropileno-nanoplata mediante calorimetría diferencial de barrido.	248
2.1.1.	Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.	248
2.1.2.	Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.	251
2.1.3.	Conclusiones.	255
2.2.	Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante difracción de rayos X.	256
2.2.1.	Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante difracción de rayos X.	256
2.2.2.	Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante difracción de rayos X.	260
2.2.3.	Conclusiones parciales.	264
2.3.	Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante microscopía electrónica de transmisión.	265
2.3.1.	Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.	265
2.3.2.	Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.	271
2.3.3.	Conclusiones parciales.	277
2.4.	Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante microscopía electrónica de barrido.	278
2.4.1.	Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.	278
2.4.2.	Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.	281
2.4.3.	Conclusiones parciales.	284
2.5.	Caracterización del comportamiento antibacteriano de los sistemas PP-nanoplata.	284
2.5.1.	Conclusiones.	286
2.6.	Conclusiones extraídas del estudio de optimización de sistemas polipropileno-nanoplata.	287
3.	Caracterización de fibras de polipropileno aditivado con nanopartículas de plata... 292	
3.1.	Caracterización de propiedades físico-mecánicas de hilos polipropileno-nanoplata.	293
3.1.1.	Determinación de la masa lineal de hilos polipropileno-nanoplata.	293
3.1.2.	Estudio de propiedades mecánicas de hilos polipropileno-nanoplata.	295
3.1.2.1.	Estudio de propiedades mecánicas de hilos monocomponente polipropileno-nanoplata.	295
3.1.2.2.	Estudio de propiedades mecánicas de hilos bicomponente polipropileno-nanoplata.	303
3.1.2.3.	Conclusiones parciales.	304

3.2.	Estudio de propiedades térmicas de hilos polipropileno-nanoplata.	307
3.2.1.1.	Estudio de propiedades térmicas de hilos monocomponente polipropileno-nanoplata.	307
3.2.1.2.	Estudio de propiedades térmicas de hilos bicomponente polipropileno-nanoplata.	313
3.2.1.3.	Conclusiones parciales.	314
3.3.	Caracterización química de hilos polipropileno-nanoplata.	315
3.3.1.	Determinación del porcentaje total de plata en hilos polipropileno-nanoplata.	316
3.3.1.1.	Conclusiones parciales.	316
3.3.2.	Determinación de la cantidad de plata extraíble en hilos polipropileno-nanoplata.	317
3.3.2.1.	Conclusiones parciales.	317
3.4.	Estudio morfológico de hilos polipropileno-nanoplata.	318
3.4.1.1.	Conclusiones parciales.	328
3.5.	Caracterización del carácter bioactivo de hilos de polipropileno nanoplata.	329
3.5.1.	Determinación del grado de citotoxicidad de hilos de polipropileno-nanoplata.	329
3.5.1.1.	Conclusiones parciales.	334
3.5.2.	Determinación de propiedades antibacterianas de hilos polipropileno-nanoplata.	335
3.5.2.1.	Conclusiones parciales.	339
3.5.3.	Determinación de propiedades antifúngicas de hilos polipropileno-nanoplata.	340
3.5.3.1.	Conclusiones parciales.	347
3.6.	Conclusiones del estudio del proceso de hilatura por fusión de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata.	347
4.	Estudio de viabilidad económica.	351
4.1.	Evaluación económica del proceso de extrusión de fibras termoplásticas.	351
4.2.	Evaluación económica del proceso de mezclado por extrusión de polipropileno con plata nanométrica.	358
4.3.	Conclusiones del estudio de viabilidad económica del proyecto.	360
V.	CONCLUSIONES.	363
VI.	LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS.....	371
VII.	REFERENCIAS.....	377
VIII.	APÉNDICES	387
1.	Listado de Figuras	389
2.	Listado de tablas.....	395

I. Introducción

1. Aplicaciones de la Nanotecnología en el Sector Textil.

1.1. Concepto de Nanotecnología.

La Nanotecnología es una ciencia multidisciplinar, de reciente aparición, descrita de muy diferentes formas tal y como se puede apreciar en las siguientes definiciones:

- *The term "nanotechnology" has evolved over the years via terminology drift to mean "anything smaller than microtechnology," such as nano powders, and other things that are nanoscale in size, but not referring to mechanisms that have been purposefully built from nanoscale components ([1] www.nanoindustry.eu/).*
- La nanotecnología es un conjunto de técnicas que se utilizan para manipular la materia a la escala de átomos y moléculas. Nano- es un prefijo griego que indica una medida, no un objeto. A diferencia de la biotecnología, donde "bio" indica que se manipula la vida, la nanotecnología habla solamente de una escala ([2] <http://es.wikipedia.org/>):
- La nanotecnología es una nueva tecnología manufacturera con tres objetivos principales ([3] <http://nextwave.universia.net/>):
 1. Colocar cada átomo en el lugar adecuado.
 2. Conseguir que casi cualquier estructura sea consistente con las leyes de la física y la química que podemos especificar y describir a nivel atómico.
 3. Lograr que los costes de fabricación no excedan, ampliamente, el coste de las materias primas y la energía empleadas en el proceso.
- La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas ([4] www.euroresidentes.com/).

En la actualidad, el término Nanotecnología es usado con suma frecuencia en el ámbito de la investigación, no obstante, es muy discutible que la Nanotecnología sea

una realidad hoy en día. Los progresos actuales experimentados en este campo pueden calificarse más bien como Nanociencia, entendiendo por ésta el cuerpo de conocimiento que sienta las bases para el futuro desarrollo de una tecnología basada en la manipulación detallada de estructuras moleculares. Puesto que este término no se haya tan extendido entre la sociedad científica actual, no será empleado en este texto, si bien se debe tener presente este aspecto. Según algunos autores, el término Nanociencia no implica una aplicación práctica pero sí el estudio científico de las propiedades del mundo nanométrico.

La Nanotecnología, al igual que toda disciplina asentada sobre una base de conocimiento, evolucionará en un futuro hasta su aplicación en la fabricación de productos específicos o la obtención de unos servicios determinados. Como consecuencia de este hecho surge la Nanotecnología Avanzada (o fabricación molecular), término que hace referencia al concepto de ingeniería de nanosistemas (máquinas a escala nanométrica) operando a escala molecular.

Un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro. En otras palabras, un nanómetro es a un metro lo que una canica a la Tierra. Un nanómetro es unas diez mil veces más delgado que un cabello humano. Otra comparación: en un nanómetro sólo caben diez átomos de hidrógeno. En la Figura 1.1 se muestran diferentes ejemplos de materiales cuyas dimensiones se encuentran en el rango de tamaños propios de la escala nanométrica.

Es fácilmente comprensible que cualquier material presenta diferentes propiedades físicas y químicas en función de sus dimensiones. Por tanto, resulta absurdo comparar las propiedades exhibidas por un material a escala macroscópica frente a este mismo material a escala nanométrica. El verdadero potencial de los nanomateriales, o materiales a escala nanométrica, radica en el excepcional comportamiento que manifiestan como consecuencia de su reducido tamaño. A modo de ejemplo, se pueden citar algunas de las propiedades que en mayor medida se ven influenciadas por el tamaño de la materia:

- Conductividad eléctrica.
- Conductividad térmica.
- Color.
- Reactividad química.
- Elasticidad.
- Resistencia.

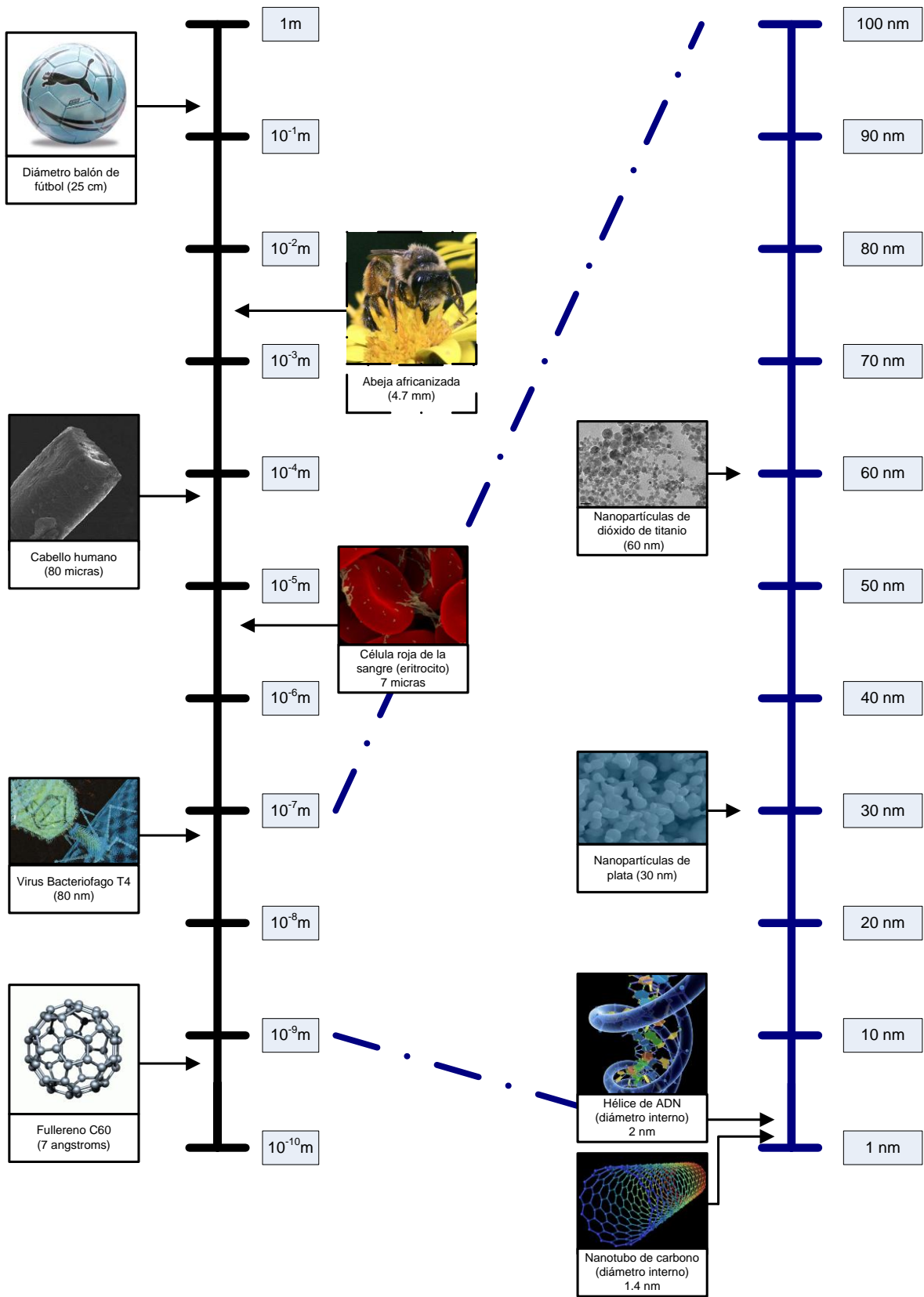


Figura 1.1.- Escala nanométrica.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, la Nanotecnología está constituida por diferentes disciplinas altamente especializadas, en su mayoría procedentes, del ámbito de las Ciencias Naturales: química (molecular y computacional), bioquímica, biología molecular, física, electrónica e informática.

Actualmente, se puede considerar que la Nanotecnología se encuentra en sus inicios, ya que en los últimos años se ha venido desarrollando fundamentalmente la Nanociencia, que constituye el sostén fundamental para el desarrollo y aplicaciones específicas de la propia Nanotecnología. Llevando al extremo la importancia de la Nanociencia y la Nanotecnología podemos hacer referencia a la opinión de Burrows, director de *Nanoscience and Nanotechnology Initiative*, quien señala que esta nueva disciplina representa el primer cambio verdadero en el ámbito tecnológico desde la Edad de Piedra, ya que en su opinión los avances que se han venido produciendo desde dicha época no han consistido en otra cosa que en darles nuevas formas a los materiales existentes, mientras que con la Nanociencia y la Nanotecnología se cambia realmente la estructura de las moléculas, moviendo los átomos uno a uno con la consiguiente obtención de nuevos materiales y compuestos. La cadena de valor nanotecnológica ([5] Holman, 2007) implica la participación de diferentes actores (Figura 1.2):

- Productores de nanomateriales.
- Productores de “nano-intermediarios”.
- Fabricantes de producto final que incorpora soluciones nanotecnológicas.
- Proveedores de “nano-herramientas”.

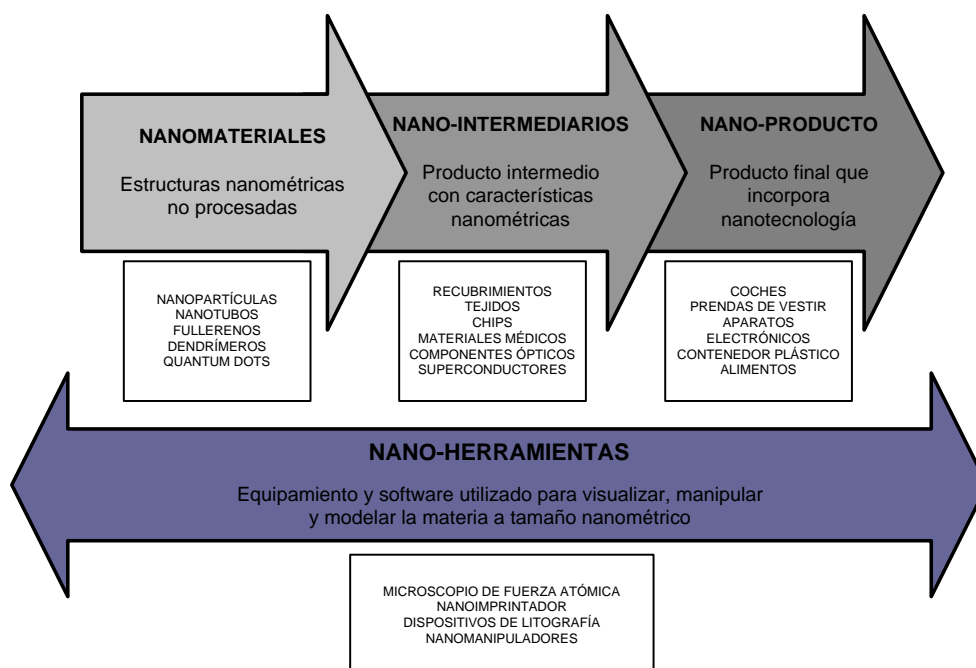


Figura 1.2.- Cadena de valor de la Nanotecnología.

La Nanotecnología encuentra posibilidades de aplicación en numerosos ámbitos industriales, tales como: electrónica, informática, óptica, sector farmacéutico, medicina, sector del plástico, textil, calzado, alimentación, sector cosmético, etc. La Figura 1.3 muestra las áreas clave de aplicación de la Nanotecnología, distinguiéndose cinco categorías generales para el amplio conjunto de aplicaciones particulares:

- Nanobiotecnología.
- Nanomateriales.
- Nanoelectrónica.
- Sensores y actuadores.
- Instrumentación y metrología.

Atendiendo al numeroso campo de aplicabilidad de la Nanotecnología, resulta fácilmente comprensible determinar que la tipología de empresas que actualmente está aplicando avances derivados de la Nanotecnología en la mejora de sus productos y/o servicios es muy variada. A modo de ejemplo, en la Figura 1.4 se muestran las principales compañías, en su mayoría multinacionales, como referentes en la aplicación de la Nanotecnología en su actividad industrial.

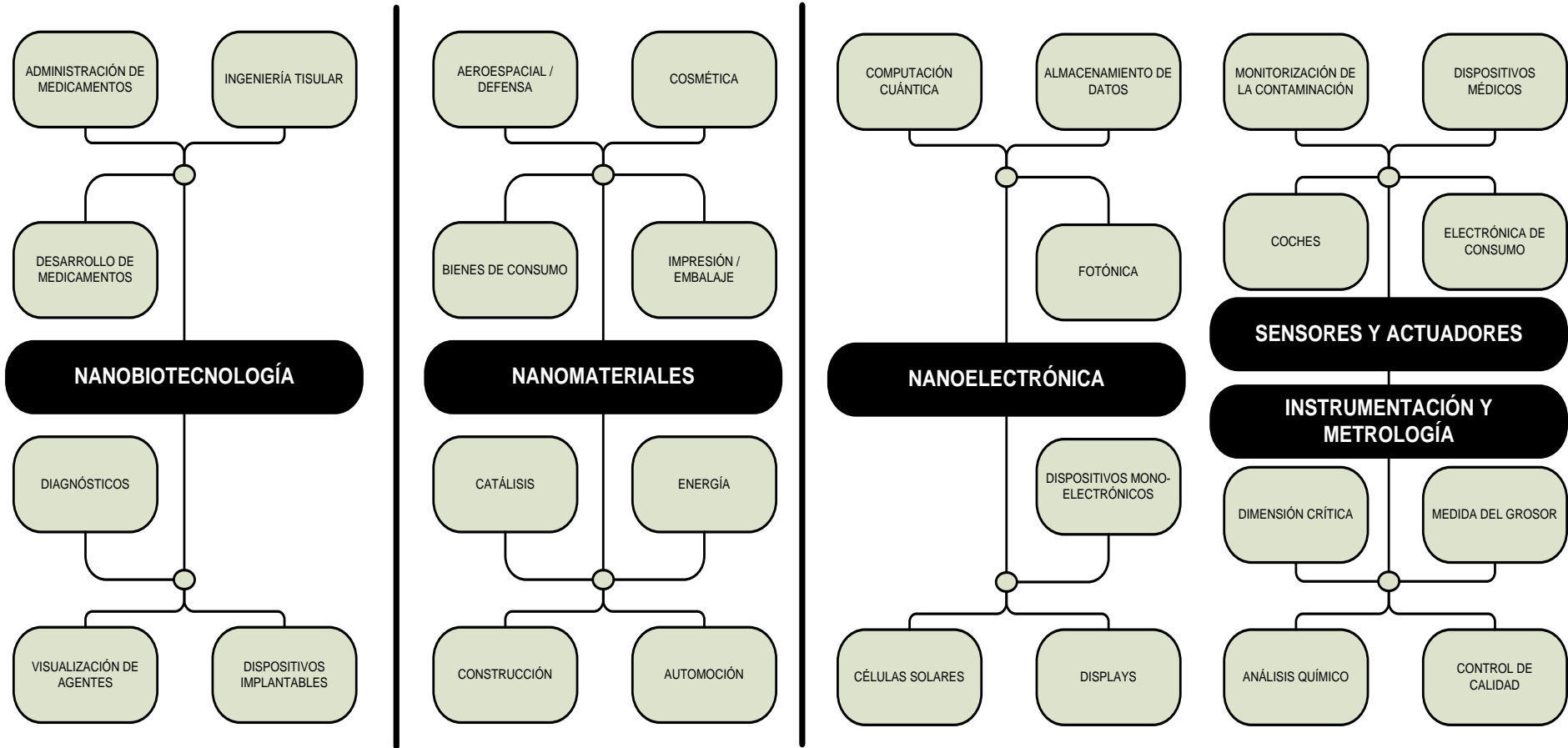


Figura 1.3.- Áreas de aplicación de la Nanotecnología.



Figura 1.4.- Ejemplos de empresas que aplican Nanotecnología.

1.2. Nanomateriales.

Atendiendo a su naturaleza química, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro grandes familias:

- Nanomateriales derivados del silicio: nanoarcillas, nanoesferas de sílice, nanoesferas de silicio y nanocompuestos tipo POSS.
- Nanomateriales derivados del carbono: fullerenos, nanotubos y nanofibras de carbono.
- Nanopartículas metálicas y derivados de éstas: plata, oro, cobre, titanio, zinc, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de cerio, etc.
- Nanopartículas poliméricas: dendrímeros.

En base a su naturaleza química y a las excepcionales propiedades que exhiben, cada una de estas nanopartículas encuentra aplicación en diferentes campos industriales. A continuación, se incluye una descripción de estos materiales nanoestructurados, incidiendo sobre los siguientes aspectos: naturaleza química, propiedades y aplicaciones.

1.2.1. Nanopartículas derivadas del silicio.

1.2.1.1. Nanoarcillas.

Por nanoarcilla se entiende cualquier nanopartícula de naturaleza arcillosa. En la bibliografía científica existen numerosos ejemplos de aditivación de nanoarcillas sobre matrices poliméricas termoplásticas ([6] *Lee Wook Jong, 2005*) empleando para ello un sistema de extrusión, preferentemente, de doble husillo co-rotante. Esta técnica es utilizada, principalmente, cuando el polímero se sintetiza mediante el mecanismo de adición, como por ejemplo las poliolefinas (polipropileno, polietileno, etc.) ([7] *Naoki Hasegawa, 1998*; [8] *Qin Zhang, 2003*; [9] *T.D. Fornes, 2004*). Cuando el polímero termoplástico se sintetiza por condensación, la nanoarcilla se suele adicionar con anterioridad a la polimerización a partir de los monómeros precursores ([10] *Jin-Hae Chang, 2004*).

A nivel comercial, se suelen emplear nanoarcillas tipo montmorillonita, hectorita y saponita como aditivos de polímeros (nanoarcillas T:O:T). Con frecuencia, este tipo de minerales arcillosos recibe la denominación de organoarcillas o arcillas organomodificadas, toda vez que su estructura tridimensional ha sido modificada con compuestos orgánicos con el fin de aumentar el espacio interlaminar entre los diferentes planos que constituyen este material. Las sales de amonio cuaternarias son los compuestos de intercalación que con mayor frecuencia se emplean para aumentar el espacio interlaminar de la estructura arcillosa. Las sales de amonio cuaternarias sustituyen a los cationes monovalentes presentes en el espacio interlaminar. Puesto que este tipo de compuestos poseen cadenas alquílicas de longitud variable, se produce un aumento de la distancia interplanar.

Idealmente, la nanoarcilla debe exfoliarse en el seno de la matriz polimérica con el fin que el nanocomposite polímero-arcilla exhiba nuevas propiedades con respecto al material polimérico virgen.

La aditivación de nanoarcillas persigue la mejora de diferentes propiedades de los materiales poliméricos receptores:

- Propiedades térmicas y mecánicas ([11] *Mu Kyung Mun, 2006*; [12] *Yimin Wang, 2006*).
- Comportamiento al fuego ([13] *Huali Qin, 2005*).
- Efecto barrera de gases ([14] *Benoit Brulé, 2006*).

1.2.1.2. Nanocompuestos tipo POSS.

Durante los últimos años los polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos han sido objeto de un creciente interés en cuanto a su estudio. Estos polímeros resultan muy útiles cuando se trata de hacer diseños de materiales avanzados en aplicaciones específicas. Dentro de estos polímeros híbridos, la familia de los silsesquioxanos (SSQO) se refiere a una clase de compuestos oligoméricos organosilíceos de fórmula empírica $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ donde n es un número par y R es un grupo orgánico o un átomo de hidrógeno. Los silsesquioxanos incluyen estructuras sin un orden definido: estructuras en escalera, estructuras cerradas (*cage*) o estructuras parcialmente cerradas. Dentro de ellos, los silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS) se caracterizan por exhibir estructuras poliédricas con distintos grados de simetría con átomos de Si en los vértices y átomos de oxígeno interconectándolos. Estos materiales tienen un diámetro medio de hasta 1.5 nanómetros, ámbito de aplicación de los nanocompuestos.

Nótese que una partícula de POSS posee un tamaño similar al de una cadena polimérica. Este hecho, junto a la posibilidad de funcionalizar los sustituyentes periféricos de este compuesto hace que sea relativamente sencillo dispersar de una forma homogénea este material en el seno de una matriz polimérica. Con frecuencia, se utiliza este tipo de compuestos nanoestructurados como “carrier” o agente transportador de otros principios activos que presentan una menor compatibilidad con el sustrato polimérico ([15] Paul A. Wheeler, 2008).

Otro aspecto a destacar de estos materiales es la atípica naturaleza química de la red tridimensional interna, consistente en la unión de átomos de silicio y oxígeno de forma alterna. Ambos materiales proporcionan a la estructura una resistencia mecánica y térmica considerable, hecho éste que hace aumentar notablemente su procesabilidad. La aditivación de POSS sobre polímeros posibilita mejorar las prestaciones de éstos en diferentes aspectos técnicos:

- Aumento de la temperatura de descomposición.
- Aumento de la temperatura de transición vítrea.
- Reducción de la inflamabilidad. Mejora de comportamiento frente al fuego.
- Reducción de la densidad.
- Aumento del rango de temperaturas de procesado.
- Aumento de la permeabilidad al oxígeno.
- Disminución de la conductividad térmica.
- Aumento de la resistencia a la oxidación.
- Reducción de la viscosidad.
- Aumento de la hidrofobicidad.

1.2.1.3. Nanoesferas de sílice.

Como su propio nombre indica, las nanoesferas de sílice son esferas de tamaño nanométrico de composición silícea. Generalmente, se sintetizan empleando técnicas sol-gel ([16] Venkatathri, 2007). Estos materiales encuentran aplicación en campos científicos muy diversos como, por ejemplo:

- Nano-litografía (nano-impresión de circuitos electrónicos).
- Catálisis ([17] Toshihiro Miyao, 2008).
- Medicina.

1.2.1.4. Nanoesferas de silicio.

Recientemente, se han desarrollado, a escala laboratorio, nanopartículas esféricas de silicio. Las nanoesferas de silicio, presentan destacables propiedades mecánicas, siendo su excepcional dureza el principal aspecto a destacar. La síntesis y aplicación de estos nanomateriales se encuentra todavía en fase de investigación, no existen empresas productoras de estos nanomateriales a gran escala. Se han realizado las primeras mediciones de la dureza de nanoesferas individuales de silicio y se ha descubierto que se halla entre el zafiro y el diamante, dos de los materiales más duros conocidos ([18] Liao Y.C.).

Las nanoesferas son cuatro veces más duras que el silicio típico (aquel que se emplea como ingrediente para fabricar chips), el cristal y la arena. Las propiedades que adoptan en el mundo nanoscópico son tan interesantes en algunos aspectos que podrían abrir nuevos tipos de industria. Además, demuestran que otros materiales, como el propio zafiro, podrían utilizarse en este formato. Estas nanopartículas son también muy apreciadas por sus propiedades electroluminiscentes como aditivo de matrices cerámicas ([19] J. Klangsin, 2008).

1.2.2. Nanopartículas derivadas del carbono.

La familia de nanomateriales derivados del carbono comprende tres alótopos del carbono: los fullerenos, los nanotubos y las nanofibras.

1.2.2.1.Fullerenos.

El fullereno más conocido es el buckminsterfullereno, también denominado Fullereno C_{60} . Está constituido por 20 hexágonos y 12 pentágonos, con un átomo de carbono en cada una de las esquinas de los hexágonos y un enlace a lo largo de cada arista (estructura que recuerda a un balón de fútbol). Cada pentágono está rodeado de cinco hexágonos, de forma que dos pentágonos no pueden ser adyacentes entre sí, pero los seis enlaces de cada hexágono están fusionados alternadamente a tres pentágonos y tres hexágonos. El buckminsterfullereno no presenta "superaromaticidad", es decir, los electrones de los anillos hexagonales no se pueden deslocalizar en la estructura electrónica molecular.

Los fullerenos presentan una baja reactividad química, debido a la enorme estabilidad de los enlaces tipo grafito. El fullereno es la única forma alotrópica del carbono soluble, generalmente, en disolventes polares como el tolueno o el disulfuro de carbono. Las disoluciones de buckminsterfullereno puro tienen un color púrpura intenso. Es posible aumentar la reactividad de estas nanopartículas mediante la introducción de determinados sustituyentes químicos en su superficie mediante reacciones de adición sobre los dobles enlaces. Nótese que los 60 átomos de carbono del buckminsterfullereno son equivalentes, sin embargo, no todos los enlaces C-C de la molécula presentan las mismas características. En la estructura del fullereno C_{60} existen dos tipos de enlace C-C diferentes:

- Enlaces 6-6 compartidos por hexágonos adyacentes, con una longitud de 1.39 angstroms.
- Enlaces 5-6 compartidos por un pentágono y un hexágono, con una longitud de 1.43 angstroms.

La mayoría de reacciones de adición tienen lugar sobre los enlaces 6-6 puesto que son más parecidos, en longitud, a un enlace doble C-C.

La excepcional estructura química de los fullerenos hace que estas nanopartículas sean susceptibles de ser empleadas en aplicaciones técnicas avanzadas:

- Desarrollo de polímeros electroactivos (reacciones de transferencia electrónica) y fabricación de dispositivos de captación de energía fotovoltaica ([20] Kim Heejoo, 2005).
- Desarrollo de polímeros con propiedades de dispositivos ópticos (fabricación de sistemas láser).
- Obtención de lubricantes de altas prestaciones ([21] Yanli Yao, 2008).
- Medicina ([22] G.L. Marcorin, 2000).

1.2.2.2. Nanotubos de carbono.

Se denomina **nanotubos** a estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro. Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro pero, generalmente, el término se aplica a los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono se componen de una o varias láminas de grafito u otro material enrolladas sobre sí mismas. Esta estructura puede estar sellada en sus extremos por semiesferas de fullerenos, o bien pueden permanecer abiertas.

Atendiendo a su tipología estructural, se distinguen los nanotubos monocapa (un sólo tubo) y los nanotubos multicapa (varios tubos metidos uno dentro de otro). Los nanotubos de una sola capa se denominan en la bibliografía anglosajona como *single wall carbon nanotubes (SWCNTs)* y los de varias capas, *multiple wall carbon nanotubes (MWCNTs)*.

Tal y como se ha comentado anteriormente los nanotubos poseen un diámetro de unos pocos nanómetros, si bien, atendiendo a su longitud dichas estructuras podrían considerarse un material que excede los límites establecidos para las nanopartículas (entre 1 y 100nm).

Los nanotubos de carbono, además de ser tremendamente resistentes, poseen propiedades eléctricas interesantes. En función de su configuración atómica, los nanotubos de carbono pueden actuar como un semiconductor o como un material conductor.

Las primeras aplicaciones de los nanotubos de carbono están relacionadas con su capacidad para conducir la electricidad. En el sector de automoción, por ejemplo, se han empleado en el desarrollo de mangueras aniestáticas de combustible o de componentes plásticos del automóvil para su posterior pintado mediante spray electrostático. Por otro lado, se han empleado estos compuestos en la fabricación de componentes para aeronáutica, en la fabricación de packaging antiestático para elementos electrónicos o como aditivos para la formulación de tintas conductoras. Otros ejemplos de aplicaciones avanzadas de los nanotubos de carbono son:

- Desarrollo de sensores ([23] *Junya Suehiro, 2003*).
- Aplicaciones en el campo de la electrónica ([24] *M. P. Anantram, 2006*).
- Aplicaciones en sistemas de gestión de recursos energéticos.
- Aplicaciones en medicina.
- Refuerzo de materiales: nanocomposites ([25] *Stephen L. Kodjie, 2006*).

1.2.2.3. Nanofibras de carbono.

Inicialmente, las nanofibras de carbono (CNF) fueron desarrolladas con objeto de producir unas fibras de carbono alternativas y más económicas, a las obtenidas por hilado. Utilizando para ello precursores hidrocarburos en forma de vapor, motivo por el cual estas fibras son denominadas fibras de carbono crecidas en fase de vapor (VGCF).

La estructura de las nanofibras de carbono difiere sustancialmente de la estructura de los nanotubos de carbono. En una nanofibra de carbono se tiene una disposición diferente de los planos de grafeno con respecto a los nanotubos. Hasta la fecha, se ha determinado cuatro tipos de estructuras de nanofibras de carbono:

- Estructura Platelet.
- Estructura Fishbone.
- Estructura Ribbon.
- Estructura Stacked Cup.

Las nanofibras de carbono encuentran aplicación, principalmente, como refuerzo de materiales poliméricos, tanto de naturaleza termoplástica como termoestable. La empresa española Grupo Antolín Ingeniería es un referente a nivel mundial en la aplicación de estos nanomateriales como refuerzo de polímeros, es decir, en el proceso de fabricación de nanocomposites ([26] S.C. Tjong, 2007).

Estos materiales tecnológicamente avanzados se están empleando en la actualidad en solicitaciones técnicas que requieren materiales con elevadas prestaciones mecánicas y bajo peso como, por ejemplo: el sector de automoción, el sector aeronáutico y el sector de energías renovables (energía eólica). Igualmente, se pueden emplear composites de nanofibras de carbono en la fabricación de artículos deportivos: raquetas, pequeñas embarcaciones de recreo, bates de béisbol, etc.

Las nanofibras de carbono también encuentran también aplicación en el campo médico. En base a su excelente conductividad eléctrica, estos materiales podrían ser la solución en un futuro próximo, para las lesiones medulares. Científicos de Estados Unidos han logrado que ratones con las patas posteriores paralizadas recuperen parte de su movilidad tras inyectarles nanofibras de carbono en la médula espinal. Este hallazgo abre la posibilidad de curar parálisis inducidas por la sección de la médula espinal, que hasta ahora interrumpía de manera irreparable el flujo nervioso entre el cerebro y los órganos ([27] www.foresight.org). La investigación desarrollada por los profesores Samuel Stupp y John Kessler, de la Universidad de Northwestern, pone de manifiesto que es posible devolver la movilidad a extremidades paralizadas de ratones de laboratorio sin someterlos a intervención quirúrgica alguna, sólo inyectándoles en la

médula espinal una solución líquida que genera nanofibras de carbono dentro de su organismo.

1.2.3. Nanopartículas metálicas y sus derivados.

1.2.3.1. Nanopartículas de plata.

La plata es un metal blanco, brillante, suave y maleable con las más altas conductividades térmica y eléctrica conocidas. Desde el punto de vista químico es considerado como un metal noble, sin embargo, desde el punto de vista comercial es clasificado como un metal precioso. La plata pura es un metal moderadamente suave (2.5-3 en la escala de dureza de Mohs), de color blanco, un poco más duro que el oro. Cuando se pule adquiere un lustre brillante y refleja el 95% de la luz que incide sobre ella.

Las nanopartículas de plata se están aplicando de forma muy intensa en el desarrollo de materiales poliméricos con propiedades antibacterianas y, en algunos casos, antifúngicas y antimoho ([28] Cornelia Damm, 2007; [29] Jeong Hyun Yeum, 2009; [30] Yongzhi Wang, 2006).

1.2.3.2. Nanopartículas de oro.

Un ejemplo interesante de nuevos desarrollos en nanotecnología utilizando nanomateriales lo constituye el caso de las nanopartículas de oro. Como es bien conocido en química y ciencia de materiales, el oro es un metal noble que no reacciona químicamente con otros compuestos. Por ejemplo, el oro no se oxida al estar expuesto al medio ambiente, en contraste con la plata que, al oxidarse, toma un color oscuro correspondiente al óxido de plata que se forma en su superficie.

El oro a escala nanométrica cambia sus propiedades electrónicas y puede reaccionar químicamente con otros compuestos. Una reacción química que se lleva a cabo en la superficie de nanopartículas de oro de manera muy eficiente es la oxidación del monóxido de carbono para transformarse en dióxido de carbono ([31] Chao-Heng Tseng, 2008). Esta reacción química es aplicable en la reducción de la contaminación ambiental producida por la combustión de la gasolina en los automóviles. A pesar de su enorme potencial como catalizadores, actualmente, las nanopartículas de oro han despertado un gran interés por sus aplicaciones en el campo médico, más

concretamente en el diagnóstico y tratamiento de la enfermedad del cáncer ([32] Yu-Fen Huang, 2009; [33] Xiao-Lan Wei, 2007).

1.2.3.3. Nanopartículas de cobre y de óxido de cobre.

Las nanopartículas de cobre y de óxido de cobre, como la mayoría de metales a escala nanométrica, se sintetizan a partir de reacciones redox en disolución ([34] P. K. Khanna 2008). Ambos productos, las nanopartículas de cobre y las nanopartículas de óxido de cobre, poseen una apariencia rojiza cuando se presentan en estado sólido.

Durante los últimos años, los estudios de eficacia antimicrobiana en distintas superficies de contacto han demostrado claramente que el cobre y ciertas aleaciones de cobre inactivan fácilmente varios de los tipos más potentes de microbios, incluyendo a *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes*, *Campylobacter jejuni*, *Salmonella enteritidis*, *Legionella pneumophila*, *Enterobacter aureus*, *Staphylococcus aureus* resistente a la Meticilina (MRSA) e Influenza A.

En base a sus propiedades antifúngicas, las nanopartículas de cobre encuentran aplicación como aditivo de matrices poliméricas, pinturas, barnices, etc ([34] P. K. Khanna 2008; [35] Jayesh P. Rupareli, 2008). Sirva como ejemplo la protección de embarcaciones frente a la incrustación de microorganismos en su superficie ([36] www.abcnanotech.com). Tradicionalmente, las bioincrustaciones en embarcaciones náuticas se han controlado con pinturas especiales que contienen compuestos que son tóxicos para los organismos responsables. Sin embargo, la normativa actual exige que las pinturas contra bioincrustaciones no resulten nocivas para el medio ambiente, por lo que se están buscando maneras más ecológicas de impedir que organismos marinos se adhieran al casco de barcos. Las nanopartículas de cobre son aplicables en este campo.

1.2.3.4. Nanopartículas de dióxido de titanio.

El dióxido de titanio es un material semiconductor, con propiedades fotocatalíticas. El dióxido de titanio al ser expuesto a la luz reacciona de la siguiente manera: los fotones con igual o mayor energía que el hueco existente entre las bandas de conducción y de valencia del material son absorbidos por el material, excitando electrones procedentes de la capa de valencia. Estos electrones reaccionan con las moléculas de oxígeno presentes en el aire, favoreciendo la formación de radicales oxígeno, los cuales actúan como agente oxidante. Los radicales oxígeno pueden romper cadenas carbonadas mediante reacciones de oxidación-reducción, es decir,

los compuestos orgánicos (suciedad, microorganismos, etc.) son transformados en dióxido de carbono y agua por estos radicales oxígeno.

El dióxido de titanio es utilizado para mejorar el aspecto de los artículos finales, en términos de opacidad y blancura. Se emplea mayoritariamente en pinturas, barnices, lacas, plásticos, papel, tintas, fibras, comidas y cosméticos. Es el pigmento de mayor aplicación. Además, es empleado en la fabricación de artículos autolimpiables dado su poder desinfectante. Su aplicación como nanorecubrimiento sobre un sustrato determinado (tales como un tejido, una pared, un polímero, un cristal, etc.) provoca que dicho artículo adquiera funcionalidad antibacteriana y anti-manchas ([37] *Sidney Clouser, 2008*). El dióxido de titanio a tamaño nanoscópico es empleado con frecuencia en la fabricación de productos destinados al ámbito sanitario: filtros de aire acondicionado, instrumentos médicos, textiles, etc.

1.2.3.5. Nanopartículas de pentóxido de antimonio.

El pentóxido de antimonio posee propiedades retardantes a la llama. El principio de actuación de este óxido metálico como aditivo retardante a la llama es la inhibición de los radicales libres generados durante la reacción de generación de fuego ([38] *www.nyacol.com*).

El pentóxido de antimonio nanométrico, aditivado sobre un material polimérico, interactúa con los elementos presentes en la fase gaseosa propia del medio de reacción. Los radicales libres presentes en la fase de combustión son bloqueados por las nanopartículas de pentóxido de antimonio, resultando un enfriamiento del sistema, reduciendo y eventualmente suprimiendo el suministro de gases inflamables.

1.2.4. Nanopartículas poliméricas: dendrímeros.

Finalmente, el último subgrupo de nanomateriales comprende a las nanopartículas de naturaleza polimérica, siendo los dendrímeros su mayor exponente en la actualidad.

Un dendrímero es una macromolécula tridimensional de construcción arborescente. El método de síntesis de los dendrímeros permite un alto control de las ramas y la obtención de materiales monodispersos, es decir, con todas las moléculas de exactamente el mismo peso molecular, estructura y dimensiones. Estas características les diferencian de las llamadas moléculas hiperramificadas o de los polímeros convencionales. Los dendrímeros encuentran aplicación, principalmente, en el campo médico, como sistemas de liberación controlada de fármacos ([39] *Ambade AV, 2005*).

1.2.5. Nanomateriales: expectativas comerciales.

Existen diferencias notables en las expectativas de comercialización de los distintos tipos de nanomateriales existentes (Figura 1.5). Es de esperar que los nanomateriales de origen cerámico alcancen unos volúmenes de mercado considerables en los próximos años, siendo menor este crecimiento para otro tipo de materiales nanoestructurados como, por ejemplo, los dendrímeros o los puntos cuánticos ([40] Holman, 2007).

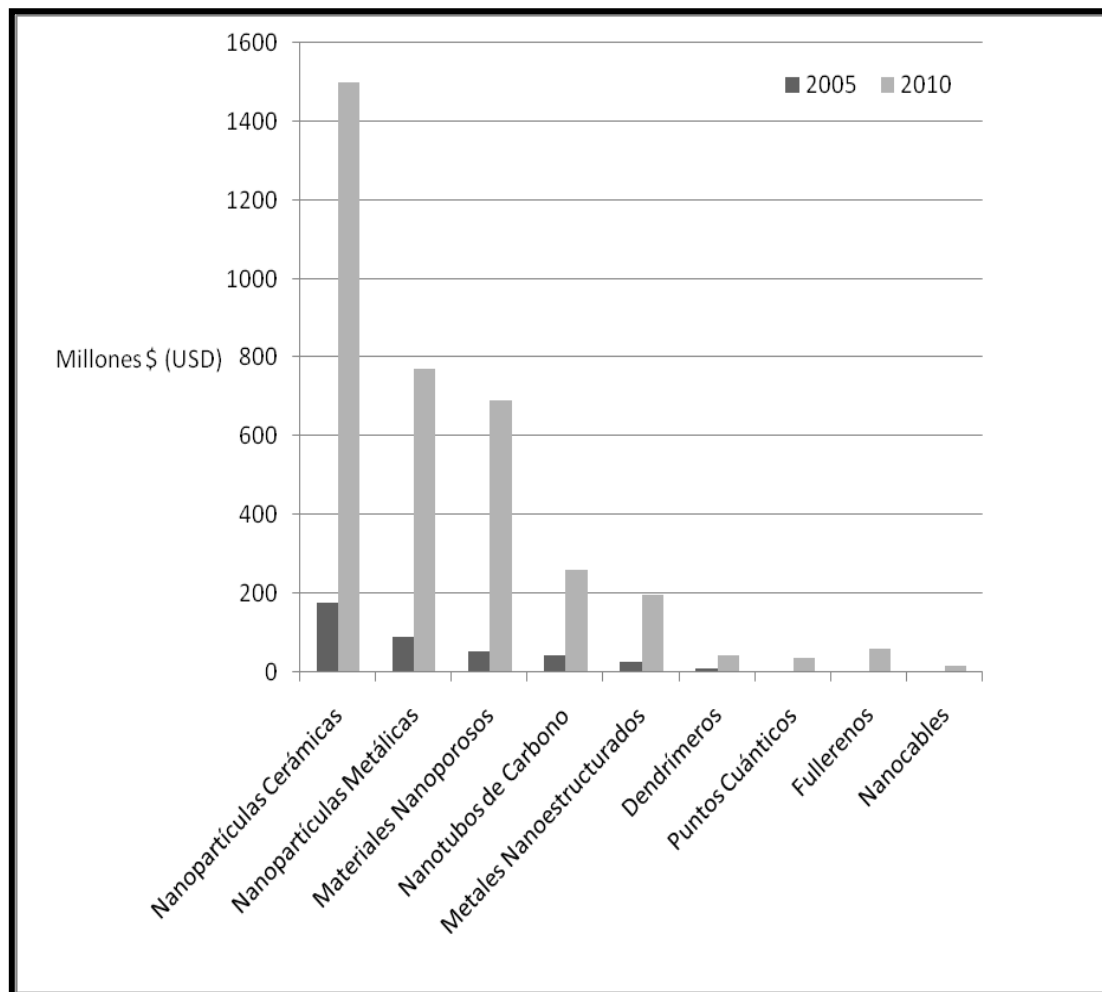


Figura 1.5.- Expectativas de comercialización de las diferentes nanopartículas.

Atendiendo a la aplicación final de los nanomateriales anteriormente mencionados, se puede establecer la siguiente relación: volumen de mercado versus campo de aplicación. A partir de la información presentada en la siguiente figura se deduce que el sector médico será el principal beneficiario de la implementación de compuestos nanoestructurados en su cadena de valor, en concreto en el proceso de liberación controlada de fármacos ([40] Holman, 2007).

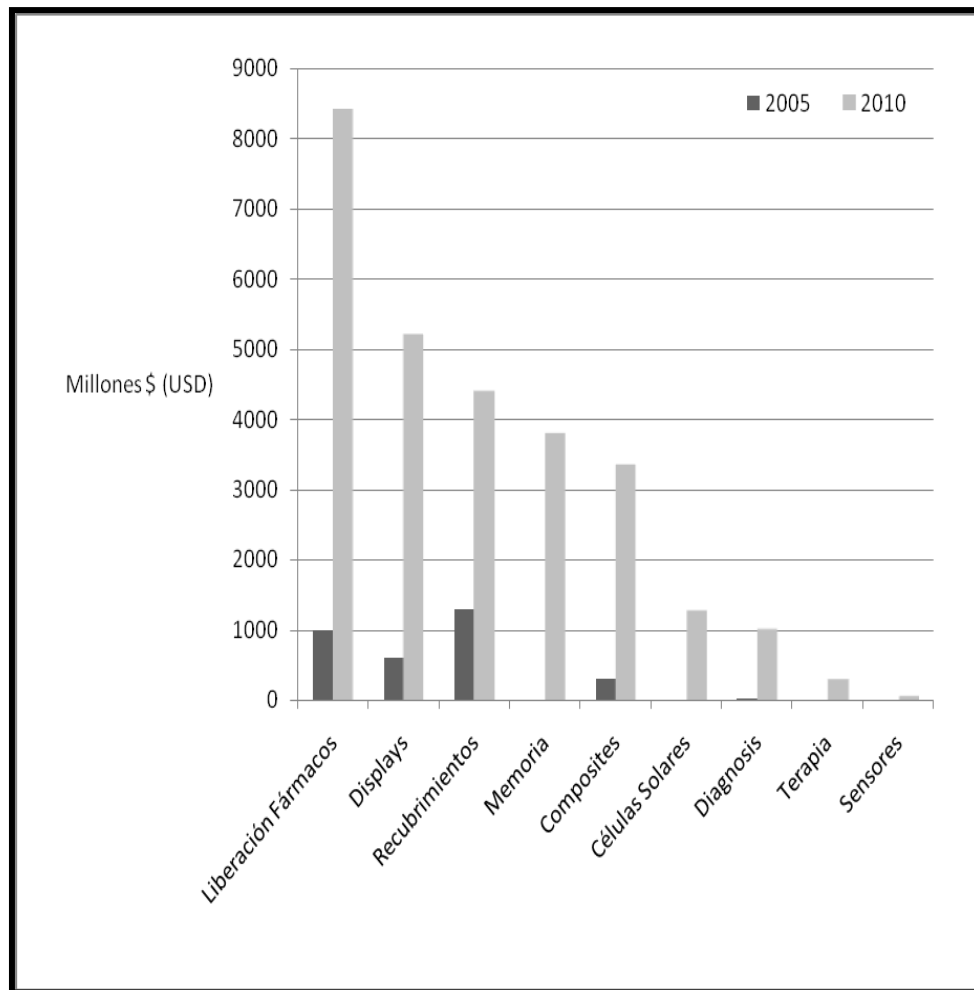


Figura 1.6.- Nano-intermediarios: volumen de mercado versus campo de aplicación.

1.3. Nanotecnología aplicada en el Sector Textil.

La Nanotecnología encuentra aplicación en numerosos ámbitos industriales, entre ellos, el Sector Textil. Se han identificado hasta la fecha cinco grandes campos de aplicación de los desarrollos nanotecnológicos en el ámbito textil:

1.3.1. Obtención de nanofibras.

Se tienen dos posibles tecnologías para la obtención de nanofibras, la electrohilatura y la hilatura por fusión de fibras bicompuestas tipo islands-in-sea.

1.3.1.1. Electrohilatura.

La técnica de electrohilatura se basa en el establecimiento de una diferencia de potencial como fuerza impulsora del proceso de síntesis de nanofibras. Para ello, se parte de una disolución del polímero precursor de la fibra, la cual estará eléctricamente cargada. Se provoca la inducción de un campo eléctrico entre la disolución de un polímero y una pantalla que actúa de electrodo. Cuando aumenta la potencia, la disolución de polímero se carga eléctricamente y es atraída hacia el electrodo opuesto. El voltaje aplicado debe alcanzar el valor crítico necesario para que el disolvente se evapore y fluyan las fibras sólidas, creando una capa de fibras de pequeño diámetro interconectadas en la superficie de la placa colectora. Si sobre dicha placa se coloca una muestra de tejido, las nanofibras formarán una especie de velo sobre la superficie del tejido, obteniéndose por tanto un fino recubrimiento de las nanofibras del polímero disuelto en el baño del sistema de electrospinning. En la Figura 1.7 se puede observar un esquema del proceso de electrohilatura.

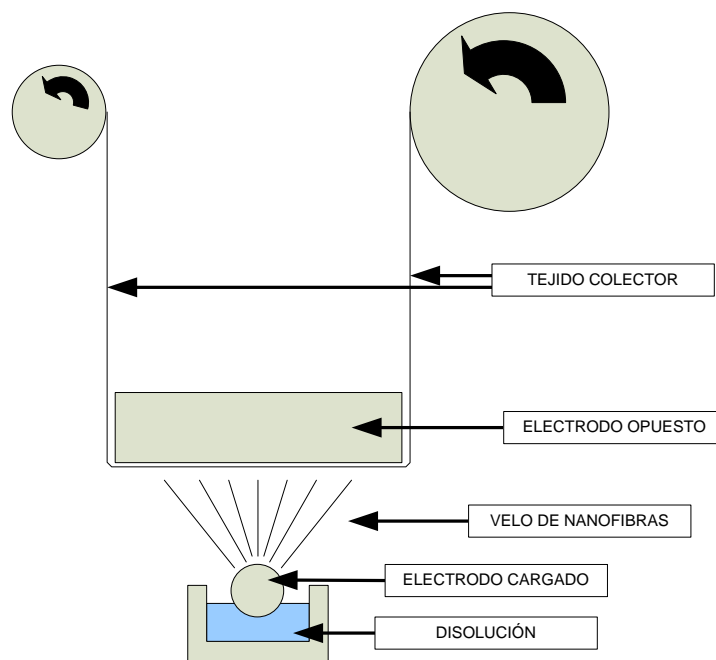


Figura 1.7.- Proceso de electrohilatura.

Diferentes polímeros pueden ser utilizados en la fabricación de un velo de nanofibras mediante electrohilatura: PVA (alcohol de polivinilo), PEO (óxido de polietileno), poliuretano, poliamida, poliésteres, etc.

Los velos de nanofibras desarrollados mediante electrohilatura encuentran aplicación en diferentes campos: filtración, aislamiento acústico, biomedicina, composites, fabricación de productos cosméticos y de higiene, etc.

1.3.1.2. Hilatura por fusión de fibras bicompuestas tipo islands-in-sea.

A partir de fibras bicompuestas tipo *islands-in-sea* también es posible obtener nanofibras, en este caso no como un velo sino como una estructura fibrilar.

Las fibras *islands-in-sea* poseen, posiblemente, la estructura más compleja dentro de la familia de fibras bicompuestas. Este tipo de fibras están constituidas por un número variable de fibrillas, denominadas islas, las cuales están embebidas en un componente que hace las veces de matriz o mar donde se encuentran las diferentes islas.

Técnicamente, son estructuras difíciles de obtener. Se requiere una zona de enfriado posterior al hilado, la cual debe estar situada inmediatamente bajo los orificios de la hilera. Las micro y nanofibras obtenidas por este método, se utilizan para la fabricación de piel sintética, paños, medios de filtración, arterias artificiales y otras aplicaciones técnicas. En la Figura 1.8 se muestra la imagen SEM de la sección transversal de nanofibras obtenidas a partir de fibras bicomponentes *islands-in-sea* ([41] Inc., 2005).

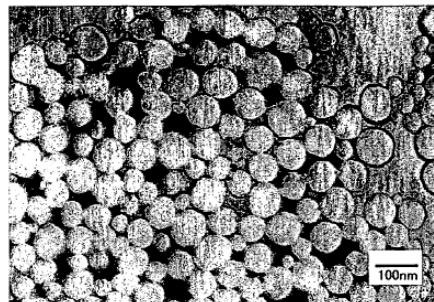


Figura 1.8.- Obtención de nanofibras a partir de fibras bicomponentes *islands-in-sea*.

1.3.2. Funcionalización de fibras sintéticas mediante la aditivación de nanopartículas (metales, nanotubos de carbono, nanoarcillas, etc.)

Actualmente, se está investigando el proceso de aditivación de polímeros con nanopartículas con el fin de inducir nuevas propiedades en la matriz polimérica ([42] Kevin Sill, 2004). En el sector textil, la aditivación de polímeros con nanopartículas encuentra aplicación en el desarrollo de fibras multifuncionales. En este sentido, la aditivación de nanopartículas se lleva a cabo, principalmente, sobre matrices poliméricas termoplásticas. En ocasiones, es posible llevar a cabo la aditivación de la nanopartícula antes de que tenga lugar el proceso de polimerización, sin embargo, el empleo de sistemas de extrusión para llevar a cabo el proceso de adición es la metodología más extendida.

Así pues, la funcionalización de fibras termoplásticas mediante la incorporación de nanopartículas en su estructura comprende, principalmente, dos etapas:

- a) La aditivación de nanopartículas sobre matrices termoplásticas: PP, PE, PES, PA, PLA, etc. mediante procesos de extrusión, preferentemente.
- b) La extrusión de la granza de polímero aditivado con nanomateriales: melt spinning process.

A nivel comercial, existen en el mercado diferentes ejemplos de fibras multifuncionales como consecuencia de la incorporación de nanopartículas en su estructura. A modo de ejemplo, se debe indicar que en el ámbito de los textiles médicos, se han desarrollado varios tipos de fibras aditivadas con nanopartículas metálicas para inducir en éstas comportamiento antibacteriano: Protex^{Ag} (Carolina Silver Technologies), E47TM Antimicrobial Fiber Technology, Hyosung Fibers, Acelon Chemicals & Fiber Corporation, etc.

1.3.3. Hilatura y torcido de fibras basadas en nanotubos de carbono.

Con el fin de obtener fibras de altas prestaciones se está investigando el proceso de hilatura y torcido de nanotubos de carbono. Los términos “hilatura” y “torcido” cuando se aplican al mundo nanoscópico guardan poco parecido con las técnicas a escala macroscópica ([43] M. Zhang, 2004). En la Figura 1.9 se muestra cómo es posible obtener una fibra de nanotubos de carbono (CNTs) a partir de una estructura conocida como “bosque de nanotubos de carbono” ([44] www.csiro.au).

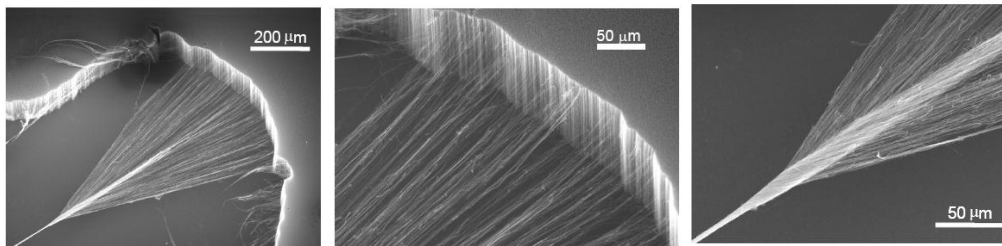


Figura 1.9.- Obtención de fibra de CNT.

En la Figura 1.10, se presenta el sistema desarrollado para llevar a cabo la hilatura de nanotubos de carbono, basado en la utilización de un bosque de nanotubos de carbono como origen del hilado ([44] www.csiro.au).

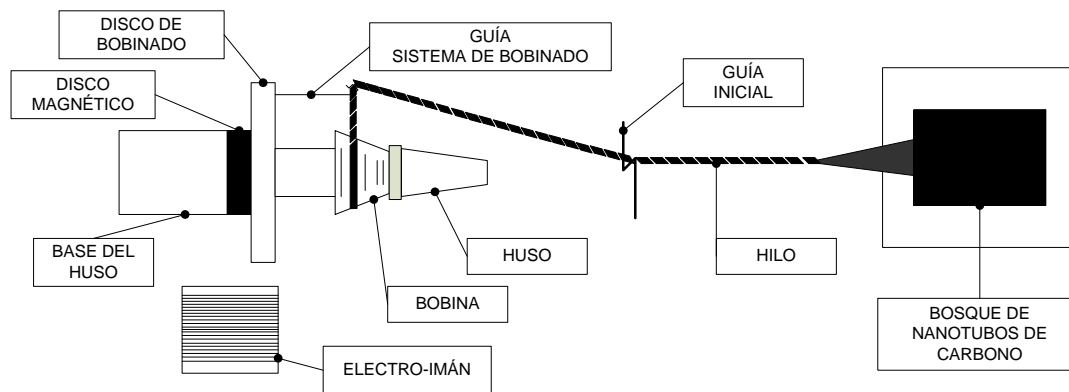


Figura 1.10.- Sistemas de fabricación de fibras de nanotubos de carbono.

Posibles aplicaciones de la fibra de nanotubos de carbono son:

- a) Sensores (mecánicos y químicos)
- b) Textiles inteligentes – conductividad eléctrica.
- c) Control del tamaño de poro.
- d) Conductividad térmica.
- e) Camuflaje y protección electromagnética.
- f) Fabricación de músculos artificiales.

Además, las fibras de CNTs podrían ser empleadas en la fabricación de diferentes dispositivos electrónico como, por ejemplo: lámparas fluorescentes, displays, bombillas (filamentos incandescentes de elevada resistencia mecánica), células de almacenamiento de hidrógeno, etc.

1.3.4. Funcionalización de tejidos mediante procesos de acabados en los que se empleen complejos nanoestructurados.

La aplicación de técnicas nanotecnológicas en el Sector Textil, más concretamente en el subsector de acabados, está favoreciendo la obtención de tejidos dotados de nuevas funcionalidades. Igualmente, se está avanzando en términos de comportamiento químico dentro de esta área, haciendo que cada vez sea más factible la fijación de nanopartículas sobre determinados sustratos textiles mediante técnicas en disolución, electroquímicas u otras de diferente índole.

En la actualidad, dentro del campo de acabados existen ciertas líneas de investigación dirigidas al empleo de nanotecnologías en procesos de obtención de tejidos con propiedades específicas como, por ejemplo: efecto antibacteriano, absorción o

apantallamiento frente a radiación infrarroja y UV, comportamiento ignífugo, cromoaactividad, capacidad de regulación térmica, etc. En la Tabla 1.1 se muestran los principales acabados nanotecnológicos.

Tabla 1.1.- Acabados textiles nanotecnológicos.

Nanoacabado	Principio Activo
Anti-manchas	Nano-whiskers (fluoropolímeros)
Antibacteriano	Nanopartículas de plata
	Nanopartículas de cobre
	Nanopartículas de sílice-plata
	Nanocápsulas
Auto-limpieza	Nanopartículas de dióxido de titanio
Protección UV	Nanopartículas de dióxido de titanio
	Nanopartículas de óxido de zinc
Anti-polen	Fluoropolímeros
Anti-olor	Nanopartículas de plata
	Nanopartículas de dióxido de titanio
	Ciclodextrinas
Retardante a la llama	Pentóxido de antimonio

1.3.5. Nano-aditivación de recubrimientos polímeros de textiles (poliuretano, policloruro de vinilo, etc.)

El recubrimiento de textiles con polímeros sintéticos tales como el poliuretano y el policloruro de vinilo es una técnica perfectamente conocida que permite la obtención de productos que recuerdan en su apariencia y prestaciones a la piel natural. Este tipo de artículos se utilizan en la fabricación de tapicerías, recubrimiento de paredes, en el sector de automoción, en la industria del calzado, etc.

Con el fin de dotar de nuevas funcionalidades a estos recubrimientos poliméricos, se ha estudiado en los últimos años el proceso de aditivación de diferentes nanopartículas sobre los sustratos poliméricos empleados, principalmente, poliuretano y policloruro de vinilo: nanoarcillas, dendrímeros, óxido de zinc, etc. Especial interés ha despertado el desarrollo de recubrimientos de poliuretano con propiedades ignífugas como consecuencia de la incorporación en su estructura de nanoarcillas o nanopartículas de base carbonosa ([45] *Sophie Duquesne, 2003*; [46] *Zhenyu Wang, 2006*; [47] *Zhenyu Wang, 2006*).

En Figura 1.11, se presentan, a modo de resumen, las principales aplicaciones de la Nanotecnología en el Sector Textil.

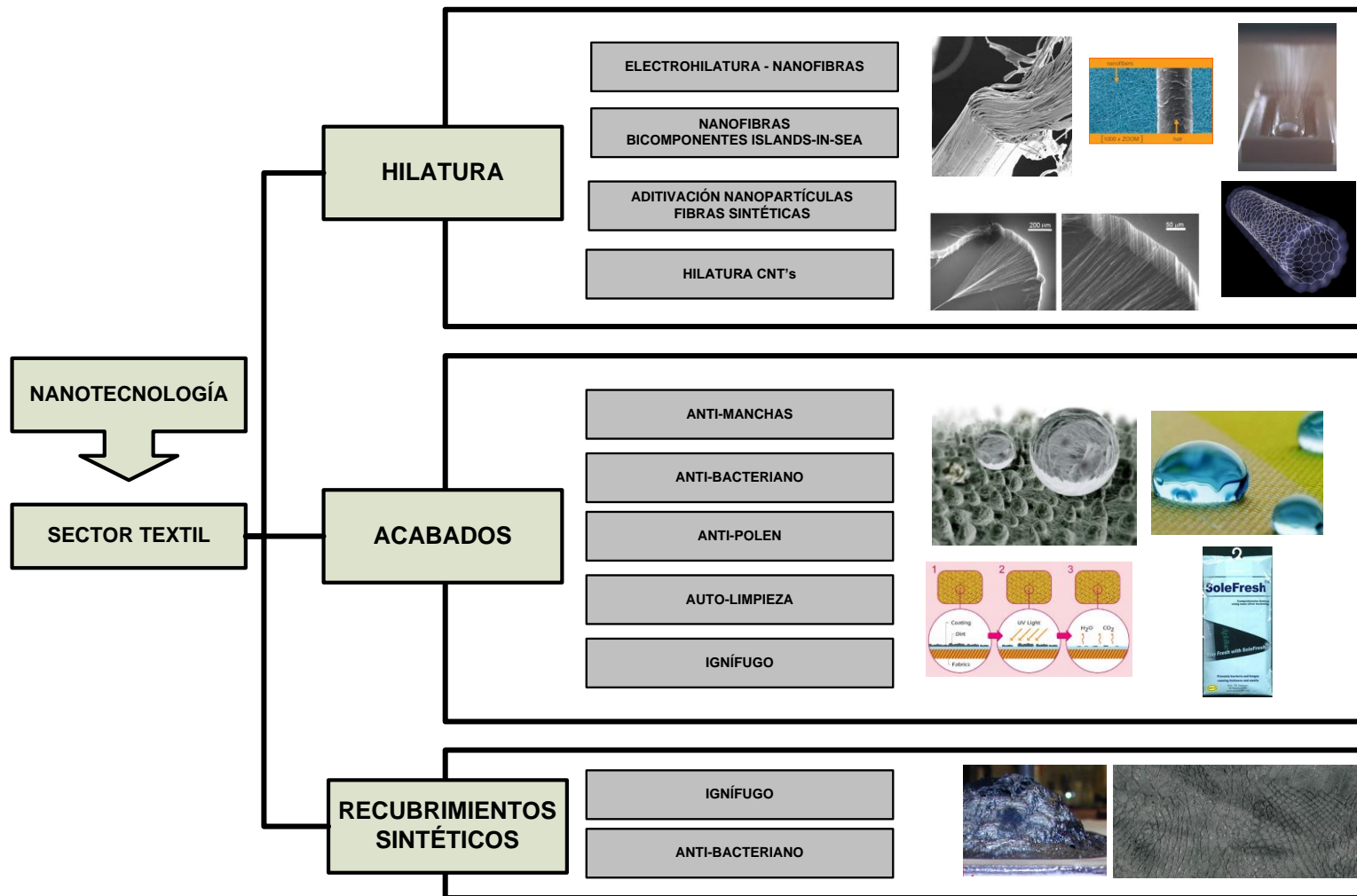


Figura 1.11.- Nanotecnología aplicada en el Sector Textil.

2. Polipropileno: estructura química, propiedades y aplicaciones en el sector textil.

2.1. Consideraciones químicas del Polipropileno.

2.1.1. Reacción de polimerización.

El polipropileno se obtiene a partir de la polimerización del propileno (2-propeno), producto gaseoso obtenido a partir del proceso de refinado de petróleo, en presencia de un catalizador y en condiciones de presión y temperatura controladas. El propeno es un hidrocarburo saturado que únicamente contiene átomos de carbono y de hidrógeno (Figura 2.1).

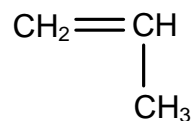


Figura 2.1.- Molécula de propeno.

En la reacción de polimerización muchas moléculas de propileno (monómero) reaccionan para formar una gran molécula de polipropileno (Figura 2.2). La síntesis de este polímero requiere la utilización de un catalizador, generalmente un compuesto organometálico donde el centro activo es un metal de transición. El catalizador actúa como soporte para que la reacción de polimerización tenga lugar, las moléculas de propeno se unen de forma secuencial a la cadena polimérica introduciéndose en la posición inicial entre el metal de transición y el enlace con la primera unidad monomérica de la cadena polimérica.

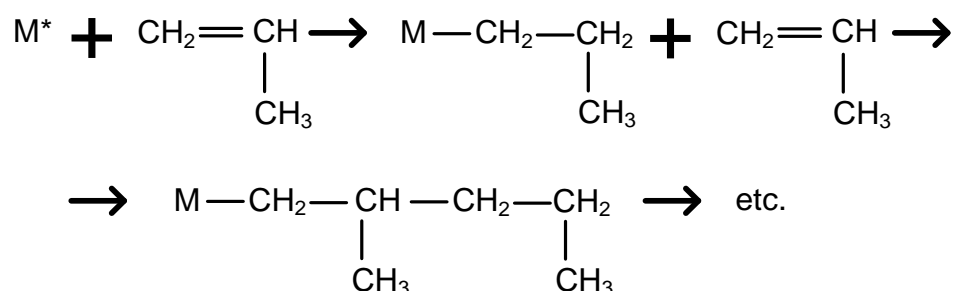


Figura 2.2.- Mecanismo de polimerización del polipropileno.

Uno de los átomos de carbono que forman el doble enlace de la molécula de propileno se inserta entre el catalizador metálico y el átomo de carbono de la cadena de polímero. Fruto de esta reacción de síntesis se obtiene una cadena lineal de carbonos con sustituyentes tipo metilo en posiciones determinadas. Miles de moléculas de propeno pueden unirse de forma secuencial antes que se dé por finalizada la reacción de polimerización.

2.1.2. Estereoespecificidad.

La síntesis de polipropileno, bien sea mediante el empleo de catalizadores tipo Ziegler-Natta o bien metalocénicos, es una reacción altamente estereoespecífica. La orientación de las moléculas de propileno en la cadena polimérica depende de la estructura química y cristalina del catalizador, hecho éste que condiciona la estructura tridimensional resultante de la cadena polimérica. Las moléculas de propileno se unen a la cadena principal, incrementando la longitud de ésta, y no se unen a los grupos metilo ya que esto originaría una estructura ramificada que daría lugar a nuevas propiedades en el material. La unión entre las moléculas de propileno es, generalmente, del tipo cabeza-cola (Figura 2.3) y no cola-cola o cabeza-cabeza (Figura 2.4). La adición cabeza-cola tiene como resultado la obtención de una cadena de polipropileno donde los grupos metilo se hallan en posiciones alternadas mientras que en los otros tipos de adición se pierde esta regularidad.

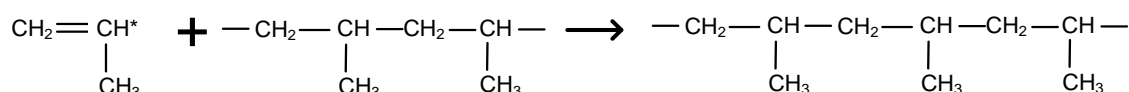


Figura 2.3.- Adición cabeza-cola del propileno en la cadena principal.

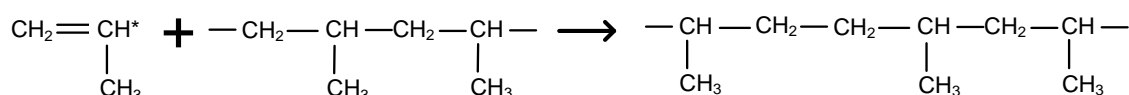


Figura 2.4.- Adición cola-cola del propileno en la cadena principal.

Cuando tienen lugar adiciones tipo cola-cola o cabeza-cola en la cadena principal, puede verse alterada la estructura cristalina de la molécula, hecho éste que hace disminuir el punto de fusión del polímero; formulaciones en las que este fenómeno ocurre son usadas en procesos de termoconformado o blow-molding.

En función de la orientación de los grupos metilo en la cadena principal, la estructura polimérica se denomina de diferente forma; en base a esta consideración se distingue entre polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico (Figura 2.5).

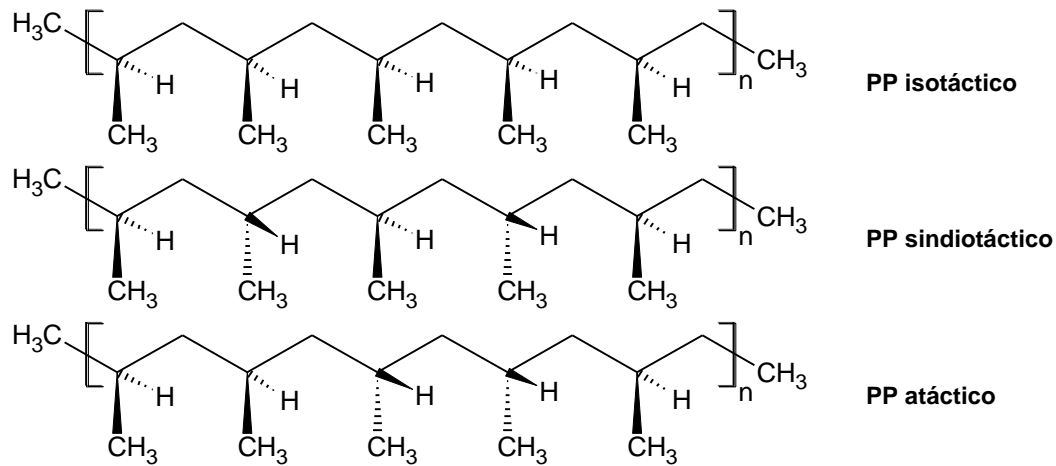


Figura 2.5.- Estereoisómeros de polipropileno.

En el polipropileno isotáctico, el estereoisómero más habitual a nivel comercial, los grupos metilo poseen la misma configuración y se sitúan en el mismo lado de la cadena polimérica. Esta regularidad espacial es la principal causa que este tipo de polipropileno posea un elevado grado de cristalinidad. En el polipropileno sindiotáctico, los grupos metilo, de forma alterna, se sitúan a ambos lados de la cadena principal. El polipropileno sindiotáctico se produce empleando catalizadores metalocénicos durante el proceso de síntesis. En las moléculas de polipropileno atáctico los grupos metilo se orientan a lo largo de la cadena principal de forma aleatoria. La proporción de cada uno de los estereoisómeros en el producto final dependerá del tipo de catalizador y de las condiciones de proceso empleados. La mayoría de polímeros comercializados son predominantemente isotácticos con pequeñas regiones de polímeros atáctico. Nuevos catalizadores metalocénicos hacen posible la obtención de otras configuraciones estereoquímicas como, por ejemplo, el polipropileno hemi-isotáctico. En esta configuración la mayoría de los grupos metilo se encuentran en el mismo lado de la cadena, sin embargo, otros grupos metilo se ubican con cierta regularidad en el otro lado de la cadena.

2.2. Estructura y propiedades del polipropileno.

Cuando el polipropileno se encuentra a una temperatura por debajo de su punto de fusión (temperatura de cristalización), las moléculas de polímero se asocian para formar una estructura supramolecular. El polipropileno es un polímero semicristalino,

siendo posibles diferentes grados de cristalinidad y distintas estructuras cristalinas, características éstas que van a depender de varios factores tales como la estereoquímica del polímero, las condiciones de proceso o cristalización y la presencia de aditivos.

La estereoregularidad de la estructura molecular determina sobremanera el grado de cristalinidad del material; irregularidades ocasionales como ramificaciones o uniones cola-cola acontecidas durante el proceso de polimerización afectan la cristalinidad del material. Por ejemplo, el polipropileno atáctico con una estructura altamente irregular es mayoritariamente amorfo. Los polímeros semicristalinos poseen una mayor densidad, resistencia y rigidez. Los polímeros amorfos son más dúctiles, con mayor resistencia al impacto y menos densos.

El proceso de cristalización del polímero tiene lugar cuando el material fundido solidifica o cuando se evapora el disolvente. En la medida en que fundido libera la energía calorífica contenida en su estructura, las moléculas empiezan a perder su habilidad para moverse libremente y, por tanto, el fundido se vuelve más viscoso. Cuando se alcanza la temperatura de cristalización, las moléculas adoptan estructuras cristalinas en el seno de una matriz amorfa.

El crecimiento de la fase cristalina puede ser un proceso espontáneo (si la estructura molecular posee cierta predisposición a adoptar estructuras altamente ordenadas) o inducido en presencia de partículas externas (agentes nucleantes, la superficie de un molde en un proceso de inyección, etc.).

2.2.1. Estructura cristalina y microestructura.

En el polipropileno, la cadena polimérica forma una estructura helicoidal (que recuerda a una escalera de caracol) durante el proceso de cristalización. Esta forma de empaquetamiento es consecuencia de los sustituyentes metilo presentes en la estructura. Este empaquetamiento es propio de polímeros que poseen sustituyentes próximos entre si donde pueden existir impedimentos estéricos; esta estructura helicoidal permite el acoplamiento de las cadenas de polímero sin distorsión de los enlaces situados a lo largo de la cadena.

Las cadenas helicoidales se pliegan sobre si mismas para adoptar formas ordenadas, bien en forma de lámina o de fibrilla, estas estructuras se denominan lamelas. El grosor de una lamela suele estar comprendido entre 20 y 500 angstroms, mientras que sus dimensiones laterales suelen estar en torno a ~105 angstroms. Las lamelas tipo lámina se apilan de modo paralelo, estableciéndose una distancia entre ellas de, aproximadamente, 100-300 angstroms. Las lamelas que crecen de forma radial forman

estructuras esféricas que crecen a partir de un núcleo central denominadas esferulitas. Las lamelas están conectadas por medio de regiones amorfas resultado de las irregularidades en la cadena polimérica. Estas regiones cristalinas proporcionan flexibilidad y resistencia al impacto al polímero en su conjunto. La estructura esferulítica en el polipropileno varía desde 1 hasta 50 micrometros. Las esferulitas pueden apreciarse mediante un microscopio óptico con un sistema de polarizadores cruzados; las esferulitas de polipropileno se asemejan a una cruz maltesa.

2.2.2. Propiedades del polipropileno.

Debido a su ordenada estructura cristalina, los polímeros semicristalinos generalmente presentan una resistencia mecánica y química superior a los polímeros amorfos. Los materiales semicristalinos son más opacos y pueden ser procesados a temperaturas superiores mientras que los materiales amorfos son generalmente más transparentes y poseen una mayor ductilidad y dureza.

2.2.2.1. Punto de fusión.

Cuando se alcanza la temperatura de fusión de un sólido semicristalino desaparece la estructura cristalina al tiempo que tiene lugar la transformación del material desde el estado sólido al estado líquido. El proceso de fusión del material conlleva cambios importantes en diferentes propiedades tales como densidad, índice de refracción, capacidad calorífica o transparencia.

El punto de fusión de un polímero varía en función del grado de cristalinidad que presente. Una resina de polipropileno isotáctico perfecta desde el punto de vista estructural presenta un punto de fusión de 171°C; sin embargo las resinas de polipropileno isotáctico comerciales tienen un punto de fusión comprendido entre 160°C y 166 °C como consecuencia de la presencia de polipropileno atáctico y no cristalino. El punto de fusión desciende drásticamente a medida que disminuye el porcentaje de cristalinidad en el material; así pues, un polipropileno sindiotáctico cristalino en un porcentaje próximo al 30% funde a 130°C.

El elevado punto de fusión del polipropileno permite la aplicación de este polímero en requerimientos técnicos donde se alcanzan temperaturas de servicio próximas a 107°C, pudiendo llegar a soportar temperaturas de uso superiores a 121°C durante cortos periodos de tiempo sin reblandecer.

2.2.2.2. Temperatura de transición vítrea.

Las regiones amorfas del polipropileno experimentan un proceso de transición vítrea cuando es sometido a una temperatura comprendida entre 35 y 26°C, dependiendo de la velocidad de calentamiento, el historial térmico del material y su microestructura. La temperatura de transición vítrea (T_g) es un parámetro de utilidad a la hora de estimar el volumen libre de un polímero. Cuando el material se encuentra por encima de su temperatura de transición vítrea las moléculas y segmentos de cadena polimérica vibran y se mueven a lo largo de la región amorfa del material. Cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea, disminuye el volumen libre dentro de la estructura polimérica y por tanto existen mayores limitaciones en términos de movimiento para las moléculas de polímeros. Aquellas resinas con bajos pesos moleculares presentan una temperatura de transición menor debido al aumento de volumen libre y el menor grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que constituyen el material. Las temperaturas de servicio habituales para polipropileno se encuentran comprendidas entre las temperaturas de transición vítrea y de fusión, de tal forma que la resistencia térmica y la rigidez de la fase cristalina se combinan con la dureza propia de las regiones amorfas.

2.2.2.3. Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas del polipropileno varían drásticamente en función del grado de cristalinidad. Un aumento de la cristalinidad en el material se traduce en un incremento en la rigidez, en la resistencia a la flexión pero hace disminuir ciertas propiedades como la dureza y la resistencia a impacto.

2.2.2.4. Opacidad.

La transparencia de un material semicristalino está íntimamente relacionado con su grado de cristalinidad. Las esferulitas son superiores en tamaño a la longitud de onda de la radiación visible (0.4-0.7 micrometros), y el índice de refracción de las regiones cristalinas es superior al de las regiones amorfas. Cuando un haz de luz atraviesa una región amorfa y alcanza una región cristalina tiene lugar un fenómeno de dispersión de la radiación como consecuencia del encuentro con las esferulitas de polímero. Como consecuencia de este hecho, disminuye la transparencia del material y se vuelve más opaco. Debido a su estructura no cristalina, los materiales amorfos presentan una elevada transparencia.

Disminuyendo el grado de cristalinidad de un polímero semicristalino es posible aumentar su transparencia, pero disminuyen ciertas propiedades mecánicas y térmicas, tal y como se ha comentado anteriormente. Mediante el uso de agentes nucleantes es posible disminuir el tamaño de las esferulitas de polímero por debajo de la longitud de onda de la radiación visible, lo cual se traduce en un aumento de la transparencia del polímero.

2.3. Fibras de polipropileno: aplicaciones.

Se presentan a continuación las diferentes aplicaciones existentes para las fibras de polipropileno, las cuales han sido clasificadas en las siguientes áreas temáticas:

- Textiles técnicos para agricultura y pesca.
- Textiles para automoción.
- Textiles para construcción y arquitectura.
- Textiles para protección medioambiental.
- Textiles para ingeniería civil.
- Textiles para usos industriales.
- Textiles para usos médico-higiénico y sanitario.
- Textiles para embalaje.
- Textiles para protección personal.
- Textiles para deporte y tiempo libre.

Nótese que el polipropileno es utilizado en la industria textil en diferentes formatos de presentación: fibra cortada, hilo torcido, monofilamento continuo, multifilamento continuo, tejido, tela no tejida, etc.

Tabla 2.1.- Aplicaciones de las fibras de polipropileno.

Textiles técnicos para agricultura y pesca
Pantallas térmicas (protección y mejora de cultivos)
Evitar el crecimiento de maleza (protección y mejora de cultivos)
Redes, cercas, jaulas (pesca)
Invernaderos (lonas o cubiertas)
Lonas para cubrir productos (lonas o cubiertas)
Tubos y mangueras (regadío)
Cuerdas
Sacos
Textiles para automoción
Aislamiento acústico capó (aislamiento térmico y acústico)
Tejidos de barrera (aislamiento térmico y acústico)
Alfombras – moquetas (revestimiento interior)
Maletero (revestimiento interior)
Bandeja trasera (revestimiento interior)
Salpicadero, panel puerta
Parachoques
Textiles para construcción y arquitectura
Protección de superficies (suelos)
Refuerzo y soportes (material de refuerzo)
Textiles para protección medioambiental
Consolidación de pendientes (protección suelo)
Protección de la erosión, reforestación (protección suelo)
Textiles para ingeniería civil
Vías férreas, carreteras (separación)
Separador de tierras (separación)
Conducción y evacuación (drenaje)
Anticontaminantes o drenantes (drenaje)
Taludes y terraplenes (fijación de terrenos)
Consolidación del fondo de ríos (fijación de terrenos)
Mallas (fijación de terrenos)
Refuerzos de subsuelos (fijación de terrenos)
Textiles para usos industriales
Filtración: aire acondicionado, campanas de cocina, túneles, mangas de despoblación, etc.
Barco, fuselajes, alas
Textiles para usos médico-higiénico y sanitario
Suturas (cirugía y traumatología)
Monofilamento y multifilamentos trenzados
Textiles para embalaje
Contenedores (embalaje en transportes)
Bolsas
Envases al vacío (embalaje alimentario)
Textiles para protección personal
Prendas de combate para evitar la detección (protección militar)
Textiles para deporte y tiempo libre
Césped (instalaciones deportivas)
Cuerdas (material deportivo)

3. Nanopartículas de plata.

En el presente apartado se incluye información relativa a la naturaleza química de la plata, al proceso de síntesis de nanopartículas de dicho metal y a las diferentes metodologías existentes para funcionalizar un tejido con plata nanométrica.

3.1. Propiedades de la plata.

La plata es un metal blanco, brillante, suave y maleable con las más altas conductividades térmica y eléctrica conocidas. Desde el punto de vista químico es considerado como un metal noble, sin embargo, desde el punto de vista comercial es clasificado como un metal precioso. La plata pura es un metal moderadamente suave (2.5-3 en la escala de dureza de Mohs), de color blanco, un poco más duro que el oro. Cuando se pule adquiere un lustre brillante y refleja el 95% de la luz que incide sobre ella. La calidad de la plata, su pureza, se expresa como partes de plata pura por cada 1000 partes del metal total. La plata comercial tiene una pureza del 999 (ley 0.999)

En la naturaleza, es posible encontrar plata como elemento libre (plata nativa). No obstante, las fuentes principales de plata son la argentita, la cerargirita o cuerno de plata y varios minerales en los que el sulfuro de plata se encuentra combinado con sulfuros de otros metales. Un porcentaje muy alto de la plata producida es un subproducto de la extracción de otros minerales, sobre todo de cobre y de plomo.

En la Tabla 3.1, se muestra la abundancia en la Tierra de los dos isótopos de la plata que de forma espontánea se encuentran en la naturaleza.

Tabla 3.1.- Abundancia de isótopos de la plata.

Isótopo	Masa atómica	% Abundancia en la Tierra
Ag-107	106.905	51.84
Ag-109	108.905	48.16

3.1.1. Estructura cristalina de la plata.

Las redes cristalinas son propias, principalmente, de materiales cerámicos y metálicos, siendo menos habitual encontrar estructuras cristalinas de materiales orgánicos. El ordenamiento atómico en sólidos cristalinos puede representarse asimilando los átomos a los puntos de intersección de una red de líneas en tres dimensiones. Cada

punto de la red espacial tiene idéntico entorno y puede ser descrito por una disposición espacial mínima denominada celda unidad.

La celda unidad se describe por los parámetros reticulares a , b y c , y sus ángulos de orientación α , β y γ . Todas las redes cristalinas pueden encuadrarse en 14 celdas unitarias estándar, denominadas redes de Bravais.

Muchas de las propiedades de los metales tales como la densidad, dureza, punto de fusión, conductividad eléctrica y calorífica están relacionadas con la estructura cristalina y también con el enlace metálico. Sin embargo, ninguna depende tanto de la estructura cristalina como las propiedades mecánicas tales como la maleabilidad, ductilidad, resistencia a la tensión, temple y capacidad de hacer aleaciones.

La mayoría de los metales, en estado sólido, presentan tres estructuras cristalinas típicas ([48] B. E. Douglas, 1987):

- Empaquetamiento cúbico compacto o cúbico centrado en las caras.
- Empaquetamiento centrado en el cuerpo.
- Empaquetamiento hexagonal compacto.

La estructura de muchos metales puede variar en función de la temperatura y de la presión. A temperatura ambiente, la estructura de la plata es cúbica centrada en las caras.

Cabe recordar que determinadas propiedades metálicas, tales como la maleabilidad y la ductilidad, están íntimamente relacionadas con la estructura cristalina del mismo, además de otros factores como la fuerza de los enlaces. Dichas propiedades están determinadas por la capacidad de las capas de átomos para deslizarse unas sobre otras, obteniéndose disposiciones equivalentes de esferas idénticas. Nótese que la estructura ecc (cúbica centrada en las caras) es muy simétrica, existiendo planos de deslizamiento de capas empaquetadas compactamente a lo largo de cuatro direcciones (correspondientes a ejes ternarios, las diagonales del cubo).

3.1.2. Propiedades antibacterianas de la plata.

3.1.2.1. Tipología bacteriana.

La filogenia (del griego: *phylon* = tribu, raza y *genetikos* = relativo al nacimiento, de *génesis* = nacimiento) es la historia evolutiva de los taxones, es decir, los grupos de

clasificación de los seres vivos. El análisis filogenético es la disciplina encargada de su reconstrucción, que se representa en forma de árbol filogenético.

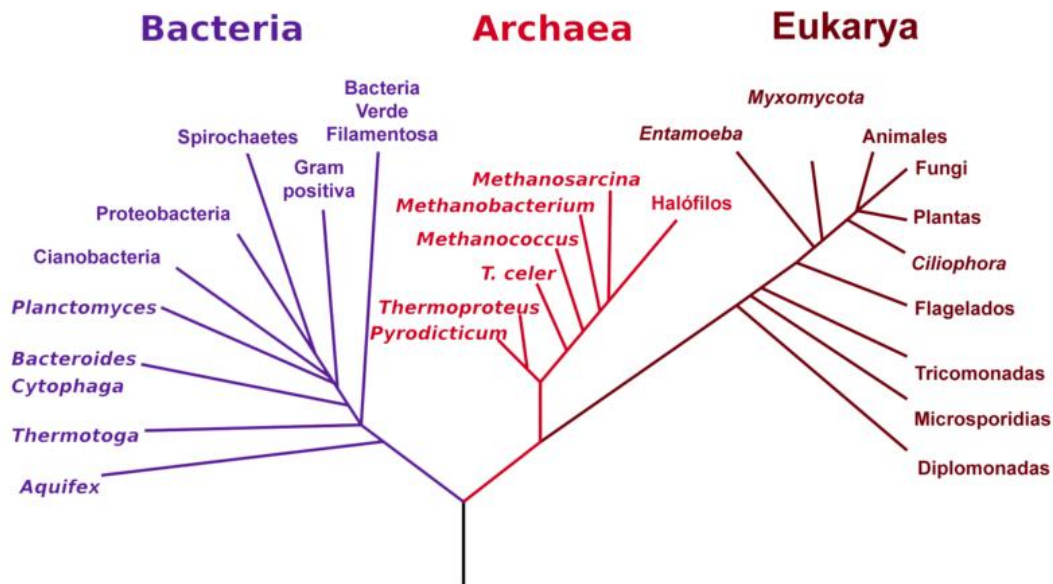


Figura 3.1.- Árbol filogenético.

Tal y como se puede apreciar en la Figura 3.1, las bacterias constituyen uno de los tres dominios en los que se dividen los seres vivos ([49] www.wikipedia.org). Son los organismos más abundantes del Planeta y su tamaño ronda entre las 0.5 y 5 micras. Pueden ser de carácter patógeno o no.

Las bacterias son organismos microscópicos de estructura relativamente compleja en comparación con las células eucariotas de mayor complejidad. Toda bacteria posee una pared celular formada por lípidos, aminoácidos y diferentes carbohidratos, siendo destacable la presencia de un polisacárido denominado mureína.

Opcionalmente, determinadas especies poseen cápsula mientras que otras pueden evolucionar a esporas, siendo capaces de resistir condiciones extremas de temperatura. Estos microorganismos carecen de núcleo; el cromosoma bacteriano, formado por una única molécula de ADN, se encuentra en la zona media o nucleóide. El cromosoma bacteriano también puede presentarse en forma de plásmidos o pequeñas moléculas de ADN. Se debe señalar que en el citoplasma bacteriano no se aprecian orgánulos ni formaciones protoplasmáticas.

Muchas bacterias pueden presentar flagelos generalmente rígidos, implantados en la membrana mediante un corpúsculo basal. Pueden poseer también, fimbrias o pili muy numerosos y cortos, que pueden servir como pelos sexuales para el paso de ADN de una célula a otra.

3.1.2.2. Morfología bacteriana.

La morfología de las bacterias es muy variada, en ocasiones, una misma especie es capaz de adoptar diferentes morfologías, fenómeno éste conocido como pleomorfismo. Atendiendo a su morfología, las bacterias se pueden clasificar en:

1. *Cocos (con forma esférica).*
 - Diplococos: unión de dos unidades.
 - Estreptococos: en forma de cadena.
 - Estafilococos: agrupaciones irregulares.
 - Tetracocos: conjunto de cuatro unidades.
2. *Bacilos (con forma de bastoncillos).*
3. *Formas helicoidales.*
 - Espiroquetas.
 - Espirilos.
 - Vibrios.

3.1.2.3. Clasificación de las bacterias atendiendo a la técnica de análisis microbiológico de Tinción de Gram.

Empleando la técnica analítica conocida como “Tinción de membranas de bacterias de Gram” es posible clasificar las especies bacterianas en función de la naturaleza química de su pared celular. Esta técnica de análisis microbiológico debe su nombre al investigador que la desarrolló en 1884, el médico danés Hans Christian Joachim Gram. Las bacterias a analizar se tiñen con violeta de genciana (compuesto metilado anilínico) y después se tratan con la disolución de Gram, consistente en 1 parte de yodo, dos partes de yoduro potásico y 300 partes de agua y, finalmente, se lavan con alcohol etílico. Ciertas bacterias se tiñen del color azul de la violeta de genciana mientras que otras no adoptan coloración alguna. En ocasiones, se añade fucsina o eosina para dotar de color rojo a éstas últimas y facilitar su identificación. Se denominan bacterias Gram positivas a aquellas que retienen la tinción azul y bacterias Gram negativas a las que permanecen sin coloración. Algunas bacterias presentan capacidad variable de tinción de Gram y se llaman Gram variables. Bacterias Gram positivas típicas son los estafilococos que producen forúnculos; Gram negativas representativas son la *Escherichia coli* de la flora intestinal o los bacilos de la tos ferina; Gram variables son los bacilos de Koch de la tuberculosis.

La pared celular bacteriana proporciona integridad estructural a la célula. Se caracteriza por la presencia de peptidoglicano (heteropolímero alternante de poli-N-acetilglucosamina y ácido N-acetilmurámico), estando situada a continuación de la membrana citoplasmática. El peptidoglicano, responsable de la elevada rigidez de la pared celular, distingue a las células bacterianas frente a otras células procariontes. La técnica analítica de Tinción de Gram clasifica las especies bacterianas en función de la estructura de la pared celular ([50] www.med.uchile.cl/):

- Pared celular en bacterias Gram (+):

La pared celular Gram (+) se caracteriza por la presencia de una capa de peptidoglicano muy gruesa, que es responsable de la retención de los tintes violetas durante la tinción de Gram (Figura 3.2.a). Las paredes celulares Gram-positivas contienen unos polialcoholes denominados ácidos teicoicos, algunos de los cuales se enlazan con lípidos para formar ácidos lipoteicoicos. Puesto que los ácidos lipoteicoicos forman enlaces covalentes con los lípidos de la membrana citoplásmica, son responsables de enlazar el peptidoglicano a la membrana citoplásmica. Los ácidos teicoicos dan a la pared celular Gram (+) una carga negativa total debido a la presencia de los enlaces de fosfodiéster entre los monómeros del ácido teicoico.

- Pared celular en bacterias Gram (-):

La pared celular Gram (-), por el contrario, contiene una capa fina de peptidoglicano adyacente a la membrana citoplásmica, que es responsable de la incapacidad de la pared celular para conservar el color violeta durante la tinción de Gram (Figura 3.2.b). Además de la capa de peptidoglicano, la pared celular Gram (-) también contiene una membrana externa adicional compuesta por fosfolípidos y lipopolisacáridos; éstos últimos confieren una carga negativa total a la pared celular. La parte lipídica de la membrana externa es en gran parte impermeable a todas las moléculas cargadas. Sin embargo, unos canales denominados porinas, presentes en la membrana externa, permiten el transporte pasivo de muchos iones, azúcares y aminoácidos a través de la membrana externa. Estas moléculas están presentes en el periplasma, la región comprendida entre las membranas citoplásmica y exterior. El periplasma contiene la capa de peptidoglicano y muchas proteínas responsables de la unión al substrato, hidrólisis y recepción de señales extracelulares.

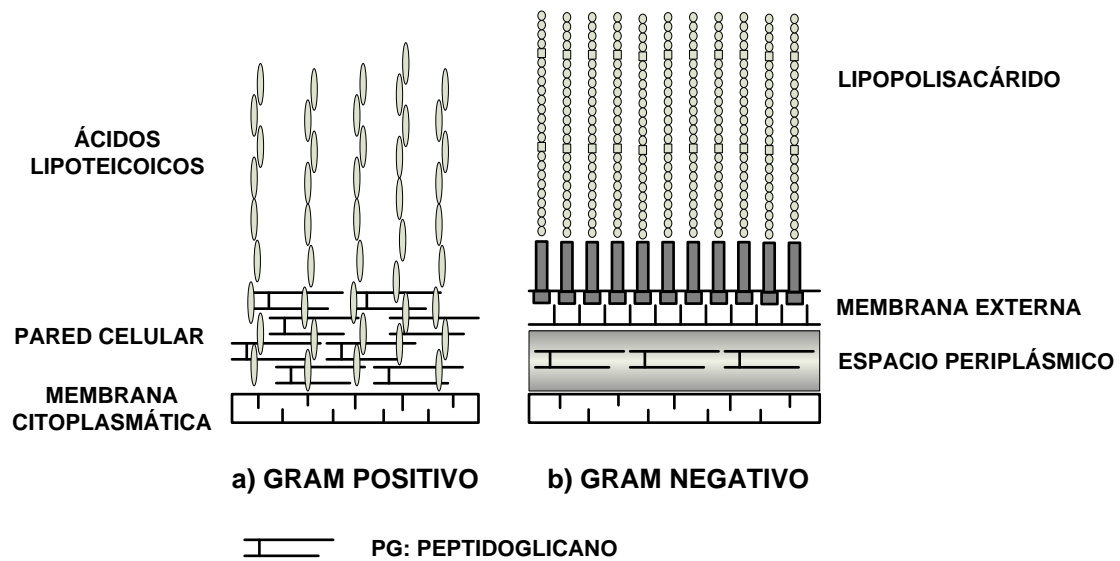


Figura 3.2.- Estructura de la pared celular de bacterias: a) Gram (+) y b) Gram (-).

Con frecuencia, los textiles con propiedades antibacterianas son caracterizados frente a una bacteria representativa de ambos conjuntos, por ejemplo *E. Coli* (Gram negativa) y *S. Aureus* (Gram positiva). La práctica totalidad de normas internacionales de caracterización de textiles con propiedades antibacterianas contempla la utilización de, al menos, una bacteria Gram positiva y otra Gram negativa.

Staphylococcus Aureus es una bacteria que se encuentra en la piel y fosas nasales de las personas sanas, que causa gran variedad de infecciones, desde infecciones menores de la piel (forunculos, ampollas, vejigas) y abscesos cutáneos hasta enfermedades que pueden poner en peligro la vida como neumonía, meningitis, endocarditis, síndrome del shock toxico (SST) y sepsis. (Figura 3.3) ([51] www.ucm.es)

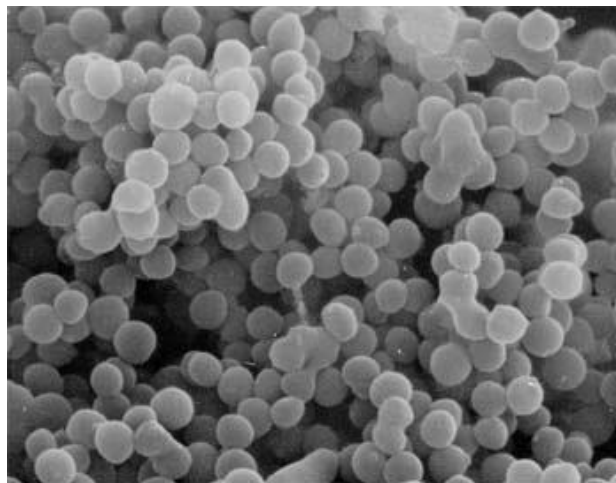


Figura 3.3.- Imagen SEM de *Staphylococcus Aureus*.

La Escherichia Coli (o simplemente E. coli) es uno de los muchos grupos de bacterias que viven en los intestinos de los humanos sanos y en la mayoría de los animales de sangre caliente. Esta bacteria ayuda a mantener el equilibrio de la flora intestinal normal (flora bacteriana) contra las bacterias nocivas y sintetiza o produce algunas vitaminas. (Figura 3.4) ([52] www.universityofcalifornia.edu).

No obstante, existen cientos de tipos o cepas de bacterias E. Coli. Las distintas cepas de E. Coli tienen diferentes características distintivas. Una cepa de E. Coli en particular, conocida como E. Coli O157:H7, causa una grave infección intestinal en los humanos. Es la cepa más común que causa enfermedades en las personas. Se puede diferenciar de otras E. Coli por la producción de una potente toxina que daña el revestimiento de la pared intestinal y causa diarrea con sangre.

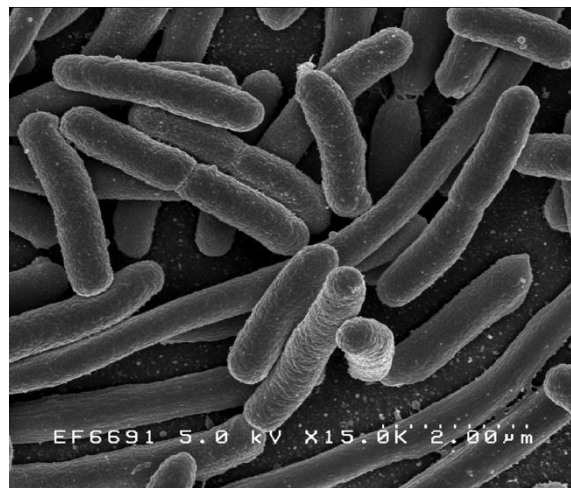


Figura 3.4.- Imagen SEM de Escherichia Coli.

3.1.2.4. Propiedades antibacterianas de la plata.

Se han evaluado las propiedades antibacterianas de la plata nanométrica frente a diferentes especies bacterianas habiéndose obtenido resultados altamente satisfactorios. Estudios de actividad antibacteriana realizados con la especie E. Coli ATCC 15224 en medio líquido o sobre sustratos sólidos revela que concentraciones de nanometal próximas a 60 µg/ml garantizan un nulo crecimiento y/o proliferación de dicha especie bacteriana ([53] Raffi et al., 2008). Además, la plata nanométrica interactúa de dos formas diferentes con la bacteria anteriormente citada: adhiriéndose superficialmente o bien penetrando a través de la membrana celular. En cualquier caso, las propiedades antibacterianas son notables.

El mecanismo de acción antibacteriana de la plata depende en gran medida de la naturaleza de la propia bacteria con la que interactúa. Song y col. han estudiado el mecanismo de actuación de las nanopartículas de plata frente a diferentes especies ([54] H. Y. Song, 2006). En la Figura 3.5, se recogen las conclusiones alcanzadas como consecuencia de la realización de dicho estudio.

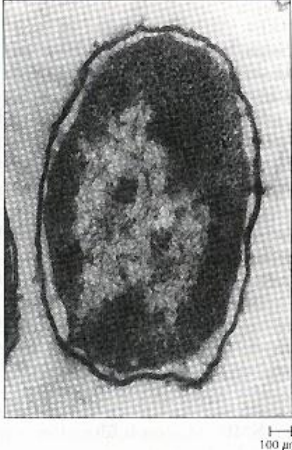
Bacteria	Mecanismo de acción antibacteriana
<p>S. Typha E. Coli P. Aeruginosa.</p>	<div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <p>Plasmólisis: la membrana citoplasmática se separa de la pared celular bacteriana. El protoplasto bacteriano confiere cierta rigidez al conjunto protoplasto-pared celular, como consecuencia de su presión interna o turgencia. Se debe señalar que la membrana citoplasmática es osmótica, por tanto es semipermeable y controla la entrada y salida de sustancias a la célula.</p> <p>Micrografía electrónica de transmisión donde se muestra la plasmólisis de Escherichia coli ([55] www.aulavirtual.usal.es)</p> </div> </div>
<p>S. Aureus</p>	<p>Inhibición del proceso de síntesis de la pared celular de la bacteria.</p>
<p>M. Tuberculosis</p>	<p>Se han encontrado nanopartículas de plata en el citoplasma bacteriano. Este hecho sugiere que las nanopartículas de plata podrían inducir desórdenes metabólicos en esta bacteria.</p>

Figura 3.5.- Comportamiento antibacteriano de la plata.

Algunos investigadores defienden que las nanopartículas de plata son un agente biocida especialmente efectivo frente a hongos y bacterias Gram (+), presentando un comportamiento antibacteriano algo menor frente a especies Gram (-) ([56] Kim et al., 2007). Sin embargo, otros estudios realizados hasta la fecha sugieren lo contrario, es decir, las nanopartículas de plata poseen un comportamiento antibacteriano más acusado frente E. Coli (Gram negativa) con respecto a S. Aureus (Gram positiva) ([57] Shrivastava et al., 2007). Si bien no existe unanimidad a este respecto, la plata nanométrica presenta una actividad biocida elevada frente a un número importante de especies bacterianas, hecho éste que posibilita su aplicación en diferentes solicitaciones técnicas.

3.2. Síntesis de nanopartículas de plata.

A nivel industrial, existen diferentes técnicas para sintetizar nanopartículas de plata. En algunos casos, se utilizan sales de plata para obtener nanopartículas de este mismo metal. También se pueden emplear diferentes procesos físicos para obtener nanopartículas de plata mediante la reducción del tamaño de partícula de plata metálica macroscópica. En el presente apartado se presenta un breve resumen de las diferentes tecnologías existentes para obtener nanopartículas de plata. El estudio de las diferentes metodologías de síntesis se abordará desde dos perspectivas totalmente diferenciadas ([58] Luther, 2004):

- síntesis de nanopartículas de plata a partir de material macroscópico (*top down approach*).
- síntesis de nanopartículas de plata a partir de material atómico (*bottom up approach*).

A la hora de llevar a cabo la síntesis de cualquier nanomaterial se deben considerar diferentes aspectos como, por ejemplo: el tamaño y la forma de partícula, la distribución de tamaños, la composición química (la pureza) y la formación de posibles agregados.

3.2.1. Síntesis “top down” de nanoplata.

Se pueden emplear diferentes procesos para reducir el tamaño de partícula de un material desde la escala macroscópica hasta la escala nanoscópica: molienda de alta energía, síntesis mecánico-química, electro-explosión, métodos sónicos, ablación láser, etc. Estos procesos suelen llevarse a cabo en una atmósfera inerte o bien en condiciones de vacío. Las nanopartículas presentan una elevada reactividad debido principalmente a su elevada superficie específica. Por este motivo, si en el reactor donde se lleva a cabo la síntesis de las nanopartículas está presente algún gas u otra partícula extraña, es muy probable que tenga lugar un proceso reactivo entre ambas sustancias. Sin embargo, esta circunstancia puede ser empleada para sintetizar nanopartículas cuya superficie se encuentre funcionalizada, en tanto en cuanto se ha introducido de forma deliberada en el reactor la sustancia que actuará como recubrimiento.

3.2.1.1. Molienda mecánica.

Esta técnica es habitualmente empleada en empresas de metalurgia y de procesamiento de minerales. En este proceso, realizado siempre en atmósferas controladas, se somete el material a elevadas fuerzas de impacto que permiten llevar a cabo la disminución de tamaño del material. En un recipiente se introduce el material a moler, en este caso plata metálica, con un tamaño de partícula de aproximadamente 50 micrómetros. A continuación, se introducen en el recipiente un conjunto de bolas de acero reforzado y el recipiente se agita de forma violenta. La deformación plástica que sufre el material favorece la formación de nanopartículas en forma de polvo. En la Figura 3.6 se muestra un esquema explicativo del proceso de molienda mecánica.

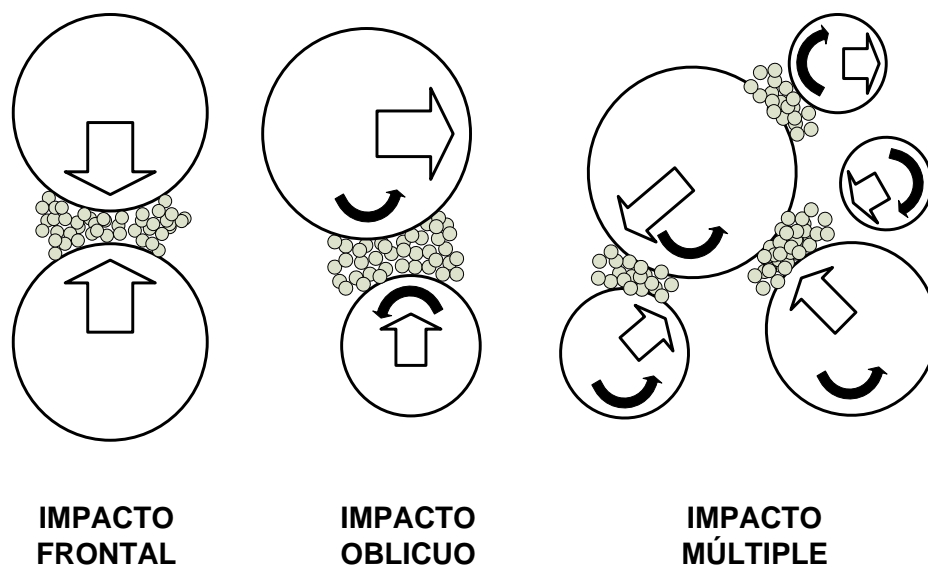


Figura 3.6.- Molienda mecánica.

El tamaño mínimo de partícula alcanzado mediante esta técnica es de 3-25 nm, para materiales metálicos. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que la temperatura de proceso alcanzada es muy baja, motivo por el cual los granos formados crecen muy lentamente.

Mediante esta técnica es posible obtener aleaciones y composites cuya formación es inviable mediante procesos en fase gaseosa. Por ejemplo, es posible obtener dispersiones cerámicas en matrices metálicas así como aleaciones metálicas de materiales con diferente punto de fusión que presenten una dureza y una resistencia a la corrosión mejoradas.

3.2.1.2. Electro-explosión.

El proceso de electro-explosión tiene lugar cuando se aplica una corriente eléctrica con un elevado amperaje (atmósfera de argón), en cortos periodos de tiempo, sobre finos hilos de material metálico. De esta forma, se alcanzan elevadas temperaturas (20.000-30.000°C) en los filamentos metálicos anteriormente mencionados hasta el punto de originarse un plasma a partir del filamento incandescente. El plasma es controlado mediante los intensos campos electromagnéticos producidos durante la aplicación de corrientes eléctricas en forma de pulsos. Cuando se alcanzan estas temperaturas tan extremas la resistividad del metal es virtualmente infinita, impidiendo de esta forma el paso de corriente. En este momento el campo electromagnético desaparece y el metal supercalentado (plasma) se expande a velocidad supersónica creando una onda de choque en el gas ionizado que rodea el filamento. El enfriamiento del metal tiene lugar a velocidades extremadamente rápidas (106-108 °C/s), siendo factible la estabilización de diferentes estructuras metaestables. El producto final de este proceso son nanopartículas metálicas cuyo tamaño aproximado es de 100 nm.

3.2.1.3. Detonación controlada.

La empresa alemana PlasmaChem GmbH es una empresa implicada en el desarrollo de soluciones nanotecnológicas y de modificación superficial de materiales mediante la aplicación de plasma. Esta corporación emplea un método de síntesis de nanomateriales denominado detonación controlada (*controlled detonation synthesis*, CDS) en el cual un precursor metálico es atomizado en un proceso de detonación controlada. Tras el proceso de explosión (en atmósfera y presión controladas) los átomos del metal colisionan para formar nanopartículas ([59] www.plasmachem.com). Igualmente, la síntesis de nanopartículas puede tener lugar en las paredes del reactor, actuando éstas como soporte donde tiene lugar la nucleación y posterior crecimiento de las nanopartículas a partir del material atomizado.

3.2.1.4. Deposición en fase vapor.

La deposición en fase vapor (*phase vapour deposition*, PVD) encuentra aplicación en la síntesis de nanopartículas de plata, si bien su principal aplicación es la síntesis de nanomateriales para su posterior deposición sobre un sustrato determinado. Está técnica es ampliamente utilizada en el ámbito de la electrónica en la fabricación de microprocesadores.

Existen diferentes variantes de la técnica experimental conocida como deposición en fase vapor, teniendo en común todas ellas que las nanopartículas se sintetizan como consecuencia de la vaporización o atomización (a nivel superficial) del material precursor a escala macroscópica.

- **Deposición en fase vapor. Proceso térmico.**

Se utiliza una resistencia eléctrica (calentamiento por inducción) para calentar el material precursor hasta el punto de llegar a vaporizarlo. El proceso tiene lugar en una cámara de vacío por dos motivos: para favorecer el tránsito del metal vaporizado hasta el sustrato (en caso de tratarse de un proceso de recubrimiento) y para evitar la interferencia de otras sustancias que pudieran generar impurezas en el producto final. La Figura 3.7 muestra un dispositivo de deposición en fase vapor apto para la síntesis de nanopartículas de plata. ([60] JR, 2005)

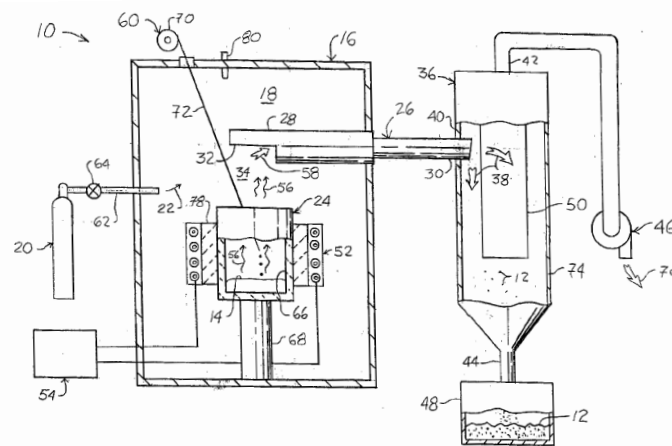


Figura 3.7.- Dispositivo para sintetizar nanopartículas de plata. Proceso PVD.

La síntesis de las nanopartículas metálicas requiere la colocación del precursor en un crisol dentro del horno, donde tras aplicar elevadas temperaturas (1600-2000°C), tiene lugar la vaporización de la plata. La atmósfera de proceso está formada por nitrógeno, argón o mezclas de ambos gases. La plata vaporizada alcanza el separador de partículas donde se enfría el vapor y tiene lugar la precipitación de plata nanométrica.

Según los inventores del dispositivo anteriormente presentado (Figura 3.7), la deposición en fase vapor resulta más ventajosa que la síntesis química en disolución (sol-gel) o las técnicas de molienda mecánica del material. La síntesis química de nanopartículas presenta dos grandes inconvenientes: la dispersión en el tamaño de partícula (mezclas de micro y nanopartículas difíciles de separar se hallan juntas en el producto final) y la utilización de determinados reactivos químicos que encarecen el precio de las nanopartículas de plata cuando la síntesis se lleva a cabo a escala industrial. En el caso de la molienda mecánica, existen tres grandes inconvenientes:

dispersión en el tamaño de partícula, se requiere mucho tiempo para que se desarrolle satisfactoriamente el método de síntesis y con frecuencia el producto final está contaminado por el material abrasivo utilizado en la molienda.

- ***Sputtering. Tratamiento con plasma.***

El proceso de *sputtering* consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo causado por la acción del plasma (gas parcialmente ionizado) que actúa sobre éste (Figura 3.8). Esta técnica resulta especialmente útil en aquellas aplicaciones donde se persigue la obtención de una película de nanopartículas sobre un sustrato determinado. Bajo el término deposición por *sputtering* se engloba un amplio conjunto de técnicas experimentales, las cuales tienen en común el empleo de un blanco del material que va a ser depositado como cátodo en el tratamiento con plasma:

- *Ion-beam sputtering.*
- *Reactive sputtering.*
- *Ion-assisted deposition.*
- *High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS).*

El material precursor de las nanopartículas metálicas se desplaza desde el blanco hasta el sustrato donde se forma la película. De esta forma, se obtienen recubrimientos de escala nanométrica de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles. Es también posible depositar materiales compuestos por *sputtering* utilizando blancos elementales con gases reactivos. Se debe señalar que es posible la deposición de óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente. El tratamiento superficial de metales con plasma (generalmente de algún gas noble como el helio o el argón) es también una técnica válida para obtener nanopartículas de plata, si bien es una metodología poco extendida a nivel industrial.

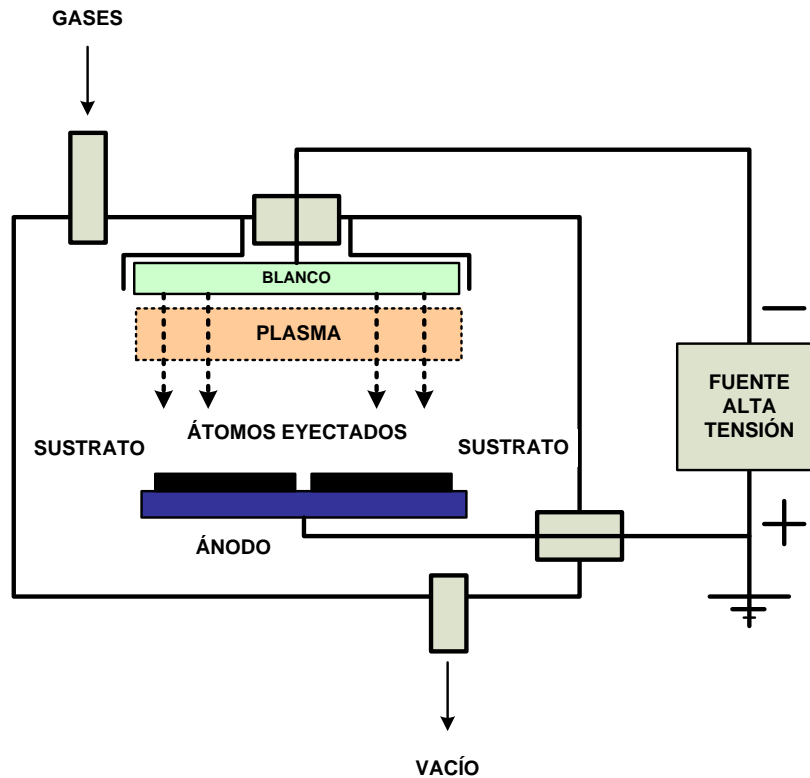


Figura 3.8.- Proceso Sputtering.

- **Ablación láser.**

Una de las técnicas de depósito de películas delgadas que ha dado notables resultados en los últimos años es la de ablación láser, o PLD por sus siglas en inglés (Pulsed Laser Deposition). Inicialmente esta técnica era poco utilizada debido a su tendencia a depositar macropartículas junto con átomos y moléculas. Sin embargo, debido al éxito para depositar capas finas de cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica, se despertó un gran interés en el perfeccionamiento de la técnica, utilizándose hoy ya en escala industrial. (Figura 3.9) ([61] www.andor.com)

En la actualidad, esta técnica es empleada en la síntesis de recubrimientos de diferentes nanomateriales tales como los nanotubos de carbono o nanopartículas metálicas.

Conceptualmente, la técnica PLD es extremadamente simple, tal y como se ilustra en la siguiente figura. La configuración experimental más escueta consiste en un portasustrato y un portablancos. Un haz de alta intensidad de láser pulsado se hace incidir sobre el blanco, vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato.

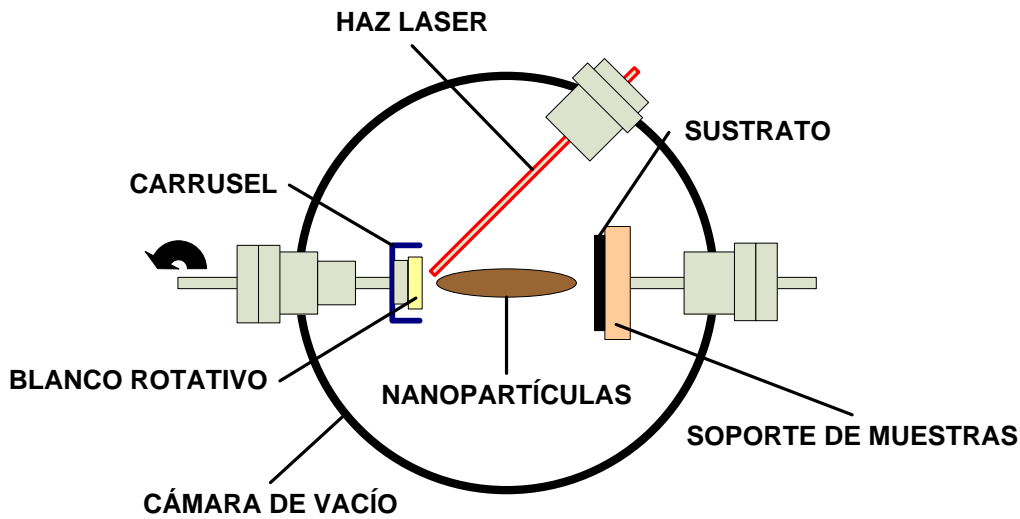


Figura 3.9.- Proceso de ablación láser.

La ablación ocurre cuando los pulsos energéticos del láser inciden en la superficie de un sólido. Habitualmente, se lleva a cabo en una cámara de vacío. En caso que se utilice un gas o aire durante el proceso de síntesis de las nanopartículas, el proceso recibe el nombre de ablación láser reactiva.

- **Deposición por arco catódico.**

Esta técnica de síntesis está especialmente indicada en el proceso de obtención de materiales carbonosos como los nanotubos de carbono, si bien es cierto que también puede ser utilizada para sintetizar nanopartículas metálicas. Sin embargo, la pureza de los nanocompuestos obtenidos no es aceptable, siendo necesario un proceso de separación y purificación posterior.

La obtención de nanotubos de carbono puede llevarse a cabo mediante la vaporización de dos varillas de carbono separadas entre sí una distancia aproximada de 1 mm. El espacio comprendido entre ambas varillas está lleno de gas inerte (helio y/o argón), siendo la presión en la cámara baja (50-700 mbar). Al aplicarse una corriente eléctrica entre ambos electrodos (amperaje: 50 – 100 A y voltaje: 20 V) se genera una descarga eléctrica entre ambas piezas de carbono, alcanzándose además una temperatura elevada. Como consecuencia de la descarga eléctrica generada, uno de los electrodos se vaporiza y sobre el otro se van acumulando nanopartículas de carbono. Para alcanzar altos rendimientos durante el proceso de producción se debe alcanzar un grado de uniformidad considerable en el plasma generado, así como en la temperatura de proceso.

3.2.1.5. Condensación en fase vapor.

Este método está especialmente indicado para la síntesis de nanopartículas metálicas, como por ejemplo la plata, el cobre, etc. En primer lugar, en una cámara de vacío, se vaporiza una muestra sólida del material mediante la aplicación de elevadas temperaturas. El flujo de material es conducido a una cámara contigua (empleando un gas inerte o un compuesto reactivo, según sea el caso) donde la temperatura es menor que en la cámara donde tiene lugar el proceso de vaporización. El rápido enfriamiento del vapor al colisionar las moléculas de gas transportador y el metal vaporizado ocasiona la condensación de este último y la formación de nanopartículas. Empleando oxígeno como gas transportador, se sintetizan los óxidos del material metálico vaporizado. (Figura 3.10)

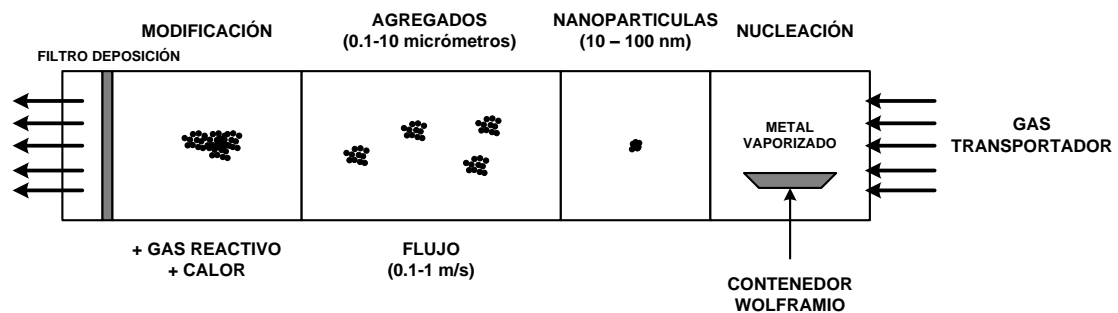


Figura 3.10.- Proceso de condensación en fase vapor.

Generalmente, el proceso emplea un gas inerte y presiones de trabajo lo suficientemente altas para garantizar la formación de partículas, pero de forma controlada para que las nanopartículas presenten forma esférica. El metal es calentado a temperaturas superiores al punto de fusión pero inferiores al punto de ebullición, de forma que la presión de vapor sea adecuada. El gas transportador alimenta continuamente la cámara donde tiene lugar el vaporizado del metal, el cual al enfriar experimenta un proceso de colisión y posterior coalescencia que da lugar a partículas de metal de tamaño nanométrico. En un primer momento, las nanopartículas se encuentran en estado líquido; en una etapa posterior, el material es enfriado de forma que se detiene el crecimiento de la partícula. Sin embargo, el material presenta una extraordinaria reactividad, tendiendo a formar agregados de tamaño micrométrico. Por este motivo, tras obtener las nanopartículas en estado sólido, sobre las mismas se aplica un recubrimiento que evite este indeseable efecto.

3.2.2. Síntesis “bottom-up” de nanoplata.

Seguidamente, se hará una breve explicación de las técnicas de síntesis agrupadas bajo la denominación “*bottom up*”.

3.2.2.1. Proceso sol-gel o síntesis húmeda.

Este método tiene lugar a temperaturas relativamente bajas, motivo por el cual es considerada una técnica económicamente viable. Además es sumamente versátil. Se parte de un precursor constituido por una solución de una sal metálica o un compuesto órgano metálico. Esta solución se debe transformar en una suspensión coloidal de partículas (micelas inversas) de dimensiones del orden de los 1.000 nm (el sol). Ulteriores tratamientos permiten la formación de un gel semisólido que da origen a una película delgada o a polvos nanométricos.

Los procedimientos sol-gel permiten obtener materiales híbridos, nanoestructurados, mesoporosos, derivatizados, etc., con miras a su uso como sensores, como membranas, como catalizadores, como material de encapsulamiento para liberación controlada de drogas, etc.

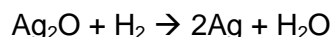
El proceso sol-gel consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado. En cada una de estas etapas hay muchos factores físicos y químicos que deben estar perfectamente controlados.

Los métodos químicos de síntesis de dispersiones de nanopartículas de plata ocupan una posición preferente en el ámbito industrial. Frente al material nanométrico en forma pulverulenta, las dispersiones coloidales favorecen la interacción de la nanoplata con el material sobre el que se pretende llevar a cabo la aditivación, siendo además mucho más fácil y seguro el manejo de estos productos. Los materiales en forma de polvo presentan una enorme reactividad, motivo por el cual tienden a formar agregados de tamaño micrométrico. Se debe señalar que la síntesis química de dispersiones coloidales comporta la obtención de una mayor variación en la distribución del tamaño de partícula, hecho éste que lleva a algunos investigadores a posicionarse a favor de la síntesis de nanopartículas de plata mediante procesos de deposición en fase gaseosa ([62] Shin, 2007).

Existen diferentes metodologías para llevar a cabo la síntesis química de nanopartículas de plata. A nivel industrial, se persigue el desarrollo de técnicas de síntesis con altos rendimientos que, además no genere una gran cantidad de

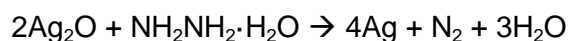
productos secundarios de difícil gestión medioambiental. Por ejemplo, una posible vía para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de plata es la que a continuación se presenta:

1. Reacción de óxido de plata y de hidrógeno gas para formar plata metálica y agua:



Otra alternativa podrá ser:

2. Reacción de óxido de plata con hidrazina, cuyos productos de reacción son: plata metálica, nitrógeno y agua:

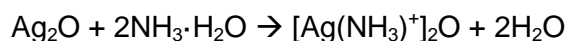


Ambas reacciones rinden plata metálica y subproductos de reacción no tóxicos, tales como agua y nitrógeno gas. Por tanto, no son necesarias etapas posteriores para eliminar o transformar posibles subproductos de reacción que pudieran generarse.

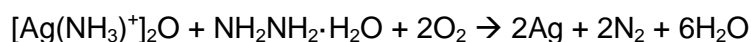
Sin embargo, en la práctica, estas dos reacciones no presentan aplicabilidad a nivel industrial ([63] *Jixiong, 2003*). En el primer ejemplo anteriormente citado, el óxido metálico y el hidrógeno gaseoso conforman un sistema heterogéneo (conformado por dos fases) cuya cinética de reacción es extremadamente lenta. Si se aumenta la temperatura de proceso a fin de aumentar la velocidad de reacción tiene lugar la precipitación parcial de la suspensión de plata coloidal, inhabilitando al producto obtenido en el desarrollo de artículos con fines médico-sanitarios. En el segundo caso, la velocidad de reacción del sistema se encuentra limitado por la baja solubilidad del óxido de plata en medio acuoso. A fin de obtener una disolución de óxido de plata, el contenido de óxido de plata en la misma debe ser no superior a 0.001% en peso. Partiendo de una disolución tan sumamente diluida, el contenido en plata en la dispersión resultante es tan bajo que no es posible su utilización en aplicaciones médicas.

Mediante técnicas sol-gel es posible mejorar considerablemente la velocidad de reacción del óxido de plata y la hidracina ([63] *Jixiong, 2003*). A continuación, se presenta el método propuesto para obtener dispersiones coloidales de nanopartículas de plata (concentración de plata comprendida entre 0.001- 0.4% en peso) a partir de óxido metálico y de hidrazina mediante técnicas sol-gel:

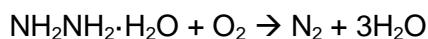
- a) Disolución de óxido de plata en una disolución acuosa de amoníaco. Formación de un compuesto organometálico de plata.



- b) Disolución de un agente gelificante en medio acuoso. Formación de un gel que actúe como medio de reacción, impidiendo la formación de agregados de plata y la precipitación de nanopartículas de plata. La concentración del agente gelificante estará comprendida entre 0.2-5 % en peso. Ejemplos de agente gelificante: almidón o derivados del mismo, celulosa, polímeros de acrilato, Poli (vinil-pirrolidina)-PVP, ácido algínico, etc.
- c) Mezcla del compuesto organometálico de plata y del gel anteriormente formado.
- d) Reacción del compuesto organometálico de plata y de la hidrazina para rendir plata coloidal.



Puesto que la hidrazina presenta una notable toxicidad, tras llevar a cabo la etapa (d) del proceso, durante un periodo aproximado de 0.5-5 horas se somete la dispersión coloidal resultante a la acción oxidativa del oxígeno, el cual se encargará de llevar a cabo la degradación de la hidrazina en nitrógeno gas y en agua, tal y como muestra la siguiente reacción:



Las nanopartículas de plata sintetizadas mediante esta técnica tendrán un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 100 nm.

Por otro lado, se debe indicar que se han desarrollado metodologías para sintetizar nanoplata en ausencia de amoníaco ([64] *Jixiong Yan, 2003*). Este compuesto, así como las disoluciones acuosas del mismo, presentan tres grandes inconvenientes cuando se utilizan como medio en el que llevar a cabo la síntesis de nanoplata:

- Los vapores de amoníaco pueden generar malestar en los trabajadores expuestos al mismo (irritación de las mucosas, sensación de agobio, etc.)
- El amoníaco causa perjuicio medioambiental.
- La utilización de amoníaco como medio de reacción encarece el proceso de síntesis de nanopartículas de plata.

La síntesis de nanopartículas de plata tiene lugar en base a la siguiente reacción:



La glucosa actúa de agente reductor, reduciendo el ión de plata mientras tiene lugar su oxidación a ácido glucónico.

Las nanopartículas sintetizadas por esta vía han sido aplicadas sobre diferentes hilos (algodón, lino, seda, lana, fibras sintéticas o combinaciones de éstas) a fin de evaluar su aplicabilidad en el desarrollo de hilos funcionalizados con actividad antibacteriana. La fibra sobre la que se desea aplicar el tratamiento antibacteriano se sumerge en la disolución de plata nanométrica, en un reactor habilitado para tal efecto. El porcentaje final de plata en la fibra estará comprendido entre el 0.2-1.5 % (p/p), siendo el diámetro de las nanopartículas sintetizadas mediante este proceso de 1-100 nm. El proceso de obtención de fibras antibacterianas por este método se presenta en el siguiente cuadro resumen:

También es habitual la síntesis de nanopartículas de plata soportadas sobre un sustrato de naturaleza orgánica e inorgánica, el cual hace disminuir la reactividad de las nanopartículas de plata y su tendencia a formar agregados. Jixiong Yan (CN) y Jiachong Cheng (CN), publicaron en 2002 una patente con el siguiente título "*Nanosilver-containing antibacterial and antifungal granules and methods for preparing and using the same*". En dicho documento se presenta el método de fabricación de un producto consistente en nanopartículas de plata soportadas sobre gránulos de la médula del tallo de la planta *Juncos Effusus L.*; según los autores dicho material presenta propiedades antibacterianas y antifúngicas ([65] *Jixiong Yan, 2002*). Se debe señalar que las nanopartículas de plata se encuentran recubiertas de una capa de óxido del mismo metal.

3.2.2.2. Deposición química en fase vapor.

La deposición química en fase vapor (*chemical vapour deposition, CVD*) está especialmente indicada para obtener recubrimientos de materiales micro y nanoestructurados, con independencia de la naturaleza química del mismo (metálica o no metálica). En el interior de un reactor de CVD (cámara de CVD) tiene lugar la reacción de una mezcla de gases para formar un material en forma de lámina delgada. Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de alta velocidad de bombeo.

El compuesto químico que contiene el precursor de la sustancia que se quiere depositar, debe ser llevado a fase vapor. En una segunda etapa, en una atmósfera adecuada, se produce su descomposición, con lo cual precipita la sustancia de interés sobre el sustrato predefinido, a una temperatura elevada igual a la temperatura de los gases presentes. Se puede reducir la temperatura del sustrato favoreciendo la

reacción mediante la irradiación con electrones o fotones que favorezcan la descomposición del vapor a través de reacciones fotoquímicas.

En función del método empleado para activar los precursores gaseosos de las nanopartículas (energía térmica, haz de fotones, plasma, etc.), así como de las condiciones de proceso, se definen las siguientes variantes para la técnica CVD:

1. Clasificación en función de la presión de proceso:

- *Atmospheric pressure CVD (APCVD)*. CVD donde la presión de proceso es igual a la presión atmosférica.
- *Low-pressure CVD (LPCVD)*. CVD realizada a presión menor a la atmosférica. La disminución de presión reduce la tendencia a que tengan lugar reacciones paralelas no deseadas.
- *Ultrahigh vacuum CVD (UHVCVD)*. CVD realizada empleando presiones extremadamente bajas, por debajo de 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr).

2. Clasificación en función de las características del vapor generado:

- *Aerosol assisted CVD (AACVD)*. Proceso CVD en el cual los precursores son transportados hacia la cámara de reacción en forma de aerosol gas/líquido. Esta técnica es de extrema utilidad cuando es extremadamente difícil volatilizar el precursor a depositar.
- *Direct liquid injection CVD (DLICVD)*. Proceso CVD en el cual los precursores se encuentran en forma líquida. Las disoluciones pasan a fase vapor en una cámara de vaporización previa a los inyectores. Entonces, los precursores en fase vapor son dirigidos hacia el sustrato, tal y como ocurriría en un proceso CVD típico.

3. Métodos que emplean sistemas de plasma para activar la reacción de deposición:

- *Microwave plasma-assisted CVD (MPCVD)*.
- *Plasma-Enhanced CVD (PECVD)*. Proceso CVD donde se emplea un sistema de plasma para iniciar la reacción del precursor. La técnica PECVD permite la deposición del material de interés en condiciones de bajas temperaturas, siendo especialmente útil en la fabricación de semiconductores.
- *Remote plasma-enhanced CVD (RPECVD)*. Proceso similar al anterior, en este caso el sustrato no se encuentra en la cámara donde tiene lugar la generación del plasma que activará la reacción de deposición. De esta forma, es posible trabajar a temperaturas inferiores a la ambiental.

4. *Atomic layer CVD (ALCVD)*. Mediante esta técnica es posible depositar sucesivas capas de diferentes sustancias, a fin de obtener filoms cristalinos.

5. *Hot wire CVD (HWCVD)* – También conocida como CVD catalítica (Cat-CVD) o CVD de filamento caliente (Hot Filament CVD - HFCVD). Este sistema emplea un filamento sometido a altas temperaturas para descomponer el precursor en fase gaseosa.

6. *Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)*. Proceso CVD basado en la utilización de precursores organometálicos.

7. *Vapor phase epitaxy (VPE)*.

8. *Rapid thermal CVD (RTCVD)*. Proceso CVD que emplea la radiación térmica procedente de una lámpara para calentar de forma rápida el sustrato donde tendrá lugar la deposición. De esta forma, es posible evitar reacciones secundarias indeseada, tal y como ocurre cuando se calientan las paredes del reactor o el material a depositar el cual se encuentra en fase gaseosa.

3.2.2.3. Combustion Chemical Vapor Condensation (CCVC).

La empresa nGimat emplea un método denominado Combustion Chemical Vapor Condensation (CCVC) para fabricar nanopartículas metálicas a partir de disoluciones de sales metálicas ([66] www.ngimat.com). El proceso consta de las siguientes fases (Figura 3.11):

- Transformación de la disolución que contiene el precursor en un aerosol de tamaño de partícula nanométrico.
- Combustión del nanoaerosol para obtener el polvo metálico a tamaño nanométrico.
- Recolección del polvo metálico nanométrico.

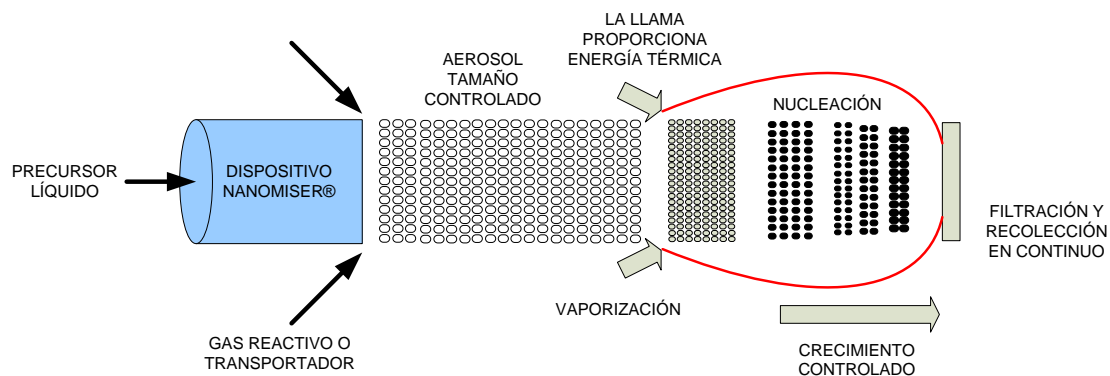


Figura 3.11.- Proceso CCVC.

La naturaleza y la concentración de la disolución de partida permiten la obtención de un gran número de materiales. El dispositivo encargado de llevar a cabo la formación del nanoaerosol presenta una elevada eficacia, siendo posible trabajar con cualquier precursor en disolución con independencia de su presión de vapor. El coste del proceso es menor en comparación con otras técnicas disponibles a nivel industrial para llevar a cabo la síntesis de nanometales.

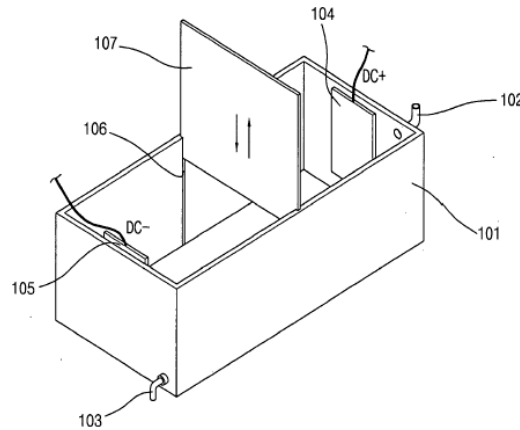
3.2.2.4. Síntesis electroquímica.

Las nanopartículas de plata también pueden sintetizarse por métodos electroquímicos, sin embargo esta técnica no se encuentra muy extendida a nivel industrial. Esta metodología presenta tres grandes inconvenientes que dificultan su implementación a nivel industrial:

- Elevado coste energético.
- Es difícil controlar el tamaño final de partícula.
- Las nanopartículas tienden a aglomerarse en el medio electrolítico.

La síntesis de nanoplata por métodos electroquímicos se lleva a cabo en células de electrolisis, dispositivos en los que se produce una reacción de oxidación-reducción mediante la aplicación de una corriente eléctrica. (Figura 3.12) ([67] Hwang, 2006).

El investigador Coreano Hwang, Ki Yang sostiene que es posible sintetizar nanopartículas de plata a escala industrial mediante la utilización de técnicas electroquímicas ([67] Hwang, 2006; [68] Hwang, 2006). La síntesis electroquímica de nanoplata se puede llevar a cabo empleando el dispositivo presentado en la siguiente imagen (Figura 3.12). El paso de corriente entre ambos electrodos está minuciosamente controlado de forma que el tamaño de las nanopartículas generadas es igual o inferior a 5 nm. El voltaje aplicado entre los dos electrodos estará comprendido en el intervalo 10-30 kV. La corriente que deberá generar las nanopartículas se controla mediante el interruptor del circuito con forma de pantalla que divide el recipiente en dos partes iguales. En función de la altura que alcance el interruptor variará el paso de corriente a través de la célula de electrólisis y, de esta forma, será posible modificar el tamaño de las nanopartículas de plata sintetizadas. La posterior adsorción de estas nanopartículas sobre la superficie de las fibras se ve favorecida si el tamaño de las mismas no supera los 5 nm. Un diámetro de partícula superior conlleva una pérdida en la capacidad de adsorción como consecuencia de la disminución de su superficie específica.



- 101: Recipiente o contenedor (*).
 102: Conducto de entrada al depósito (*).
 103: Conducto de salida del depósito (*).
 104: Electrodo de plata conectado al polo positivo de una fuente de potencial
 105: Electrodo de plata conectado al polo negativo de una fuente de potencial
 106: Surco o acanaladura para el interruptor del circuito (*).
 107: Interruptor del circuito (*).
 (*): Componentes eléctricamente aislados.

Figura 3.12.- Síntesis electroquímica de nanopartículas de plata.

Posteriormente, tras sintetizar las nanopartículas de plata, éstas se aplican sobre las fibras que se deseen funcionalizar, preferiblemente de naturaleza sintética. La adsorción de la nanoplata sobre la fibra puede llevarse a cabo empleando diferentes técnicas: fijación térmica (150-230°C), irradiación con ultrasonidos o bien burbujeo en disolución.

Posteriormente tiene lugar un proceso de acabado a elevadas temperaturas (160-200°C). Con el objeto de asegurar un óptimo efecto bactericida, las fibras deberán contener una cantidad definida de nanoplata: desde 0.01 hasta 0.1 gramos por cada 100 gramos de fibra sintética.

3.3. Aplicación de nanopartículas de plata en el desarrollo de fibras antibacterianas.

La incorporación de nanopartículas de plata sobre fibras y tejidos permite el desarrollo de artículos textiles finales con propiedades antibacterianas y, en algunos casos, antifúngicas. En los últimos años se han identificado diferentes metodologías para alcanzar este objetivo. En el presente apartado se presentan diferentes técnicas

experimentales para obtener fibras antibacterianas que incorporan nanopartículas de plata.

El desarrollo de fibras funcionalizadas con nanoplata puede llevarse a cabo mediante dos metodologías:

- Aditivación de nanopartículas de plata durante el proceso de síntesis u obtención de fibras sintéticas.
- Fijación de nanopartículas de plata sobre la superficie de la fibra (proceso de acabado).

Seguidamente, se presentan algunos de los desarrollos más destacados que en los últimos años se han llevado a cabo en relación a la aditivación de nanopartículas durante el proceso de síntesis de fibras sintéticas.

La actual situación de libre mercado obliga a los fabricantes de fibras textiles a dotar a sus productos de nuevas funcionalidades y propiedades que satisfagan las necesidades manifestadas, en último término, por el consumidor final. Fruto de la fuerte competencia existente entre estas empresas, en los últimos años están surgiendo una nueva gama de productos de carácter antibacteriano como consecuencia de la aditivación de la matriz polimérica con agentes activos que presenten esta propiedad.

Atendiendo a la naturaleza química de los agentes antibacterianos empleados habitualmente a nivel industrial se puede distinguir entre compuestos orgánicos e inorgánicos. En general, la aditivación de compuestos antibacterianos de origen orgánico durante el proceso de hilatura de fibras termoplásticas (polipropileno, poliéster, poliamida, polietileno, ácido poliláctico, etc.) no presenta resultados aceptables en términos de inhibición bacteriana por parte del producto final. Estos compuestos descomponen durante el proceso de extrusión de fibras debido, principalmente, a su baja resistencia térmica. Además, algunos de estos compuestos pueden migrar desde la fibra hasta la misma piel del portador de la prenda confeccionada con dicha fibra. Posteriormente, mediante mecanismos de difusión, estos compuestos pueden alcanzar las capas internas de la dermis y pasar al torrente sanguíneo, causando, en algunos casos, graves perjuicios al portador de la prenda fabricada con el material en cuestión. Además, muchos compuestos orgánicos con efecto antibacteriano ejercen su acción de forma selectiva, es decir, tan sólo actúan contra un grupo de bacterias concreto. Este hecho limita enormemente su campo de aplicación.

Como alternativa a estos compuestos surgieron, inicialmente, una serie de productos "híbridos" consistentes en compuestos de plata soportados sobre material cerámico. Estos materiales presentan como principal inconveniente su tamaño, de rango

micrómetro. Estas dimensiones inhabilitan estos materiales a la hora de ser utilizados como aditivos en el proceso de hilatura de microfibras. Sin embargo, como consecuencia de los avances experimentados en la síntesis de nanopartículas a nivel industrial, en la actualidad se pueden emplear nanopartículas de plata como agente antibacteriano. La aplicación de estos materiales puede tener lugar durante el proceso de hilatura así como durante posteriores procesos de acabado de tejido.

Los investigadores koreanos Shin y Kang han desarrollado una metodología para el desarrollo de fibras de poliéster aditivadas con nanopartículas de plata mediante procesos de hilatura por fusión, distinguiéndose las siguientes etapas de proceso:

1. Síntesis de nanopartículas de plata. El método empleado es una variante de la técnica conocida como deposición en fase gaseosa donde un aerosol que contiene un precursor de plata (Ej: nitrato de plata, $\text{AgNO}_3 (\text{l}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{NO}_x$) es sometido a un tratamiento térmico (400-2000°C) para rendir nanopartículas de plata mediante un proceso de descomposición térmica.
2. Preparación de un masterbatch PET-nanoplata. En un mezclador se introduce la nanoplata y el poliéster, de forma que la nanoplata recubre la superficie del polímero. La proporción nanoplata:poliéster será de 1:100-2000. Posteriormente, la grana de poliéster recubierta de nanopartículas de plata se introduce en una extrusora de doble husillo a fin de obtener una mezcla final con una elevada homogeneidad.

Desarrollo de fibra de poliéster aditivada con nanopartículas de plata. Se mezcla el masterbatch anteriormente preparado con grana de poliéster, en una proporción comprendida entre 10:1 y 20:1 (poliéster:masterbatch). Acto seguido, mediante proceso de hilatura por fusión se obtiene el producto final. (Figura 3.13) ([62] Shin, 2007).

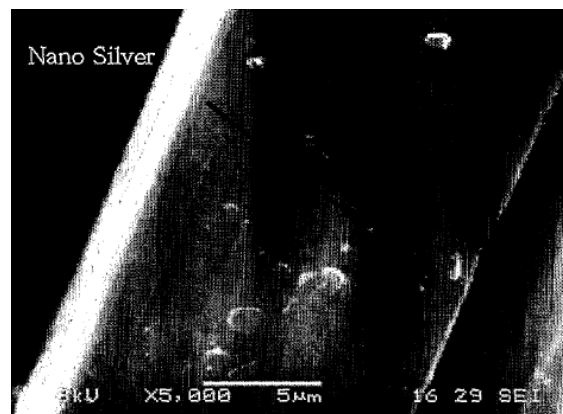


Figura 3.13.- Fibra de poliéster aditivada con nanopartículas de plata.

La estrategia anteriormente comentada, consistente en desarrollar una fibra termoplástica antibacteriana a partir de un precursor en forma de granza aditivada con nanopartículas de plata, también ha sido utilizada por investigadores del Departamento de Fibras e Ingeniería de Polímeros de la Universidad de Hanyang (Korea) ([69] Jeong, 2003). Sang Young Yeo y col. nos presentan en el trabajo que lleva por título "*Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect*" la metodología empleada para el desarrollo de fibras de PP con propiedades antibacterianas como consecuencia de la aditivación de nanopartículas de plata en forma de polvo. Para ello, en primer lugar, se utiliza una extrusora de doble husillo para realizar la síntesis del nanocomposite base polipropileno. Este material es utilizado como precursor de fibra textil en el proceso conocido como hilatura por fusión o *melt spinning*. En dicho trabajo se evalúan las posibilidades de aplicación del nanocomposite PP-nanoplatina en el desarrollo de fibras bicomponentes. En concreto, se emplea este material en la obtención de fibras bicomponentes de tipo corteza-núcleo, donde el PP aditivado con nanopartículas de plata se utilizaba tanto en la corteza como en el núcleo. Se pudo comprobar como la fibra tan sólo presenta efecto antibacteriano si las nanopartículas de plata se hallan en la superficie de la misma, es decir, cuando se utilizaba el nanocomposite PP-nanoplatina en la corteza de la fibra bicomponente.

La utilización de sistemas de compounding para llevar a cabo la dispersión de nanopartículas en el seno de la matriz polimérica, en una etapa previa a la hilatura por fusión, es una metodología de trabajo especialmente indicada cuando se están procesando materiales poliméricos tales como: polipropileno, polietileno, SAN (copolímero de estireno/acrilonitrilo) y ABS (terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno) ([70] De la Vega, 2006).

Existen tecnologías alternativas a los sistemas de compounding para llevar a cabo la dispersión de nanopartículas metálicas en una matriz termoplástica determinada. La patente US 2006/0134313 A1 ("*Methods for producing an anti-microbial plastic product*") recoge el proceso de impregnación en un baño a temperatura moderada para favorecer la adsorción superficial de la plata nanométrica sobre la granza de polímero ([71] Cichos., 2006). Posteriormente, se lava la granza, se procede al secado de la misma y el material resultante es susceptible de ser procesado en operaciones de extrusión o inyección para fabricar diferentes utensilios médicos de plástico con propiedades antimicrobianas.

Otros estudios relativos a la aditivación de plata nanométrica en matrices termoplásticas contemplan la utilización de disoluciones coloidales de nanoplatina en sistemas de mezclado, utilizando temperaturas moderadas, de acuerdo al siguiente procedimiento experimental ([72] Lee, 2005):

1. Aplicación de una disolución coloidal de nanopartículas de plata sobre el material polimérico precalentado (45-85°C). Si la temperatura es inferior a 45°C, se pueden tener ciertos problemas a la hora de eliminar a posteriori el agua residual. Si la temperatura es superior a 85°C, la ulterior eliminación del agua ocurre de forma tan rápida que es complicado obtener una dispersión homogénea de las nanopartículas. El tiempo empleado para esta operación es variable, siendo aconsejable un intervalo de 30-70 minutos, a bajas velocidades de giro tales como 20-500 rpm. A fin de obtener el efecto bactericida deseado en la granza polimérica, el contenido de nanopartículas de plata en el material final debe estar comprendido entre 50-200 ppm.
2. Rotación de la mezcla a la temperatura anteriormente indicada a fin de eliminar el agua presente en el mezclador (modelo Super Mixer 300L AC 75HP 4P, de Daechang Precision Co. Ltd., de Korea). En primer lugar, se introducirá el polímero y, posteriormente la disolución coloidal, nunca se introducirán ambas sustancias en el mezclador de forma simultánea. El polímero al ver incrementada su temperatura como consecuencia de la evaporación del agua, ve aumentada su capacidad de atracción de las partículas que lo rodean, posibilitando la dispersión de las nanopartículas en la estructura polimérica. Por tanto, no es necesario utilizar dispersantes o compatibilizantes para conseguir una mezcla homogénea.
3. Manipulación y extrusión de la mezcla resultante en la forma deseada. Finalmente, mediante la extrusión del material (en una extrusora de doble husillo) obtenido en la etapa anterior, se consigue un composite donde las nanopartículas de plata están perfectamente dispersadas.

Este método se puede emplear con las siguientes matrices poliméricas: polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, PVC, nylon, PBT, EVA, poliésteres, polietersulfonas, etc.

Por otra parte, cabe destacar la peculiar metodología planteada por Gedanken y col. para aditivar nanopartículas de plata sobre matrices termoplásticas con el objetivo de desarrollar a posteriori fibras con propiedades antibacterianas ([73] *Gedanken, 2007*). Estos investigadores han conseguido con notable éxito llevar a cabo el proceso de deposición de diferentes nanopartículas metálicas sobre sustratos poliméricos y cerámicos. El fundamento de su técnica consiste en la aplicación de ultrasonidos para llevar a cabo la deposición controlada de nanopartículas metálicas, tales como la nanoplata, sobre granza de un material polimérico determinado: poliamida, poliéster, policarbonato, polipropileno o poli(metil-metacrilato).

La aditivación de plata nanométrica sobre matrices de poliéster admite la incorporación de las nanopartículas durante la fase de polimerización por condensación. La patente US 7,052,765 B2 "Method for manufacturing antibacterial polyester master batches

and fibers both containing nano-silver particles” muestra cómo desarrollar grana y fibras de poliéster aditivadas con nanopartículas de plata, a fin de conferir a ambos materiales propiedades antibacterianas. En el siguiente diagrama (Figura 3.14) se resume el método planteado en dicho documento para desarrollar fibras de poliéster aditivadas con nanopartículas de plata a partir de una disolución de glicol que contiene compuestos de plata y una mezcla polimérica de ácido tereftálico y glicol. La reunión de ambos preparados rinde una disolución de poliéster aditivado con nanoplata, la cual debe someterse a un proceso de enfriamiento para que solidifique. El poliéster aditivado con nanopartículas metálicas tras el proceso de enfriamiento es procesable en sistemas de extrusión convencionales o bien en un equipo de hilatura por fusión. La concentración de nanoplata en el master batch final estará comprendida entre 20 y 500 ppm. ([74] Chien, 2006)

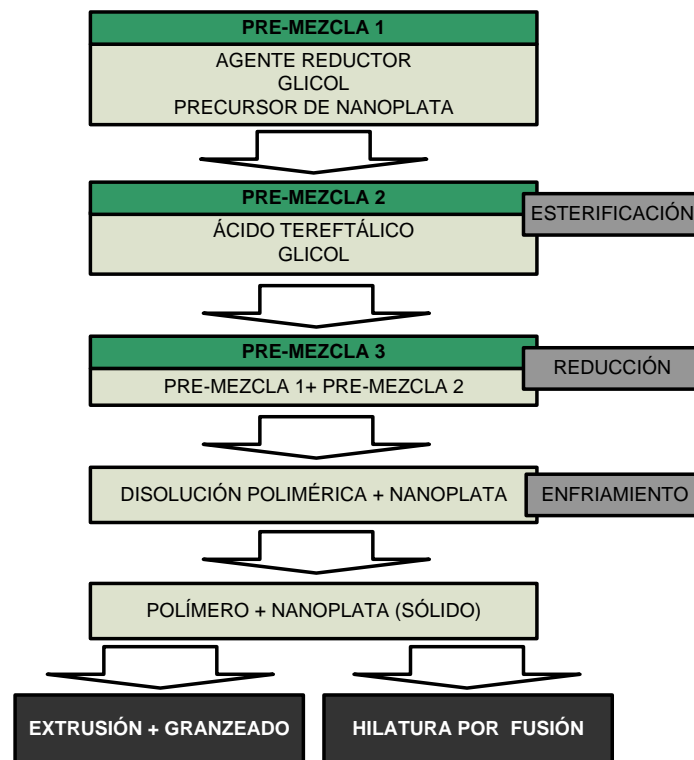


Figura 3.14.- Aditivación de nanoplata sobre poliéster durante la fase de polimerización.

La aditivación de nanopartículas de plata con el objetivo de desarrollar fibras con propiedades antibacterianas es una técnica que también encuentra aplicación en procesos de hilatura por vía húmeda ([75] Jia-Peng Lin 2006). La patente US 2006/0202382 A1 (“*Method of fabricating nano-silver fibers*”) presenta un proceso de síntesis de fibras acrílicas y acrilonitrílicas aditivadas con nanoplata:

1. Preparación de las nanopartículas de plata. Se parte de una disolución orgánica en la que se ha añadido una concentración determinada de dispersante (poli(vinil-pirrolidina), PVA, etc.). A continuación, se introduce en el medio una sal de plata (nitrito de plata, nitrato de plata, cloruro de plata, sulfato de plata, acetato de plata) y un agente reductor (citrato sódico, hidracina), el cual genera la plata a tamaño coloidal. La reacción ocurre a temperaturas medias (20-80°C) durante un periodo de tiempo no superior a tres horas.
2. Dispersión de las nanopartículas en la resina polimérica. Se disuelve la resina polimérica (acrílica o acrilonitrilica) en la disolución preparada en la fase anterior.
3. Extrusión de fibras en vía húmeda. La concentración de nanopartículas de plata en la fibra final estará comprendida entre 20 y 500 ppm.

El desarrollo de mezclas de matrices termoplásticas de naturaleza poliolefínica, susceptibles de ser aplicadas en procesos de hilatura por fusión, admite también la utilización de nanopartículas de plata soportadas sobre materiales cerámicos e inorgánicos ([76] *Ahmadi et al.*, 2009; [77] *Malshe*, 2010; [78] *Tsai*, 2009). Igualmente, se está estudiando la implementación de nanotubos de carbono como materiales soporte de plata nanométrica ([79] *Hong*, 2011; [80] *Xin and Li*, 2011). El desarrollo de mezclas polímero-nanopartícula de plata se está investigando también empleando procesos de síntesis de plata durante la formación del polímero poliolefínico, especialmente de tipo metalocénico ([81] *Zapata et al.*, 2011). La utilización de nanoplatina o plata coloidal también encuentra aplicación en la funcionalización de materiales plásticos tales como films ([82] *Pongnop et al.*, 2011) así como en el recubrimiento de polímeros de naturaleza termoestable ([83] *Perumalraj et al.*, 2010; [84] *Duran et al.*, 2010; [85] *Preuss*, 2010). Se debe destacar también el interés suscitado en los últimos tiempos la morfología de las nanopartículas de plata obtenida como consecuencia del proceso de síntesis ([86] *Martorana*, 2010; [87] *Filipowska et al.*, 2011; [88] *Wang*, 2011): forma cúbica, nanofibras, etc. Dicho interés responde a las posibles aplicaciones para estos materiales de ingeniería: aditivo antibacteriano o antifúngico, compuesto conductor de la electricidad, etc.

Dada la especial funcionalidad que exhibe la plata nanométrica, este aditivo antibacteriano y antifúngico presenta un enorme potencial de aplicación en el campo médico-hospitalario ([89] *Barzegar and Ebrahimi*, 2010; [90] *Bender*, 2010; [91] *Gupta et al.*, 2010; [92] *Shahidi et al.*, 2010; [93] *Singh et al.*, 2010; [94] *Sotiriou and Pratsinis*, 2010; [95] *Tran*, 2011; [96] *Lagaron Abello*, 2011; [97] *JIANG*, 2009; [98] *Moore*, 2008; [99] *Jeong*, 2010). Otro de los ámbitos donde se está investigando la posible aplicación de textiles funcionalizados con nanopartículas de plata es el campo de la filtración y purificación de aguas residuales ([100] *Mozafari*, 2010; [101] *Zargar*, 2011). Es importante señalar que en la actualidad la utilización de nanoplatina, así como de

cualquier otro tipo de nanopartícula antropogénica, genera cierto recelo entre parte de la comunidad científica, fruto del impredecible efecto que los materiales nanoestructurados puedan presentar al entrar en contacto con un organismo vivo ([102] Costanza et al., 2011; [103] Schafer et al., 2011; [104] Volpe and Ellis, 2011; [105] Walser et al., 2011).

4. Tecnología de *compounding*: proceso de extrusión.

4.1. Introducción.

La operación de “compounding” se define como el proceso de combinar diferentes sustancias para obtener un material con propiedades particulares, las cuales vendrán especificadas por la aplicación final de dicho producto. En el caso de los materiales poliméricos, las características del material final a considerar son: resistencia al impacto, resistencia térmica, propiedades reológicas, color, nuevas funcionalidades, etc.

En los últimos años ha crecido de forma importante el número de empresas dedicadas a la aditivación de materiales poliméricos. Estas empresas, en su mayor parte, no poseen capacidad de producción de materiales poliméricos, hacen uso de los polímeros desarrollados por compañías petrolíferas productoras para desarrollar sus concentrados. En la Figura 4.1 se muestra el proceso productivo de una empresa dedicada a la aditivación de polímeros.

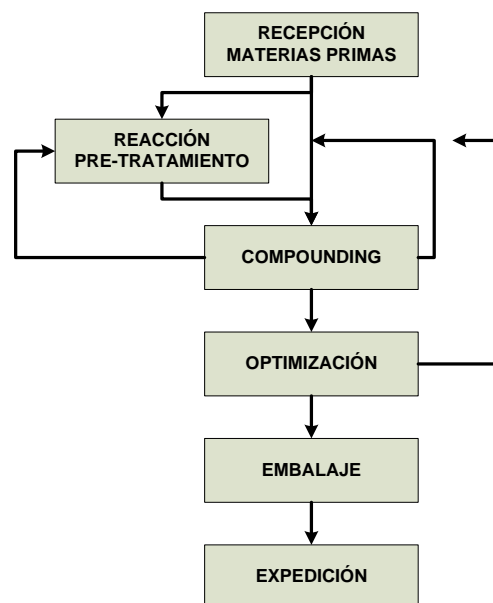


Figura 4.1.- Proceso productivo de una empresa dedicada a la aditivación de polímeros.

La operación de aditivación de materiales poliméricos es un proceso complejo donde se deben controlar diferentes variables experimentales, así como comprender el comportamiento del polímero en las condiciones de procesado.

4.1.1. Operaciones previas al proceso de aditivación.

Previamente a la descripción del proceso de compounding propiamente dicho, se presentan a continuación las operaciones de alimentación de materias primas en el sistema de extrusión y la operación de preparación de pre-mezclas.

4.1.1.1. Alimentación de materiales: sistemas de dosificación gravimétricos y volumétricos.

Con el fin de introducir el material polimérico en el sistema de compounding de forma controlada y precisa se hace uso de dispositivos de dosificación de granza conocidos como dosificadores volumétricos o gravimétricos.

El funcionamiento de un dosificador o alimentador de tipo volumétrico se basa en el suministro de una cantidad dada de material como consecuencia del volumen desplazado por el sistema de desplazamiento (o alimentación), que generalmente es un tornillo transportador. Los alimentadores gravimétricos emplean transductores que determinan el peso del material alimentado. Los alimentadores que determinan la pérdida de peso en el sistema en función del tiempo se denominan en la bibliografía anglosajona como *loss-in-weight gravimetric feeders*, es decir, dosificadores gravimétricos por pérdida de peso. Este equipo se asemeja a un sistema de tipo volumétrico donde se han introducido sensores de peso para determinar la cantidad de material alimentado en el sistema de extrusión por unidad de tiempo. Otro tipo de alimentadores gravimétricos, conocidos como *weigh belt feeders*, se diferencian de los anteriores en la ubicación de los sensores de pesaje, los cuales se encuentran en el sistema de transporte (tornillo, correa, bandeja, etc.) en vez de en la tolva de almacenamiento. De esta forma, la velocidad del elemento transportador controla la velocidad de alimentación. El principal inconveniente que presentan estos equipos es su costoso mantenimiento y calibración, ya que su comportamiento se ve muy condicionado por la naturaleza del material a aditivar. En la Figura 4.2 se presentan los tres sistemas anteriormente mencionados ([106] Robert H. Wildi, 1998).

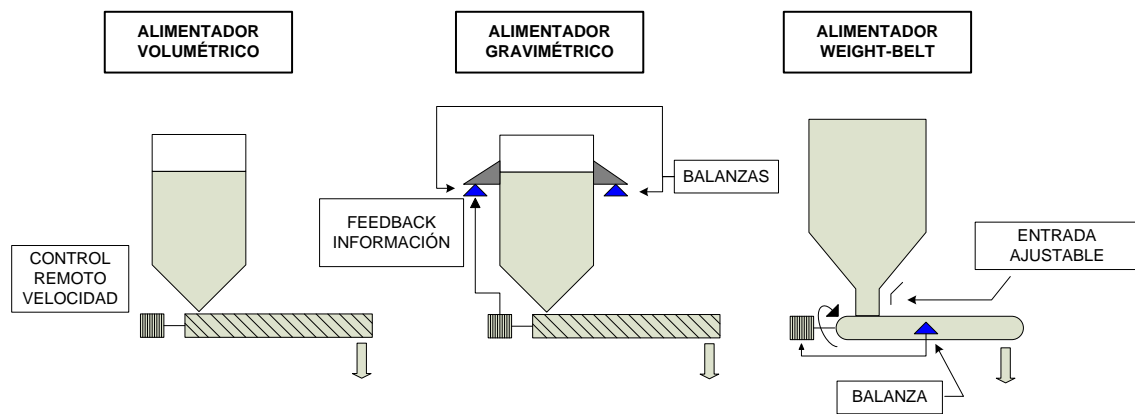


Figura 4.2.- Sistemas de dosificación en procesos de aditivación.

La mayoría de equipos de compounding emplean sistemas de dosificación gravimétrica. Cuando el caudal de material a alimentar es consistente y no se generan aerosoles durante la operación, un alimentador volumétrico ofrece prestaciones similares a las de un dosificador gravimétrico.

En la mayor parte de operaciones de aditivación, los materiales a dosificar se presentan en forma de polvo o de granza. Sin embargo, ciertos aditivos se comercializan en forma de disolución o de suspensión. La alimentación de líquidos en sistemas de compounding requiere la utilización de sistemas de inyección volumétrica o de tanques de alimentación operados por sistemas de pérdida de peso (*loss-in-weight tanks*).

4.1.1.2. Pre-mezclado.

Cuando se desea aditivar ciertos ingredientes en cantidades muy pequeñas, se puede hacer uso de dosificadores de elevada precisión que introduzcan de forma continuada en el sistema el caudal de aditivo requerido. De forma alternativa, se puede optar por efectuar una pre-mezcla en una etapa anterior al proceso de extrusión. Esta alternativa facilita la operación de aditivación sobremanera y reduce los costes del proceso toda vez que los alimentadores de elevada precisión son equipos relativamente caros.

En un proceso de pre-mezcla cada uno de los aditivos minoritarios es pesado en un contenedor individual y, posteriormente, son mezclados en la proporción requerida en un agitador, sin que el material llegue a fundir. Esta mezcla será empleada a posteriori como "material virgen" en el proceso de compounding.

La operación de pre-mezcla no está exenta de cierta complejidad ya que generalmente se trabaja con materiales en estado sólido. Diferentes factores afectan el grado de

homogeneidad resultante de la mezcla: la gravedad específica de cada uno de los aditivos, la diferencia en el tamaño de partícula así como las diferentes geometrías de partícula de cada uno de los materiales a mezclar. Aún obteniéndose buenos resultados tras realizar la operación de mezclado, es posible que durante el proceso de alimentación en la extrusora la mezcla experimente un proceso de segregación o separación. También puede ocurrir que determinados componentes de la mezcla posean una mayor carga electrostática superficial y que por este motivo tiendan a formar agregados. En ocasiones, se emplean aditivos en estado líquido durante la operación de pre-mezcla para favorecer la segregación de la mezcla si ésta tuviera tendencia a formar agregados con uno o varios de los aditivos sólidos presentes en el sistema.

El fenómeno de segregación puede ser definido como una variación de la composición de la mezcla en función del tiempo, hecho éste que influye sobre las propiedades físico-químicas del material o sobre su aspecto (coloración). Con el fin de minimizar el fenómeno de segregación se recomiendan las siguientes actuaciones:

- Preparar más de una pre-mezcla.
- Incluir una porción del ingrediente mayoritario en la pre-mezcla.
- Utilizar condiciones de mezclado enérgicas que rompan las partículas de aditivo.
- Utilización de agentes dispersantes cuando se estén aditivando materiales con tendencia a formar agregados (por ejemplo, como consecuencia de la generación de cargas electrostáticas sobre la superficie del material).

4.1.2. Sistemas de extrusión.

En la Tabla 4.1 se presenta una clasificación general de los diferentes sistemas de extrusión existentes atendiendo al número de husillos que emplean y las diferentes configuraciones posibles en cada caso:

Tabla 4.1.- Clasificación general de los sistemas de extrusión.

Nº Husillos	Clase	Configuración
1	Extrusora monohusillo	barril liso
		barril ranurado
2	Extrusora de doble husillo	co-rotante
		contra-rotante
Varios (>2)	Extrusora de husillo múltiple	eje central rotativo
		eje central estático

El proceso de compounding conlleva la formulación de nuevos materiales poliméricos a partir de sus elementos constituyentes: matrices poliméricas, aditivos y/o cargas. Obviamente, la selección de estos materiales de partida va a depender de las especificaciones requeridas para el producto final. El tratamiento y optimización de estas formulaciones exige el estudio y conocimiento de dos fenómenos básicos: dispersión y distribución. Un buen proceso dispersivo y distributivo asegura una óptima mejora de las propiedades finales del material.

Cuando el polímero fundido en el interior del sistema de compounding se ve forzado a recorrer trayectorias tortuosas que provocan la constante interrupción y reorientación del flujo de material, se dispone de las condiciones de proceso adecuadas para obtener una buena distribución de las cargas y/o aditivos en el seno de la matriz polimérica. Por el contrario, si se fuerza el paso de la mezcla a través de pequeñas regiones donde la deformación que experimenta el material es muy intensa, se estará en disposición de alcanzar un buen grado de dispersión. En la Figura 4.3 se muestra un diagrama que permite explicar de forma gráfica diferentes escenarios de distribución y dispersión.

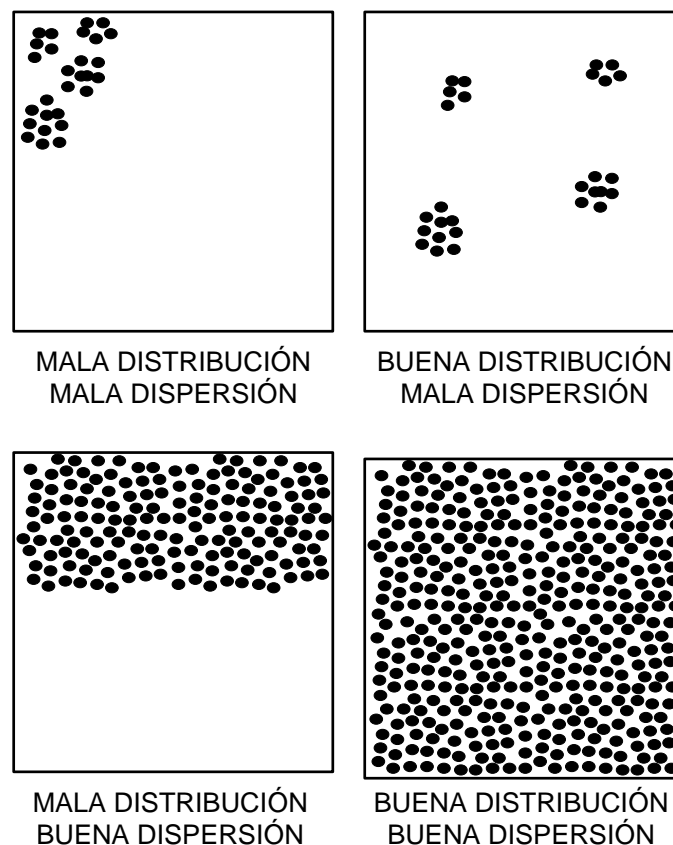


Figura 4.3.- Diagrama explicativo de los conceptos de distribución y dispersión.

La obtención de una buena distribución en operaciones de mezclado llevadas a cabo en sistemas de extrusión implica que el flujo de polímero fundido deba experimentar procesos de estiramiento, interrupciones y reorientaciones que provoquen la desaparición de variaciones de ámbito local en la distribución de material (Figura 4.4).

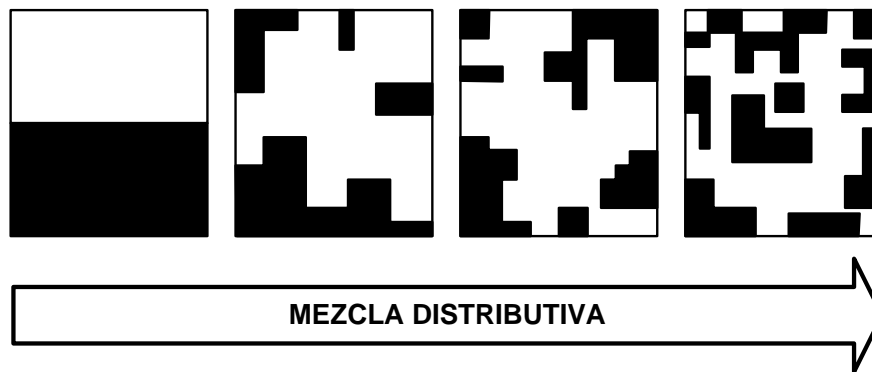


Figura 4.4.- Distribución en procesos de mezclado.

El proceso de mezclado de tipo dispersivo (Figura 4.5) en equipos de extrusión implica el sometimiento del flujo de polímero fundido a elevados esfuerzos de cizalla y estiramiento, hecho éste que conlleva la ruptura de posibles agregados presentes en el medio.

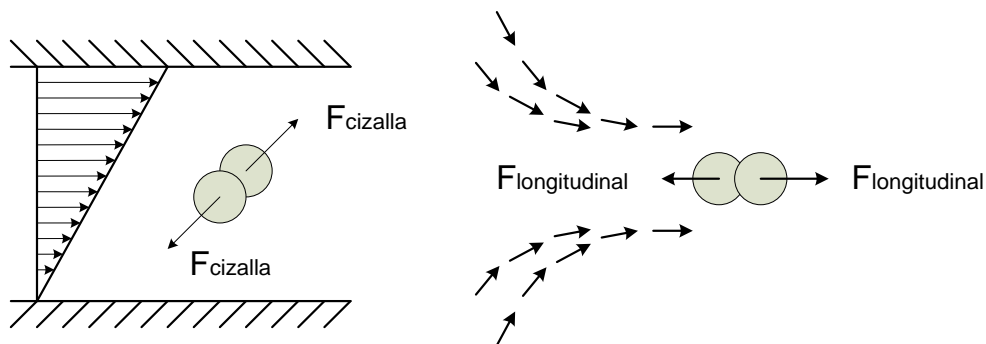


Figura 4.5.- Mezcla dispersiva: esfuerzos de cizalla (izquierda) y de estiramiento (derecha).

Si bien es cierto que existen diferentes tecnologías para llevar a cabo la aditivación de matrices termoplásticas, con frecuencia se suele recurrir a equipos de extrusión en operaciones de compounding. Se debe señalar que los sistemas de extrusión de husillo simple presentan ciertas limitaciones cuando son utilizados en el desarrollo de sistemas polímero-nanopartícula dada su limitada capacidad para dispersar y distribuir correctamente las nanopartículas. Por este motivo, los sistemas de doble husillo son los más ampliamente utilizados en procesos de compounding donde se aditivan materiales nanoestructurados. Ciertos sistemas de husillo múltiple también pueden ser utilizados en procesos de aditivación en tanto en cuanto su concepción geométrica es similar a la de los equipos de doble husillo.

4.1.3. Aplicación de sistemas de extrusión de doble husillo co-rotante en el proceso de aditivación de nanopartículas en matrices poliméricas.

El número y la configuración de los husillos en un sistema de extrusión condicionan sobremanera su aplicabilidad en procesos de compounding. El sistema de extrusión más ampliamente utilizado en procesos de aditivación de nanopartículas sobre matrices termoplásticas es el sistema de doble husillo co-rotante ([107] Chang, 2005; [108] Sain, 2005; [109] Suprakas Sinha Ray, 2006; [110] Byoung Chul Chun, 2007; [111] W. H. Zhong, 2007; [112] Srikulkit, 2008; [113] Arden L. Moore, 2009; [114] J. Pascual, 2009; [115] Lin, 2009).

En un sistema de extrusión de doble husillo co-rotante se distinguen diferentes zonas de procesado: alimentación, fusión, dispersión, homogenización, desgasificación y descarga. Las diferentes etapas de proceso están interrelacionadas, no es posible considerar el proceso de transformación como una sucesión de procesos individuales ([116] Kelmens Kohlgrüber, 2007). El sistema de husillos engranados constituye el elemento principal de los dispositivos de extrusión co-rotante.

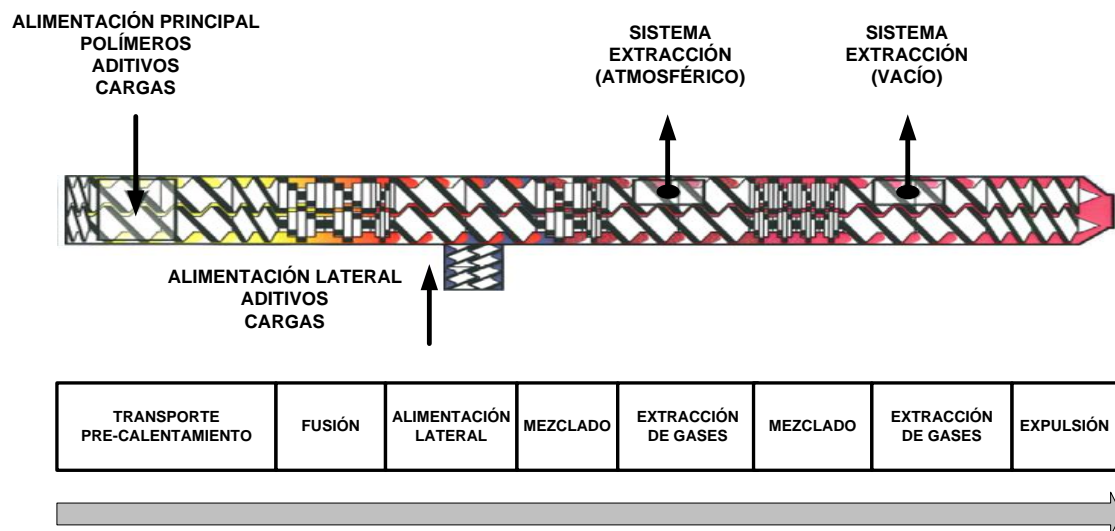


Figura 4.6.- Regiones de procesado en un sistema de extrusión.

A continuación, se describen las diferentes secciones de un sistema de extrusión de doble husillo co-rotante, prestando especial atención a los atributos geométricos de los elementos propios del husillo de cada una de estas secciones de procesado. Se debe señalar que los husillos de un sistema de extrusión co-rotante admiten diferentes configuraciones, en tanto en cuanto los diferentes elementos que lo constituyen son intercambiables en el eje del propio husillo.

- **Zona de alimentación.**

En esta región de la extrusora tiene lugar el transporte y la compresión de los materiales en estado sólido así como la eliminación del aire que pueda haber sido succionado. En esta sección del sistema de extrusión se emplean elementos convectivos para alcanzar los propósitos anteriormente mencionados.

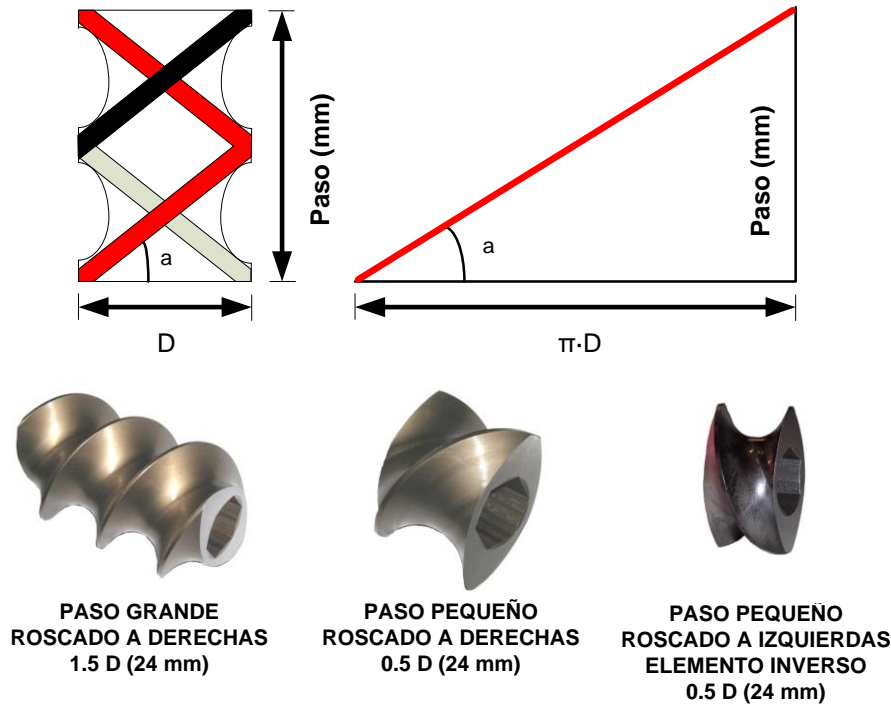


Figura 4.7.- Elementos de transporte: geometría y tipología.

El paso del husillo debe ser 1.5 D justamente debajo de la zona de admisión (sobre la tolva), reduciéndose progresivamente hasta 1D ó 0.75 D a medida que se avanza en dirección a la zona de plastificación tipología ([116] *Kelmens Kohlgrüber, 2007*; [117] *www.extruderspars.com*). De esta forma, se comprimen los sólidos y se alcanza un óptimo llenado del sistema en la parte inicial de la zona de plastificación. Al final de la región de alimentación, la compresión del sólido puede generar presiones muy localizadas próximas a los 200 bares y, dependiendo del polímero, el husillo podría experimentar un considerable desgaste. Así pues, se recomienda que los elementos situados al final de la región de alimentación y al principio de la zona de plastificación posean un diámetro menor o que bien sean fabricados con un tipo de acero especialmente resistente a la degradación.

- **Zona de plastificación.**

En esta región de la extrusora tiene lugar la fusión del polímero y una pre-dispersión de los aditivos y/o cargas introducidos en el sistema. El proceso de fusión del polímero

en la región de plastificación es un fenómeno altamente dependiente del tiempo de residencia del material y del grado de llenado del sistema.

El proceso de fundido puede acelerarse empleando diferentes estrategias:

- I. Aumentando el grado de llenado.
- II. Utilizando aditivos que disminuyan el punto de fusión del polímero.
- III. Empleando granza de reducido tamaño.
- IV. Reduciendo la cristalinidad del polímero.
- V. Utilizando elementos dispersantes con discos estrechos.

La energía requerida para fundir el polímero es transmitida, en su mayor parte, por el eje de los husillos. El flujo de calor proveniente de la pared del barril únicamente sirve para formar una película de polímero sobre su superficie, de tal forma que se favorece la adhesión del polímero sobre dicha pared y se generan esfuerzos de cizalla en el material. Este hecho tan solo se produce si la temperatura del barril es superior al punto de reblandecimiento del polímero.

Habitualmente, se emplean elementos dispersantes (*kneading blocks*) bilobales o trilobales en la sección de plastificación para facilitar el proceso de fundido del polímero.

- **Zona de transporte del fundido.**

En esta región tiene lugar el transporte del fundido desde la zona de plastificación hasta la sección de homogeneización y, eventualmente, la incorporación de aditivos o cargas mediante sistemas de alimentación lateral. Habitualmente, se emplean elementos convectivos de paso 1D en esta región del sistema. Si se emplean sistemas de alimentación lateral para introducir nuevos materiales, el paso del husillo deberá ser 1.5D para aumentar la capacidad de alimentación.

- **Zona de homogeneización (mezcla distributiva).**

En esta región del sistema de extrusión tiene lugar la distribución de los aditivos sólidos en el polímero fundido y se homogeniza la temperatura del material.

El proceso de homogeneización o mezclado distributivo depende de la intensidad y de la dirección del flujo de polímero y no de la viscosidad del fundido. Un aumento de la velocidad del husillo y/o una disminución del rendimiento de proceso influye positivamente sobre el mezclado distributivo obtenido. Existe una amplia variedad de elementos mezcladores susceptibles de ser utilizados para obtener una óptima distribución:

I. Elementos SME (*screw mixing element*).

Similar a un elemento de convección convencional pero en el filete existen huecos paralelos al eje del husillo que favorecen el mezclado.

La utilización de dos husillos engranados con diferente número de filetes también reporta excelentes resultados en términos de mezclado. ([118] *Company, 2000*)

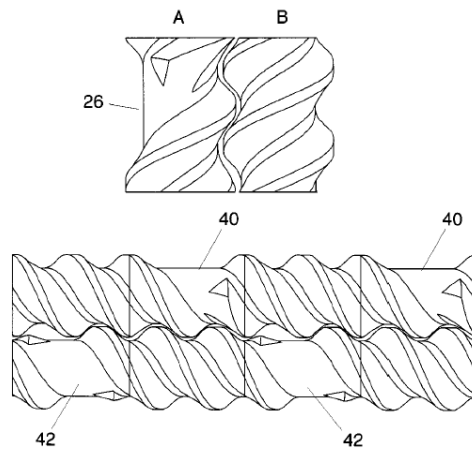


Figura 4.8.- Configuración de mezclado basada en dos husillos con diferente nº de filetes.

II. Elementos "Igel".

Deben su nombre a su razonable parecido con un erizo. Su configuración es el resultado de la superposición de un elemento de convección básico y un elemento de incremento de presión de sentido inverso, siendo idénticos el paso y la profundidad del filete. ([119] *Pfleiderer, 2001*)

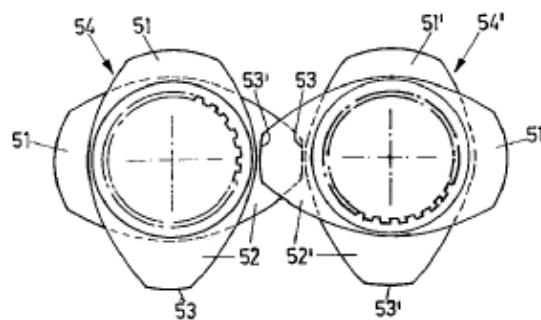


Figura 4.9.- Elemento igel.

III. Elementos TME (*tooth mixing element*).

Incorporan en su estructura anillos cuyo diámetro externo es idéntico al del husillo que además se encuentran horadados. La colocación de los agujeros permite redireccionar el flujo de polímero fundido de forma totalmente controlada. ([120] GmbH, 1994)

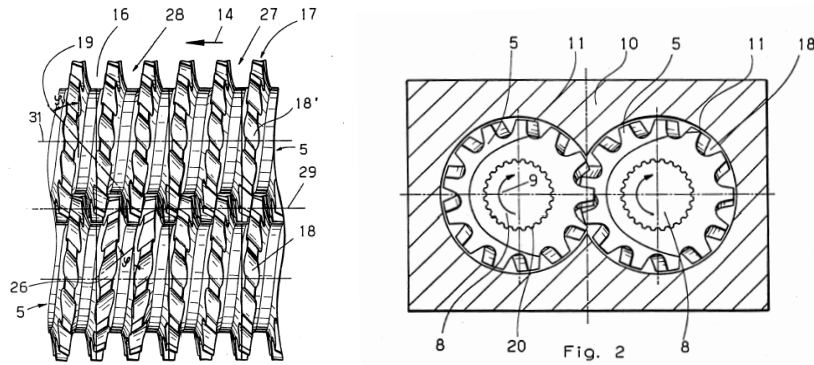


Figura 4.10.- Elemento TME.

- **Zona de dispersión (mezcla dispersiva).**

En esta región se lleva a cabo la ruptura y dispersión de los agregados sólidos presentes en el sistema, así como de partículas poliméricas. Seguidamente, en la Figura 4.11 se presentan los elementos propios del husillo empleados en la dispersión de conglomerados.

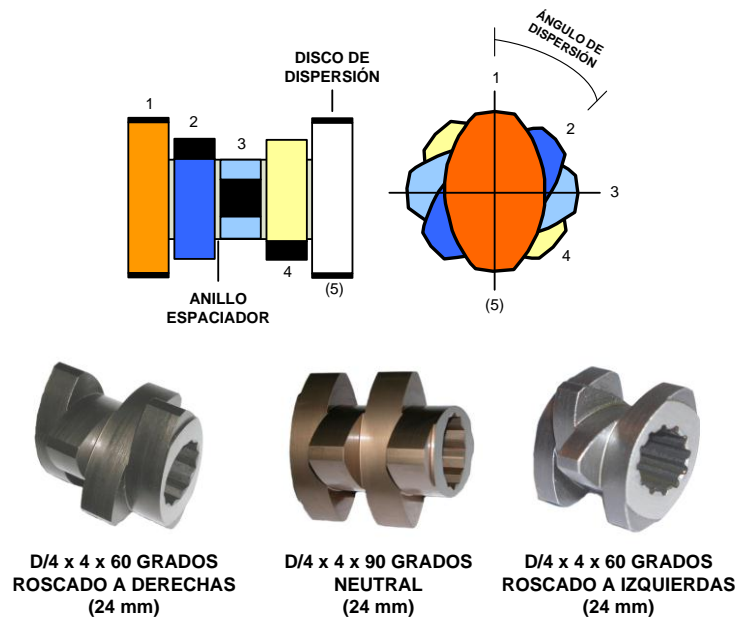


Figura 4.11.- Elementos dispersantes: geometría y tipología.

La geometría de estos elementos influye notablemente en su comportamiento y, por tanto, en sus prestaciones en la operación de fusión del material polimérico. A modo de ejemplo, se considerará un elemento dispersante bilobal. Si se aumenta el ángulo entre los diferentes filetes se consigue una reducción del flujo convectivo de polímero y, por tanto, se mejora el mezclado ya que el flujo se interrumpe repetidamente y además aumenta el tiempo de residencia. Por otro lado, si se disminuye el espesor del filete, se reduce el efecto cizalla, se aumenta el flujo convectivo y se favorece el mezclado.

El efecto de dispersión depende tanto del esfuerzo de cizalla como de la duración de la carga aplicada sobre el agregado. Suponiendo un tiempo de permanencia adecuado en la región de dispersión, la disgregación de los conglomerados se ve favorecida por los siguientes factores: una elevada velocidad del husillo, una baja producción, un espaciado mínimo entre los filetes y una alta viscosidad del fundido.

- ***Zona de evacuación de compuestos volátiles.***

Con frecuencia, durante la operación de compounding se genera vapor de agua, residuos monoméricos o vapores de disolvente que comprometen la calidad final del producto o, incluso, la seguridad del operario que maneja el equipo. Por estos motivos, los equipos de extrusión incorporan un número determinado de aperturas con el fin objeto de evacuar los compuestos volátiles anteriormente mencionados. Para evitar la salida del material fundido que circula por el interior de la extrusora se deben sellar adecuadamente los laterales del barril ya que, como se comentó anteriormente, el fundido circula por el espacio comprendido entre el husillo y la pared del barril. En esta región el husillo se encuentra parcialmente lleno y el paso del husillo en dicha sección suele ser de $1.5D$.

- ***Zonas de aumento de presión.***

Estas regiones están situadas en la zona de expulsión de la extrusora y a continuación de cada elemento de flujo inverso presente en el husillo (elementos de mezclado, elementos convectivos de flujo inverso o bien elementos dispersivos de tipo neutral). Se suelen emplear elementos convectivos mono o bilobales en estas regiones del husillo. En la Figura 4.12 se presenta un elemento característico de la última zona de la extrusora, conocida como sección de descarga.



Figura 4.12.- Elemento del husillo característico de la sección de descarga.

5. Hilatura por fusión de fibras sintéticas.

5.1. Introducción.

Las denominadas fibras sintéticas o fibras químicas son, en realidad, materiales poliméricos donde sus macromoléculas constituyentes adoptan una configuración lineal. Las macromoléculas se agrupan en forma de fibrillas y éstas a su vez se disponen longitudinalmente formando la fibra textil.

A partir del polímero o copolímero objeto de aplicación se procede a su extrusión a través de unas hileras que tienen agujeros de diferente tamaño y perfil según la fibra que se desee obtener. De esta forma, es posible obtener monofilamentos e hilos multifilamento de fibras químicas.

La extrusión puede realizarse en seco, en húmedo o por fusión. En la extrusión o hilatura de fibras químicas en seco se disuelve el polímero o copolímero en disolventes orgánicos para facilitar su paso a través de los agujeros de la hilera. En la hilatura en húmedo los filamentos extruidos obtienen consistencia al coagular a la salida de la hilera en un baño de coagulación. Finalmente, en la hilatura por fusión, se funden la granza de polímero o copolímero y se extruyen cuando se encuentra en forma de fluido altamente viscoso.

El monofilamento recuerda en su configuración a un alambre. Se extruye un único filamento. Normalmente, se consigue el mismo grosor de filamento a base de varios filamentos mucho más finos. El conjunto así obtenido se denomina multifilamento. Resulta mucho más flexible que el monofilamento y, por tanto, posee mayor aplicación en el diseño de prendas de vestir. Para evitar las roturas de los multifilamentos, se pueden torcer para darles una mayor protección contra los enganches a lo largo del proceso textil.

Estos multifilamentos también pueden estirarse a la salida de la hilera para aumentar su cristalinidad. Al aumentar la orientación molecular (cristalinidad) disminuye la facilidad de penetración de los reactivos, ya que penetran por la parte amorfa. Las regiones cristalinas son más favorables para las uniones intermoleculares. Un exceso de cristalinidad da lugar a fibras rígidas y quebradizas, entendiéndose por rigidez la no capacidad de las macromoléculas de experimentar un cambio de configuración. Al aumentar la orientación molecular (cristalinidad) disminuyen las probabilidades de cambio, con lo que se obtienen fibras más rígidas.

El proceso de hilatura por fusión comprende cuatro grandes etapas:

1. Preparación del fundido.
2. Extrusión del fundido a través de la hilera.
3. Enfriamiento o estabilización de los filamentos.
4. Estirado de los filamentos.
5. Recogida de los filamentos solidificados en bobinas o en un mecanismo similar.

La Figura 5.1, muestra el proceso de extrusión de fibras termoplásticas. Son posibles diferentes configuraciones a la presentada en el diagrama, dependiendo del diseño de la estación de estirado (número y disposición de rodillos de estirado), del sistema de enfriamiento de los filamentos (aplicación de aire frío o inmersión en baño de agua) y de la tipología de fibra objeto de desarrollo (monocomponente, bicomponente o multicomponente), en cuyo caso se dispondrán tantos sistemas de extrusión y bombas de fundido como polímeros constituyan la fibra.

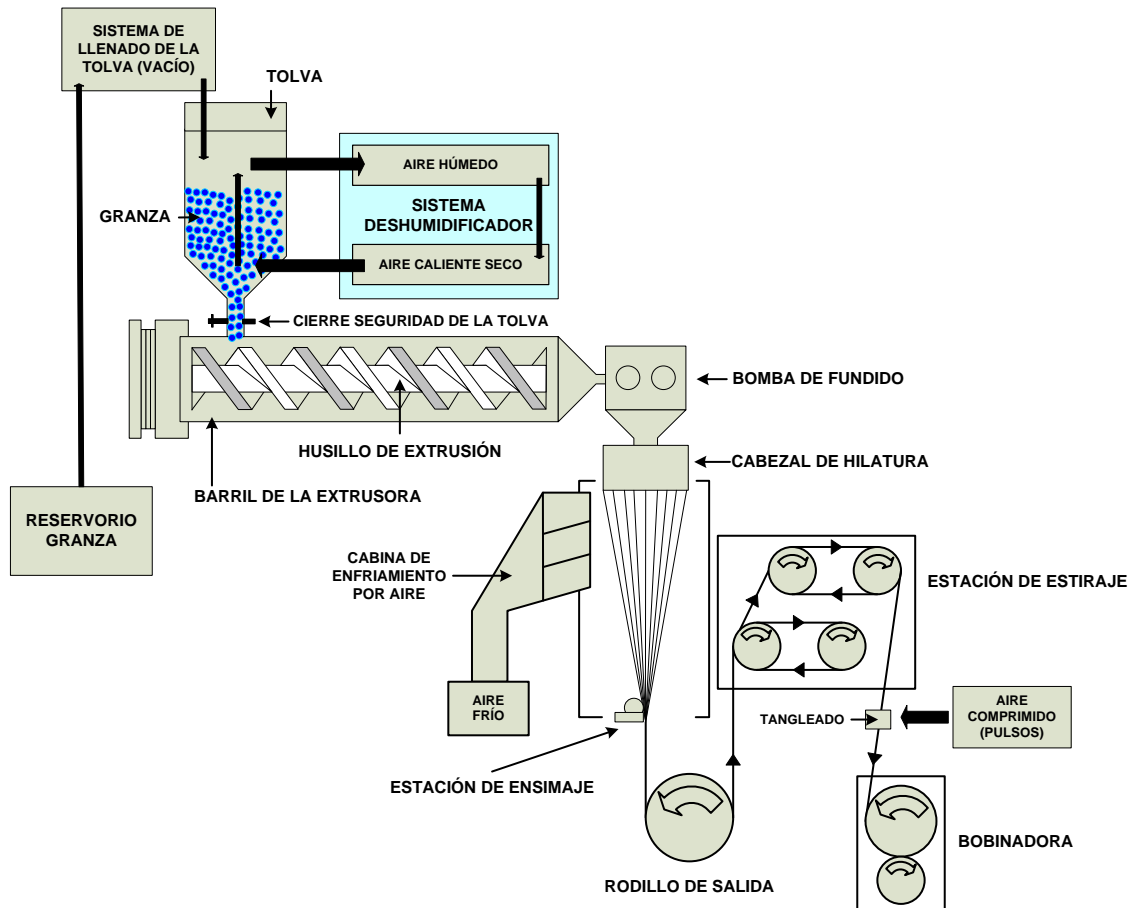


Figura 5.1.- Proceso de extrusión de fibras termoplásticas

Las variables de la hilatura por fusión que condicionan el proceso de formación, las dimensiones y las propiedades de los filamentos son muchas veces interdependientes. Éstas se pueden dividir en tres grupos:

1. Variables primarias o independientes: Éstas determinan la evolución del proceso de hilatura y las propiedades y estructuras de las fibras resultantes.
 - Temperatura de extrusión.
 - Dimensiones del canal de la hilera.
 - Número de filamentos en la línea de hilatura.
 - Masa de polímero que abastece los orificios de la hilera.
 - Longitud de recorrido de hilatura.
 - Velocidad de arrollado.
 - Condiciones de enfriamiento.

2. Variables secundarias: Están relacionadas con las anteriores y pueden utilizarse para describir más explícitamente el proceso de hilatura.
 - Velocidad media de extrusión
 - Diámetro de un filamento individual
 - Título de la línea de extrusión
 - Estirado de la hilatura

3. Variables resultantes:
 - Esfuerzo de tracción en el mecanismo de recogida
 - Temperatura de los filamentos en el punto tangencial al arrollado
 - Estructura del filamento (orientación, cristalinidad, morfología, etc.)

5.1.1. Etapas del proceso de hilatura por fusión.

Se presentan a continuación las principales fases del proceso de extrusión de fibras termoplásticas con el objeto de mostrar las diferentes transformaciones que sufre el material polimérico.

5.1.1.1. Etapa de proceso 1: extrusión.

La etapa de extrusión comprende la transformación de la granza de material polimérico en un fluido de elevada viscosidad susceptible de ser procesado en forma de fibra tras su paso por la hilera en el cabezal de hilatura. El sistema de extrusión es de tipo monohusillo, puesto que no se requiere una elevada eficacia en términos de

homogeneización o dispersión no se suelen emplear sistemas de doble husillo o de husillo múltiple.

5.1.1.2. Etapa de proceso 2: hilatura.

La siguiente etapa de proceso comprende la transformación del fundido polimérico en los filamentos constituyentes de la fibra. Para ello, se hace aumentar la presión en el sistema con el objeto de obligar al fundido a atravesar el cabezal de hilatura, más concretamente la hilera o *spinnerette*. El cabezal de hilatura o *spin pack*, en su configuración más sencilla, está formado por los siguientes elementos:

- Cuerpo del cabezal de hilatura. Pieza metálica hueca, horadada en su base, que hace las veces de reservorio de polímero fundido y, además, se encarga de distribuir el polímero de forma homogénea a lo largo de la hilera.
- Hilera. Placa metálica maciza horadada que determina el número de filamentos que formarán el hilo, así como la sección de cada uno de estos filamentos.

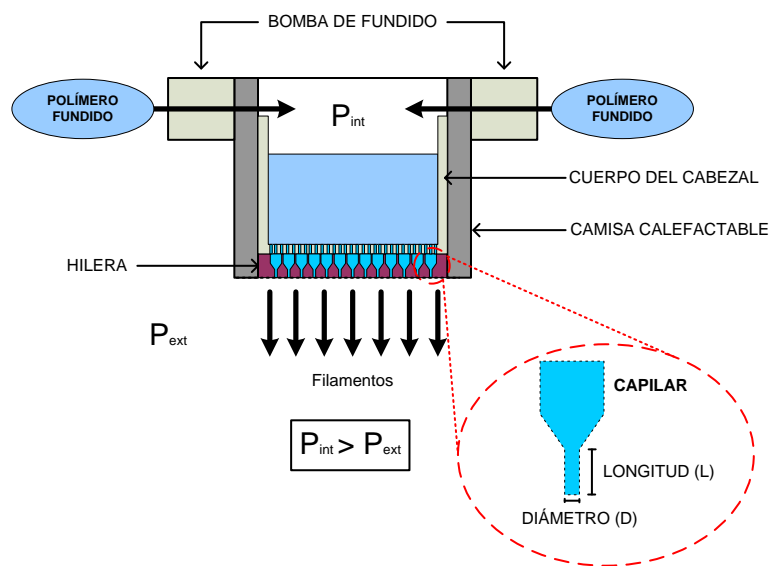


Figura 5.2.- Diagrama de un cabezal de extrusión de fibras bicomponentes.

Eventualmente, en el interior del cuerpo del cabezal de hilatura se puede introducir un dispositivo de filtración consistente en una malla metálica de pequeño tamaño de poro, así como una serie de tamices metálicos o bien de capas de arena u otros materiales refractarios.

La relación L/D (longitud/diámetro) del capilar (Figura 5.2) afecta notablemente la regularidad del flujo polimérico. El valor de este atributo geométrico propio de la hilera

de extrusión es determinado atendiendo naturaleza del polímero en proceso; así pues la hilatura por fusión de fibras de polipropileno requiere una relación L/D de valor cuatro mientras que en el procesado del poliéster o poliamida los capilares deben tener una longitud doble respecto a su diámetro. El diámetro de un capilar de una hilera de extrusión de fibras de poliéster suele estar próximo a 0.2 mm, siendo algo superior en el caso de fibras poliolefínicas, en torno a 0.3-0.4 mm.

Durante el paso por el capilar de la hilera, el polímero fundido se encuentra sometido a esfuerzos de cizalla que favorecen la orientación molecular del material en la dirección del eje de la fibra. Tras su salida del capilar, disminuye la velocidad de los filamentos y el material se expande ligeramente como consecuencia de la relajación y desorientación de las moléculas de polímero. Seguidamente, los materiales aumentan su velocidad como consecuencia de la tensión aplicada, experimentando dos fenómenos antagónicos: por un lado las cadenas poliméricas se orientan en la dirección de la fibra como consecuencia del flujo longitudinal y, al mismo tiempo se relajan debido al proceso de desorientación térmica que sufre el material. En la medida en que el polímero se enfría (y se aleje progresivamente del cabezal de hilatura), aumenta la viscosidad del polímero ya que el efecto de desorientación térmica disminuye de forma considerable, obteniéndose un polímero con un grado de orientación creciente. Véase la Figura 5.3 donde se ejemplifica el paso del fundido a través del capilar de la hilera ([121] John S. Roberts, 1982).

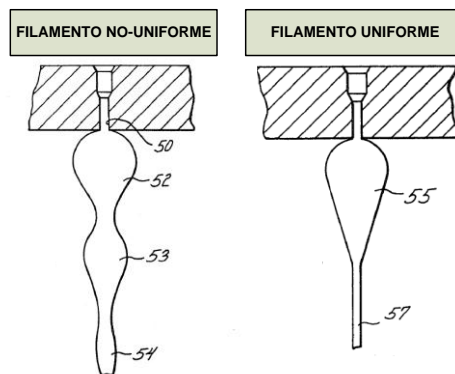


Figura 5.3.- Paso del polímero a través del capilar de la hilera: formación del filamento.

El polímero, una vez atraviesa el capilar se expande (efecto “memoria de forma”) para posteriormente disminuir su sección como consecuencia del proceso de estirado que experimenta. Cuando un filamento se genera de forma incorrecta, dando lugar a un producto no homogéneo, se aprecia la formación de abultamientos de tamaño decreciente en la dirección de estirado del filamento.

Por otro lado, se debe señalar que es posible modificar la sección de la fibra a través del adecuado diseño del perfil de cada uno de los capilares presentes en la hilera de

extrusión. La Figura 5.4 recoge las secciones más ampliamente utilizadas en el proceso de hilatura por fusión ([122] (www.kasen.co.jp)).

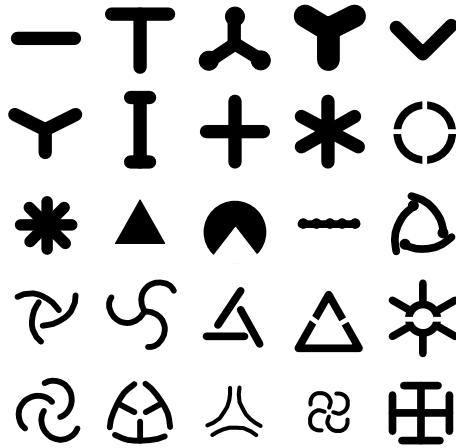


Figura 5.4.- Ejemplos de secciones de fibras monocomponentes.

El proceso de hilatura por fusión permite la obtención de fibras bicomponentes e incluso multicomponentes donde cada uno de los filamentos que constituyen la fibra estará formado a su vez por varios materiales poliméricos.

Las fibras bicomponentes se clasifican en función de la configuración adoptada por ambos polímeros en la estructura de la fibra (Figura 5.5) ([123] (US), 2005).

FAMILY	BICOMPONENT FIBERS				
	VARIANTS				
CORE & SHEATH	50/50	20/80	ECCENTRIC	TRILOBAL	CONDUCTIVE
SIDE BY SIDE	50/50	20/80	MIXED VISCOSITY	ABA MIXED VISCOSITY	TRILOBAL OR OTHERS CONDUCTIVE
TIPPED	TRILOBAL	CROSS			
MICRO-DENIER	SEGMENTED PIE	ISLANDS-IN-A-SEA	STRIPED		
MIXED FIBERS	COLORS	DENIERS, COMPONENTS, CROSS-SECTIONS		BICOMPONENT/HOMOFILAMENT	

Figura 5.5.- Ejemplos de configuraciones de fibras bicomponentes.

5.1.1.3. Etapa de proceso 3: enfriamiento o estabilización de los filamentos.

El polímero, tras abandonar la hilera, debe ser enfriado a fin de poder llevarse a cabo el estiramiento de las fibras. Para ello, se pueden emplear dos sistemas totalmente diferenciados:

- Sistema de enfriamiento por aplicación de aire (*air quench cabinet*). Habitualmente empleado en la hilatura de fibras multifilamento.
- Sistema de enfriamiento por inmersión en un baño de disolvente, normalmente agua. Habitualmente utilizado en la hilatura de monofilamentos o de hilos multifilamento de elevado título.

Tras su paso por la cabina de enfriamiento, los filamentos individuales ya solidificados convergen en una guía y pasan a la zona de aplicación de ensimajes antes de ser conducidos por el rodillo de salida a la estación de estirado. Habitualmente, se emplean como aceites de ensimaje disoluciones acuosas de derivados poliglicólicos, tipo éter o éster, aditivados con agentes antiestáticos o antifúngicos. Para ciertas aplicaciones, se emplean combinaciones de estos compuestos con aceites de origen mineral ([124] (www.zschimmer-schwarz.com)).

5.1.1.4. Etapa de proceso 4: estirado.

Los procesos de hilatura por fusión se clasifican en función del grado de orientación molecular de la fibra hilada. Son frecuentes las abreviaturas LOY, MOY, POY, HOY y FOY. La separación entre estos procesos, no está bien delimitada, pudiendo comprenderse de mejor forma, atendiendo más al grado de orientación, o al estirado residual, que a la propia velocidad de hilatura:

- Los procesos que operan a velocidades entre 500 y 1.800 m/min, conducen a un hilo poco orientado, conocido como proceso LOY (*low oriented yarn*).
- Cuando se hila entre 1.800 y 2.800 m/min, se obtiene un hilo de orientación media, conocido como proceso MOY (*medium oriented yarn*).
- En el proceso POY (*pre-oriented yarn*) la velocidad de hilatura varía entre 2.800 y 4.200 m/min para la obtención de hilos parcialmente orientados.
- Entre 4.200 y 6.000 m/min obtenemos hilos altamente orientados según el proceso HOY (*high oriented yarn*).
- Cuando el proceso de estirado tiene lugar a velocidades superiores a 6.000 m/min resulta un hilo totalmente orientado, el cual recibe el nombre de FOY (*full oriented yarn*).

5.1.1.5. Etapa de proceso 5: bobinado.

El proceso de bobinado, tal y como su propio nombre indica, consiste en la recogida del producto final en forma de bobinas. Durante esta etapa no se modifican de forma significativa las propiedades finales del hilo, toda vez que la velocidad de la bobinadora es similar a la del último par de rodillos de la estación de estirado. A nivel industrial, el proceso de bobinado rara vez se lleva a cabo a velocidades superiores a 2500-3000 m/min. En aquellas aplicaciones donde sea necesario un hilo bobinado a alta velocidad, se estaría trabajando, aproximadamente a 4500 m/min. Tan sólo en ocasiones muy excepcionales, se trabaja a 6000 m/min a escala industrial.

5.2. Extrusión de fibras de polipropileno.

A continuación, se presenta el proceso de extrusión de fibras de polipropileno, indicando ciertas particularidades propias de dicha técnica.

5.2.1. Índice de fluidez.

A la hora de seleccionar un grado de PP para su procesamiento mediante una técnica determinada de transformación de materiales poliméricos, uno de los parámetros técnicos a considerar es el índice de fluidez (en la bibliografía anglosajona se denomina este parámetro como MFI, *melt flow index*). Este parámetro hace referencia a los gramos de polímero que son extruidos en un periodo de 10 minutos cuando se aplica una carga de 2.16 kg, siendo la temperatura de 190°C (en el caso del polipropileno), sobre el orificio de entrada de un reómetro de extrusión. Existe una relación de proporcionalidad inversa entre el índice de fluidez del polímero y la viscosidad aparente del mismo cuando es sometido a un esfuerzo de cizalla. El peso molecular del polímero afecta el valor del índice de fluidez, si disminuye el peso molecular del polímero se aprecia un incremento en el MFI. En la Tabla 5.1, se relaciona el tipo de producto textil (y, por tanto, de tecnología) y el índice de fluidez del polipropileno utilizado en su manufactura ([125] Ahmed, 1982).

Tabla 5.1.- Polipropileno: MFI en función de la tecnología de procesado.

Producto	MFI
Monofilamentos y cintas	1-11
Fibra cortada	9-16
Monofilamento continuo	11-24
Spun-bonded PP	20-40

Melt-blown PP	100-1500
---------------	----------

5.2.2. Aceites de ensimaje.

Los aceites de ensimaje cumplen diferentes funciones durante el procesado de fibras mediante hilatura por fusión:

- Acción lubricante para proteger la superficie de los filamentos. Las fibras poliolefínicas presentan unos elevados valores de fricción frente al conjunto de fibras sintéticas. Este hecho conlleva un aumento del calor generado durante el procesado que se traduce en un reblandecimiento de las fibras, pudiendo llegar a fundir y ocasionar roturas. Así pues, la reducción de la fricción permite el procesado de fibras de polipropileno a altas velocidades, aumentando la capacidad de producción.
- Proporciona buena cohesión entre los filamentos individuales.
- Disipa cualquier carga electrostática generada durante el procesado de las fibras. La electricidad estática puede generar un hinchamiento de la fibra sintetizada como consecuencia de la repulsión electrostática entre los filamentos individuales. Las cargas electrostáticas pueden también causar roturas en los filamentos así como generar descargas eléctricas al interactuar el operario con determinados componentes metálicos del equipo.

Los aceites de ensimaje suelen contener también agentes biocidas.

En la Tabla 5.2 se presentan los valores de energía superficial de las principales fibras sintéticas. Las fibras de polipropileno poseen una reducida energía superficial, por tanto, el aceite de ensimaje utilizado para procesar este tipo de fibras debe poseer una baja tensión superficial con el fin de obtener un mojado de las fibras óptimo. Por este motivo, los aceites de ensimaje utilizados en el procesado de fibras de PP son realmente emulsificaciones acuosas a las cuales se han añadido agentes humectantes. Nótese que la tensión superficial del agua es de 72 mN/m² a 20°C, valor éste muy elevado que justifica la utilización de agentes humectantes. Cuando se están procesando fibras multifilamento se debe considerar también otro aspecto, el aceite de ensimaje debe poseer una baja viscosidad ya que debe penetrar y recubrir los filamentos individuales en un corto periodo de tiempo.

Tabla 5.2.- Energía superficial de fibras sintéticas.

Fibra	Energía superficial (mJ/m ²)
-------	--

PP	31
Poliéster	43
Poliacrilonitrilo	45
Nylon	46

Frecuentemente, los aceites de ensimaje utilizados en el procesado de fibras de polipropileno son alcoholes de cadena larga alcoxilados, triglicéridos alcoxilados y ésteres poliglicólicos de ácidos grasos. Con otro tipo de fibras se suelen utilizar aceites minerales y ésteres grasos de baja viscosidad, sin embargo, estos productos químicos tienden a migrar hacia el interior de la fibra y afectar sus propiedades finales.

5.2.3. Aditivos de la fibra de polipropileno.

Durante la síntesis de fibras de polipropileno se suelen emplear diferentes aditivos. Algunos de ellos están presentes en la propia granza de material suministrada por el productor mientras que otro tipo de aditivos se añaden a posteriori en una etapa previa al proceso de extrusión. En base a este criterio, los aditivos utilizados durante el proceso de fabricación de fibras de polipropileno se clasifican en aditivos de proceso y aditivos funcionales. En la Tabla 5.3 se presentan los principales aditivos del polipropileno, tanto de proceso como funcionales.

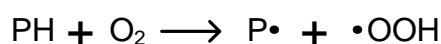
Tabla 5.3.- Fibras de polipropileno: aditivos

Aditivos de proceso	Estabilizadores térmicos. Secuestrantes de HCl.
Aditivos funcionales	Estabilizantes UV. Retardantes a la llama. Colorantes. Agentes antiestáticos. Agentes antimicrobianos. Agentes contra la fluencia. Agentes contra la abrasión.

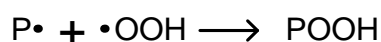
Muchos de los aditivos anteriormente presentados se incorporan en la formulación final con el fin de prevenir la oxidación de las cadenas poliméricas. Las fibras de polipropileno son ciertamente sensibles a la oxidación térmica y a la oxidación fotoquímica. La oxidación de las fibras de polipropileno conduce a una reducción de las propiedades mecánicas e incluso a decoloraciones en el material. Estos procesos, del todo indeseables, pueden verse acelerados si en el polímero se tienen metales, aunque el uso de agentes quelantes puede prevenir la acción de estos metales.

La oxidación térmica y el consiguiente proceso de degradación de las fibras de polipropileno tiene lugar en base a una serie de reacciones radicalarios cuyo mecanismo es ciertamente complejo, donde las etapas de iniciación, propagación, división y terminación están perfectamente definidas.

En la etapa de iniciación, interviene un radical oxígeno que captura un átomo de hidrógeno procedente de la cadena polimérica.



Los átomos de hidrógeno enlazados a átomos de carbono terciarios son los más susceptibles de ser abstraídos. Los productos generados en la reacción anterior, forman una molécula de hidroperóxido:



La fase de iniciación es seguida de una serie de reacciones de propagación a partir de las cuales se forman nuevas moléculas de hidroperóxido. El número de radicales libres permanece constante en estas reacciones. Sin embargo, el hidroperóxido puede disociarse, en una reacción de división, de forma que el número de radicales libres aumenta:



La etapa de terminación tiene lugar cuando, a través de una serie de reacciones, los radicales libres interactúan con reactivos no radicalarios.

Ninguna de las reacciones anteriormente mencionadas conduce a la degradación de la cadena de polipropileno. De hecho, las reacciones anteriormente descritas conducen a un aumento de la masa molar. No obstante, es sabido que las poliolefinas son susceptibles de experimentar procesos de degradación asociados a fenómenos de oxidación. En la Figura 5.6 se presenta el proceso de ruptura o escisión de las cadenas de polipropileno, causado por agentes radicalarios. ([126] McIntyre, 2004)

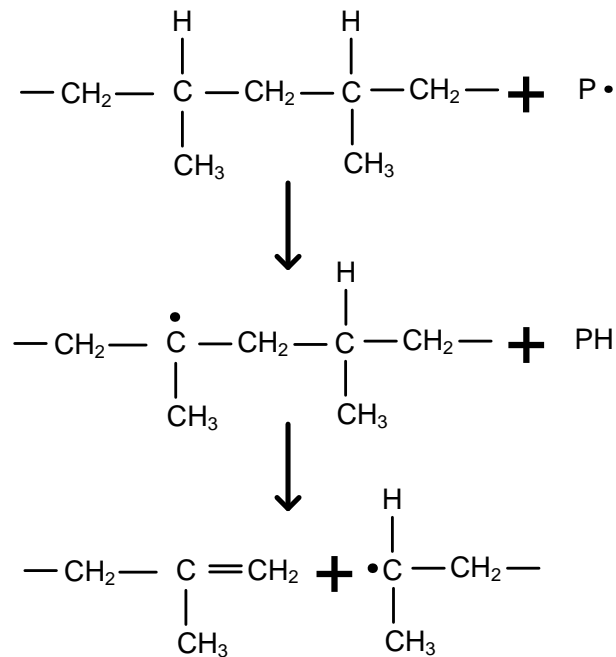


Figura 5.6.- Ruptura radicalaria de cadenas de polipropileno ([126] McIntyre, 2004).

Como consecuencia del proceso de ruptura ilustrado anteriormente se obtiene un radical libre y una olefina. Las moléculas con dobles enlaces presentan una elevada reactividad en procesos radicalarios, por tanto nuevos compuestos se forman a partir de los productos obtenidos en la reacción anterior.

El radical alcóxido, $\text{PO}\cdot$, también puede ser degradado, en base a la siguiente secuencia de reacciones que se muestra en la Figura 5.7. ([126] McIntyre, 2004)

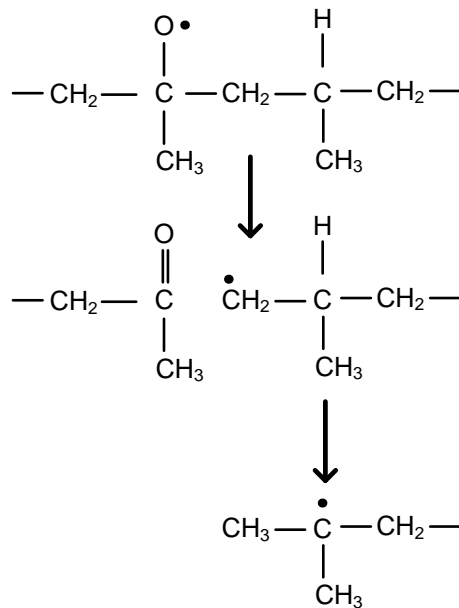
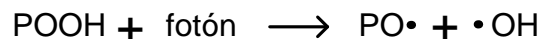


Figura 5.7.- Degradación de radicales alcóxido.

Las fibras de polipropileno también experimentan procesos de degradación en condiciones de presión y temperatura no extremas frente a agentes ambientales. La absorción de radiación UV de 300-400 nm provoca la oxidación fotoquímica de las cadenas poliméricas. El proceso de fotodegradación es iniciado por moléculas o sustancias generadas durante el proceso de síntesis del polímero, durante su almacenaje así como durante su procesado en forma de fibra. Estas sustancias pueden ser residuos de catalizador, hidroperóxidos alquílicos y cetonas. La radiación UV promueve la transformación de los hidroperóxidos en radicales libres:



El proceso de ruptura radicalaria de las moléculas de cetona es más complejo. Para el PP se ha propuesto un modelo en el que en la reacción de iniciación interviene una molécula de PP y una molécula de oxígeno.

5.2.3.1. Aditivos de proceso.

5.2.3.1.1. Estabilizantes térmicos.

Con el fin de mejorar la resistencia a la oxidación térmica del polipropileno se adicionan agentes antioxidantes en el polímero. Estos compuestos tienen una mayor

tendencia a la oxidación que las propias cadenas poliméricas. Son efectivos hasta el momento en que se han consumido. En función del modo de actuación y de la etapa del proceso de degradación térmica donde intervienen, se distinguen diferentes tipos de agentes antioxidantes:

- **Estabilizantes primarios:** actúan sobre los radicales libres, transformándolos en nuevas especies radicalarias de menor reactividad. Generalmente, estos estabilizantes son aminas aromáticas o compuestos fenólicos. Éstos últimos presentan un inconveniente que limita su utilización como aditivo de matrices de polipropileno, pueden ser liberados a la atmósfera si durante el procesado del material polimérico se generan gases de óxido nítrico. Esta circunstancia hace que muchos productores de fibras exijan que el polipropileno que van a procesar no contenga este tipo de estabilizantes térmicos.
- **Estabilizantes secundarios:** eliminan las moléculas radicalarias de hidroperóxido y evitan de esta forma el comienzo de nuevos ciclos de oxidación. Se denominan estabilizantes secundarios porque su comportamiento se ve mejorado siempre y cuando en la formulación estén presentes los estabilizantes primarios. Si la combinación de ambos compuestos se hace de forma correcta, existe un efecto sinérgico importante entre ambos que garantiza una elevada protección térmica del material polimérico. Los estabilizantes secundarios se caracterizan por incorporar en su estructura química grupos sulfuro y fósforo: disulfuros, tioésteres, tioéteres, fosfitos terciarios y fosfonatos.

5.2.3.1.2. Secuestrantes de HCl.

Si el polipropileno que se desea procesar ha sido sintetizado empleando catalizadores Ziegler-Natta, cualquier residuo de éstos remanente en la poliolefina puede hacer disminuir la eficacia de los antioxidantes presentes en la formulación. Los residuos de catalizador pueden reaccionar con los antioxidantes fenólicos para rendir ácido clorhídrico, el cual puede corroer los elementos metálicos del equipo de extrusión. Se evita la formación de ácido clorhídrico empleando compuestos epoxídicos, compuestos de estaño dibutílico, laureatos de zinc y de calcio, estearatos y benzoatos.

5.2.3.2. Aditivos funcionales.

5.2.3.2.1. Estabilizantes UV

Tal y como se ha comentado anteriormente, el polipropileno es susceptible de experimentar procesos de oxidación fotoquímica bajo el efecto de la radiación UV. Cuando este polímero se procesa en forma de fibra la proporción área superficial/volumen aumenta de forma considerable, hecho éste que hace que las fibras de este polímero sean especialmente sensibles a la radiación UV. Además, el proceso de oxidación fotoquímica es fuertemente dependiente de la temperatura, su velocidad de reacción aumenta cuando transcurre a elevadas temperaturas. Así pues, la ausencia de estabilizantes frente a la radiación UV en la formulación polimérica imposibilita la aplicación de fibras de polipropileno en un número importante de solicitaciones técnicas.

La estabilidad a la radiación UV que pueda presentar un hilo de PP depende de numerosos factores: el tipo de estabilizante empleado y su concentración en la formulación final, el título de las fibras, los procesos o tratamientos aplicados a posteriori sobre las fibras. Los estabilizantes UV más ampliamente utilizados en la protección de fibras de PP son los conocidos como HALS (hindered amine light stabilisers). Muchos de estos contienen sustituyentes 2,2,6,6-tetrametil piperidilo (Figura 5.8).

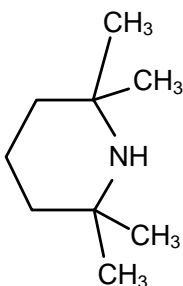


Figura 5.8.- Sustituyente 2,2,6,6-tetrametil piperidilo presente en los compuestos HALS.

El mecanismo de actuación de estos compuestos es conocido, actúan como inhibidores de radicales libres, reaccionando el grupo amino presente en la molécula para rendir radicales nitroxilo de menor reactividad (Figura 5.9).

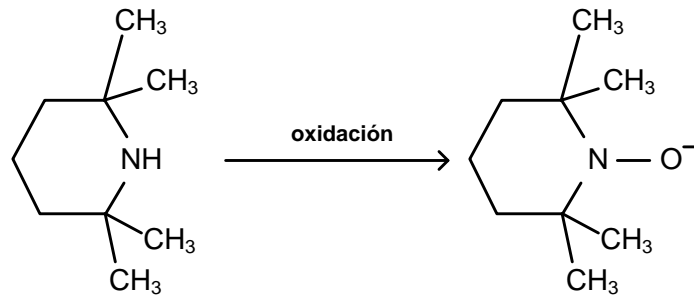


Figura 5.9.- Mecanismo de actuación de los estabilizantes UV tipo HALS.

Los estabilizantes tipo HALS mantienen su actividad durante un número determinado de ciclos. Tras la oxidación radicalaria del compuesto acontece un proceso de regeneración que permite al estabilizante participar en nuevas reacciones de oxidación (Figura 5.10). ([127] Karian, 2003).

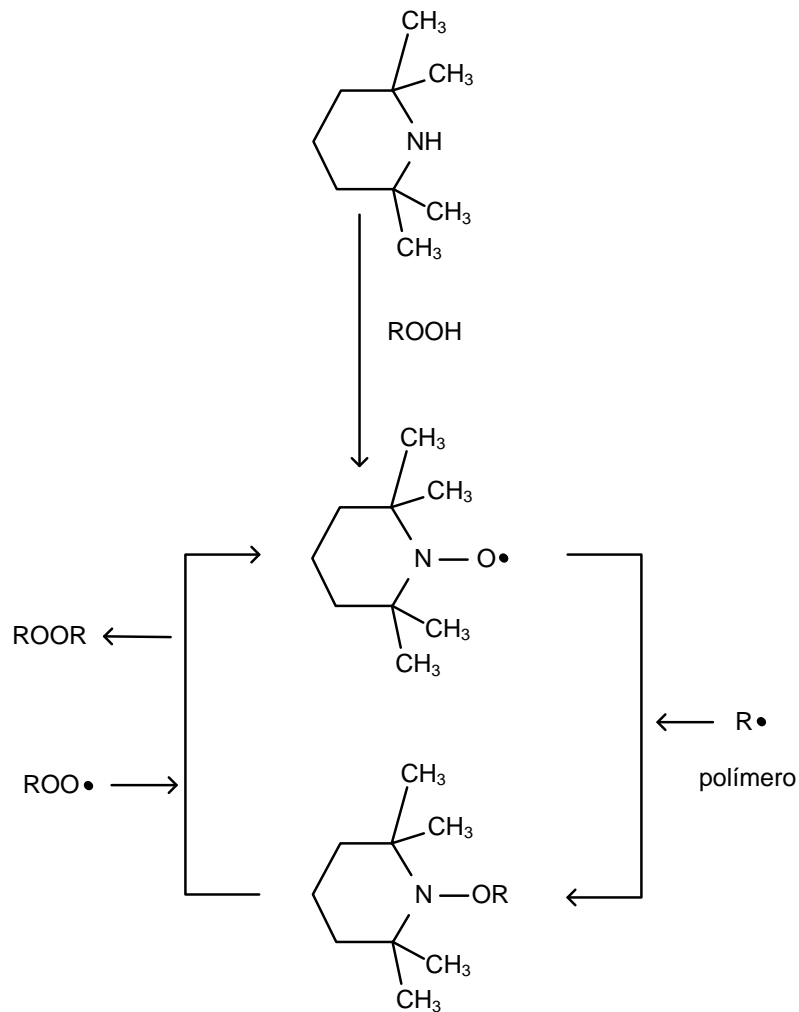


Figura 5.10.- Ciclo regenerativo de estabilizantes HALS.

A la hora de seleccionar un estabilizante HALS se deben tener en cuenta diferentes factores como, por ejemplo, su peso molecular. Un compuesto de bajo peso molecular tiende a migrar a la superficie de la fibra, ofreciendo menores prestaciones. Por el contrario, la utilización de estabilizantes HALS de elevado peso molecular presentará una baja propensión a la migración y, por tanto, no ofrecerá una elevada protección frente a la radiación UV toda vez que permanecerá en el interior de la matriz. Si la compatibilidad entre el estabilizante y el polímero no es muy elevada puede aumentarse la movilidad del primero en el seno de la matriz con el fin de obtener una mejor protección frente a la radiación UV.

Además, se debe tener en cuenta que durante el proceso de extrusión se alcanzan temperaturas elevadas que pueden causar la volatilización de los estabilizantes UV, motivo por el cual se prefiere la utilización de compuestos HALS de elevado peso molecular. En la práctica, se utilizan mezclas sinérgicas de estabilizantes de diferentes pesos moleculares.

5.2.3.2.2. Retardantes a la llama.

La incorporación de agentes retardantes a la llama en fibras de polipropileno es requisito imprescindible para su aplicación en determinadas solicitaciones. Las fibras poliolefínicas (PP y PE) entran en combustión con mayor facilidad que las restantes fibras sintéticas, hecho éste que hace necesaria la utilización de agentes retardantes a la llama en su formulación. La aditivación de determinados agentes retardantes a la llama que contienen sustituyentes halogenados en porcentajes elevados que garanticen una óptima protección frente al fuego comporta importantes inconvenientes: el procesado en forma de fibra se dificulta, hacen disminuir la actividad de los estabilizantes UV e incluso afectan el grado de homogeneidad del producto obtenido en términos de propiedades físico-mecánicas. Además, el empleo de compuestos halogenados retardantes a la llama favorece la generación de ácido clorhídrico y de ácido bromhídrico. En base a estas consideraciones, nuevos tipos de agentes retardantes a la llama se están empleando actualmente como aditivos de fibras de polipropileno: compuestos derivados del fósforo, tri-hidratos de aluminio o hidróxido de magnesio. La efectividad de los agentes de tipo metálico es reducida, por tanto se deben adicionar en porcentajes considerables. Igualmente, es posible utilizar agentes retardantes a la llama que basen su actividad en el efecto intumesciente (polifosfatos de amonio), donde una capa protectora de carbono impide la propagación de la llama.

5.2.3.2.3. Agentes antiestáticos.

Es sobradamente conocido que durante el procesado de fibras de polipropileno se requiere la utilización de aceites de ensimaje que reduzcan las cargas electrostáticas generadas en el proceso. No obstante, el efecto antiestático proporcionado por los aceites de ensimaje no es permanente y, por tanto, no se mantiene en posteriores etapas de procesado o durante la utilización de las fibras. Por estos motivos, se requiere la aditivación de agentes antiestáticos en la formulación de las matrices de polipropileno. Estos agentes antiestáticos deben soportar las elevadas temperaturas de extrusión, estirado y texturizado y, además, ser compatibles con el polímero y con los restantes aditivos presentes en la formulación.

Los agentes antiestáticos normalmente contienen sustituyentes hidrofílicos que retienen el vapor de agua y disminuyen la carga electrostática. Nótese que la presencia de estos sustituyentes dificulta la miscibilidad de los agentes antiestáticos con la matriz de polipropileno, ya que ésta es sumamente apolar. Habitualmente, los aditivos antiestáticos contienen compuestos nitrogenados como aminas de cadena larga y sales de amonio cuaternarias. Otro tipo de compuestos antiestáticos son los derivados del polietilén glicol y de alcoholes polihidratados. Con independencia de su naturaleza química, los agentes antiestáticos deben migrar a la superficie de la fibra con el fin de ofrecer un comportamiento óptimo. Los sustituyentes hidrofílicos se sitúan fuera de la fibra polimérica, conformando vías de conducción de las cargas electrostáticas a través de las moléculas de agua absorbidas procedentes de la humedad ambiental. Si el ambiente es seco, disminuyen las prestaciones ofrecidas por los agentes antiestáticos en términos de disipación de cargas electrostáticas.

Con el fin de desarrollar fibras de polipropileno que no acumulen cargas electrostáticas se puede optar por otras estrategias como, por ejemplo, aditivar partículas de carbono conductoras de electricidad. En este caso, las fibras no acumularán cargas electrostáticas como resultado de esfuerzos de fricción ni se generarán descargas eléctricas al entrar en contacto. El principal inconveniente que presenta la utilización de partículas de carbono reside en los elevados porcentajes de carbono que se debe aditivar para que la solución sea efectiva (15-20% en peso) y que la conductividad que pueda exhibir la fibra dependerá del grado de cristalinidad de la matriz polimérica que constituye la fibra.

5.2.3.2.4. Agentes antimicrobianos.

Si bien es cierto que las fibras de polipropileno presentan una elevada resistencia a la acción de los microorganismos, con el fin de mejorar las prestaciones de las fibras en este sentido se puede optar por la utilización de agentes antimicrobianos. En

determinadas aplicaciones como, por ejemplo, ropa deportiva, alfombras y ropa de cama resulta aconsejable el uso de fibras de polipropileno que incorporen agentes antimicrobianos. Estos principios activos pueden aplicarse en forma de spray sobre el tejido o sobre el artículo final, sin embargo, este tratamiento es temporal y su eficacia no está garantizada tras un período de tiempo determinado. Actualmente, se está investigando el proceso de aditivación del polímero con agentes antimicrobianos en una etapa anterior a la extrusión de las fibras. En este caso, los agentes antimicrobianos deberán poseer una elevada estabilidad térmica, no afectar el comportamiento de los restantes aditivos presentes en la formulación y no disminuir las propiedades físico-mecánicas de la fibra.

El mecanismo de actuación de los agentes antimicrobianos utilizados como aditivos de fibras termoplásticas, generalmente, es similar: el compuesto atraviesa la membrana celular y genera disrupciones en el metabolismo microbiano. Algunos ejemplos de estos compuestos son:

- Polímeros siliconados con cadenas alifáticas de cierta longitud que contienen sales de amonio cuaternario.
- Compuestos base plata.

5.2.3.2.5. Colorantes.

A diferencia de las fibras sintéticas de poliéster o de poliamida, las fibras de polipropileno no pueden ser tintadas de forma efectiva. El colorante posee un limitado acceso al interior de la fibra, la retención del mismo es baja y la uniformidad de la tintura es deficiente. El alto grado de cristalinidad de las fibras de polipropileno impide la eficiente tintura de las fibras desarrolladas a partir de este polímero. Además, existe poca afinidad entre el colorante y la fibra, se generan interacciones débiles entre la cadena hidrocarbonada del polímero y los grupos funcionales polares de la molécula de colorante.

Con el fin de encontrar una solución a esta problemática se han utilizado diferentes técnicas, si bien es cierto que todas ellas tienen un denominador común: la aditivación del polímero con un compuesto que favorezca el anclaje del colorante en la estructura de la fibra. Se han aditivado compuestos de níquel con el fin de favorecer la formación de ligandos con colorantes dispersos y ácidos. También se ha probado la inclusión de dendrímeros en la cadena de polímero. En ambos casos los resultados obtenidos no han sido plenamente satisfactorios.

Así pues, toda vez que no se ha desarrollado ninguna metodología que permita la tintura de las fibras de polipropileno a nivel industrial, se emplean pigmentos con el fin

de dotar de cierta coloración a las fibras de este polímero. Idealmente, los pigmentos actuarán como diminutos cristales que se distribuyen de forma homogénea en la matriz polimérica. Los pigmentos deben presentar ciertas características que posibiliten su utilización en la coloración de fibras: deben poseer una elevada resistencia térmica y ser compatibles con los restantes aditivos presentes en la formulación, especialmente con los estabilizantes UV. Algunos pigmentos favorecen la descomposición térmica y fotoquímica del polímero mientras que otros protegen a la matriz frente a estas formas de degradación.

Muchos de los pigmentos utilizados en la coloración de fibras de polipropileno son de naturaleza orgánica, ya que presentan una gran compatibilidad con el polímero y además existe una amplia gama de colores. Sin embargo, actualmente, se siguen utilizando ciertos pigmentos de naturaleza inorgánica como, por ejemplo, el rutilo (dióxido de titanio) y el carbón. El primero dota al polímero de un color blanco mientras que el segundo aporta color negro además de propiedades antiestáticas. También se utiliza con cierta frecuencia óxidos de hierro para dotar al polímero de cierto color marrón, este pigmento inorgánico resulta más económico que su equivalente de naturaleza orgánica.

5.2.4. Hilatura de fibras multifilamento de polipropileno.

Los hilos multifilamento de polipropileno se producen en los siguientes formatos ([126] McIntyre, 2004):

- POY (partially oriented yarns)
- FOY (fully oriented yarns)
- BCF (bulked continuous filaments)

El proceso POY presenta unos costes relativamente bajos y, además, permite la posterior transformación de los hilos multifilamento en procesos de estirado, estirado-torsión y estirado-texturizado. Es posible obtener hilos POY de polipropileno con títulos comprendidos entre los 40 y los 200 dtex, con 0.5-4.0 dtex por filamento. El proceso POY para el polipropileno requiere que la longitud de la cabina de enfriamiento por aire (*air quench cabinet*) sea notable, pudiendo alcanzar hasta 10 metros. Este hecho responde a las elevadas velocidades del rodillo de salida y de la bobinadora utilizadas en el proceso, que pueden estar comprendidas entre 2000 y 3000 m/min. Con el fin de asegurar que la reunión de filamentos que conforman el hilo POY se enfríe de forma correcta previo a su recogido y bobinado, se requiere que la distancia abarcada por la cabina de enfriamiento por aire sea elevada.

Los hilos POY de polipropileno requieren un procesado posterior que, en la mayoría de los casos comprende el estirado de los mismos. Cuando se producen hilos POY de polipropileno es preferible que el polímero posea una baja distribución de pesos moleculares para evitar roturas de los filamentos durante el procesado. Sin embargo, un bajo grado de distribución de pesos moleculares reduce el valor máximo de estirado que se puede aplicar sobre los hilos. Los hilos POY encuentran aplicación en la confección de ropa deportiva, calcetines y en tapicerías.

También es posible producir hilos FOY de polipropileno. En este caso, la hilatura y el estirado de los filamentos de polipropileno que constituyen el hilo tienen lugar en un único proceso. La velocidad final de bobinado puede alcanzar 5000m/min. Este proceso es sumamente versátil, dependiendo del grado de polímero utilizado y de las variables experimentales seleccionadas es posible obtener hilos FOY con diferentes propiedades mecánicas. El proceso FOY permite la obtención de hilos convencionales así como de hilos de alta tenacidad susceptibles de ser aplicados en aplicaciones técnicas. Nótese que existen ciertas diferencias entre los hilos FOY convencionales y aquéllos con aplicaciones técnicas:

- El título de los hilos convencionales es menor, 1-2 dtex por filamento, frente a los hilos de elevada tenacidad, 5-10 dtex por filamento.
- Las condiciones de estirado y relajación durante el procesado que, lógicamente, afectan las propiedades mecánicas de los hilos. Un hilo convencional posee una tenacidad de 0.3-0.5 N/tex mientras que un hilo de elevada tenacidad alcanza valores comprendidos entre 0.5-0.7 N/tex. Se debe señalar que un hilo multifilamento tipo POY de polipropileno posee una tenacidad inferior, 0.2-0.3 N/tex, incluso después de aplicar a posteriori un proceso de estirado sobre el mismo.

El proceso de obtención de hilos multifilamento BCF combina en un único proceso diferentes operaciones: hilatura a elevada velocidad, estirado y texturizado. Generalmente, la velocidad de proceso está comprendida entre los 1500 y los 4000 m/min. El proceso es muy similar al de obtención de hilos FOY, con la única diferencia que el hilo obtenido, tras el estirado, es sometido a un proceso de texturizado por aire en una cámara a alta temperatura. Tras el proceso de texturizado, el hilo es tangleado previamente a su entrada en el sistema de bobinado.

II. Planificación y objetivos.

1. Objetivos.

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es el **desarrollo de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata**. La introducción de este metal a tamaño nanométrico en la estructura semicristalina del polímero termoplástico persigue la funcionalización de dicha matriz polimérica en términos de actividad antibacteriana, comportamiento antifúngico, capacidad de regulación térmica, etc. El proceso de síntesis de fibras aditivadas con nanoplatina considerado en esta investigación comprende, principalmente, dos etapas:

1. Aditivación de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno empleando un sistema de extrusión de doble husillo co-rotante.
2. Hilatura por fusión de la mezcla polipropileno-nanoplatina.

La consecución de este objetivo general permitirá la obtención de materiales textiles con propiedades funcionales tales como actividad antibacteriana y antifúngica, posibilitando así su aplicación en el desarrollo de diversos elementos textiles de uso general o bien específicos para el ámbito médico-hospitalario: calcetines, ropa íntima, vestuario quirúrgico, apósitos, elementos compresivos, etc.

Con el fin de alcanzar el objetivo principal anteriormente señalado, se han definido los siguientes objetivos parciales o metas:

- Investigación del proceso de compounding o extrusión de sistemas polipropileno-nanoplatina: optimización de variables experimentales.
- Estudio de las mezclas polipropileno-nanoplatina en términos de estabilidad térmica, grado de dispersión de las nanopartículas metálicas y actividad antibacteriana.
- Investigación del proceso de hilatura por fusión de mezclas optimizadas de polipropileno-nanoplatina: optimización de variables experimentales.
- Estudio de hilos polipropileno-nanoplatina en términos de propiedades mecánicas y térmicas, determinación del porcentaje total de plata y del porcentaje de plata extraíble en contacto con sudor ácido, evaluación del grado de dispersión de la nanoplatina en el seno de la matriz de polipropileno, comportamiento antibacteriano y antifúngico y carácter citotóxico.

2. Planificación de la investigación.

Para alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo se han establecido una serie de etapas a desarrollar durante la investigación:

1. Revisión bibliográfica acerca del proceso de fabricación de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata.

Durante la fase inicial del presente proyecto se ha llevado a cabo un exhaustivo estudio del estado del arte con el fin de centrar el posterior trabajo de investigación a realizar. Se ha generado una base de información en relación a los siguientes aspectos:

- Polipropileno: propiedades físico-químicas, aplicaciones y procesado en forma de fibras.
- Nanopartículas de plata: síntesis, manipulación y utilización como aditivo de matrices poliméricas.
- Síntesis de mezclas polipropileno-nanoplatina mediante técnicas de extrusión.
- Caracterización de sistemas PP-nanoplatina: estabilidad térmica, grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno y propiedades antibacterianas.
- Aplicaciones y posibilidades de comercialización del sistema PP-nanoplatina.
- Fibras bioactivas comercializadas en la actualidad.

Con el fin de desarrollar esta tarea, se ha utilizado un software de última generación (*Goldfire Innovator*) capaz de rastrear y analizar los últimos avances obtenidos en relación con el presente proyecto mediante la búsqueda de patentes a nivel mundial.

Por otro lado, se debe señalar que el estudio del estado del arte se ha completado con la búsqueda de información en bases de datos especializadas en artículos de investigación, ya que éstas representan una herramienta de gran utilidad para la identificación de las líneas de trabajo más interesantes y novedosas en el sector concreto en que se enmarca la presente investigación. Además, esta estrategia permite la identificación de los distintos grupos de investigación que desarrollan su actividad investigadora en este campo. Este hecho es útil en tanto en cuanto facilita el establecimiento de contactos con otros grupos, lo cual posibilita la obtención de sinergias importantes. Se debe señalar que las bases de datos de patentes constituyen una herramienta de gran utilidad a fin de conocer cuáles de las investigaciones pueden transferirse a corto-medio plazo al entramado industrial, identificando posibles aplicaciones no previstas inicialmente. La búsqueda de información realizada también ha permitido conocer los productos existentes tanto a nivel comercial como a nivel de investigación y desarrollo en relación al fin último de la

presente investigación: la fabricación de un textil antibacteriano a partir de una mezcla polímero-nanometal constituida por una matriz de polipropileno y plata nanométrica.

Durante la realización del estudio del estado del arte se ha prestado especial atención a los materiales a emplear durante el trabajo puramente experimental: matrices de polipropileno, nanopartículas de plata y aditivos auxiliares durante el proceso de extrusión.

Durante esta actividad de la fase inicial del proyecto se ha buscado información acerca de la técnica de transformación de materias poliméricas conocida como extrusión de doble husillo co-rotante, identificando las variables de proceso con mayor influencia sobre las características finales de producto. Por otro lado, se ha desarrollado una extensa labor de búsqueda de bibliografía relativa a la síntesis de sistemas polímero-nanoplata mediante técnicas de extrusión o bien mediante cualquier otro tipo de tecnología.

La fase de estudio del estado del arte ha concluido con la búsqueda de información relativa al procesado del sistema polipropileno-nanoplata en forma de hilo multifilamento mediante la técnica conocida como hilatura por fusión. Las variables de proceso implicadas en dicha técnica de transformación son muy numerosas, se debe tener en cuenta que durante su procesado el polímero experimenta diferentes modificaciones en su estructura interna. Se han determinado aquellas variables de proceso con mayor influencia sobre las propiedades finales del producto. Además, la búsqueda de bibliografía ha abarcado el proceso de fabricación de fibras de polipropileno convencionales, de esta forma se parte de una base de información necesaria a la hora de llevar a cabo la hilatura de las mezclas PP-nanoplata.

2. Selección de materiales.

Tras realizar la búsqueda bibliográfica relativa a la fabricación de sistemas polipropileno-nanoplata y su posterior procesado en forma de hilo multifilamento, se ha llevado a cabo la selección de materiales a emplear durante la investigación:

- Matriz de polipropileno homopolímero.
- Diferentes tipos de nanopartículas de plata.
- Aditivos auxiliares a emplear durante el desarrollo de mezclas polímero-nanopartícula y su posterior procesado en forma de hilo multifilamento.
- Materiales auxiliares para la realización de ensayos de caracterización.

3. Compounding de mezclas polipropileno-nanoplata.

El trabajo de investigación se inicia con el estudio del proceso de síntesis de mezclas polipropileno-nanoplata en sistemas de extrusión de doble husillo co-rotante. Esta

tecnología de procesado de materiales plásticos es sumamente versátil y ampliamente utilizada a escala industrial para el desarrollo de masterbatches de matriz termoplástica. Diferentes parámetros experimentales deben ser tenidos en cuenta durante el procesado de mezclas polímero-nanopartícula en sistemas de extrusión de doble husillo co-rotante: velocidad de giro de los husillos, temperatura de los campos de la extrusora, velocidad de alimentación del polímero y de los aditivos, configuración de los husillos de extrusión, etc.

El desarrollo de hilos de polipropileno-nanoplata requiere de un alto grado de homogeneidad para la mezcla a extruír en forma de hilo. De otra forma, una mezcla poco homogénea asegura dificultades considerables en el proceso de hilatura por fusión: obturación del cabezal de hilatura, rotura de los filamentos que constituyen el hilo, una deficiente distribución del calor en el polímero (cambios de presión en el cabezal de hilatura), degradación acelerada del hilo, etc. Así pues, durante la fase inicial de la investigación consistente en el desarrollo de una adecuada mezcla de polímero-nanopartícula, se han centrado una buena parte de los esfuerzos en alcanzar un alto grado de homogeneidad para los diferentes compounds desarrollados. Para este fin, se han utilizado las siguientes estrategias:

- a) Empleo de nanopartículas de plata de formato de presentación diverso.
- b) Variación de la velocidad de extrusión con vistas al estudio de la influencia de este parámetro experimental en el grado de homogeneidad de las mezclas polipropileno-nanoplata.
- c) Utilización de estabilizantes térmicos con vistas a mejorar la estabilidad del sistema polipropileno-nanoplata.
- d) Utilización de agentes compatibilizantes con el fin de mejorar la interacción entre la plata nanométrica y la matriz de polipropileno.

4. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata.

Una parte fundamental del presente trabajo, es la caracterización de las mezclas obtenidas, que definirá prestaciones de las mismas, así como demarcará las aplicaciones de los materiales resultantes.

4.1. Caracterización de la estabilidad térmica de mezclas polipropileno-nanoplata.

La aditivación de nanopartículas de plata sobre la matriz de polipropileno debe inducir nuevas propiedades en este polímero. Dicha funcionalización no debe, sin embargo, modificar las prestaciones del material base. Así pues, empleando la técnica de análisis conocida como Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se pretende evaluar la estabilidad térmica de las mezclas polipropileno-nanoplata frente al material polimérico sin aditar.

4.2. Caracterización del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en mezclas polipropileno-nanoplata.

Por otro lado, se debe tener en cuenta que el proceso de aditivación presentará una mayor eficacia, en términos de propiedades antibacterianas y antifúngicas, siempre y cuando el tamaño de las partículas de plata embebidas en la matriz sea del orden del nanómetro. Las partículas a escala nanométrica poseen una elevada reactividad como consecuencia de su reducido tamaño. En tanto en cuanto la eficacia antibacteriana se ve afectada por el tamaño de las partículas de plata embebidas en el polímero, durante la presente investigación se ha trabajado en la optimización las variables de proceso con el fin de evitar la formación de agregados metálicos de orden microscópico. Se ha hecho uso de diferentes técnicas de análisis instrumental para evaluar el tamaño de las nanopartículas de plata en los prototipos desarrollados: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La primera de esta técnicas se engloba dentro del conjunto de técnicas espectroscópicas de análisis químico mientras que las dos últimas son técnicas de análisis microscópico.

4.3. Caracterización de la actividad antibacteriana de mezclas polipropileno-nanoplata.

Con el fin de evaluar las propiedades antibacterianas frente a *S. Aureus* y *E. Coli* de los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata desarrollados se hará uso de la siguiente norma de ensayo: JIS Z 2801:2006 "*Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy*".

El desarrollo de las diferentes etapas descritas anteriormente permitirá definir una metodología de trabajo que permita la consecución de los siguientes objetivos parciales:

- Determinar la influencia de la tipología de nanopartícula de plata en las propiedades térmicas, en la el grado de homogeneidad y en la actividad antibacteriana de las mezclas polímero-nanopartícula.
- Evaluar la influencia de la velocidad de extrusión en el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno.
- Establecer la influencia del agente compatibilizante en el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno.
- Evaluar la variación de la actividad antibacteriana de las mezclas en función de la concentración de las nanopartículas de plata.

5. Optimización de sistemas polipropileno-nanoplata.

Atendiendo a los resultados obtenidos en la fase anterior de la investigación, se determinará la necesidad de llevar a cabo una reingeniería de producto. Esta fase de optimización podrá abarcar los siguientes aspectos:

- Utilización de nuevos tipos de nanopartículas de plata.
- Empleo de otros tipos de agentes compatibilizantes.
- Modificación de las condiciones experimentales de producción de mezclas polímero-nanopartícula, más concretamente de la velocidad de extrusión de los husillos en el equipo de compounding.

Los nuevos materiales que se puedan obtener en esta fase de la investigación serán caracterizados utilizando las mismas técnicas analíticas y procedimientos que en el apartado anterior:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Difracción de rayos X (XRD).
- Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Ensayo de evaluación de propiedades antibacterianas en base a las normas JIS Z 2801:2006 "*Antimicrobial products - Test for antimicrobial activity and efficacy*".

La correcta ejecución de las fases 3, 4 y 5 anteriormente comentadas debe permitir la identificación del sistema polipropileno óptimo, es decir, de aquella formulación con mejores expectativas de aplicación en el proceso de transformación de granza en hilo multifilamento continuo mediante hilatura por fusión.

6. Hilatura por fusión de sistemas polipropileno-nanoplata.

En esta fase de la investigación se procederá a estudiar la procesabilidad de mezclas polipropileno-nanoplata en forma de hilo multifilamento continuo. Es importante señalar que en el proceso de hilatura por fusión se hará uso de aquella formulación polipropileno-nanoplata que mejores propiedades haya exhibido en la fase de estudio de materiales procesados en la extrusora de compounding.

La tecnología de extrusión de fibras es ciertamente compleja, teniéndose multitud de variables experimentales a considerar. En esta investigación únicamente se modificarán las velocidades de estirado con el fin último de estudiar la influencia de la incorporación de nanopartículas de plata sobre las propiedades mecánicas de los hilados atendiendo a la relación de estirado empleada. El intervalo de relaciones de estirado a emplear va a depender obviamente de la propia procesabilidad del sistema

polipropileno-nanoplata previamente seleccionado. Se desarrollarán hilados con diferentes porcentajes de nanoplata para evaluar así la bioactividad de las muestras en función del contenido total en plata nanométrica.

7. Caracterización de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata.

La caracterización de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata comprenderá el estudio de propiedades térmicas y mecánicas así como la determinación de su bioactividad.

7.1. Caracterización de propiedades mecánicas de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata.

La caracterización de propiedades físico-mecánicas de hilos aditivados comprenderá la determinación de la masa lineal, la tenacidad y la capacidad de alargamiento. Para la determinación de la masa lineal o del título de los diferentes materiales desarrollados se empleará la norma de ensayo UNE-EN ISO 2060: "*Textiles. Hilos arrollados. Determinación de la masa lineal (masa por unidad de longitud) por el método de la madeja*". Por otro lado, la determinación de propiedades mecánicas de hilos bajo esfuerzos de tracción utilizará el ensayo descrito en la norma UNE-EN ISO 2062: "*Textiles. Hilos arrollados. Determinación de la fuerza o carga de rotura y del alargamiento en la rotura de hilos individuales*". El estudio de propiedades mecánicas permitirá evaluar la influencia de la concentración de nanoplata y de la relación de estirado utilizada durante el procesado de los diferentes hilos en las propiedades físico-mecánicas de éstos.

7.2. Caracterización de la estabilidad térmica de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata.

El estudio de propiedades térmicas de los hilos de polipropileno aditivados requerirá la utilización de la técnica analítica calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así pues, se estudiará la influencia de la concentración de nanoplata y de la relación de estirado sobre la cristalinidad del hilo y la temperatura de inicio de degradación.

7.3. Caracterización química de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata.

La caracterización química de hilos polipropileno-nanoplata comprenderá el estudio del contenido total en plata presente en cada hilado y la

determinación del contenido de plata extraíble en contacto con una disolución de sudor ácido.

En el estudio del contenido total en plata de los hilados se realizará una digestión en ácido nítrico del hilado, seguido de una determinación de metales vía la utilización de espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Para la determinación del contenido en plata extraíble, se ha seguido el procedimiento de extracción de la norma Oeko-Tex® Standard 201 M-10, donde una muestra del hilado se pone en contacto en condiciones controladas (tiempo y temperatura) con una disolución de sudor ácido estandarizada preparada según norma UNE-EN ISO 105-E04. Acto seguido, se analiza el contenido de plata en esta disolución empleando nuevamente un espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

La realización de estos ensayos persigue un doble objetivo, por un lado evaluar la precisión del método empleado para la aditivación de nanoplata sobre el hilado de polipropileno y, en segundo lugar, establecer una relación entre la plata que pudiera liberarse en contacto con el sudor y su bioactividad.

7.4. Caracterización del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en hilos los hilos de polipropileno aditivados.

Con el objeto de determinar el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la fibra de polipropileno, se hará uso de la técnica analítica microscopía electrónica de barrido (SEM). Empleando esta técnica se estudiará la morfología microestructural de la superficie de los diferentes hilos desarrollados, más concretamente de su sección longitudinal y transversal.

7.5. Caracterización de la bioactividad de mezclas polipropileno-nanoplata.

El procedimiento previsto para la determinación del carácter bioactivo de los hilados desarrollados hará uso de las siguientes normas de ensayo:

- Norma de ensayo E2149-10 - *“Standard Test method for determining the antimicrobial activity of immobilized antimicrobial agents under dynamic contact conditions”*.
- Norma de ensayo AATCC 30-2004 – *“Antifungal Activity, Assessment on Textile Materials: Mildew and Rot Resistance of Textile Materials”*.
- Norma UNE-EN ISO 10993-5:2009 – *“Evaluación biológica de productos sanitarios. Parte 5: Ensayos de citotoxicidad in vitro”*.

Se evaluará la influencia del contenido total en plata en los diferentes hilados sobre la actividad antibacteriana, antifúngica y el carácter citotóxico que éstos puedan presentar.

8. Estudio de viabilidad económica e identificación de aplicaciones para los materiales objeto de investigación.

La investigación expuesta en este apartado de la memoria concluirá con la evaluación económica y con la búsqueda de posibles aplicaciones para las soluciones textiles consistentes en hilos de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata. Se determinará el coste añadido sobre el producto final como consecuencia de la incorporación de nanopartículas de plata.

Tal y como se ha comentado anteriormente, el presente trabajo de investigación ha sido estructurado en base a la progresiva consecución de una serie de objetivos parciales o metas, tales como:

- Desarrollar un procedimiento optimizado para la fabricación de sistemas polipropileno-nanoplata en equipos de extrusión donde se tenga una óptima dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polímero.
- Conocer la influencia de la velocidad de extrusión, la concentración y la tipología de nanopartícula de plata y la tipología de agente compatibilizante sobre la homogeneidad del sistema polipropileno-nanoplata, su estabilidad térmica y su actividad antibacteriana.
- Determinar la procesabilidad de sistemas-polipropileno nanoplata en el proceso de hilatura por fusión.
- Evaluar la influencia de la relación de estirado y de la concentración de nanoplata en el hilado sobre las propiedades térmicas y mecánicas.
- Determinar la precisión de la metodología propuesta en esta investigación al respecto del contenido total en plata presente en cada hilado siguiendo el esquema conceptual: compounding de mezclas polipropileno-nanoplata y posterior procesado mediante hilatura por fusión.
- Conocer la compatibilidad nanoplata-polímero a través del estudio del contenido en plata extraíble y de la configuración que adopte el metal en el hilado a escala microestructural.
- Analizar la variación de la actividad antibacteriana, la actividad antifúngica y el carácter citotóxico de los hilos desarrollados en función del contenido total de nanoplata.

La Figura 2.1 muestra de forma esquemática la planificación de la investigación desarrollada en el presente trabajo.

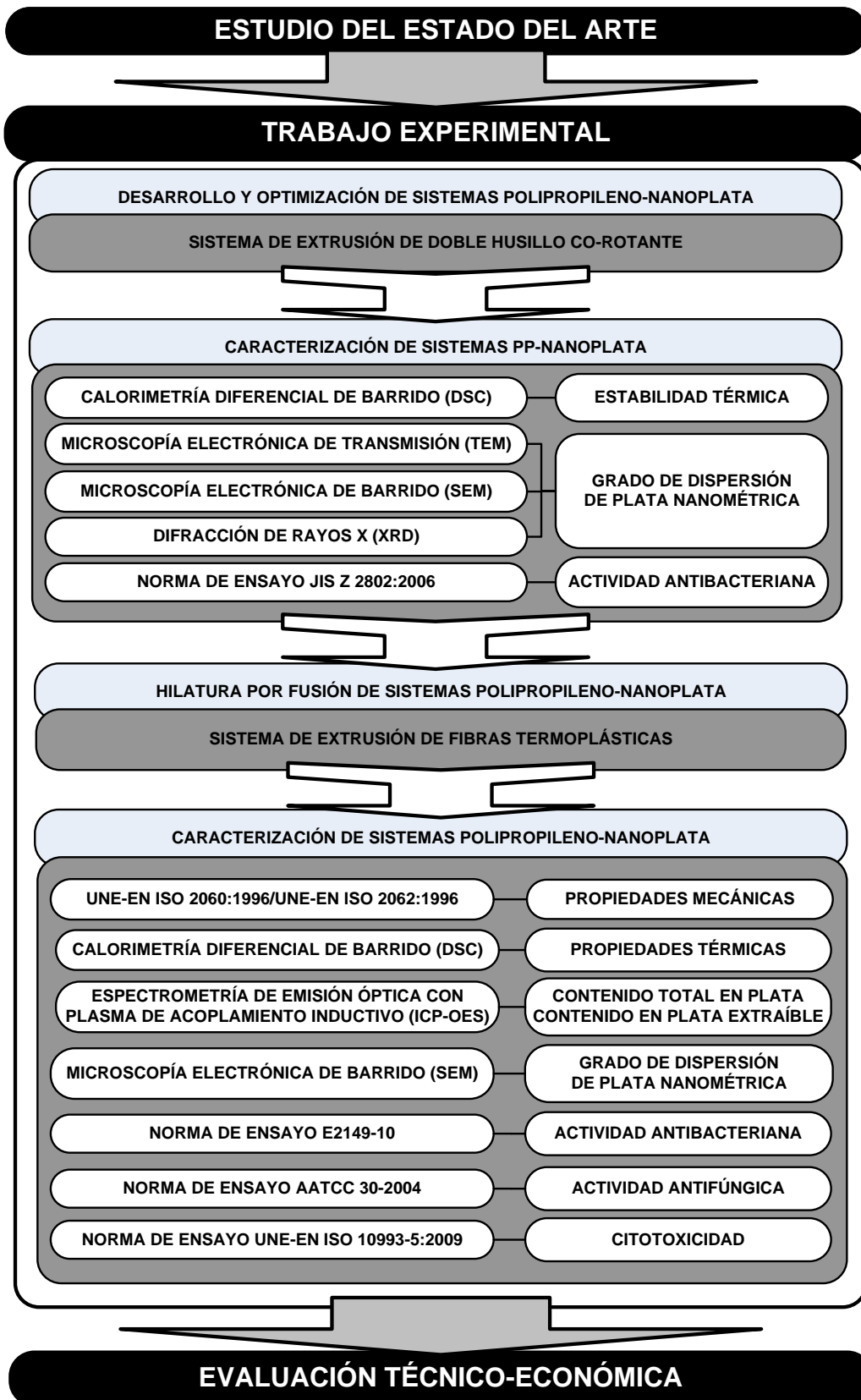


Figura 2.1.- Fases del trabajo de investigación.

III. Experimental.

1. Materiales.

A continuación, se presenta el conjunto de materiales utilizado en la presente investigación.

1.1. Polipropileno Moplen HP 561 S (Lyondell-Basell).

Polipropileno homopolímero de baja polidispersión aplicable en procesos de extrusión. El material incluye agentes estabilizantes que evitan la migración de compuestos colorantes. Polímero especialmente indicado para la fabricación de hilos de alta tenacidad y no tejidos (proceso spunbond).

Tabla 1.1.- Polipropileno MOPLEN HP 561 S: propiedades físicas, mecánicas y térmicas.

Propiedad	Método	Valor/Unidad
Propiedades físicas		
Índice de fluidez másico (MFR) (230°C/2,16 kg)	ISO 1133	33g/10 min
Índice de fluidez volumétrico	ISO 1133	44 cm ³ /10 min
Propiedades mecánicas		
Esfuerzo de tensión en el punto de fluencia	ISO 527-1,-2	34 MPa
Alargamiento en el punto de rotura	ISO 527-1,-2	>50%
Alargamiento en el punto de fluencia	ISO 527-1,-2	9,5%
Módulo flexural	ISO 527-1,-2	1390 MPa
Propiedades térmicas		
Temperatura de deflexión en caliente B (0.45 MPa) (no endurecido)	ISO 75B-1,-2	81°C
Temperatura de reblandecimiento Vicat (A50 (50°C/h 10N)) (B50 (50°C/h 10N))	ISO 306	153°C 93°C

1.2. Nanopartículas de plata.

Durante el transcurso de los trabajos de investigación se han empleado diferentes tipos de nanopartículas de plata. Seguidamente, se presentan las características técnicas de cada uno de estos productos.

1.2.1. AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH).

Copolímero de EVA aditivado con nanopartículas de plata cuyo tamaño medio de partícula es de 30 nm. La concentración de plata en este producto es de un 5,6% en peso.

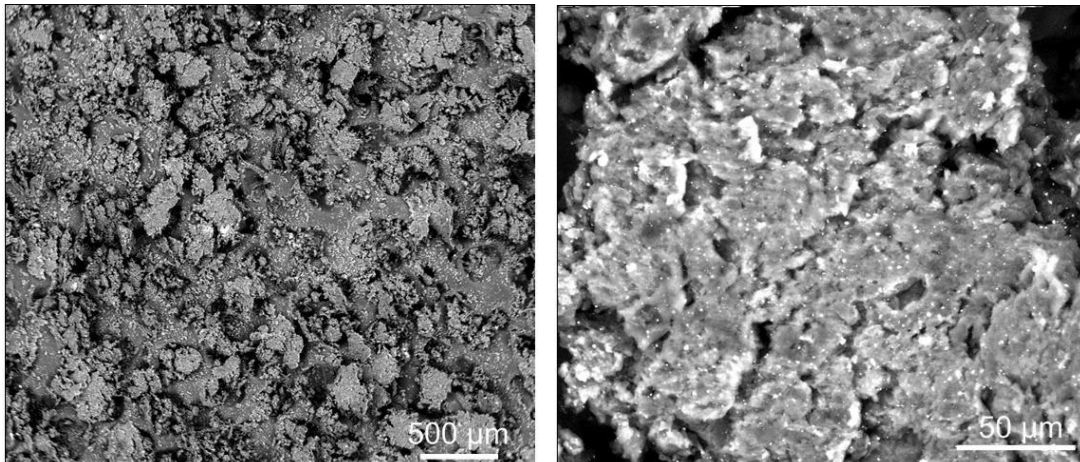


Figura 1.1.- Imágenes de la nanoplata AgPURE Wax 5.1 de Rent a Scientist GmbH obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 1200 aumentos).

Tabla 1.2.- Ficha técnica del producto AgPURE Wax 5.1.

Propiedad	Unidad	Valor	Desviación
Número ácido	mgKOH/g	0	0
pH	-	n.a.	-
Punto de goteo	°C	97	3
Contenido en plata	% peso	5,0	0,1
Concentración Ag+	% peso	< 0,1	0,05
Punto de fusión	°C	88	4
Color	-	marrón	-
Punto de recristalización	°C	80	6
Tamaño de particular (plata)	nm	<30	5

1.2.2. S2-30 (NanoDynamics, Inc.).

Plata nanométrica esférica, con tamaño de partícula comprendido en el intervalo 25-45 nm. Pureza: 99,9% en peso. La empresa Nanodynamics, Inc. facilita una completa ficha de datos de cada uno de los lotes de producto que produce. A continuación

(Tabla 1.3, Tabla 1.4 y Tabla 1.5), se presentan las fichas técnicas de cada uno de los lotes empleados en esta investigación.

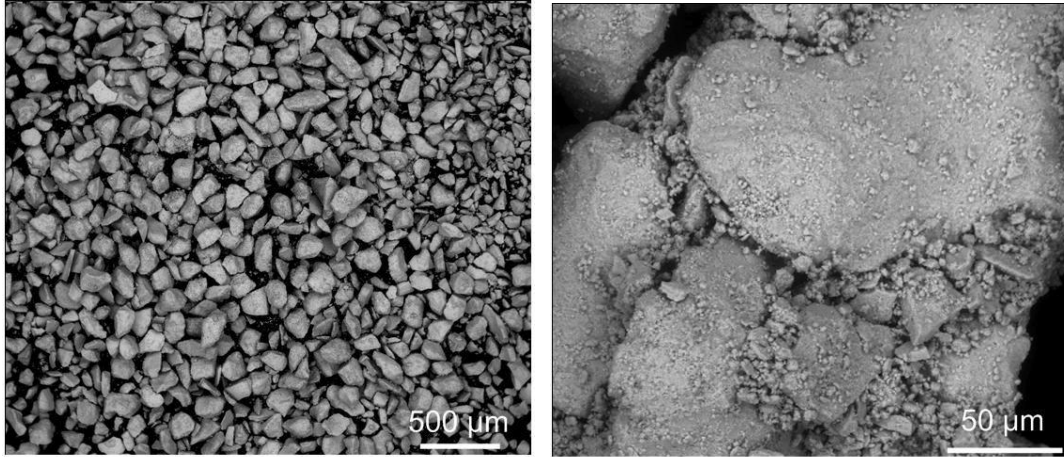


Figura 1.2.- Imágenes de la nanoplata S2-30 de NanoDynamics, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 1200 aumentos).

Tabla 1.3.- Ficha técnica del lote 1838 del producto S2-30.

LOTE 1838	
Característica	Valor/unidad
Tamaño medio de partícula (SEM)	33 nm
Pérdida de masa por secado (110°C)	0,95% p/p
Pérdida de masa por ignición en TGA (600°C)	1,40% p/p
Densidad aparente	3,0 g/cc
Área superficial específica	10,36 m ² /g

Tabla 1.4.- Ficha técnica del lote 1886 del producto S2-30.

LOTE 1886	
Característica	Valor/unidad
Tamaño medio de partícula (SEM)	43 nm
Pérdida de masa por secado (110°C)	0,42% p/p
Pérdida de masa por ignición en TGA (600°C)	1,55% p/p
Densidad aparente	2,9 g/cc
Área superficial específica	11,07 m ² /g

Tabla 1.5.- Ficha técnica del lote 1859 del producto S2-30.

LOTE 1886	
Característica	Valor/unidad
Tamaño medio de partícula (SEM)	42 nm
Pérdida de masa por secado (110°C)	0,55% p/p
Pérdida de masa por ignición en TGA (600°C)	1,28% p/p
Densidad aparente	2,9 g/cc
Área superficial específica	11,09 m ² /g

1.2.3. S2-80 (NanoDynamics Inc.).

Plata nanométrica esférica, con tamaño de partícula comprendido en el intervalo 50-80 nm. Pureza: 99,9% en peso. La empresa Nanodynamics, Inc. facilita una completa ficha de datos de cada uno de los lotes de producto que produce. A continuación, se presentan la ficha técnica del lote empleado en esta investigación.

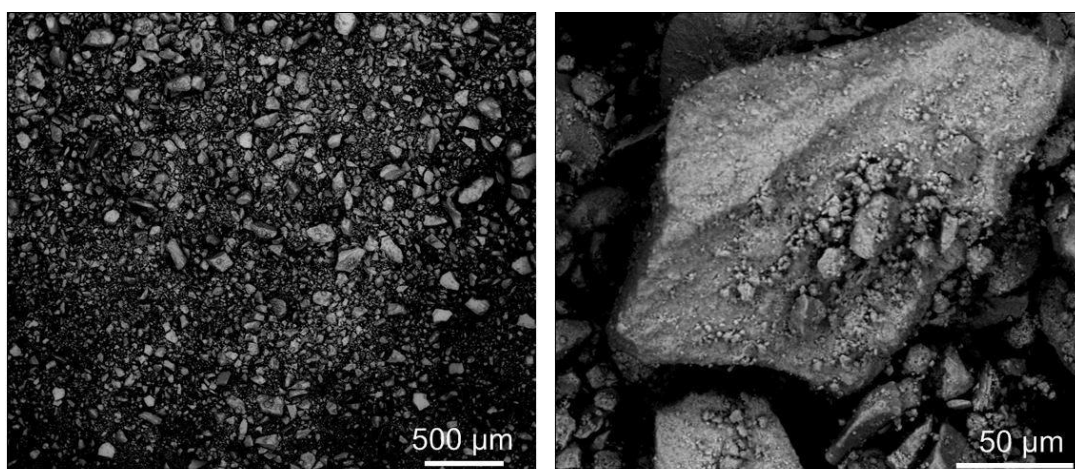


Figura 1.3.- Imágenes de la nanoplate S2-80 de NanoDynamics, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 1200 aumentos).

Tabla 1.6.- Ficha técnica del lote 1881 del producto S2-80.

LOTE 1881	
Característica	Valor/unidad
Tamaño medio de partícula (SEM)	67 nm
Pérdida de masa por secado (110°C)	0,33% p/p
Pérdida de masa por ignición en TGA (600°C)	0,94% p/p

Densidad aparente	3,1 g/cc
Área superficial específica	8,64 m ² /g

1.2.4. AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.).

Plata nanométrica con tamaño de partícula comprendido en el intervalo 30-40 nm. Las nanopartículas de plata están recubiertas de polivinilpirrolidona (0,2-0,3% en peso).

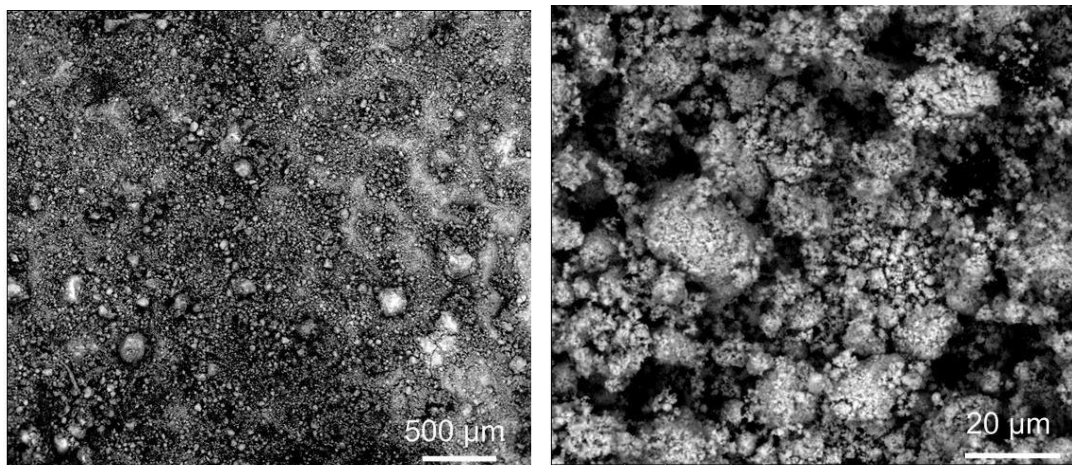


Figura 1.4.- Imágenes de la nanoplata AG-M-03-NP.40 de American Elements, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 2400 aumentos).

Tabla 1.7.- Ficha técnica del producto AG-M-03-NP.40.

CAS	7440-22-4
Fórmula	Ag
Pureza	99,9%
Tamaño medio de partícula (nm)	30-40
Área superficial específica (m²/g)	5-10
Densidad (g/cm³)	10,5

1.2.5. AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.).

Plata nanométrica con tamaño de partícula comprendido en el intervalo 30-50 nm. Las nanopartículas de plata están recubiertas de ácido oleico (2% p/p).

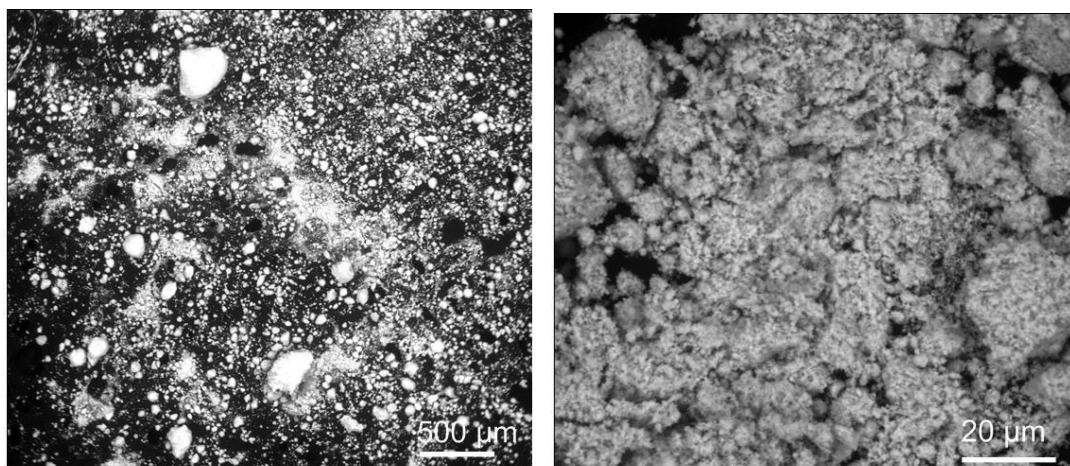


Figura 1.5.- Imágenes de la nanoplate AG-M-03-NPC.40 de American Elements, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 2400 aumentos).

Tabla 1.8.- Ficha técnica del producto AG-M-03-NPC.40.

CAS	7440-22-4
Fórmula	Ag
Pureza	99,9%
Tamaño medio de partícula (nm)	30-50
Área superficial específica (m²/g)	5-10
Densidad (g/cm³)	10,5

1.2.6. AG-M-025M-NP.100N (American Elements, Inc.).

Plata nanométrica con tamaño de partícula inferior a 100 nm. Las nanopartículas de plata están recubiertas de polivinilpirrolidona (0,2-0,3% p/p). Este material es muy similar al producto AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.), de hecho las únicas diferencias existentes entre ambos son el grado de pureza y el tamaño medio de las nanopartículas. Nótese que en el inicio de las pruebas experimentales de desarrollo de mezclas polipropileno-nanoplate recubierta de PVP se hizo uso del producto AG-M-03-NP.40. Sin embargo, durante el transcurso de la investigación el productor interrumpió el proceso de fabricación de este grado de producto suministrando en su lugar el material referenciado como AG-M-025M-NP.100N, con menor pureza y una mayor dispersión en el tamaño medio de partícula.

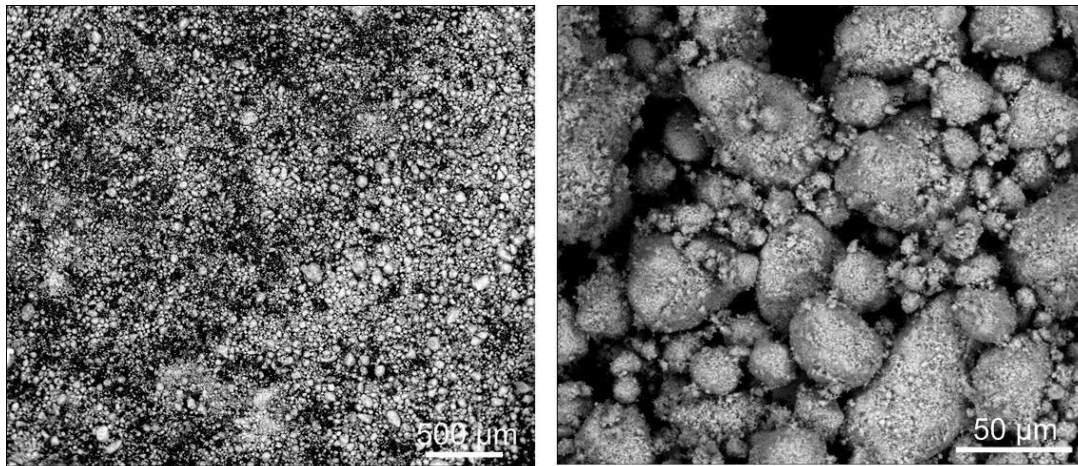


Figura 1.6.- Imágenes de la nanoplata AG-M-025M-NP.100N de American Elements, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 1200 aumentos).

Tabla 1.9.- Ficha técnica del producto AG-M-025M-NP.100N.

CAS	7440-22-4
Fórmula	Ag
Pureza	99,5%
Tamaño medio de partícula (nm)	< 100
Área superficial específica (m²/g)	5-10
Densidad (g/cm³)	10,5

1.3. Agentes compatibilizantes.

Durante el transcurso de los trabajos de investigación se han empleado diferentes agentes compatibilizantes con el objeto de mejorar el grado de dispersión de la plata nanométrica en la matriz de polipropileno. Seguidamente, se presentan las características técnicas de cada uno de estos productos.

1.3.1. Compatibilizante PP-anhídrido maleico (Sigma Aldrich).

Polipropileno injertado con anhídrido maleico (0,6% p/p). Especialmente indicado para la compatibilización de blends poliméricos o como agente de acoplamiento en matrices de polipropileno o polietileno reforzado. Se comercializa en forma de granza.

Tabla 1.10.- Ficha técnica del producto PPgMA.

Característica	Valor/unidad
Índice de fluidez (190°C/2.16 kg)	115g/10 min
Total de impurezas (óxido de calcio)	< 6% p/p
Temperatura de fusión	152 °C
Densidad (25°C)	0,95 g/cc
Temperatura de reblandecimiento Vicat	147°C
Solubilidad en agua	insoluble

1.3.2. Compatibilizante SLIP ANTIBLOCK 93006 (IQAP Masterbatch Group, S.L).

Matriz de polietileno aditivada con compuestos amida. Producto especialmente diseñado para su aplicación como auxiliar de proceso en la producción de masterbatches con compuestos metálicos.

Tabla 1.11.- Ficha técnica del producto SLIP ANTIBLOCK 93006.

PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD	MÉTODO/NORMA
Solidez a la luz	-	(1-8) escala azules	DIN 53387 ISO 4892-2
Tª de trabajo máxima recomendada	260-280	°C	-
Apto para uso alimentario	Sí	-	2002/72/CE
Libre de metales pesados	Sí	-	CONEG
Apto para envases	Sí	-	94/62/CE
Apto para juguetes	Sí	-	EN 71/3
Porcentaje de uso recomendado	1-2	% p/p	-

1.3.3. Compatibilizante PP-POSS MS0825 (Hybrid Plastics Inc.).

Matriz de polipropileno Ashland Hival 5250 (MFI = 20g/10min) aditivada con POSS MS0825 (20%). Seguidamente se presenta la ficha técnica de las nanopartículas de silsequioxano poliédrico POSS MS 0825.

Tabla 1.12.- Ficha técnica del producto POSS MS 0825.

CAS	221326-46-1
Fórmula	C ₃₂ H ₇₂ O ₁₂ Si ₈

Solubilidad	THF, hexano, cloroformo, resinas termoplásticas
Insolubilidad	Acetona, acetonitrilo, metanol
Apariencia	Polvo blanco

1.4. Estabilizante térmico 92098 (IQAP Masterbatch Group, S.L).

Durante la preparación de las mezclas polipropileno-nanoplatá se ha empleado un agente antioxidante que previene la degradación termo-oxidativa del polímero. Dicho producto, referenciado como 92098, es comercializado por la empresa IQAP Masterbatch Group, S.L. La empresa no ha facilitado la ficha técnica del producto. Atendiendo a sus indicaciones se trata de una combinación de compuestos fenólicos con un punto de fusión comprendido entre 180-185°C. Su apariencia es la de un polvo no extremadamente fino de color blanco.

1.5. Aceite de ensimaje Fasavin CF 64 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG).

Combinación de compuestos poliglicólicos aditivados con agentes antiestáticos.

Tabla 1.13.- Ficha técnica del producto Fasavin CF 64.

Apariencia	Líquido amarillento
Índice de refracción 20°C	1,46
Viscosidad 20°C (mPas)	160
Solubilidad en agua destilada	Soluble
Contenido en componente activo	90%
Densidad (g/cm³) 20°C	1,1
pH (10%)	7

Aceite de ensimaje especialmente indicado para el proceso de hilatura de fibras de PP de media y alta tenacidad. El producto proporciona una buena cohesión fibra/fibra y posee excelentes propiedades antiestáticas. En el proceso de obtención de hilados de título inferior a 500 denier se recomienda la utilización de una disolución acuosa del producto (10-20 %p/p). Con el objeto de proteger la disolución frente a la acción de hongos y bacterias se recomienda la utilización del producto bactericida Flerolan 9540 en una concentración de 0,3-0,4 % p/p

2. Equipos.

En el presente apartado se incluye una detallada descripción de los equipos empleados en la obtención de masterbatches polipropileno-nanoplata y en la posterior transformación de éstos en un hilo aditivado. En la operación de compounding se ha empleado un sistema de extrusión de doble husillo co-rotante, mientras que en el proceso de obtención del hilo aditivado se ha hecho uso de una planta piloto de extrusión de fibras termoplásticas.

Adicionalmente, se describen aquellos equipos utilizados para la preparación de probetas adecuadas a las técnicas de caracterización seleccionados para esta investigación. En este sentido, se ha empleado un sistema de inyección de plásticos para la transformación de granza de polímero aditivada en placas, posibilitando su análisis mediante difracción de rayos, microscopía electrónica de transmisión y de barrido así como la determinación de la actividad antibacteriana.

Los hilos polipropileno-nanoplata han requerido de un proceso de tejeduría posterior, de forma que fuera posible su caracterización en términos de actividad antifúngica. Para este fin, se ha empleado un sistema de tejeduría de punto circular.

2.1. Sistema de compounding.

En la presente investigación se ha hecho uso de las instalaciones disponibles en Aitex, Instituto Tecnológico Textil. En este centro se dispone del equipamiento necesario para la aditivación de materiales termoplásticos mediante procesos de extrusión de doble husillo co-rotante. La planta piloto de mezclado de AITEX se compone de los siguientes elementos:

- Dosificador gravimétrico de granza.
- Dosificador gravimétrico de nanopartículas (material pulverulento).
- Sistema de extrusión de doble husillo co-rotante.
- Sistema de peletizado.

Seguidamente se presentan las especificaciones técnicas de cada uno de estos elementos del sistema de compounding empleado en el desarrollo de los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata en formato granza.

2.1.1. Sistemas de alimentación.

La alimentación del material polimérico y de las nanopartículas de plata en el equipo de extrusión de doble husillo se ha llevado a cabo haciendo uso de dos dosificadores gravimétricos por pérdida de peso.

Para la alimentación de las nanopartículas en el equipo de extrusión se ha utilizado el alimentador gravimétrico modelo DDW-MD1-MT-1(2)[3], del fabricante Brabender Technologies KG.



Figura 2.1.- Dosificador DDW-MD1-MT-1(2)[3].

En la Tabla 2.1 se presentan las principales características técnicas de este equipo.

Tabla 2.1.- Características técnicas del dosificador DDW-MD1-MT-1(2)[3].

Parámetro/unidad		Valor
Volumen (dm ³)	Tolva rectangular	1
Velocidad máxima de alimentación (dm ³ /h)	Husillo cóncavo	1,8

En el proceso de alimentación de la granza de polímero en el equipo de extrusión se ha utilizado el alimentador gravimétrico modelo DDW-MD2[3]-DDSR20-10Q[20], del fabricante Brabender Technologies KG.



Figura 2.2.- Dosificador DDW-MD2[3]-DDSR20-10Q[20].

En la Tabla 2.2 se presentan las principales características técnicas de este equipo.

Tabla 2.2.- Características técnicas del dosificador DDW-MD2[3]-DDSR20-10Q[20].

Parámetro/unidad		Valor
Volumen (dm ³)	Tolva rectangular	10
	Tolva cónica	20
Velocidad máxima de alimentación (dm ³ /h)	Husillo en espiral	335
	Husillo cóncavo	139

2.1.2. Sistema de extrusión de doble husillo co-rotante.

Seguidamente, se presentan las características de la planta piloto de extrusión (modelo ZSK 18 MegaLab, de Coperion) empleada durante las pruebas de aditivación de nanopartículas de plata sobre la matriz de polipropileno.



Figura 2.3.- Extrusora de doble husillo co-rotante ZSK 18 MegaLab.

Este equipo de extrusión de doble husillo co-rotante está compuesto por los siguientes elementos:

1. Motor.

La unidad principal consiste en cuatro motores de corriente alterna conectados al eje principal. Estos cuatro motores están controlados por un inversor de frecuencia común. La caja de cambios reduce la velocidad del eje de los tornillos y distribuye el par de torsión entre los dos ejes de salida. Incluye un embrague de seguridad instalado entre la unidad principal y la caja de cambios.

Tabla 2.3.- Especificaciones técnicas del motor de la extrusora ZSK 18 MegaLab.

Energía máx. de las marchas reductoras (siendo la velocidad de tornillo 1200rpm):	9,5 kW
Tolerancia de salida del par de torsión 0 – 1200 rpm:	38 Nm
Capacidad del depósito de aceite:	1 litro
Nivel de ruido a 1 metro de distancia (DIN 45635):	68 + 2 dB(A)

2. Módulo de procesamiento.

La zona de procesamiento puede configurarse a la medida de las necesidades puntuales de la investigación gracias a los fundamentos en los que se basa este módulo, puesto que los tornillos se componen por bloques modulares intercambiables,

y cada bloque dota de unas propiedades específicas a los tornillos: acompañamiento o transporte del polímero, mezcla distributiva, mezcla dispersiva, etc.

3. Circuito de agua.

La extrusora debe estar equipada con un sistema de refrigeración por agua capaz de estabilizar la temperatura del conjunto en el caso de que se alcancen temperaturas elevadas. El agua de refrigeración fluye desde el cabezal alimentador y es distribuida a las diferentes zonas de refrigeración. Las válvulas 2/2 del solenoide son accionadas automáticamente por el controlador. El vapor que se genera se reconduce de nuevo para ser reutilizado. Se hace uso de un cabezal de retorno para ello, que condensa el vapor en forma de agua caliente, la cual es enfriada nuevamente y entra otra vez en el circuito. La unidad está compuesta por:

- un cabezal de alimentación.
- un cabezal de retorno.
- zona de enfriamiento permanente.
- zonas de control automático según especificaciones.
- sistema de conducción del agua.

4. Sistema electrónico de la extrusora ZSK 18 MegaLab.

Los elementos electrónicos del equipo son:

- Circuitos de medida de parámetros tales como la velocidad y el par de torsión, la presión y la temperatura.
- Control de temperatura de los tornillos mediante software, medición por medio de un par termoeléctrico Fe-CuNi.
- Interfaz de control mediante pantalla táctil y salida/entrada analógica.
- Circuitos de alimentación para calentamiento eléctrico.
- Circuitos auxiliares.
- Sistema de protección personal.
- Sistema para la conexión de accesorios externos.

5. Entrada de alimentación lateral.

Este elemento complementa a la unidad de alimentación principal y permite alimentar materia al equipo de una manera auxiliar a ésta. De esta manera se incrementa la versatilidad del equipo al disponer de una segunda entrada de alimentación que permite introducir nanocompuestos, aditivos en polvo, u otras sustancias.

6. Unidad de refrigeración del agua.

Esta unidad se encarga de refrigerar el agua que enfría la sección de procesamiento. La unidad de refrigeración está montada sobre el marco de la extrusora, estando conectada eléctrica e hidráulicamente. Está compuesta por un intercambiador de calor, una bomba de circulación, un tanque de acero inoxidable, un sistema eléctrico y los elementos de seguridad.

7. Bomba de vacío rotativa.

Este elemento de la máquina se utiliza para la eliminación de la materia volátil del producto. Está completamente ensamblada y conectada internamente. Se encuentra instalada en el marco de soporte de la extrusora. El sistema de control se encuentra ubicado en la cabina de la extrusora.

8. Baño de agua.

La función de este baño es enfriar los filamentos extruídos por el cabezal de hilatura. Estos filamentos son introducidos en este baño y conducidos por medio de cilindros (ruedas).

9. Válvula de inyección de líquidos.

En la zona número 5 de la extrusora se ha habilitado una válvula para inyección de líquidos. Mediante un dosificador volumétrico de líquidos o una bomba de inyección de líquidos es posible adicionar nanopartículas en disolución.

10. Revestimiento térmico externo de alto rendimiento.

Este complemento permite la utilización de la extrusora en procesos a elevada temperatura (superiores a 450°C); se está en disposición de extruír toda la gama de polímeros de elevado punto de fusión, tales como el polímero PEEK.

2.1.3. Peletizadora.

La peletizadora se utiliza para cortar los filamentos ya fríos y secos. Los filamentos son introducidos en el alimentador, y son agarrados por un par de bobinas y llevados al rotor de la peletizadora donde se procede a su corte. El rotor está sincronizado con las bobinas de entrada.

Tabla 2.4.- Especificaciones técnicas del sistema de peletizado.

capacidad máxima de rendimiento:	50 kg/h
---	---------

velocidad:	6-30 m/min
-------------------	------------

2.2. Sistema de extrusión de fibras termoplásticas.

Durante el desarrollo del presente proyecto se ha hecho uso de la planta piloto de extrusión de fibras de AITEX, Instituto Tecnológico Textil. Los elementos que constituyen la extrusora de fibras termoplásticas empleada en el desarrollo de los primeros prototipos de fibra de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata son:

1. Estructura metálica.

2. Plataforma elevadora (adjustable en altura).

Sobre ella están situadas las dos líneas de extrusión de fibras bicomponentes, las tolvas, las bombas de inyección y el cabezal de hilatura.

3. Dos extrusoras de husillo simple.

- Una extrusora de 25 mm de diámetro con un relación L/D de 24.
- Una extrusora de 32 mm de diámetro con un relación L/D de 24.

Ambas poseen un sistema de refrigeración por agua para evitar el sobre calentamiento del polímero fundido dentro del sistema. Además, cada una de las extrusoras posee cuatro zonas de calentamiento que emplean resistencias eléctricas. Es posible alcanzar una temperatura máxima de trabajo que ronda los 400°C, por lo tanto, es posible trabajar con la práctica totalidad de polímeros termoplásticos existentes en la actualidad. La pieza que actúa de punto de unión entre la tolva y la extrusora incorpora una entrada para nitrógeno líquido, por si se considerara necesario un sistema de enfriamiento más enérgico. Todos los elementos metálicos de la extrusora han sido fabricados con una aleación de hierro dopado con nitruros; este material presenta una excelente resistencia a la abrasión.

Las tolvas de alimentación poseen un sistema de presecado que permite trabajar con polímeros como PES o PA, los cuales no deben contener humedad alguna durante el proceso de extrusión de fibras.

4. Cabezal de hilatura.

Dispone de dos bombas de inyección del polímero (una para cada extrusora). El sistema de calentamiento del cabezal de hilatura es similar al empleado en los tornillos de extrusión. Las matrices del cabezal de hilatura (spinning packs) están formadas por varios platos que aseguran la correcta distribución del polímero. Se dispone de los siguientes cabezales de hilatura:

- Spinning pack para filamentos bicomponentes side-by-side.
- Spinning pack para filamentos bicomponentes sheath-core.
- Spinning pack para filamentos bicomponentes cartwheel (8 segmentos).
- Spinning pack para filamentos bicomponentes islands-in-sea.
- Spinning pack para filamentos monocomponentes.
- Spinning pack para fibras huecas.

5. Dos bombas de alimentación del fundido.

6. Cabina de enfriado por aire (Air quench cabinet).

La zona de enfriado por aire posee una longitud total de 2,5 m, estando dividida en 5 zonas de idéntica longitud (0.5 m cada una de ellas). Además, mediante la plataforma elevadora donde están situadas las extrusoras es posible controlar la longitud de la zona de secado por aire, reduciendo dicha longitud por debajo de los 0,5 m si se considerara necesario.

7. Sistema de aplicación de ensimaje.

Emplea un aplique cerámico para suministrar el lubricante que protegerá el hilo durante la fase de estiraje. El aceite lubricante o ensimaje está contenido en un recipiente para tal efecto y un sistema transportador lo transporta hasta el dispositivo de aplicación sobre el hilo.

8. Rodillo de salida.

- Diámetro: 0,834 m.
- Ancho: 100 mm
- Capaz de alcanzar 6.000m/min.

9. Estación de estiraje.

Consta de 4 pares de godets:

- Godets 1-4: calentados por inducción. Diámetro de 0,5 m, 120 mm de ancho. Capaces de alcanzar 3000 m/min.

- Godets 5+6: calentados por inducción. Diámetro de 0,5 m, 120 mm de ancho. Capaces de alcanzar 4500 m/min.
- Godets 7+8: sin sistema de calefacción. Diámetro de 0,834 m, 120 mm de ancho. Capaces de alcanzar 6000 m/min.

Cada par de godets emplea un motor propio. La superficie de los mismos está recubierta de un compuesto cerámico para asegurar la adherencia óptima durante el estirado.

10. Sistema de tangleado.

Se encuentra entre el último par de godets y la bobinadora. Mediante la aplicación de pulsos de aire comprimido se reúnen los filamentos para formar el hilo.

11. Bobinadora.

Especialmente diseñada para alcanzar 6000m/min. Se ha debido sobredimensionar para alcanzar velocidades de bobinado de esa magnitud.



Figura 2.4.- Planta piloto de extrusión de fibras termoplásticas de AITEX.

2.3. Equipos auxiliares: desarrollo de probetas para la realización de ensayos de caracterización.

En este apartado se describen los dos equipos utilizados en el proceso de transformación de granza y de hilos de polipropileno-nanoplata con vistas a facilitar la caracterización de los mismos. El sistema de inyección de plásticos ha permitido la caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata en términos de actividad antibacteriana, así como mediante microscopías TEM y SEM y difracción de rayos X. Por su parte, se ha empleado el equipo de tejeduría de punto circular para caracterizar los hilos de polipropileno aditivados con nanoplata en términos de actividad antifúngica.

2.3.1. Sistema de inyección.

Durante el presente trabajo de investigación se ha hecho uso del sistema de moldeo por inyección Babyplast 6/6 para procesar las mezclas PP-nanoplata en forma de placa. Los principales atributos de este equipo de inyección son:

- Display LCD retroiluminado.
- Páginas de fácil consulta gracias a las teclas multifunción.
- Gestiona y memoriza los parámetros de producción de hasta 100 moldes. La máquina está controlada íntegramente por dos potentes microprocesadores que controlan y gestionan los movimientos, los tiempos y las temperaturas del ciclo productivo. Control de las posiciones de inyección y cierre mediante transductores lineales. Todos los movimientos de la máquina son realizados por un grupo motorbomba de alto rendimiento colocado en el depósito de aceite, fácilmente controlable. Gracias a la hidráulica proporcional, las presiones durante las fases del ciclo son gestionadas y memorizadas por la máquina.
- Gestión del motor mediante variador de frecuencia.
- Platos de la máquina especiales. La original concepción de los platos de la máquina, que funcionan siempre como porta-moldes, permite el montaje únicamente de las placas de la figura, reduciendo claramente el tiempo y el coste de los moldes.
- Seguridad molde. Aproximación en baja presión.
- Gestión del enfriamiento. La cantidad del líquido de enfriamiento en los diversos puntos de la máquina, incluido el molde, se regula a través de un caudalímetro.
- Calefacción del molde o la cámara caliente. La máquina dispone de una zona de calefacción a 230 V para el molde o la cámara caliente. Para el molde, es

posible utilizar resistencias de cartucho y controlar el calentamiento en % o en °C (mediante un termopar). También se puede utilizar una boquilla o una cámara caliente gestionando la calefacción desde la máquina.

- Inyección Descentrable. El grupo de inyección tiene dos posiciones. Una central y una 25 mm más baja. En el caso de una sola figura en el molde y que no sea posible inyectar centralmente (motivos estéticos), se puede mantener la cavidad centrada respecto al molde, inyectando por el lado inferior.

En la siguiente tabla se recogen las especificaciones técnicas del equipo.

Tabla 2.5.- Características técnicas del equipo de microinyección babyplast 6/6.

CARACTERÍSTICAS	Unid.	DATOS				
DIÁMETRO PISTÓN	mm	10	12	14	16	18
VOLUMEN	cm ³	4	6,5	9	12	15
PRESIÓN INYECCIÓN	bar	2650	1830	1340	1030	815
FUERZA CIERRE	KN	62,5				
FUERZA APERTURA	KN	4				
CARRERA APERTURA	mm	30 - 110				
FUERZA EXPULSIÓN	KN	7,5				
CARRERA EXPULSIÓN	mm	45				
PRESIÓN HIDRÁULICA	bar	130				
CAPACIDAD DEPÓSITO ACEITE	l	16				
CICLO EN VACIO	seg	2,4				
POTENCIA INSTALADA	KW	3				
PESO	Kg	150				
NIVEL DE RUIDO	db	<70				

2.3.2. Equipo de tejeduría de punto circular.

En el desarrollo de tejidos de punto para el análisis de propiedades antifúngicas se ha utilizado el equipo Celex Inlab de Darbra Textile Machinery. Éste es un equipo especialmente diseñado para tejer muestras de punto a escala de laboratorio, siendo destacable su facilidad de manejo y mantenimiento. Este equipo es ampliamente utilizado en laboratorios de hilaturas y tintes para inspección de barrados, solideces (tinturas a la luz, al roce, al lavado y al agua) y resistencias (enganche, peeling y abrasión). En la Figura 2.5 se muestra el equipo Celex Inlab así como un detalle del proceso de obtención de un tejido de punto.



Figura 2.5.- Equipo de laboratorio de tejeduría de punto Celex Inlab.

En la Tabla 2.6 se muestran las características técnicas del equipo de tejeduría de punto Celex Inlab.

Tabla 2.6.- Características técnicas del equipo Celex Inlab.

GALGA	13
PLATO	Sí
CILINDRO	Sí
Nº DE JUEGOS	1,00
DIÁMETRO	3,5 pulgadas
Nº AGUJAS	144
MÁXIMA VELOCIDAD	300 rpm
PESO	112 kg
DIMENSIONES	2 x 0,9 x 0,9 m
Nº DE ALIMENTADORES	1
CONTROL ELÉCTRICO	Sí
DISPARO RORURA DE HILO	Sí
DISPARO FINAL DE ROLLO	Sí
DISPARO DE ROTURA DE AGUJA	No
TIPO DE FILETA	Simple
CONSUMO ELÉCTRICO	0,75 kW motor 1 0,50 kW motor 2
AIRE COMPRIMIDO	No
ACCESORIOS OPCIONALES	Enrollador. Alimentador Positivo. Cuenta metros

3. Procedimientos y métodos.

A continuación, se presenta el procedimiento utilizado en el desarrollo de mezclas polipropileno-nanoplata y en el posterior procesado de las mismas en forma de hilo.

3.1. Procedimiento para la preparación de mezclas polipropileno-nanoplata.

En el desarrollo de mezclas polipropileno-nanoplata se utiliza un sistema de extrusión de doble husillo co-rotante. Se tiene un máximo de cuatro componentes en las mezclas objeto de estudio: granza de polipropileno, antioxidante o estabilizante térmico, un agente compatibilizante y la plata nanométrica.

La mezcla polipropileno-estabilizante de proceso-agente compatibilizante se realiza de forma manual: el polímero y el compatibilizante (en forma de granza o polvo) y el antioxidante (en forma de polvo) se agitan en una bolsa de plástico durante varios minutos, quedando el estabilizante adherido a la superficie de la granza. Acto seguido, se introduce esta mezcla ternaria en la tolva del alimentador de polímero en la extrusora, modelo DDW-MD2[3]-DDSR20-10Q[20] del fabricante Brabender Technologies KG. Opcionalmente, para favorecer la homogeneización de esta mezcla ternaria, es posible emplear un producto aceitoso de tal forma que se prevenga la separación de componentes por diferencia de granulometría en el interior de la tolva del sistema de alimentación.

Las nanopartículas de plata se alimentan en la extrusora empleando para este fin el sistema de dosificación específico de polvo, modelo DDW-MD1-MT-1(2)[3] del fabricante Brabender Technologies KG.

En el desarrollo de los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata se ha utilizado el mismo perfil de temperatura en el barril de la extrusora. En la Tabla 3.1 se presenta dicho perfil de temperatura.

Tabla 3.1.- Perfil de temperatura utilizado en la extrusora ZSK 18 MegaLab durante la operación de compounding.

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Set T ^a (°C)	170	175	175	180	180	185	185

Dependiendo de las velocidades de alimentación y, por tanto, de extrusión utilizadas se ha requerido la utilización de un cabezal con un único orificio o bien con dos.

Velocidades altas de extrusión requieren de un cabezal con dos orificios que posibiliten una buena evacuación del material en estado fundido. Esta circunstancia en nada afecta a la calidad del producto obtenido, si bien se debe tener en cuenta para poder trabajar correctamente con el equipo de compounding. De otra forma, se podría bloquear el sistema de husillos del equipo de extrusión debido a una sobrecarga de materia en el interior del barril.

La mezcla polímero-nanopartícula abandona el sistema de extrusión en estado fundido, alcanzando entonces el baño de agua donde se reduce su temperatura para facilitar la operación de corte en el sistema de pelletizado. La temperatura del material a la salida de la extrusora es de 195-210°C, dependiendo de la formulación y de las condiciones de procesado. La grana de polipropileno aditivado con nanoplata es recogida en un contenedor plástico o metálico. El material resultante posee cierto grado de humedad fruto de su paso previo por el baño de agua. La velocidad de corte del sistema de pelletizado es de 15-30 m/min.

A continuación, se presentan las condiciones de proceso empleadas en el proceso de síntesis de las diferentes mezclas polipropileno-nanoplata. Con el objeto de presentar de forma ordenada esta información, se distinguirá entre los materiales desarrollados en un primer momento durante la fase de investigación de los mismos y aquellos otros generados en la fase de optimización de formulaciones.

3.1.1. Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata.

En el presente apartado se muestran las condiciones experimentales utilizadas durante la fase inicial de desarrollo de formulaciones polipropileno-nanoplata.

3.1.1.1. Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1.

En la Tabla 3.2 se presentan las condiciones de procesado de los sistemas polipropileno-nanoplata que incorporan en su composición el producto AgPURE Wax 5.1.

Tabla 3.2.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1.

MATERIAL	V _{ext} (rpm)	COMPOSICIÓN	
		PP/(1%)AgPURE/200	200

		% PP	% PPgMA	% EP	
		99,80	-	0,20	
PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/200	200	Alimentador 1 (1,980 kg/h)			Alimentador 2 (0,357 kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		98,80	1,00	0,20	
PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/350	350	Alimentador 1 (1,980 kg/h)			Alimentador 2 (0,357 kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		98,80	1,00	0,20	
PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/500	500	Alimentador 1 (1,980 kg/h)			Alimentador 2 (0,357 kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		98,80	1,00	0,20	

Observaciones:

Debe indicarse que la mezcla PP-nanoplata mantiene el color original del producto AgPURE Wax 5.1. Este material presenta una fuerte coloración marrón. El producto PP/(1%)AgPURE/200 presenta una coloración muy similar, también marrón, mientras que las restantes muestras manifiestan un color más cercano al verde oscuro.

Tras realizar las pruebas se procedió a limpiar el sistema, encontrando a la entrada de la tolva del sistema de extrusión cúmulos de un material, que recuerda a la plata metálica, recubriendo grana polimérica. Este hecho hace pensar que posiblemente el porcentaje en plata en el sistema PP-nanoplata sea inferior al esperado.

3.1.1.2. Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30.

Durante la realización de estos ensayos se ha empleado el producto S2-30, de NanoDynamics, Inc. (lotes 1838 y 1886). Pureza: 99,9%. APS: 33 y 43 nm (SEM), respectivamente. En la Tabla 3.3 se presentan las condiciones de procesado de los sistemas polipropileno-nanoplata que incorporan en su composición el producto S2-30.

Tabla 3.3.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30.

MATERIAL	V _{ext} (rpm)	COMPOSICIÓN			
PP/(2%)S2-30/350	350	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		99,60	-	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/350	350	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	

PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/500	500	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/800	800	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500	500	Alimentador 1 (15,000kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	

Observaciones:

La granza aditivada con nanopartículas de plata presenta una coloración grisácea. El material, a la salida del sistema de pelletizado, está extremadamente caliente, siendo necesario utilizar un contenedor metálico para su recolección. Su apariencia es totalmente diferente a la de la granza desarrollada en el conjunto de pruebas donde se empleaba el producto AgPURE Wax 5.1.

3.1.1.3. Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80.

Durante la realización de estos ensayos se ha empleado el producto S2-80, de NanoDynamics, Inc. (lote 1881). Pureza: 99,9%. APS: 67 nm (SEM). En la Tabla 3.4 se presentan las condiciones de procesamiento de los sistemas polipropileno-nanoplata que incorporan en su composición el producto S2-80.

Tabla 3.4.- Condiciones de procesamiento de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80.

MATERIAL	V _{ext} (rpm)	COMPOSICIÓN			
PP/(2%)S2-80/350	350	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		99,60	-	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/350	350	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/500	500	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/800	800	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	

PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500	500	Alimentador 1 (15,000kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	

Observaciones:

Tal y como ocurriera con los materiales que incorporan la nanoplata S2-30, las muestras aditivadas con la nanoplata S2-80 presentan una coloración grisácea y a la salida del sistema de pelletizado están extremadamente calientes.

3.1.1.4. Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40.

En la Tabla 3.5 se presentan las condiciones de procesado de los sistemas PP-nanoplata que incorporan en su composición el producto AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.).

Tabla 3.5.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40.

MATERIAL	V _{ext} (rpm)	COMPOSICIÓN			
PP/(2%)AgPVP/350	350	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		99,60	-	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/350	350	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/500	500	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/800	800	Alimentador 1 (7,500kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		98,00 % POLÍMERO			2,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500	500	Alimentador 1 (15,000kg/h)			Alimentador 2 (0,150kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	

Observaciones:

La granza aditivada con nanopartículas de plata adquiere una tonalidad próxima al marrón ocre. El material, a la salida del sistema de pelletizado, está extremadamente caliente.

3.1.1.5. Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40.

En la Tabla 3.6 se presentan las condiciones de procesado de los sistemas polipropileno-nanoplata que incorporan en su composición el producto AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.).

Tabla 3.6.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40.

MATERIAL	V _{ext} (rpm)	COMPOSICIÓN			
		Alimentador 1 (7,500kg/h)		Alimentador 2 (0,150kg/h)	
PP/(2%)AgOLE/350	350	98,00 % POLÍMERO			
		% PP	% PPgMA	% EP	
		99,60	-	0,40	
		2,00 % NANOPLATA			
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/350	350	98,00 % POLÍMERO			
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
		2,00 % NANOPLATA			
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/500	500	98,00 % POLÍMERO			
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
		2,00 % NANOPLATA			
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/800	800	98,00 % POLÍMERO			
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
		2,00 % NANOPLATA			
PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500	500	99,00 % POLÍMERO			
		% PP	% PPgMA	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
		1,00 % NANOPLATA			

Observaciones:

La granza aditivada con nanopartículas de plata adquiere una tonalidad próxima al marrón ocre. El material está extremadamente caliente a la salida del sistema de pelletizado.

3.1.2. Optimización de sistemas polipropileno-nanoplata.

En el presente apartado se muestran las condiciones experimentales utilizadas durante la fase de optimización de formulaciones polipropileno-nanoplata.

3.1.2.1. Optimización de sistemas polipropileno-nanoplatas S2-30.

Durante la realización de estos ensayos se ha empleado el producto S2-30, de NanoDynamics, Inc. (Lote 1859 – APS: 42 nm determinado con SEM). Las diferencias existentes entre estas mezclas y las anteriormente presentadas que incorporaban este tipo de nanoplatas radican en el tipo de agente compatibilizante empleado, en la concentración de nanoplatas así como en las velocidades de extrusión utilizadas. En la Tabla 3.7 se presentan las condiciones de procesamiento de los sistemas polipropileno-nanoplatas optimizados que incorporan en su composición el producto S2-30.

Tabla 3.7.- Condiciones de procesamiento de sistemas polipropileno-nanoplatas S2-30 optimizados.

MATERIAL	V _{ext} (rpm)	COMPOSICIÓN			
PP/(1%)S2-30/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		99,60	-	0,40	
PP/(1%)S2-30/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		99,60	-	0,40	
PP-(1%)SLIP/(1%)S2-30/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		98,60	1,00	0,40	
PP-(1%)SLIP/(1%)S2-30/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		98,60	1,00	0,40	
PP-(2%)SLIP/(1%)S2-30/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)SLIP/(1%)S2-30/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		98,60	1,00	0,40	
PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		98,60	1,00	0,40	
PP-(3%)POSS/(1%)S2-30/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		96,60	3,00	0,40	
PP-(3%)POSS/(1%)S2-30/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA

		% PP	% POSS	% EP	
		96,60	3,00	0,40	
PP-(5%)POSS/(1%)S2-30/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		94,60	5,00	0,40	
PP-(5%)POSS/(1%)S2-30/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		94,60	5,00	0,40	

3.1.2.2. Optimización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-025M-NP.100N.

Durante el transcurso de la investigación el productor American Elements, Inc. interrumpió el proceso de fabricación del producto AG-M-03-NP.40, suministrando en su lugar el material referenciado como AG-M-025M-NP.100N, con menor pureza y una mayor dispersión en el tamaño medio de partícula. Este producto es igualmente nanopartículas de plata recubiertas de polivinilpirrolidona (0,2-0,3% p/p), con tamaño medio de partícula inferior a 100 nm.

En la Tabla 3.8 se presentan las condiciones de procesado de los sistemas polipropileno-nanoplata que incorporan en su composición el producto AG-M-025M-NP.100N (American Elements, Inc.).

Tabla 3.8.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-025M-NP.100N optimizados.

MATERIAL	V _{ext} (rpm)	COMPOSICIÓN			
PP/(1%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		99,60	-	0,40	
PP/(1%)AgPVP/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		99,60	-	0,40	
PP-(1%)SLIP/(1%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		98,60	1,00	0,40	
PP-(1%)SLIP/(1%)AgPVP/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		98,60	1,00	0,40	
PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA

		% PP	% SLIP	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(1%)POSS/(1%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		98,60	1,00	0,40	
PP-(1%)POSS/(1%)AgPVP/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		98,60	1,00	0,40	
PP-(3%)POSS/(1%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		96,60	3,00	0,40	
PP-(3%)POSS/(1%)AgPVP/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		96,60	3,00	0,40	
PP-(5%)POSS/(1%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		94,60	5,00	0,40	
PP-(5%)POSS/(1%)AgPVP/1200	1200	Alimentador 1 (12,000kg/h)			Alimentador 2 (0,120kg/h)
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% POSS	% EP	
		94,60	5,00	0,40	

3.1.3. Fabricación de mezclas polipropileno-nanoplata aplicables en el proceso de hilatura por fusión.

En el desarrollo de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata se hace uso de cantidades importantes de masterbatch polipropileno-nanoplata, aproximadamente se requieren 25 kilogramos de cada formulación considerada. Así pues, en el rango de concentraciones de nanopartículas de plata considerado para cada mezcla, se presentan a continuación las diferentes mezclas polímero-nanopartícula implementados en el estudio de hilatura por fusión (Tabla 3.9).

Tabla 3.9.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-025M-NP.100N previo al proceso de hilatura por fusión.

MATERIAL	V_{ext} (rpm)	COMPOSICIÓN			
PP-(2%)SLIP/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		100,00 % POLÍMERO			0,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)		Alimentador 2 (0,120kg/h)	
		99,00 % POLÍMERO			1,00 % NANOPLATA
		% PP	% SLIP	% EP	
		97,60	2,00	0,40	
PP-(1%)SLIP/(0,5%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (4,000kg/h)		Alimentador 2 (4,000kg/h)	
		50% PPMOLEN HP 561 S		50% PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	
PP-(0,5%)SLIP/(0,25%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (6,000kg/h)		Alimentador 2 (2,000kg/h)	
		75% PPMOLEN HP 561 S		25% PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	

El procedimiento experimental utilizado en estas pruebas es análogo al empleado durante las operaciones de desarrollo y optimización de mezclas polímero-nanopartícula descrita en apartados anteriores. Se ha seguido el mismo procedimiento en cuanto a dosificación de materiales y temperaturas de proceso en el extrusor.

Nótese que para el desarrollo de los compuestos PP-(1%)SLIP/(0,5%)AgPVP/600 y PP-(0,5%)SLIP/(0,25%)AgPVP/600 se ha hecho uso del sistema de alimentación lateral de la extrusora co-rotante con el objeto de minimizar el tiempo de permanencia del polímero en el sistema de compounding. De esta forma, se espera evitar una degradación adicional significativa dado que su fabricación requiere la aplicación del producto PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600, material éste ya sometido a un ciclo de mezclado por extrusión.

3.2. Procedimiento de hilatura por fusión de grana de polipropileno aditivada con nanoplata.

En el presente apartado se incluye el procedimiento seguido para la obtención de fibras polipropileno-nanoplata, tanto de tipo monocomponente como bicomponente.

3.2.1. Hilatura por fusión de fibras monocomponente.

En el proceso de obtención de fibras monocomponente se ha hecho uso de un único perfil de temperatura tanto en la etapa de extrusión como de estirado de los filamentos que componen el hilo resultante. A continuación, en la Tabla 3.10 se presentan las condiciones experimentales utilizadas en el desarrollo de hilos de polipropileno-nanoplata monocomponente.

Tabla 3.10.- Condiciones experimentales de extrusión de hilos multifilamento monocomponente.

PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE EXTRUSIÓN			
CONTROL DE TEMPERATURAS			
Tª Región 1 (°C)	Tª Región 2 (°C)	Tª Región 3 (°C)	Tª Bomba 1(°C)
230	235	235	240
CONTROL DE VELOCIDADES			
Velocidad extrusora (rpm)		Velocidad bomba (rpm)	
35		30	
PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE HILATURA			
SPINNERETTE	Nº de agujeros		72
	Diámetro (mm)		0,4
	L/D		4
CONTROL DE TEMPERATURA			
Tª Zona 1	Tª Zona 2		Tª Zona 3
240	240		240
CONTROL DE PRESIÓN			
Presión en bomba (bar)			25
Presión en cabezal (bar)			60

PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE ENFRIAMIENTO		
VELOCIDAD DE AIRE EN CABINA (m/min)		35
Tª DE AIRE EN LA CABINA		Ambiente
ALTURA DE LA PLATAFORMA (m)		1,31
PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE ENSIMAJE		
ACEITE DE ENSIMAJE		Fasavin CF 64 (20%)
VELOCIDAD DE APLICACIÓN (rpm)		20
PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE ESTIRADO + BOBINADO		
RODILLO DE SALIDA	T (°C)	Ambiente
ZONA 1	T GR1 (°C)	80
ZONA 2	T GR2 (°C)	90
ZONA 3	T GR3 (°C)	100
ZONA 4	T GR4 (°C)	Ambiente
TANGLEADO	P (bar)	NO

El cabezal de hilatura incorpora en su interior dos mallas metálicas de filtración. Aquélla situada en la parte inferior presenta un valor de mesh de 80 y la situada en la parte superior es de 100 mesh.

La bomba dosificadora de polímero situada a la salida del extrusor tiene una única salida y opera a una velocidad de 2,92 cc/min.

La bomba de aplicación de ensimaje opera a una velocidad de 6 cc/min. Así pues, se tiene un porcentaje de aplicación del ensimaje sobre la fibra de un 18% en peso, aproximadamente.

En el estudio de extrusión de fibras monocomponente de mezclas polipropileno-nanoplata se ha variado la relación de estirado con el objeto de analizar la influencia de la concentración de nanoplata en la procesabilidad de la mezcla así como en sus propiedades mecánicas (Tabla 3.11).

Tabla 3.11.- Variación de relaciones de estirado utilizada durante el estudio de extrusión de hilos multifilamento monocomponente.

RELACIÓN ESTIRADO	VELOCIDAD DE ESTIRADO (m/min)					
	RODILLO DE SALIDA	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4	BOBINADORA
1,47	1440	1615	1950	2260	2115	2120
1,58	1340	1400	1880	2260	2115	2120
1,90	1115	1160	1880	2260	2115	2120
2,12	1000	1050	1880	2260	2115	2120
2,42	875	915	1880	2260	2115	2120

2,65	800	840	1880	2260	2115	2120
3,21	660	700	1880	2260	2115	2120

Así pues, el estudio de extrusión de fibras monocomponente de mezclas polipropileno-nanoplata ha supuesto el desarrollo de un total de 28 materiales diferentes, tal y como puede apreciarse en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12.- Listado de fibras polipropileno-nanoplata tipo monocomponente.

REFERENCIA FIBRA	COMPOUND POLIPROPILENO-NANOPLATA	RELACIÓN ESTIRADO
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE1.47	PP-(2%)SLIP/(1%)/600	1,47
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE1.58	PP-(2%)SLIP/(1%)/600	1,58
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE1.90	PP-(2%)SLIP/(1%)/600	1,90
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE2.12	PP-(2%)SLIP/(1%)/600	2,12
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE2.42	PP-(2%)SLIP/(1%)/600	2,42
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE2.65	PP-(2%)SLIP/(1%)/600	2,65
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE3.21	PP-(2%)SLIP/(1%)/600	3,21
MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE1.47	PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	1,47
MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE1.58	PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	1,58
MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE1.90	PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	1,90
MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE2.12	PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	2,12
MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE2.42	PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	2,42
MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE2.65	PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	2,65
MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE3.21	PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	3,21
MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE1.47	PP-(1%)SLIP/(0.5%)AgPVP/600	1,47
MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE1.58	PP-(1%)SLIP/(0.5%)AgPVP/600	1,58
MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE1.90	PP-(1%)SLIP/(0.5%)AgPVP/600	1,90
MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE2.12	PP-(1%)SLIP/(0.5%)AgPVP/600	2,12
MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE2.42	PP-(1%)SLIP/(0.5%)AgPVP/600	2,42
MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE2.65	PP-(1%)SLIP/(0.5%)AgPVP/600	2,65
MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE3.21	PP-(1%)SLIP/(0.5%)AgPVP/600	3,21
MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE1.47	PP-(0.5%)SLIP/(0.25%)AgPVP/600	1,47
MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE1.58	PP-(0.5%)SLIP/(0.25%)AgPVP/600	1,58
MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE1.90	PP-(0.5%)SLIP/(0.25%)AgPVP/600	1,90
MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE2.12	PP-(0.5%)SLIP/(0.25%)AgPVP/600	2,12
MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE2.42	PP-(0.5%)SLIP/(0.25%)AgPVP/600	2,42
MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE2.65	PP-(0.5%)SLIP/(0.25%)AgPVP/600	2,65
MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE3.21	PP-(0.5%)SLIP/(0.25%)AgPVP/600	3,21

Es importante señalar que durante el proceso de extrusión de mezclas nanopartícula-nanoplata se tuvieron problemas de obturación en el cabezal de hilatura que fueron debidamente subsanados utilizando un 2% adicional del agente SLIP ANTIBLOCK en la tolva de alimentación del equipo de extrusión de fibras multifilamento.

3.2.2. Hilatura por fusión de fibras bicomponente.

En el proceso de hilatura por fusión de fibras bicomponente se ha hecho uso de los dos sistemas de extrusión disponibles en el equipo de hilatura por fusión, habiéndose controlado el caudal de polímero del elemento corteza y del elemento núcleo en todos y cada uno de los filamentos que componen el hilado. Únicamente se ha desarrollado un prototipo de fibra bicomponente, referenciado como BC/0,25%Ag/RE3.21, donde se tiene una configuración corteza-núcleo en la que la parte externa del filamento es el producto PP-(0.5%)SLIP/(0.25%)AgPVP/600 y su parte interna es MOPLEN HP 561 S. Se tiene la misma proporción del elemento núcleo y el elemento corteza. Así pues, el contenido final en plata en esta fibra es de 0,125% en peso (teóricamente). A continuación, se presentan las condiciones experimentales utilizadas en el desarrollo de la fibra bicomponente (Tabla 3.13 y Tabla 3.14).

Tabla 3.13.- Condiciones experimentales de extrusión de la fibra BC/0,25%Ag/RE3.21.

PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE EXTRUSIÓN			
EXTRUSIÓN DEL ELEMENTO "NÚCLEO"			
CONTROL DE TEMPERATURAS			
Tª Región 1 (°C)	Tª Región 2 (°C)	Tª Región 3 (°C)	Tª Bomba 1(°C)
210	215	220	220
CONTROL DE VELOCIDADES			
Velocidad extrusora (rpm)		Velocidad bomba (rpm)	
21		15	
CONTROL DE PRESIÓN			
Presión en bomba (bar)			60
EXTRUSIÓN DEL ELEMENTO "CORTEZA"			
CONTROL DE TEMPERATURAS			
Tª Región 1 (°C)	Tª Región 2 (°C)	Tª Región 3 (°C)	Tª Bomba 1(°C)
225	230	230	235
CONTROL DE VELOCIDADES			
Velocidad extrusora (rpm)		Velocidad bomba (rpm)	
21		7,3	
CONTROL DE PRESIÓN			
Presión en bomba (bar)			60
CABEZAL DE HILATURA			
SPINNERETTE	CABEZAL BICOMPONENTE CORE-SHEATH	Nº de agujeros	72
		Diámetro (mm)	0,4
		L/D	4
CONTROL DE TEMPERATURA			
Tª Zona 1	Tª Zona 2	Tª Zona 3	
235	235	235	
Presión en cabezal (bar)			35

La bomba de dosificación de la extrusora 1 (elemento núcleo) posee una única salida y una capacidad de 2,92 cc/rpm. Por su parte, la boma de dosificación de la extrusora 2 (elemento corteza) posee dos salidas y una capacidad de 3 cc/rpm.

El cabezal de hilatura incorpora en su interior dos mallas metálicas de filtración. Aquélla situada en la parte infeior presenta un valor de mesh de 80 y la situada en la parte superior es de 100 mesh.

La bomba de aplicación de ensimaje opera a una velocidad de 6 cc/min. Así pues, se tiene un porcentaje de aplicación del ensimaje sobre la fibra de un 18% en peso, aproximadamente.

Tabla 3.14.- Condiciones experimentales de estirado de la fibra BC/0,25%nAg/RE3.21.

PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE ENFRIAMIENTO		
VELOCIDAD DE AIRE EN CABINA (m/min)		40
Tª DE AIRE EN LA CABINA (°C)		15
ALTURA DE LA PLATAFORMA (m)		1,30
PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE ENSIMAJE		
ACEITE DE ENSIMAJE		Fasavin CF 64 (20%)
VELOCIDAD DE APLICACIÓN (rpm)		20
PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE ESTIRADO + BOBINADO		
RODILLO DE SALIDA	Velocidad (m/min)	660
	T (°C)	Ambiente
ZONA 1	Velocidad (m/min)	700
	T GR1 (°C)	80
ZONA 2	Velocidad (m/min)	1880
	T GR2 (°C)	90
ZONA 3	Velocidad (m/min)	2260
	T GR3 (°C)	100
ZONA 4	Velocidad (m/min)	2115
	T GR4 (°C)	Ambiente
BOBINADORA	Velocidad (m/min)	2120
TANGLEADO	P (bar)	NO

4. Técnicas de análisis y caracterización.

4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Empleando la técnica de análisis instrumental conocida como calorimetría diferencial de barrido se ha estudiado la estabilidad térmica y la temperatura de inicio de degradación de los diferentes sistemas polipropileno-nanoplatina desarrollados. En la actualidad es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de materiales poliméricos ([128] Mathot, 1994; [129] Charsley, 1992). Esta técnica además de permitir la identificación de plásticos posibilita el estudio de diferentes propiedades de un material cuando se somete a un programa térmico.

4.1.1. Fundamentos de la Calorimetría Diferencial de Barrido.

El funcionamiento de todos los equipos DSC se basa en la energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura (Figura 4.1). Cada célula está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada (T_p).

El flujo de calor corresponde a la potencia suministrada para ello. La potencia suministrada en función del tiempo representará la cantidad de energía aceptada o cedida. La energía suministrada corresponderá a una variación de energía en la muestra.

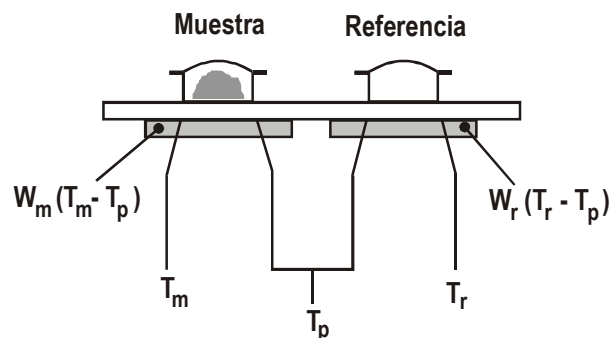


Figura 4.1.- Esquema básico de una célula DSC.

Las temperaturas instantáneas de cada célula, T_r y T_m se miden y se comparan con el valor de la temperatura programada. La energía suministrada por el sistema a cada

una de las células es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la temperatura programada:

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p)$$

$$E_r = W_r \cdot (T_r - T_p)$$

Siendo E_m y E_r las energías eléctricas suministradas por las resistencias correspondientes y W_m y W_r son constantes del sistema, que dependen de las características del material, de la masa o de su capacidad calorífica ([130] Balart, 2003).

Es precisamente la diferencia entre estas energías eléctricas, que se requieren para mantener las dos células a la temperatura programada, la cantidad que se representa en función de la temperatura.

En el caso que la muestra absorba energía para realizar cualquier transformación, representará un proceso endotérmico, en cambio si la muestra desprende energía, representará un proceso exotérmico. De este modo un proceso de fusión vendrá representado como un pico endotérmico puesto que supone una absorción de energía por parte del sistema. En contra una solidificación vendrá representada como un pico exotérmico que viene asociado a una emisión de energía por parte del sistema.

Una correcta aplicación de la técnica de calorimetría diferencial de barrido, debe eliminar la historia térmica que posea el plástico ([131] USERCOM). Esta historia térmica puede estar relacionada con las condiciones de uso del material o con las condiciones de procesado. Se pueden obtener diferencias en sus curvas de calorimetría, entre dos materiales iguales con diferentes historias térmicas. Esta diferencia puede ser debida a una diferente velocidad de enfriamiento.

En la mayoría de las ocasiones, cuando se lleva a cabo un análisis calorimétrico de una material plástico es conveniente identificar y en ocasiones eliminar esta historia térmica acumulada para poder apreciar correctamente su comportamiento, su eliminación es posible mediante un calentamiento previo, por debajo de su temperatura de degradación, seguido de un enfriamiento lo suficientemente lento para eliminar la historia térmica acumulada.

Las diferentes transiciones térmicas características de un material termoplástico identificadas en una curva DSC son las siguientes:

- **Transición vítrea.** Se identifica con un salto en la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica del material. Por lo general, la capacidad calorífica aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea del

material ([132] Kissinger, 1957). La temperatura de transición vítrea (T_g), es característica de las zonas amorfas de un polímero y hace referencia a la movilidad de las cadenas poliméricas. Por debajo de la temperatura de transición vítrea las cadenas presentan escasa movilidad, el material se presenta con altas prestaciones de dureza, tensión de rotura pero escasa resistencia a impacto. Por encima de la temperatura de transición vítrea, las cadenas poliméricas presentan mayor capacidad para moverse y el material se presenta más blando, dúctil y con baja resistencia.

- **Cristalización.** Aparece sólo en algunos polímeros y se identifica con un pico exotérmico ya que los procesos de cristalización ceden energía. Este fenómeno puede ser apreciado tan sólo en los plásticos semicristalinos como el polipropileno. La técnica permite determinar el grado de cristalinidad del material ([133] Kong, 2002).
- **Fusión.** Aparece como un pico endotérmico ya que se requiere un aporte de energía para romper la estructura compacta de las zonas cristalinas. Característica de los termoplásticos parcialmente cristalinos. La temperatura de fusión (T_m) es característica de las zonas cristalinas y hace referencia a la temperatura y calor necesario para la estructura fuertemente empaquetada, conocida como cristalina, del material.
- **Degradación.** Debido a la naturaleza de los materiales poliméricos, basados en el carbono, a cierta temperatura se inicia su combustión. Este proceso se muestra sobre una curva DSC en forma de pico exotérmico. La determinación de la temperatura de inicio del pico representará el inicio de la degradación del material.

4.1.2. Equipos y técnicas empleados.

Los ensayos de caracterización de la estabilidad térmica y procesos de degradación de las mezclas de PP con nanoplata se ha llevado a cabo con un calorímetro diferencial de barrido mediante una célula de medida Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico integrables de la serie STAR e-2000. En la siguiente tabla se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado.

Tabla 4.1.- Características del equipo DSC Mettler-Toledo 821.

Rango de temperatura	T_{amb} hasta 700 °C
Precisión en temperatura	$\pm 0,2$ °C
Reproducibilidad temperatura	$\pm 0,1$ °C
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta 100 °C/min
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T hasta 100 °C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N₂ liq.)	100 °C hasta -100 °C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	± 2 %
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100 °C	± 350 mW
Rango de medidas 300 °C	± 250 mW
Rango de medidas 700 °C	± 200 mW
Resolución	0,04 μ W

Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 μ l, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de Indio y Zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos. Las condiciones de ensayo utilizadas para cada una de las muestras se describen en la siguiente tabla para los programas de un solo ciclo.

Tabla 4.2.- Condiciones de ensayo utilizadas en la Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC) en los ensayos dinámicos.

Cantidad de material:	3-6 mg.
Tipo de atmósfera:	aire
Rampa de temperatura:	30-350 °C
Velocidad de calentamiento:	5 °C·min ⁻¹

En el marco de actuación de la presente investigación, la técnica DSC se ha empleado en el estudio de la temperatura de inicio de degradación de las mezcla polipropileno-nanoplatá. Adicionalmente, esta técnica ha sido empleada para calcular el grado de cristalinidad de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata. En este sentido, se ha calculado el área del pico exotérmico de cristalización (dato expresado en J/g) y el valor obtenido ha sido comparado frente al valor atribuido al polipropileno 100% cristalino (170 J/g en valor absoluto) ([134] Balart, 2001; [135] Arre, 1997).

4.2. Difracción de Rayos X (XRD).

El empleo de esta técnica permite identificar de forma cualitativa y cuantitativa cómo las partículas de plata han penetrado dentro de la estructura cristalina del polipropileno.

4.2.1. Fundamentos de la Difracción de Rayos X.

La técnica de Difracción de Rayos X (XRD) permite identificar y caracterizar estructuras de naturaleza cristalina a través de la interferencia óptica que produce una radiación monocromática cuando atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación ([136] *Albella et al., 1993*; [137] *Hammond, 1990*; [138] *Warren, 1969*). Los rayos X tienen longitudes de onda del orden de angstroms, al igual que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$, en la que “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz incidente es dispersada por los átomos situados en la capa superficial. La porción del haz no dispersada penetrará en el material y chocará con la segunda capa de átomos donde, de nuevo, tienen lugar los procesos de difracción de rayos X y transmisión hasta la tercera capa de átomos del material. La difracción de rayos X requiere que el espaciado entre las capas de átomos sea, aproximadamente, del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación y que los átomos (centros de dispersión) estén regularmente distribuidos en el espacio. En la siguiente imagen (Figura 4.2) se presenta el proceso de difracción de rayos X cuando esta radiación interactúa con un material cristalino.

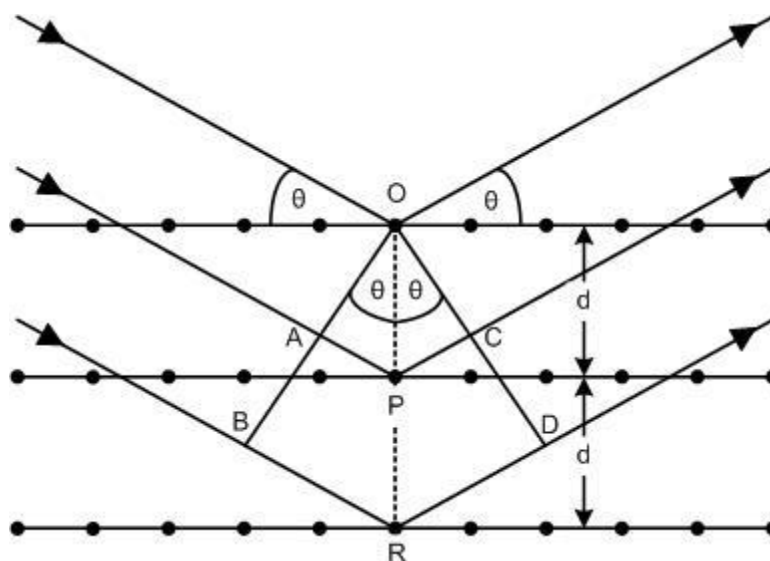


Figura 4.2.- Difracción de rayos X producida por un cristal ([139] *Douglas A. Skoog, 2001*).

Nótese como el haz de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ y como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos O, P y R tiene lugar la dispersión del haz. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Sin embargo, se tiene que

$$AP = PC = d \cdot \text{sen}\theta$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Por tanto, se concluye que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal vienen determinadas por la siguiente expresión, conocida como Ley de Bragg:

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

Los rayos X serán reflejados por el material cristalino sí y solo sí se satisface la siguiente condición:

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

Para todos los demás ángulos, la interferencia entre los haces difractados será de tipo destructivo.

Los componentes básicos de un equipo de difracción de rayos X son: una fuente (del haz de radiación), un dispositivo encargado de seleccionar el intervalo de longitud de onda de la radiación incidente, un soporte para la muestra, un detector de radiación o transductor y un dispositivo de lectura.

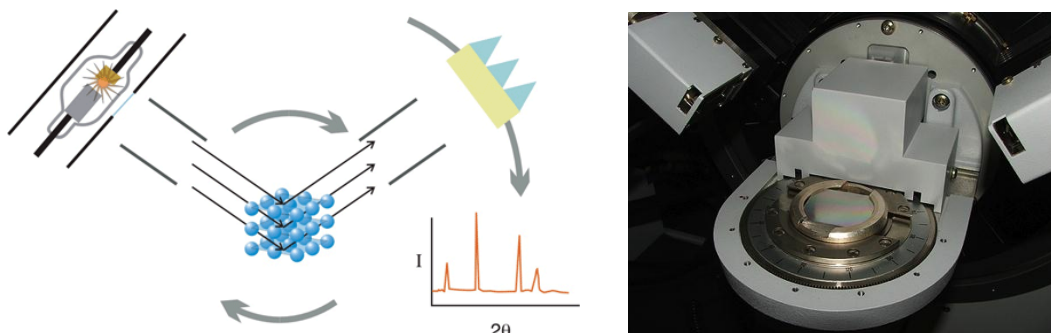


Figura 4.3.- Equipo de difracción de rayos X ([140] www.rpi.edu; [141] www.surfaceng.com).

La Difracción de Rayos X es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales: fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores ([142] *Albertsson et al., 1995*; [143] *Ataeefard et al., 2009* ; [144] *Fontana et al., 2007*; [145] *Madani, 2009*; [146] *Murthya and Minora, 1989*). La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red.

4.2.2. Equipos y técnicas empleados.

Los ensayos de caracterización de la dispersión de la nanopartícula de plata se han llevado a cabo con un equipo de Difracción de Rayos X, Seifert modelo JSO-DEBYEFLEX 2002 que está provisto de un cátodo de cobre y un filtro de níquel. La longitud de onda de la radiación es de $\lambda_{Cu} = 1,540598 \text{ \AA}$. Las condiciones de realización de los ensayos se detallan en la siguiente tabla.

Tabla 4.3.- Condiciones de caracterización XRD sobre materiales polipropileno-nanoplata.

Voltaje (KV)	40
Intensidad corriente (mA)	40
Ángulo (2θ) inicio barrido	1,5 °
Ángulo (2θ) final barrido	7,0 °
Step	0,02 °

El sistema permite trabajar en muestras en forma de polvo así como muestras sólidas. La preparación de las muestras se ha llevado a cabo mediante un sistema de prensado en caliente a una temperatura de 150 °C y una presión de 120 bar durante un tiempo de 10 min +5 min enfriamiento. Con este procedimiento, se consiguen muestras de diámetro 20 mm y 1 mm de espesor.

4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Para la determinación del nivel de dispersión de las partículas de nanoplata en la matriz polimérica se ha utilizado la técnica de Microscopía electrónica de Transmisión (TEM). La información obtenida, complementa el estudio realizado a partir de los difractogramas obtenidos mediante XRD.

4.3.1. Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Transmisión.

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra: morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra ([147] Carter, 1996).

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener. Los electrones que atraviesan la muestra, producto de las diferentes interacciones que sufren en diferentes regiones de la misma, recrean en una pantalla una proyección bidimensional del volumen atravesado.

La resolución de un microscopio TEM es notable. Se entiende por resolución la distancia más pequeña entre dos objetos que un microscopio puede discernir. La resolución de un TEM actual está, dependiendo del equipo, entre 1 y 2 Å (cabe señalar que $10\text{Å} = 1\text{ nm}$). Esta resolución no está dada por la longitud de onda del electrón, sino por la calidad de las lentes magnéticas.

En la siguiente imagen (Figura 4.4) se muestra un diagrama de un microscopio de transmisión electrónica. En un TEM los electrones son emitidos en la parte superior de la "columna". Los electrones se generan por efecto termo-iónico en un filamento que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de

onda asociada a los electrones es $0,037 \text{ \AA}$ ($0,01 \text{ \AA}$ para 1 MV). Posteriormente, el haz de electrones primario es modificado por un sistema de lentes magnéticas, llamado sistema condensador. A continuación, el haz de electrones alcanza la muestra (debidamente deshidratada), interactuando con ésta para, seguidamente, llegar a un sistema de lentes magnéticas (objetivo y proyector) encargadas de formar y magnificar la imagen que se deberá recoger sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones (cámara CCD, *charge-coupled device*). Los microscópios electrónicos sólo generan imágenes en blanco y negro, puesto que no utilizan la luz visible.

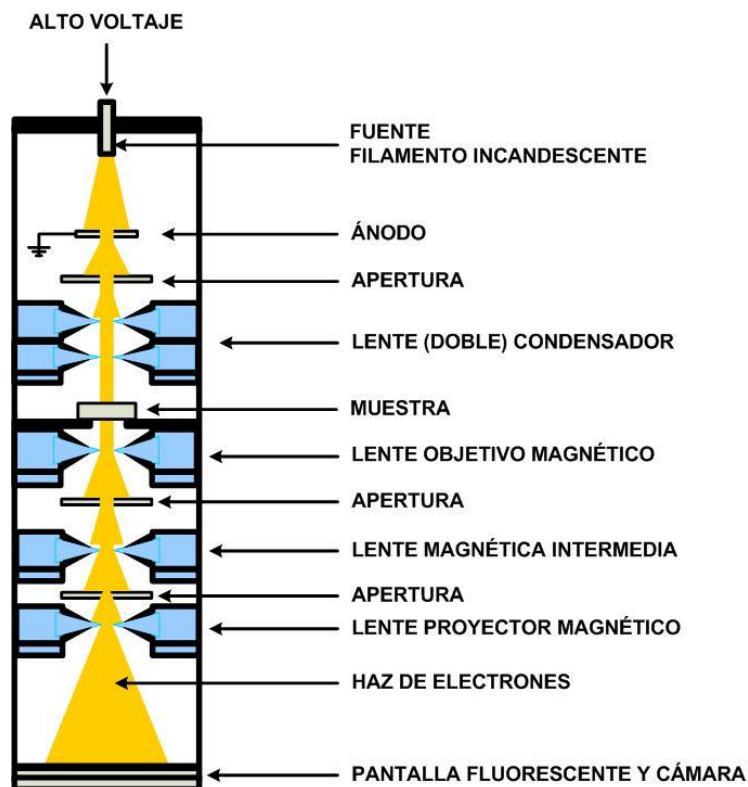


Figura 4.4.- Esquema de un microscopio TEM.

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. Se define el contraste como la diferencia en intensidad entre dos zonas adyacentes. Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o

campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo (de Bragg) determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas ([148] Fultz, 2008; [149] Meyers, 2010).

Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste. Este contraste se utiliza ampliamente de tres formas: a) imágenes que se relacionan directamente con la estructura periódica de una muestra cristalina; b) imágenes de franjas de Moiré; c) imágenes de contraste de Fresnel.

Como se ha señalado anteriormente los electrones, en su comportamiento ondulatorio, pueden ser difractados al atravesar una muestra cristalina dando lugar a un patrón de difracción que contiene información acerca de la estructura cristalina de ésta. Se pueden obtener dos tipos de patrones de difracción:

- Patrones de difracción de un área seleccionada (patrones SAD).
- Patrones de difracción de haz convergente (patrones CBED).

Los patrones SAD son diagramas de puntos muy nítidos que se forman usando un haz de electrones prácticamente paralelo y colocando una apertura en el plano de la imagen para seleccionar un área determinada. Los patrones CBED son un conjunto de discos que se forman enfocando el haz en un área pequeña de la muestra. Dependiendo de las características de ésta y atendiendo al tamaño de grano se utilizará SAD o CBED (siempre teniendo en cuenta que si el tamaño de grano es muy pequeño, menor de 10 nm, no se puede analizar un grano individual).

El indexado posterior de los patrones de difracción asocia cada punto con un plano cristalino (hkl) y a partir de ahí se puede deducir la orientación del cristal en términos de los ejes de zona [UVW] a los cuales pertenecen los planos indexados.

Los electrones considerados como partículas son un tipo de radiación ionizante, es decir, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interactúan lo que produce la ionización de éstos. En este estado un electrón

de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (rayos X continuos). En algunos casos aparecen además unas líneas satélite, asociadas a las líneas características.

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas:

- Determinación de la morfología: forma dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra.
- Determinación de la cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.
- Determinación de la composición: composición química de fases o mezcla de fases.

Como se ha señalado anteriormente es fundamental que las muestras que vayan a ser observadas en TEM sean lo más delgadas posible, por debajo de 100 nm de grosor ([150] Michler, 2008). Además las muestras deben tener 3,05 mm de diámetro o ir soportadas sobre una rejilla de dichas dimensiones. Para garantizar la estabilidad de la muestra durante el análisis, la rejilla sobre la que se soporte la muestra deberá llevar una película de formvar, parlodión o similar y además estar recubierta con carbono. Para el corte de determinadas muestras la unidad dispone de un ultramicrotomo.

4.3.2. Equipos y técnicas empleados.

El microscopio electrónico de transmisión que se ha utilizado es de la marca JEOL modelo JEM-2010. Puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV. Se obtiene una resolución entre líneas de 0.14 nm y entre puntos de 0.25 nm. El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca OXFORD instruments modelo INCA Energy TEM100.

Tabla 4.4.- Características del equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Resolución	142 eV
Resolución máxima	1300 (h) x 1030(v) pixels
Área de detección	30 mm ²
Ventana	Tipo SATW

El detector es de Si(Li) con un área de detección de 30 mm² y una resolución de 142 eV. La ventana es del tipo SATW y el rango de detección es del Be al U. El microscopio está equipado con una cámara de adquisición de imágenes MegaView II de la marca SIS con una resolución máxima de 1300 (h) x 1030 (v) pixels, que posee 4096 niveles de gris (12 bits), tiene alto rango dinámico y elevada sensibilidad, y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes analySIS. Para el corte de determinadas muestras la unidad cuenta con un ultramicrotomo marca RMC, modelo MTXL y una máquina de hacer cuchillas de la misma marca.

4.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se ha utilizado la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para analizar el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en el seno de la matriz polimérica. Se debe señalar que las muestras han sido analizadas con un grado de resolución correspondiente a la escala micrométrica ([151] Glauert, 1982; [152] Hobbs, 1990). De esta forma, la información generada complementa a la que se ha obtenido mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), técnicas éstas empleadas en el estudio de la estructura nanométrica del material. Se ha hecho uso de la microscopía SEM en el estudio de placas inyectadas y de hilos extruidos de mezclas polipropileno-nanoplatina.

4.4.1. Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Barrido.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos

constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

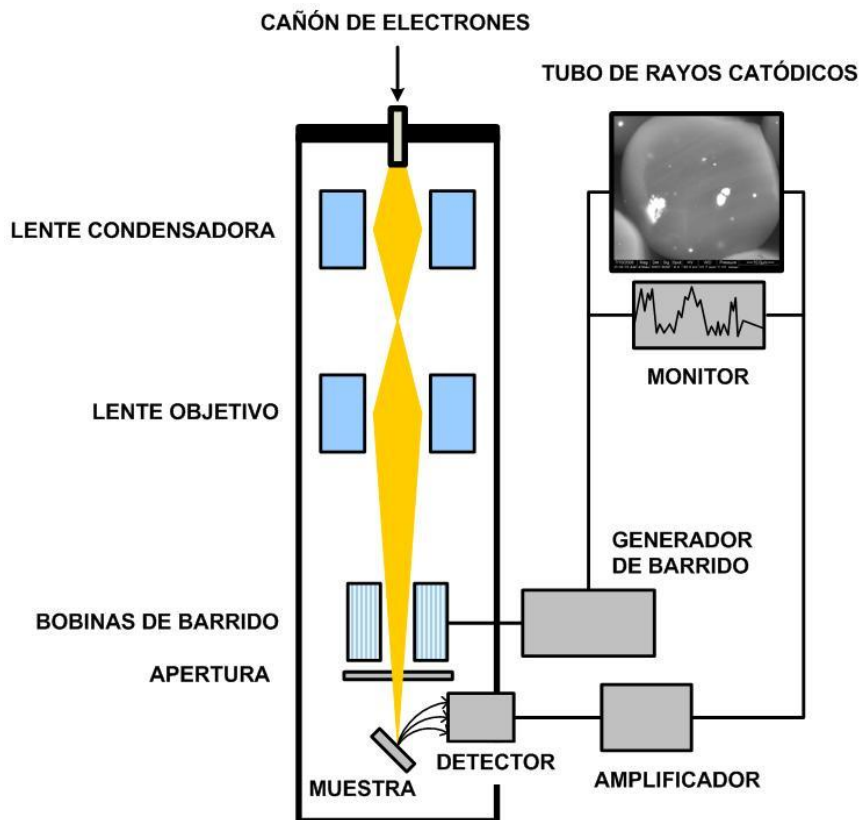


Figura 4.5.- Esquema de un microscopio SEM.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima

que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada.

Si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste

Normalmente se obtiene un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1mm^2). Sin embargo, en muestras planas y bien pulidas es posible hacer análisis cuantitativos al comparar la intensidad de los rayos X a cualquier longitud de onda con la producida en una muestra estándar (patrón) de composición conocida. La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor del $\pm 2\%$ y los límites de detección están alrededor de las 100 ppm en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm en circunstancias excepcionales. Es preciso hacer una corrección (ZAF) en función de tres factores: número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F) antes de extraer los resultados cuantitativos.

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es una técnica especialmente adecuada para la observación de muestras con una topografía de superficie bastante variada. Además, las muestras se preparan con mucha facilidad puesto que pueden emplearse las obtenidas en cualquier proceso de fractura ([153] Goizueta, 1993; [154] Ferrer-Balas, 2002), con lo cual esta técnica, además de información morfológica, aporta información de utilidad para el estudio fractográfico en caso de considerarse de interés.

4.4.2. Equipos y técnicas empleados.

El microscopio electrónico de barrido, utiliza electrones para formar una imagen. Debido a esta particularidad, sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requiere que éstas sean conductoras, como ocurre en este

caso con las nanopartículas de plata presentes en el material. La muestra a analizar es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones proyectadas en una pantalla. Su resolución está comprendida entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. El equipo cuenta, además, con el dispositivo EDAX capaz de obtener un espectro de absorción, con el que se obtiene la composición cualitativa y cuantitativa de la muestra. Para el presente trabajo se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido (SEM) y en concreto se ha utilizado un microscopio FEI Quanta 200 de la casa comercial FEI COMPANY.

Tabla 4.5.- Características principales del microscopio electrónico FEI Quanta 200.

VACIO	Alto vacío: 10^{-5} mbar
	Bajo vacío: < 1.3 mbar
	Modo ESEM < 26 mbar
FUENTE	Cátodo de W
RESOLUCIÓN	Alto vacío: 3.5 nm a 30 kV
	Bajo vacío: 3.5 nm a 30 kV y ≤ 15 nm a 3kV
	ESEM: 3.5 nm a 30 kV
AUMENTOS	de 6x a 1.000.000x
POTENCIAL ACCELERACIÓN	de 200V a 30 kV
RANGO DE ENFOQUE	de 3 mm a 99 mm
DETECTORES	Electrones secundarios
	Alto vacío: Tipo Everhart-Thornley, E-T
	Bajo vacío: Detector SE gaseoso de gran campo (LF)
	ESEM: Detector SE gaseoso, GSED
	Electrones retrodispersados en estado sólido

4.5. Caracterización de la actividad antibacteriana en placas de polipropileno-nanoplatá.

En el proceso de caracterización del comportamiento antibacteriano de los sistemas polipropileno-nanoplatá se ha utilizado la norma de ensayo JIS Z 2801:2006 "Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy".

4.5.1. Equipos y técnicas empleados.

El método JIS Z 2801 está concebido para evaluar la actividad y eficacia antimicrobiana de los microorganismos en la superficie de productos antimicrobianos, incluidos productos intermedios, ya sean productos textiles, plásticos, metálicos y cerámicos. La actividad antimicrobiana se determina comparando los resultados obtenidos entre la muestra tratada y la muestra control, después del tiempo de contacto determinado (24 horas a una temperatura óptima para el crecimiento del microorganismo seleccionado) y posterior cultivo. De esta forma, se obtiene el valor de la actividad antimicrobiana a partir de la siguiente expresión matemática ([155] *Standard, 2006*):

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

donde:

R = actividad antibacteriana.

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.

En la siguiente tabla se presenta la gradación de las propiedades antimicrobianas establecida por la norma JIS Z 2801:2006.

Tabla 4.6.- Norma JIS Z 2801:2006. Criterios de evaluación de propiedades antibacterianas

Grado de actividad antibacteriana	Actividad antibacteriana específica
No significativo	< 0,5
Ligero	> 0,5 - < 1
Significativo	≥ 1 - < 3
Fuerte	≥ 3

Microorganismos utilizados:

- *Staphylococcus Aureus* ATCC 6538
- *Esherichia Coli* ATCC 8379

4.6. Caracterización de propiedades físico-mecánicas en hilos de polipropileno-nanoplata.

La caracterización de propiedades físico-mecánicas de hilos polipropileno-nanoplata ha contemplado el estudio de la densidad lineal, de la tenacidad y la capacidad de alargamiento para dichos materiales.

4.6.1. Determinación de la masa lineal.

En el proceso de determinación de la masa lineal de hilos polipropileno-nanoplata se ha utilizado la norma de ensayo UNE-EN ISO 2060. Textiles. Hilos arrollados. Determinación de la masa lineal (masa por unidad de longitud) por el método de la madeja.

La masa lineal (masa por unidad de longitud) se calcula a partir de la longitud y la masa de probetas apropiadas. Se preparan probetas de una longitud adecuada, mediante el aspeado de las madejas de ensayo (para obtener la numeración del hilo) en condiciones especificadas y a partir de muestras que se han acondicionado adecuadamente, después de un preacondicionamiento apropiado en forma de madeja.

El aspe a utilizar en el ensayo debe tener un perímetro tal que la longitud de hilo necesaria venga dada por un número entero de revoluciones, y estar provisto de un dispositivo con movimiento de vaivén destinado a evitar la aparición de compacidad excesiva en el hilo durante el aspeado. Se recomienda un perímetro de $1,000 \text{ m} \pm 2,5 \text{ mm}$. El aspe debe estar, tanto equipado con un sistema de alimentación positiva a una tensión controlada de $0,5 \pm 0,1 \text{ cN/tex}$, como equipado con un dispositivo de tensión ajustable.

La longitud de las madejas para la medición de la masa lineal, debe ser la siguiente, tanto si se trata de hilos sencillos, retorcidos, reunidos o cableados:

- a) 200 m para hilos que tengan una masa lineal por debajo de 12,5 tex.
- b) 100 m para hilos que tengan una masa lineal desde 12,5 a 100 tex.
- c) 10 m para hilos que tengan una masa lineal superior a 100 tex.

Utilizando la tensión de bobinado anteriormente señalada, se preparan uno o varios troquillones mediante aspeado del número de vueltas necesario para asegurar la longitud requerida. Durante el bobinado del troquillón para ensayo, se dispone el hilo sobre toda la anchura utilizable de la devanadera, con el fin de evitar, en lo posible, la

superposición de una segunda capa de hilo sobre la primera. Se corta el hilo, para liberar el troquillón y separarlo de la muestra de laboratorio, se anudan los extremos libres del troquillón y se cortan los cabos, tan cortos como sea posible (menos de 2, 5 cm). Se saca el troquillón del aspe para pesarlo.

Se calcula la masa lineal Tt_c , expresada en tex, a partir de la masa y de la longitud del troquillón acondicionado, según la ecuación ([156] *Normalización*, 1996):

$$Tt_c = (m_c \cdot 1000) / L$$

donde

m_c es la masa, en gramos, del troquillón acondicionado.

L es la longitud, en metros, del mismo.

Para la realización de los ensayos de determinación de la masa lineal se ha hecho uso del equipo denominado como Aspe Métrico ref. 82 de la firma JBA. Este sencillo equipo de laboratorio está formado por los siguientes módulos:

- Dispositivo arrollador, compuesto de un rodete de seis aspas movido por un motor eléctrico. Una de las aspas es plegable para facilitar la extracción de los troquillones una vez formados.
- Dispositivo de medición. El equipo va equipado con un contador preselectivo de paro automático compuesto de dos cilindros numerados.
- Regulador de tensión. Formado por un sistema de varillas de cristal por entre las cuales se hacen pasar los hilos y que según el ángulo en que se las coloca comunican al hilo una tensión mayor o menor.
- Tensiómetro. Situado en el extremo de las varillas de tensión y accionado por una varilla móvil que descansa sobre los hilos que se devanan y que indica en todo momento la tensión del conjunto de dichos hilos.
- Guía hilos móvil. Compuesto de una barra con guía hilos, que se desplaza con movimiento de vaivén por la acción de una leva, repartiendo con ello el hilo en espiras sobre las aspas a fin de lograr la mínima sobredisposición.
- Guía hilos fijo. Situado delante del conjunto de varillas tensoras y destinado a guiar los hilos a su salida de las husadas.
- Elementos de maniobra. A la izquierda del aparato se encuentra una caja conteniendo el interruptor general con su piloto así como los pulsadores de paro y marcha.



Figura 4.6.- Aspe Métrico Ref. 82, de JBA.

4.6.2. Determinación de la tenacidad y alargamiento a rotura.

Para la determinación de la tenacidad y de la capacidad de alargamiento de hilos de polipropileno-nanoplata se ha empleado la norma de ensayo UNE-EN ISO 2062. Textiles. Hilos arrollados. Determinación de la fuerza o carga de rotura y del alargamiento en la rotura de hilos individuales.

Durante la realización de este ensayo de normalización, una probeta de hilo se alarga hasta la rotura mediante un dispositivo mecánico adecuado, y se anotan la fuerza de rotura y el alargamiento en la rotura. Se utiliza una velocidad de alargamiento constante de la probeta del 100% por minuto (tomando como base la longitud inicial de la probeta), pero se permiten velocidades más altas para dinamómetros automáticos. Se permiten dos longitudes útiles: usualmente, 500 mm y, excepcionalmente, 250 mm.

El ensayo de resistencia a tracción descrito en esta norma requiere la utilización de un dinamómetro de velocidad de alargamiento constante de la probeta (CRE), equipo éste consistente en una máquina de ensayo en la que un extremo de la probeta se sujeta en una pinza virtualmente fija, y el otro extremo se sujeta en una pinza móvil que se desplaza a velocidad constante. El aparato está equipado con un dispositivo apropiado que permite la detección y el registro de la fuerza aplicada y del alargamiento producido.

La correcta utilización de este aparato permite el cálculo de los siguientes parámetros mecánicos ([157] *Normalización, 2010*):

- fuerza de rotura (carga): fuerza máxima aplicada a una probeta en un ensayo de tracción efectuado hasta rotura. Para hilos, se expresa, preferentemente, en centinewton.
- alargamiento en la rotura: aumento en la longitud de una probeta producido por la fuerza de rotura. Se expresa como porcentaje de la longitud nominal inicial.
- tenacidad o resistencia a la rotura: Relación de la fuerza de rotura de un hilo respecto a su masa lineal. Se expresa corrientemente en centinewton por tex (centinewton/tex).

Para la realización de los ensayos de determinación de propiedades mecánicas a tracción de hilos polipropileno-nanoplata se ha utilizado el dinamómetro 3442 de Instron. Los sistemas de ensayo de una sola columna de la serie 3340 son ideales para aplicaciones de tracción y/o compresión con ensayos de menos de 5 kN (1.100 lbf), en los que es deseable un acceso libre al área de ensayo. Las principales características de este equipo son:

- Capacidad de carga de 0,5 kN (112 lbf).
- Espacio de ensayo vertical de 651 mm (25,6 pulgadas).
- Intervalo de fuerza 100:1 (es decir, uso de la célula de carga al 1,0% de la capacidad sin pérdida de exactitud).
- Exactitud de la carga de un 0,5% de la carga indicada.
- Frecuencia de adquisición de datos de 100 Hz.
- Reconocimiento automático del transductor.

Para la realización de las pruebas de tracción de hilos polipropileno-nanoplata, la longitud útil ha sido de 250 mm, con una velocidad de deformación de 2mm/min. Todos los ensayos han hecho uso de una pretensión de 0,5 cN/tex.



Figura 4.7.- Dinamómetro 3442, del fabricante Instron.

4.7. Caracterización química de hilos polipropileno-nanoplata.

El estudio de caracterización de la naturaleza química de los hilos polipropileno-nanoplata ha contemplado la determinación del contenido total en plata y el contenido de plata extraíble en contacto con una disolución que simula sudor ácido.

4.7.1. Determinación del contenido total de plata en hilos polipropileno-nanoplata.

La plata presente en los hilos analizados se extrajo mediante digestión por microondas en medio ácido nítrico 2M. La determinación (en términos cualitativos y cuantitativos) se llevó a cabo utilizando un Espectrómetro de emisión con plasma de acoplamiento inductivo Perkin Elmer Modelo: Optima 4300 DV (con visión dual) que permite la identificación simultánea de hasta 35 cationes diferentes con un solo ensayo, entre lo que se encuentran la plata. Con el fin de cuantificar la concentración de dicho metal se prepararon también una serie de patrones en el intervalo de concentraciones comprendido entre 1 y 50 mg/L (ppm). Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Mediante la espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazas, partiendo de muestras en disolución acuosa.

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 °K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra, en este caso la plata.

4.7.2. Determinación del contenido de plata extraíble en hilos polipropileno-nanoplata.

Para la determinación del contenido de plata extraíble, en primer lugar se ha puesto el hilo en contacto con una disolución de sudor ácido debidamente preparada según norma UNE-EN ISO 105-E04. Se han pesado aproximadamente 2,5 g de cada uno de los hilos y se les han añadido 50 ml de sudor ácido. La mezcla se ha introducido en un baño con agitación a 40 ± 2 °C durante 1 hora. Es importante señalar que este procedimiento está basado en el método de extracción de la norma Oeko-Tex® Standard 201 M-10, estándar éste habitualmente utilizado en el sector textil para la certificación de productos en términos de toxicidad. La determinación de plata en el extracto se llevó a cabo utilizando un espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) de la marca Perkin Elmer Instruments y modelo Optima 7000 DV. Con el fin de cuantificar la concentración de dicho metal se prepararon también una serie de patrones en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0,1 y 10,0 mg/L (ppm). Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

4.8. Caracterización de la citotoxicidad en hilos de polipropileno-nanoplata.

Con el objeto de determinar la citotoxicidad de los hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata se ha utilizado la norma de ensayo UNE-EN ISO 10993-5:2009 - Evaluación biológica de productos sanitarios. Parte 5: Ensayos de citotoxicidad in vitro.

Esta parte de la Norma ISO 10993 describe los métodos de ensayo para evaluar la citotoxicidad in vitro de los productos sanitarios. Estos métodos especifican la incubación de las células de cultivo en contacto con un producto y/o extractos de un producto ya sea directamente o por difusión. Estos métodos están diseñados para determinar la respuesta biológica de las células de mamífero in vitro utilizando parámetros biológicos apropiados.

Para los objetivos de la presente investigación, la citotoxicidad ha sido evaluada realizando la incubación de las células de cultivo en contacto directo sobre las muestras de hilado polipropileno-nanoplata a caracterizar. Se han utilizado un mínimo de tres réplicas para las muestras de ensayo y los controles. Parámetros experimentales a considerar:

- Periodo de exposición: 24h
- Línea Celular CCL 81 Vero
- Medio de cultivo MEM-E con L-Glutamina

El ensayo por contacto directo permite la evaluación tanto cualitativa como cuantitativa de la citotoxicidad. Es preferible la evaluación cuantitativa de la citotoxicidad. La evaluación cualitativa es apropiada solamente para los ensayos de detección.

En la evaluación cualitativa del grado de citotoxicidad se examinan las células al microscopio utilizando tinción citoquímica si se desea. Se evalúan los cambios, por ejemplo, en la morfología general, vacuolización, desprendimiento, lisis celular e integridad de la membrana. El cambio respecto a la morfología normal se debe registrar en el informe del ensayo de forma descriptiva o numérica. Una forma útil de graduar la reactividad de las muestras de ensayo se da en la Tabla 4.7. Si se alcanza una graduación numérica superior a 2 se considera un efecto citotóxico ([158] *Normalización, 2009*).

Tabla 4.7.- Grados de reactividad para el ensayo por contacto directo.

Grado	Reactividad	Descripción de la zona de reactividad
0	Ninguna	Zona no detectable alrededor o debajo de la muestra

1	Ligera	Alguna células malformadas o degeneradas debajo de la muestra
2	Leve	Zona limitada al área debajo de la muestra
3	Moderada	Zona que se extiende hasta 1,0 cm del borde del tamaño de la muestra
4	Severa	Zona que se extiende más de 1,0 cm del borde del tamaño de la muestra

Durante la evaluación cuantitativa del grado de citotoxicidad se mide la muerte celular, la inhibición del crecimiento celular, la proliferación celular o la formación de colonias. Se pueden cuantificar de forma objetiva el número de células, la cantidad de proteína, la liberación de enzimas, la liberación de colorante vital, la reducción de colorante vital o cualquier otro parámetro medible. La reducción superior al 30% de la viabilidad celular se considera un efecto citotóxico. En esta investigación, se ha empleado el azul tripano como indicador para la determinación de células viables.

4.9. Caracterización de la actividad antibacteriana en hilos de polipropileno-nanoplatá.

Con el objeto de determinar la actividad antibacteriana de los hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata se ha utilizado la norma de ensayo E2149-10 “*Standard Test method for determining the antimicrobial activity of immobilized antimicrobial agents under dynamic contact conditions*”

El método E2149-10 permite evaluar la actividad antimicrobiana de un espécimen en condiciones dinámicas de contacto. La actividad antimicrobiana superficial del material estudiado es determinada por comparación con un material patrón sometido a idénticas condiciones de ensayo, o bien frente a un inóculo. El material objeto de estudio y el patrón (en caso de existir) se someten a agitación durante un periodo de una hora en una suspensión bacteriana debidamente preparada a partir del microorganismo seleccionado. Transcurrido este tiempo, se determina el porcentaje de reducción de microorganismos en la suspensión bacteriana puesta en contacto con la muestra objeto de estudio y con el inóculo o patrón. Los resultados del ensayo pueden expresarse calculando el porcentaje de reducción de unidades formadoras de colonias por ml (CFU/ml) o bien a partir de la densidad bacteriana (logaritmo decimal de la reducción del número de bacterias) ([159] *Materials*, 2010):

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

$$\text{Log}_{10} \text{ reducción bacteriana} = \text{Log}_{10}(B) - \text{Log}_{10}(A)$$

Donde:

A =CFU por mililitro en la suspensión bacteriana en contacto con la muestra objeto de estudio.

B = CFU por mililitro en la suspensión bacteriana en el inóculo/muestra patrón.

Microorganismos utilizados:

- Staphylococcus Aureus ATCC 6538.
- Klebsiella Pneumoniae ATCC-4352.
- Escherichia Coli ATCC-25922.

4.10. Caracterización de la actividad antifúngica en hilos de polipropileno-nanoplata.

Con el objeto de determinar la actividad antifúngica de los hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata se ha utilizado la norma de ensayo AATCC Test Method 30-2004 “*Antifungal Activity, Assessment on Textile Materials: Mildew and Rot Resistance of Textile Materials*” (Método III).

El AATCC Test Method 30- Método III, permite un procedimiento cualitativo para la evaluación del grado de resistencia a mohos y la eficacia de fungicidas en materiales textiles. Consiste en la inoculación del agar y del material textil con los hongos seleccionados para el estudio, de forma que, transcurridos entre 7-14 días de contacto entre el microorganismo y el tejido, se determina el porcentaje del área de la superficie del tejido cubierta con el crecimiento del hongo. Durante el periodo de incubación, las muestras se someten a una temperatura ambiente de $28 \pm 1^\circ\text{C}$. Para los fines perseguidos en esta investigación, el tiempo de incubación considerado ha sido de 7 días. Preferentemente, la muestra a analizar (así como la muestra control) será un disco circular de radio $3,8 \pm 0,5$ cm del tejido objeto de estudio ([160] *Colorists, 2004*).

Microorganismos utilizados:

- Aspergillus Niger ATCC 16404.
- Candida Albicans ATCC 10231.
- Trichophyton Rubrum CECT-27.

Para la valoración de la actividad antifúngica, las muestras son observadas de forma visual y al microscopio (mínimo grado de magnificación: 50 aumentos). La cualificación de la actividad antifúngica se basa en los criterios presentados a continuación:

Tabla 4.8.- Criterios de valoración de actividad antifúngica.

RANGO DE CRECIMIENTO	VALORACIÓN	
No hay crecimiento	0	
Hay crecimiento, pero solo visible al microscopio	1	
Hay crecimiento y es visible para el ojo humano	Trazas (< 10%)	2
	Crecimiento bajo (10-30%)	3
	Crecimiento medio (30-60%)	4
	Crecimiento alto (> 60%)	5

IV. Resultados y discusión.

1. Desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplata.

En el estudio de los sistemas polipropileno-nanoplata se ha empleado una amplia tipología de nanopartículas de plata: AgPURE Wax 5.1, S2-30, S2-80, AG-M-03-NP.40 y AG-M-03-NPC.40 (véase el apartado “III.1. Materiales” donde se incluye una pormenorizada descripción de todos y cada uno de estos nanomateriales).

Como material polimérico base se ha hecho uso del polipropileno Moplen HP 561S de Lyondell-Basell. Todas las formulaciones incorporan un 0.4% en peso de estabilizante térmico, el cual debe prevenir la degradación del material causada por fenómenos de oxidación térmica que puedan tener lugar durante el proceso de extrusión o *compounding*.

Es conocida la utilización de agentes compatibilizantes en el desarrollo de sistemas polímero-nanopartícula. Los agentes compatibilizantes tiene como principal función aumentar la homogeneidad de las mezclas y posibilitar una mejor dispersión de la nanopartícula en la estructura polimérica. Durante esta fase inicial del estudio se ha utilizado un agente compatibilizante consistente en polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPgMA). Este compuesto ha sido empleado con éxito en la homogeneización de mezclas polipropileno-nanoarcilla ([114] J. Pascual, 2009; [161] M. L. López-Quintanilla, 2006; [162] Yeh Wang, 2005; [163] Jianming Li, 2006), uno de los sistemas polímero-nanopartícula más ampliamente estudiados hasta la fecha. Si bien es cierto que existen diferencias más que evidentes entre la plata nanométrica y las nanoarcillas en términos de naturaleza química, puesto que en la bibliografía consultada no se ha encontrado información relativa a la utilización de agentes compatibilizantes en el desarrollo de sistemas PP-nanoplata, se ha decidido hacer uso del copolímero PPgMA en calidad de agente compatibilizante para sistemas PP-nanoplata.

La velocidad de extrusión es otro de los parámetros determinantes en el desarrollo de sistemas polímero-nanopartícula, la homogeneidad de la mezcla depende en gran medida de este parámetro experimental. Por ejemplo, se consigue una mejor dispersión de nanoarcillas en matrices de polipropileno empleando velocidades de extrusión relativamente bajas ([164] W. Lertwimolnun, 2006; [165] Linjie Zhu, 2004). En las operaciones de *compounding* conducentes al desarrollo de los materiales estudiados en este punto inicial de la investigación se han empleado velocidades de extrusión comprendidas entre 200 y 800 rpm, con el objeto de evaluar la influencia de este parámetro sobre el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz polimérica.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización de los diferentes sistemas PP-nanoplatina desarrollados. Esta primera fase del estudio tiene como principales objetivos:

- I. Determinar la influencia de la naturaleza de las nanopartículas de plata utilizadas en la estabilidad térmica del material, en el grado de dispersión alcanzado por las mismas en la matriz de polipropileno, así como en el comportamiento antibacteriano y en la procesabilidad mediante hilatura por fusión exhibidos por la mezcla polímero-nanopartícula.
- II. Determinar la influencia del agente compatibilizante PPgMA y de la velocidad de extrusión en las propiedades térmicas del material.
- III. Determinar la influencia del agente compatibilizante PPgMA y de la velocidad de extrusión en el grado de dispersión de las nanopartículas de plata aditivadas sobre el polímero. Se tratará de establecer una correlación entre el grado de dispersión obtenido y diferentes propiedades de la mezcla polímero-nanometal tales como comportamiento antibacteriano.

1.1. Estudio de propiedades térmicas de los sistemas polipropileno-nanoplatina mediante calorimetría diferencial de barrido.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del estudio de propiedades térmicas realizado sobre los diferentes sistemas polipropileno-nanoplatina.

1.1.1. Caracterización de la matriz de polipropileno Moplen HP 561S.

Con anterioridad al estudio de caracterización de propiedades térmicas de mezclas polipropileno-nanoplatina, se ha determinado la estabilidad térmica del polímero de polipropileno Moplen HP 561S y de una mezcla de este material con el estabilizante térmico 92098 extruída a diferentes velocidades de extrusión.

En la Figura 1.1 se muestra la curva calorimétrica del polipropileno Moplen HP 561 S. La temperatura de inicio de degradación del polímero se encuentra próxima a los 214°C.

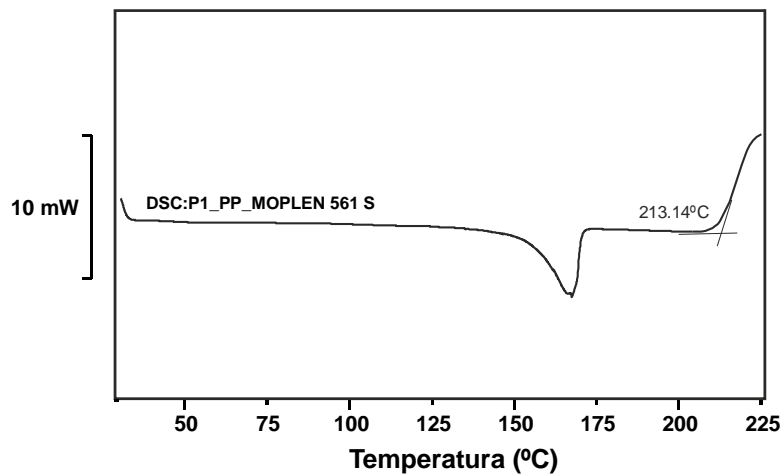


Figura 1.1.- Ensayo de calorimetría diferencial de barrido de PP Moplen HP 561 S.

En la presente investigación se ha creído oportuno emplear un estabilizante térmico que posibilite aumentar las prestaciones del polímero base, en este caso el polipropileno Moplen HP 561 S. La utilización del estabilizante térmico 92098 ha sido recomendada por la empresa IQAP Masterbatch Group, S.L., entidad procedente del ámbito industrial con reconocido prestigio en la formulación de masterbatches para la industria del plástico. Atendiendo a sus indicaciones se trata de una combinación de compuestos fenólicos con un punto de fusión comprendido entre 180-185°C. Su apariencia es la de un polvo no extremadamente fino de color blanco.

En la Figura 1.2 se presentan los resultados de caracterización térmica del conjunto de mezclas polipropileno Moplen HP 561 S y estabilizante 92098 desarrollados. En el desarrollo de estos prototipos se ha tenido en cuenta la influencia de la concentración de agente estabilizante (0,2 y 0,4% en peso) así como la velocidad de extrusión empleada (200, 350 y 500 rpm). La muestra que mayor temperatura de inicio de degradación exhibe es aquella donde se emplea un 0,4% en peso del estabilizante térmico 92098 a bajas velocidades de extrusión (200 rpm). Para este supuesto, la mejora obtenida en términos de inicio de temperatura de degradación frente al polipropileno virgen está próxima a los 30°C.

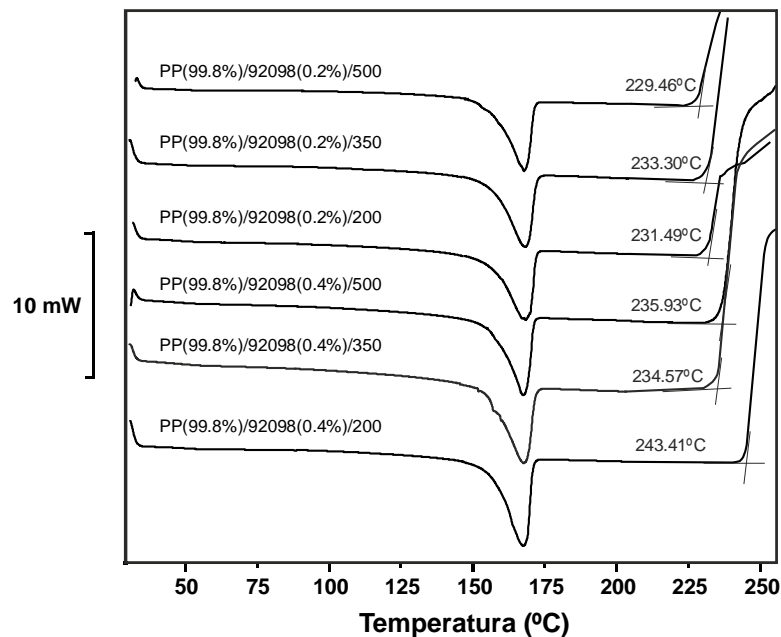


Figura 1.2.- Ensayo de calorimetría diferencial de barrido de mezclas PP Moplen HP 561 S estabilizado térmicamente con el producto 92098.

Atendiendo a los resultados experimentales obtenidos en esta primera batería de ensayos, en futuras fases de la investigación en el desarrollo de mezclas polipropileno-nanoplata se incorporará el estabilizante térmico 92098 en un 0,4% en peso. De esta forma, se espera disponer de una mejor capacidad de procesabilidad del polímero, pudiendo alcanzarse mayores temperaturas durante el proceso de extrusión, tanto en las operaciones de compounding como de hilatura por fusión.

1.1.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH) mediante calorimetría diferencial de barrido.

El estudio térmico sobre los sistemas polipropileno-nanoplata que incorporan el producto AgPure Wax 5.1 con un 1% en peso, evalúa la influencia de la presencia de compatibilizante en la formulación y la velocidad de giro del husillo, puesto que el perfil de temperaturas utilizado no ha variado en todo el estudio.

Para el caso de los sistemas PP-AgPURE (Figura 1.3), se tiene que el inicio de degradación se sitúa muy por debajo del correspondiente al polipropileno virgen Moplen HP 561 S, que está en torno a los 214°C, por lo que se deduce que se ha producido una importante degradación térmica en el material. En este caso no se observan diferencias de comportamiento significativas debidas a la diferencia de

velocidades de giro del husillo, así como tampoco diferencias en cuanto a la utilización o no de copolímero compatibilizante. Se debe tener en cuenta además, que la utilización de estabilizante de proceso no ha ayudado en absoluto a retrasar el inicio de degradación del polímero. Igualmente, cabe recordar que la matriz de polipropileno aditivada con un 0,4% en peso de estabilizante térmico 92098 presenta una temperatura de inicio de degradación dentro del rango 235-245°C, aproximadamente.

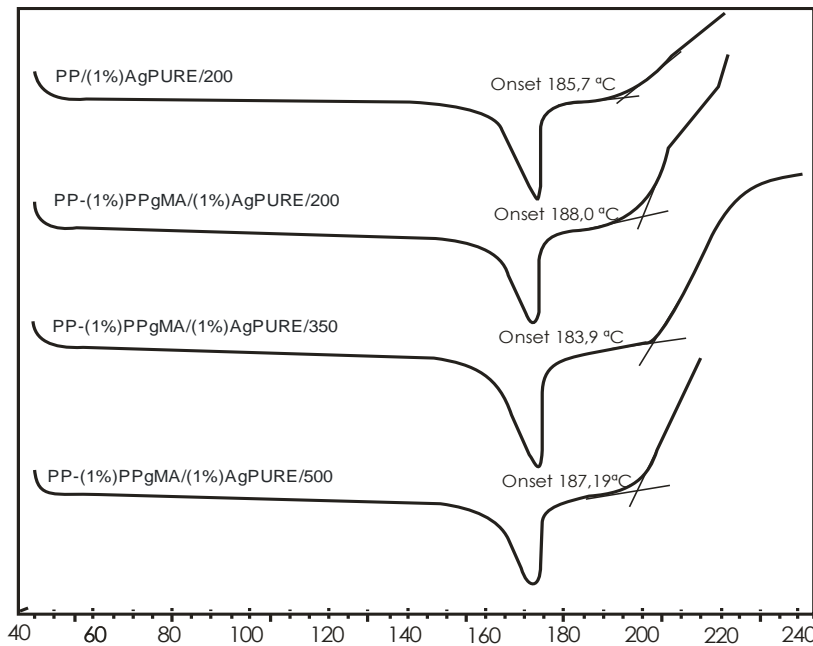


Figura 1.3.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgPure Wax 5.1.

Se debe indicar que el producto AgPURE Wax 5.1 contiene una cantidad importante de EVA (94,4% en peso), por lo que en el gráfico de DSC anteriormente presentado aparece un pico casi inapreciable en torno a los 90°C, correspondiente al proceso de fusión del copolímero EVA.

1.1.3. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.

Seguidamente, se presenta el estudio de propiedades térmicas realizado sobre las matrices de polipropileno aditivadas con nanoplatina S2-30, de NanoDynamics, Inc.

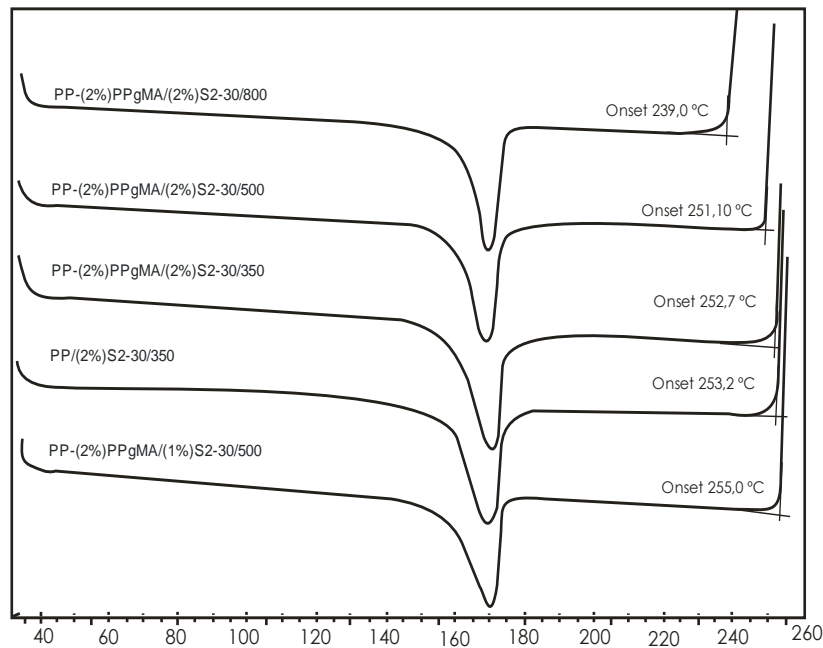


Figura 1.4.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgS2-30.

Las partículas de plata de tamaño nanométrico S2-30 y S2-80 de Nanodynamics Inc. son partículas de plata pura sin recubrimiento alguno. En el conjunto de materiales desarrollados a partir de la utilización de las partículas S2-30 (Figura 1.4) observamos que los resultados son bastante similares entre sí, puesto que en el rango de 251-255 °C se encuentra la temperatura de inicio de degradación de prácticamente todas las muestras estudiadas. La única muestra que se encuentra fuera de ese rango es aquella procesada a velocidades de giro del husillo de 800 rpm, descendiendo hasta los 239°C la temperatura inicial de degradación, lo cual pone de manifiesto una ligera degradación en el material con respecto a las restantes muestras analizadas.

En este tipo de sistemas polipropileno-nanoplata que incorporan el producto S2-30 el mejor resultado se obtiene con un 1% en peso de nanoplata, sin embargo, el aumento en la temperatura de inicio de degradación no es significativo dentro del conjunto de materiales considerado dada su poca magnitud. Nótese que la temperatura de inicio de degradación de la matriz de polipropileno aditivada con un 0,4% en peso de estabilizante térmico 92098 se encuentra dentro del rango 235-245°C, aproximadamente. Así pues, la nanoplata actúa sobre la matriz de polipropileno aumentando más si cabe su estabilidad térmica.

1.1.4. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80 (NanoDynamics, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.

A continuación, se presenta el estudio de propiedades térmicas realizado sobre las matrices de polipropileno aditivadas con nanoplata S2-80, de NanoDynamics, Inc.

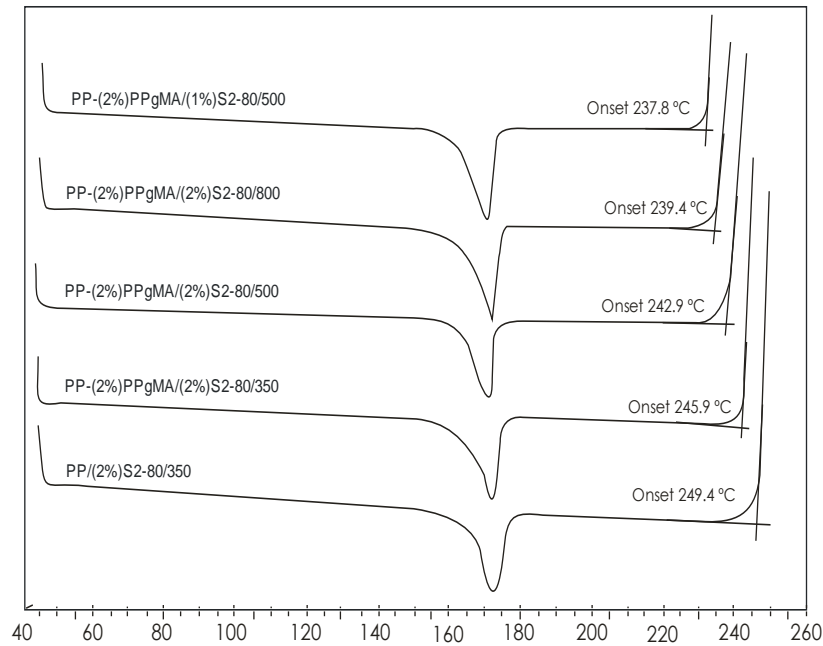


Figura 1.5.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgS2-80.

En general, para los productos que incorporan la nanoplata S2-80, se tiene unas prestaciones inferiores en términos de resistencia térmica respecto a la serie de ensayos realizados con los sistemas PP-nanoplata S2-30 (véase Figura 1.5). En este caso, los peores resultados son los correspondientes a las muestras aditivadas con un 1% p/p de nanoplata y velocidad de procesado de 500 rpm así como para aquellas que habiéndose extruído a 800 rpm, incorporan un 2% en peso de nanoplata. En ambos casos, se observa que el inicio de degradación térmica se encuentra en torno a los 238°C.

Se logra una mejora de más de 10 °C en el punto inicial de degradación si se emplean velocidades más bajas, 350 rpm, y sin la utilización de compatibilizante. En general, velocidades bajas incrementan la temperatura de inicio de degradación del polímero, mejorando por tanto sus propiedades térmicas. Sin embargo, en el peor de los casos, el incremento del inicio de degradación con respecto al polipropileno Moplen HP 561S es superior a 25 °C, con lo que presenta un importante margen de seguridad en términos de procesabilidad a elevadas temperaturas.

1.1.5. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.

En el caso de las mezclas polipropileno-nanoplatina que incorporan las partículas de plata nanométrica recubiertas con PVP no es posible extraer resultados concluyentes (Figura 1.6). Se puede determinar que existen diferencias mínimas entre las temperaturas iniciales de degradación de todas las muestras analizadas, y con un margen de cerca de 30 °C superior a la temperatura de inicio de degradación del polipropileno virgen.

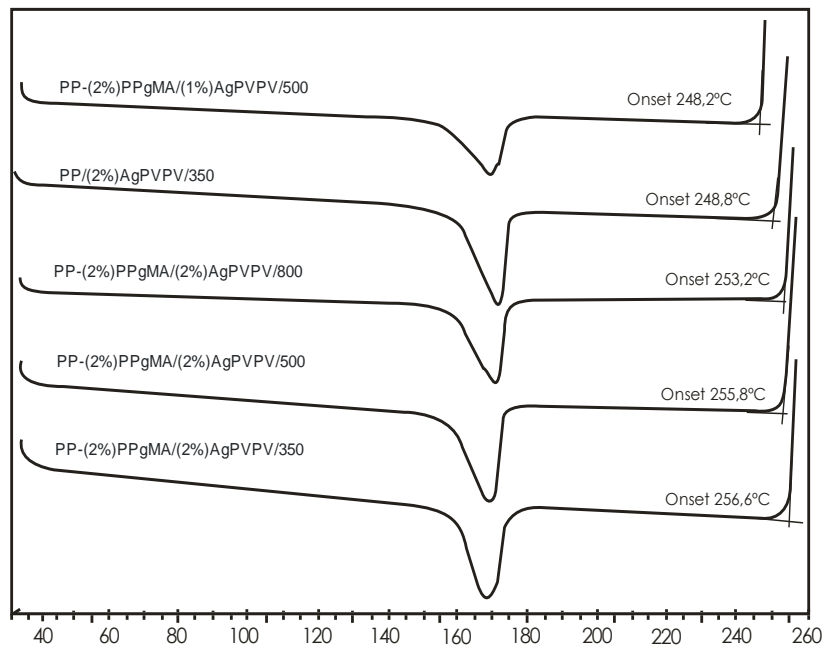


Figura 1.6.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgPVP.

Puesto que la matriz de polipropileno aditivada con un 0,4% en peso de estabilizante térmico 92098 presenta una temperatura de inicio de degradación dentro del rango 235-245°C, se entiende a partir de los resultados obtenidos que la nanoplatina recubierta de PVP aumenta la estabilidad térmica del polipropileno Moplen HP 561 S.

1.1.6. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.

El estudio de las matrices de polipropileno aditivadas con nanoplatina recubierta de ácido oleico (Figura 1.7) revela un comportamiento que difiere bastante respecto de

los materiales anteriormente analizados. En este caso, la máxima velocidad de giro del husillo corresponde con la máxima temperatura de inicio de degradación, por lo que se deduce que el ácido oleico es el responsable del cambio del comportamiento en lo referente a estabilidad térmica.

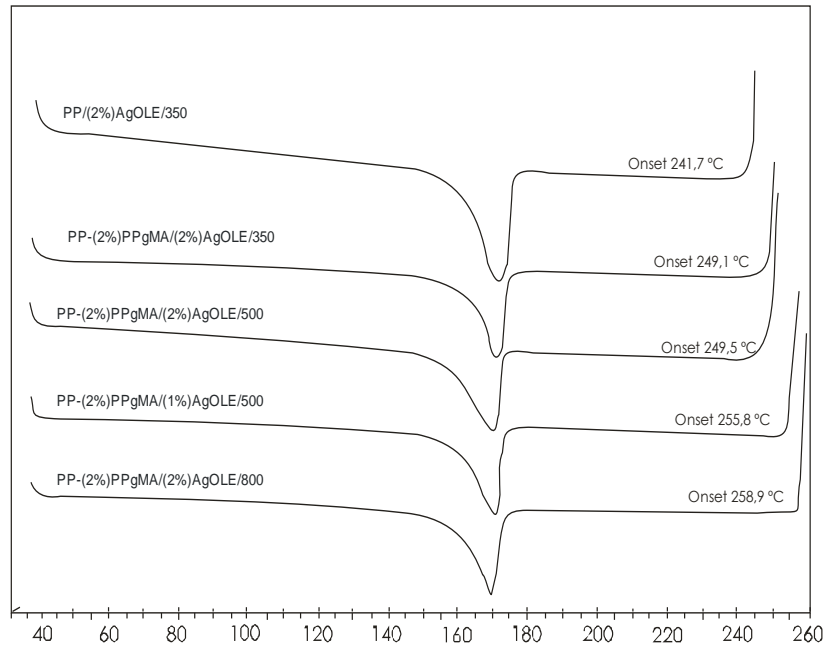


Figura 1.7.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgOLE.

1.1.7. Conclusiones parciales.

A modo de resumen, se incluye seguidamente en forma de tabla la información relativa a la temperatura de inicio de degradación de los diferentes sistemas PP-nanoplata estudiados (véase Tabla 1.1).

Las mezclas que incorporan el producto AgPURE Wax 5.1 presentan un comportamiento térmico muy deficiente, inferior al polipropileno virgen HP 561 S empleado como material base de los diferentes sistemas desarrollados. Este hecho invita a pensar que difícilmente se podrán procesar este tipo de materiales mediante hilatura por fusión. El resto de mezclas pp-nanoplata presentan un excelente comportamiento térmico, del orden de 25-30°C por encima de a la temperatura de inicio de degradación del polímero virgen.

Tabla 1.1.- Resumen del estudio de caracterización de sistemas PP-nanoplata mediante DSC.

NANOPLATA	MUESTRA	Temperatura Inicio Degradación (°C)
---	PP MOPLEN HP 561 S	213,1
---	PP(99.8%)/92098(0.2%)/500	229,5
---	PP(99.8%)/92098(0.2%)/350	233,3
---	PP(99.8%)/92098(0.2%)/250	231,5
---	PP(99.6%)/92098(0.4%)/500	235,9
---	PP(99.6%)/92098(0.4%)/350	234,6
---	PP(99.6%)/92098(0.4%)/200	243,4
AgPURE Wax 5.1	PP/(1%)AgPURE/200	185,7
	PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/200	188,0
	PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/350	183,9
	PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/500	187,2
S2-30	PP/(2%)S2-30/350	253,2
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/350	252,7
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/500	251,1
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/800	239,0
	PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500	255,0
S2-80	PP/(2%)S2-80/350	249,4
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/350	245,9
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/500	242,9
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/800	239,4
	PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500	237,8
AG-M-03-NP.40 (AgPVP)	PP/(2%)AgPVP/350	248,8
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/350	256,6
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/500	255,8
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/800	253,2
	PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500	248,2
AG-M-03-NPC.40 (AgOLE)	PP/(2%)AgOLE/350	236,7
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/350	242,8
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/500	245,1
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/800	256,5
	PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500	252,3

Para la mayoría de las muestras analizadas, exceptuando aquellas que incorporan el producto AgPURE Wax 5.1, la nanoplata aporta una mejora de la estabilidad térmica del polipropileno. Se tienen incrementos en la temperatura de inicio de degradación de hasta 10-15°C con respecto a las mezclas de polipropileno Moplen HP561 S estabilizadas térmicamente con un 0,4% de agente 92098.

La utilización de compatibilizante no afecta de manera importante a la estabilidad térmica del material. La velocidad de extrusión sí que afecta la estabilidad térmica del

sistema PP-nanoplatea, en general, cuanto menor es esta velocidad se produce un aumento en la temperatura inicial de degradación.

1.2. Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante difracción de rayos X.

Se ha realizado un análisis XRD de los distintos tipos de sistemas PP-nanoplatea desarrollados. Previamente al estudio de difracción de Rayos X, las diferentes mezclas PP-nanoplatea obtenidas mediante extrusión han sido procesadas mediante inyección con el objeto de conseguir una muestra en forma y tamaño susceptible de ser caracterizada mediante XRD.

Se realizó el barrido entre valores de 2θ de 30° a 80° , intervalo éste donde aparecen las señales correspondientes a la plata además de las propias para el polipropileno. Cabe esperar la aparición de 4 picos, en los valores de 2θ de $38'15^\circ$, $44'3^\circ$, $64'45^\circ$, $77'45^\circ$, correspondientes a los planos (1, 1, 1) (2, 0, 0) (2, 2, 0) y (3, 1, 1) respectivamente, que según la bibliografía se corresponde con los planos de la estructura cúbica centrada en las caras de la plata. En caso de darse esta circunstancia, se estará en condiciones de afirmar que la plata realmente se encuentra dispersada dentro de la matriz de polipropileno, entrando a formar parte de la propia estructura cristalina del polipropileno.

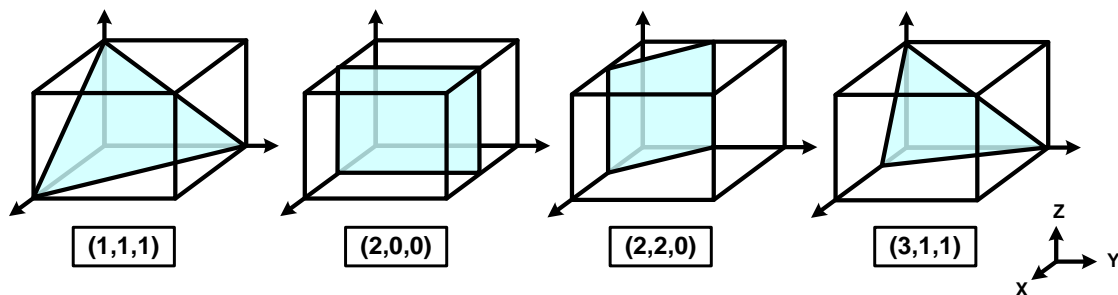


Figura 1.8.- Planos cristalográficos característicos de la plata utilizados en el análisis de las diferentes muestras mediante XRD.

Por otro lado, se debe señalar que el presente estudio de los sistemas PP-nanoplatea mediante difracción de rayos X persigue la realización de una estimación del tamaño medio de partícula utilizando la señal con mayor intensidad y aplicando la fórmula de Scherrer. Dicha fórmula se expresa como:

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\Delta \cos \theta}$$

siendo:

λ = Longitud de onda de los rayos (en este caso cobre)

Δ = FWHM (Anchura total a la mitad de altura del pico de difracción)

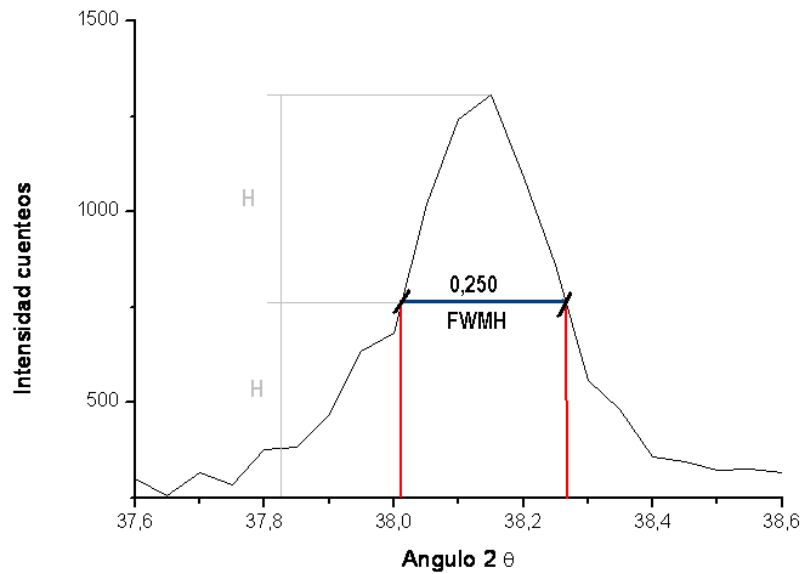


Figura 1.9.- Determinación del parámetro FWHM (Anchura total a la mitad de altura del pico)

1.2.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH) mediante difracción de rayos X.

El primer caso estudiado ha sido el correspondiente a las mezclas que incorporan el producto AgPURE Wax 5.1. Se ha estudiado el efecto de la velocidad de extrusión y de la presencia del agente compatibilizante PPgMA en el grado de dispersión de la nanoplata AgPURE Wax 5.1 en la matriz de polipropileno.

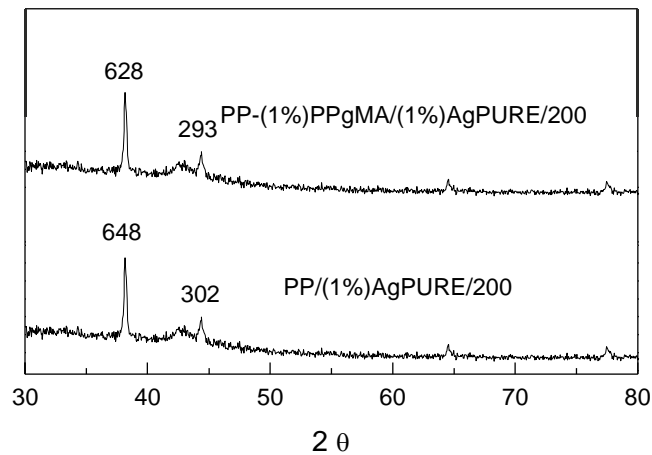


Figura 1.10.- Gráficos XRD de mezclas de PP-AgPURE. Influencia del compatibilizante.

En ambos casos, se aprecia claramente la aparición de 4 picos, en los valores de 2θ de $38'15^\circ$, $44'3^\circ$, $64'45^\circ$, $77'45^\circ$, correspondientes a los planos (1, 1, 1) (2, 0, 0) (2, 2, 0) y (3, 1, 1) respectivamente. Las diferencias en la situación de los picos es inapreciable, teniéndose además que las intensidades de las señales difieren entre sí ligeramente.

Tómese como referencia para el estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en el seno de la matriz de polipropileno el pico del difractograma con una mayor intensidad de señal, es decir, el pico que aparece a un valor de 2θ de $38'15^\circ$. Tal y como se ha indicado anteriormente, esta señal se corresponde con el plano cristalográfico (1, 1, 1) de la plata. En este sentido, la máxima intensidad de pico se da en el sistema polipropileno-nanoplata procesado en ausencia de agente compatibilizante PPgMA, si bien no parece que la diferencia con el compuesto compatibilizado sea significativa.

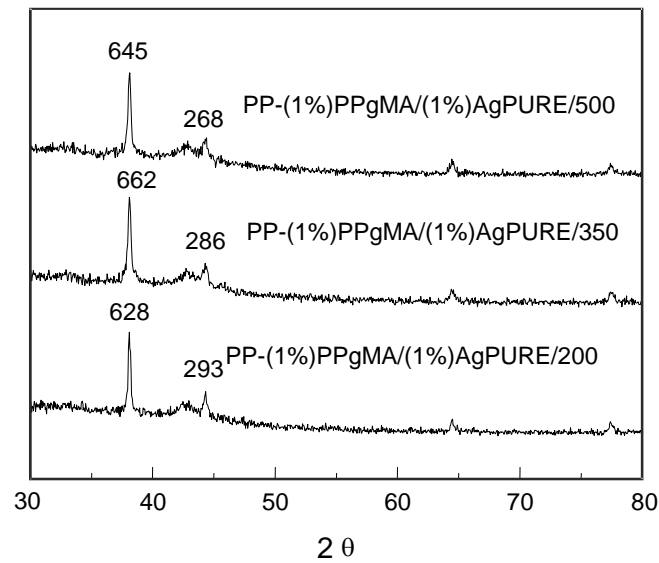


Figura 1.11.- Gráficos XRD de mezclas de PP-AgPURE. Influencia de la velocidad de extrusión.

El estudio comparativo realizado (Figura 1.11) revela que la velocidad de giro del husillo no parece afectar al grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno; nótese que no se tiene un aumento en la intensidad de la señal considerada en el estudio como consecuencia del incremento en la velocidad de extrusión de la mezcla PP-nanoplatina.

Tabla 1.2.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgPure.

Material	λ	2θ	Δ - FWHM	D(nm)
PP/(1%)AgPURE/200	1,54	38,15	0,27	54,30
PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/200	1,54	38,15	0,29	50,56
PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/350	1,54	38,15	0,28	52,36
PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/500	1,54	38,15	0,31	47,30

Aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras que incorpora el producto AgPURE Wax 5.1, se tiene un tamaño medio de partícula en torno a los 51 nm. Como se puede observar en la Tabla 1.2, el tamaño de partícula de esta nanoplatina se encuentra dentro del intervalo 0-100 nm, conjunto éste aceptado por la comunidad científica para designar a los materiales nanométricos. Se debe señalar que según el fabricante de las nanopartículas AgPURE Wax 5.1, Rent a Scientist GmbH, este producto presenta un tamaño medio de 30 nm.

1.2.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante difracción de rayos X.

Seguidamente, se presentan los resultados de caracterización correspondientes al estudio mediante XRD de la influencia de la concentración de nanoplatina, de la velocidad de extrusión y de la presencia de compatibilizante en el grado de dispersión de la nanoplatina S2-30 en la matriz de polipropileno.

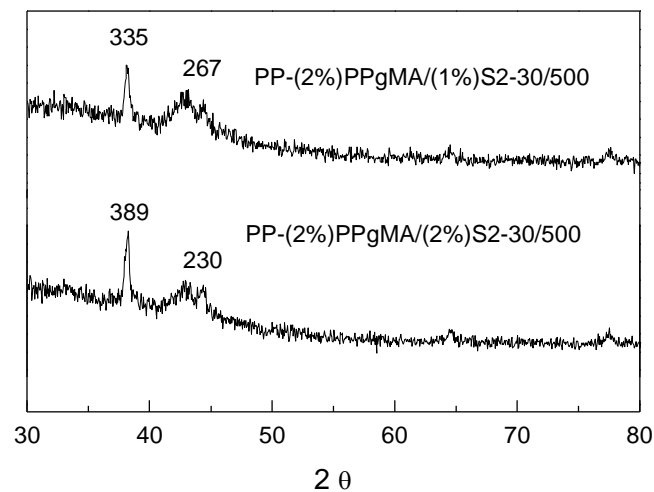


Figura 1.12.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-30. Influencia de la concentración de plata.

En el caso de los sistemas que incorporan la nanoplatina S2-30, aparece muy pronunciado el pico característico del polipropileno en un ángulo 2θ de 42° , y en este caso, la altura de los picos supera a la del pico característico cercano de la plata (Figura 1.12). Se aprecia que a medida que aumenta el contenido neto de plata en el material polimérico, la intensidad del pico con mayor intensidad detectado en el difractograma es ligeramente mayor.

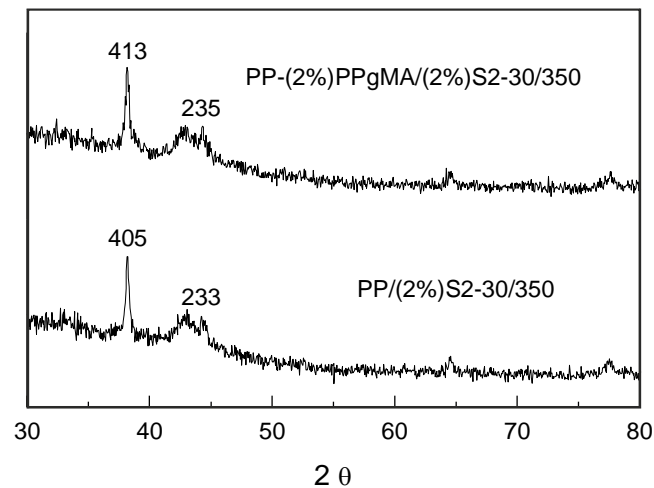


Figura 1.13.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-30. Influencia del compatibilizante.

La utilización del agente compatibilizante PPgMA no reporta mejoras significativas en términos de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz polimérica. Tal y como se puede apreciar en la Figura 1.13, las intensidades de las señales de los difractogramas de ambos materiales son muy similares.

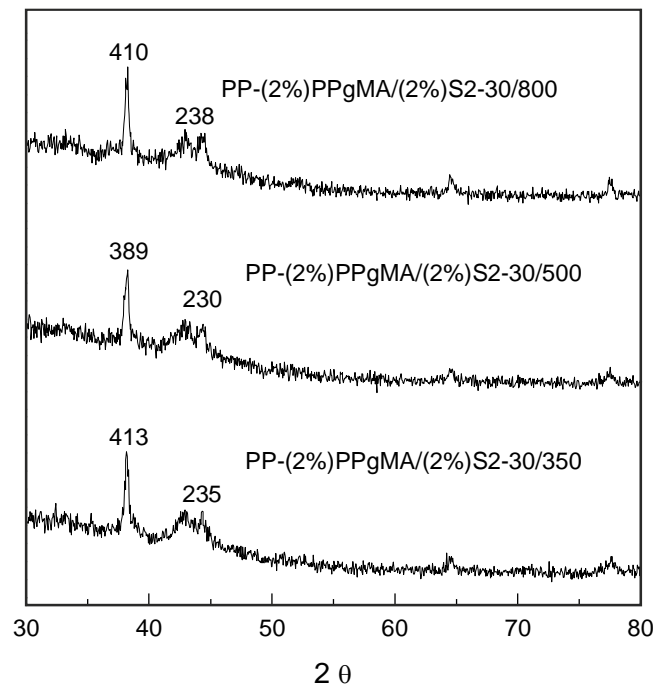


Figura 1.14.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-30. Influencia de la velocidad de extrusión.

A tenor de los resultados mostrados en la Figura 1.14 se puede concluir que no parece existir correlación alguna entre la velocidad de extrusión utilizada en el desarrollo de los diferentes sistemas PP-nanopltta y el grado de dispersión de las nanopartículas en el polímero. Nótese como el hecho de emplear velocidades de extrusión comprendidas entre 350 y 800 rpm no se traduce en una variación significativa de la intensidad de los picos del difractograma y, por tanto, en una diferente dispersión del nanomaterial.

Tabla 1.3.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgS2-30.

Material	λ	2θ	Δ - FWHM	D(nm)
PP/(2%)S2-30/350	1,54	38,15	0,28	52,36
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/350	1,54	38,15	0,29	50,56
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/500	1,54	38,15	0,31	47,30
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/800	1,54	38,15	0,31	47,30
PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500	1,54	38,15	0,32	45,82

Aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras que incorpora el producto S2-30, se tiene un tamaño medio de partícula en torno a los 48.6 nm. Como se puede observar en la Tabla 1.3, el tamaño de partícula de esta nanoplata se encuentra dentro del intervalo 0-100 nm, conjunto éste aceptado por la comunidad científica para designar a los materiales nanométricos. Se debe señalar que según el fabricante de las nanopartículas S2-30, NanoDynamics, Inc., este producto presenta un tamaño medio de partícula de 30-40 nm.

1.2.3. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80 (NanoDynamics, Inc.) mediante difracción de rayos X.

En el presente apartado, se muestran los resultados de caracterización correspondientes al estudio mediante XRD de la influencia de la concentración de nanoplata, de la velocidad de extrusión y de la presencia de compatibilizante en el grado de dispersión de la nanoplata S2-80 en la matriz de polipropileno.

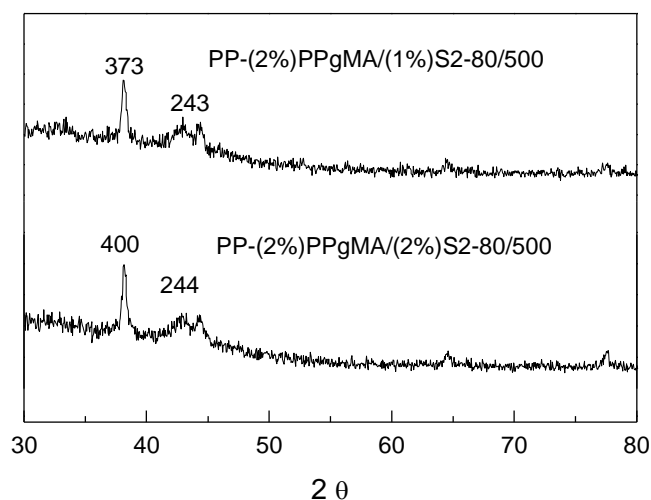


Figura 1.15.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-80. Influencia de la concentración de plata.

Atendiendo a la información recogida en la Figura 1.15, nótese que en el caso de los sistemas PP-nanoplata que incorporan el producto S2-80, una disminución del porcentaje de metal se traduce en una ligera reducción en la intensidad de la señal del pico (1,1,1). Este comportamiento es idéntico al observado en los sistemas aditivados con la nanoplata S2-30. En cualquier caso, las intensidades de señal son muy similares en los materiales aditivados con un 1 y un 2% en peso de nanoplata. Con respecto a las muestras de polipropileno aditivado con plata nanométrico S2-30 tampoco existen grandes diferencias en la intensidad de la señal correspondiente al plano cristalográfico (1,1,1).

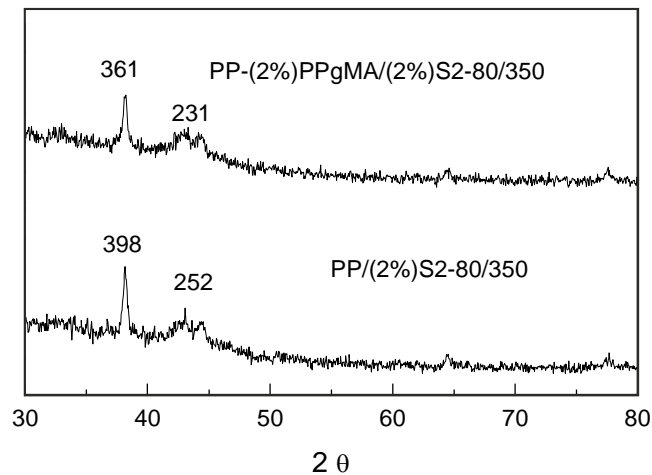


Figura 1.16.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-80. Influencia del compatibilizante.

Estudiando la influencia de la presencia de compatibilizante en las formulaciones desarrolladas, se tiene que la intensidad del pico correspondiente al plano cristalográfico (1,1,1) de la plata es ligeramente superior en la muestra no compatibilizada (Figura 1.16). Así pues, se concluye que la presencia de copolímero de polipropileno-anhídrido maleico no parece tener una influencia significativa en el grado de dispersión alcanzado por la nanoplatina S2-80 en el polímero base.

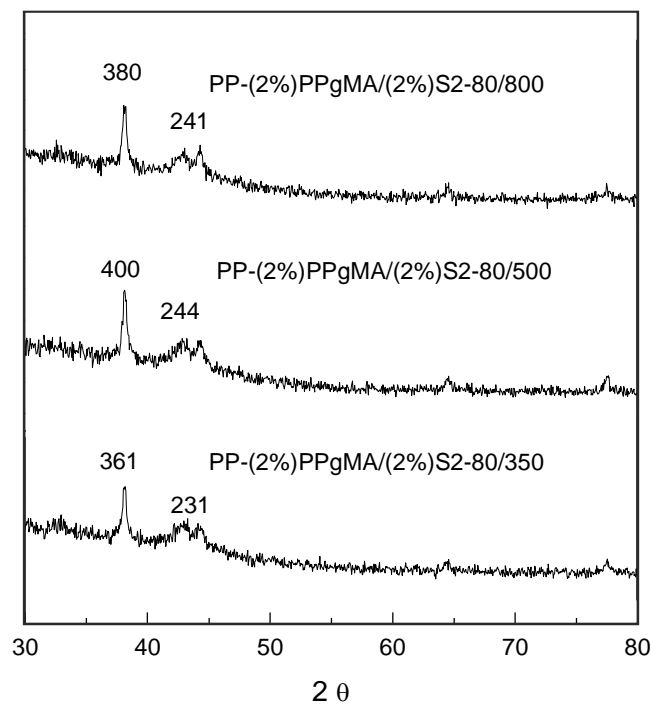


Figura 1.17.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-80. Influencia de la velocidad de extrusión.

El difractograma mostrado en la Figura 1.17 pone de manifiesto la nula influencia de la velocidad de extrusión en el grado de dispersión presentado por la nanoplata S2-80 en la matriz de polipropileno. La intensidad de la señal correspondiente al plano cristalográfico (1, 1, 1) en los tres materiales anteriormente presentados no difieren de forma significativa por el hecho de variar la velocidad del husillo durante el proceso de síntesis de las diferentes mezclas polímero-nanometal.

Tabla 1.4.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgS2-80.

Material	λ	2θ	Δ - FWHM	D(nm)
PP/(2%)S2-80/350	1,54	38,15	0,30	48,87
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/350	1,54	38,15	0,29	50,56
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/500	1,54	38,15	0,28	52,36
PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/800	1,54	38,15	0,31	47,30
PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500	1,54	38,15	0,36	40,73

Aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras que incorpora el producto S2-80, se tiene un tamaño medio de partícula en torno a los 48 nm (Tabla 1.4). El tamaño de partícula de esta nanoplata se encuentra dentro del intervalo 0-100 nm, conjunto éste aceptado por la comunidad científica para designar a los materiales nanométricos. Se debe señalar que según el fabricante de las nanopartículas S2-80, NanoDynamics, Inc., este producto presenta un tamaño medio de partícula de 70-80 nm.

1.2.4. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante difracción de rayos X.

Los sistemas híbridos PP-metal que incorporan las nanopartículas de plata AG-M-03-NP.40 (nanoplata recubierta de PVP - AgPVP), de American Elements, Inc., han sido analizados atendiendo a los siguientes parámetros experimentales: naturaleza de la nanopartícula de plata, presencia del agente compatibilizante y la velocidad de giro del husillo.

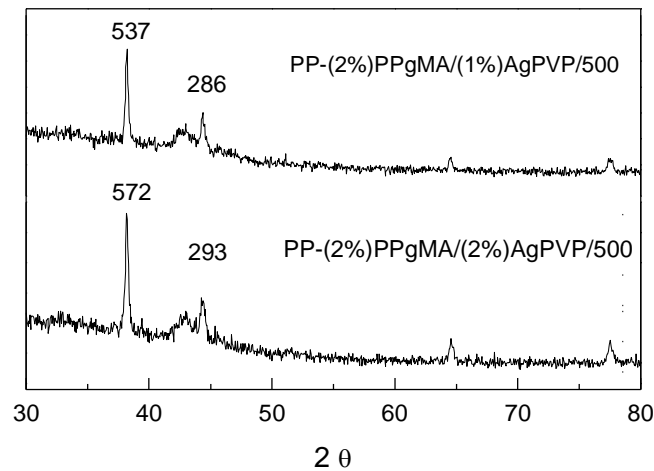


Figura 1.18.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgPVP. Influencia de la concentración de plata.

En la Figura 1.18 se puede apreciar la influencia de la cantidad de nanoplata AG-M-03-NP.40 (AgPVP) en la intensidad de la señal del difractograma, analizándose dos muestras que han sido procesadas empleando las mismas condiciones experimentales y que contienen un 1 y un 2% en peso de plata nanométrica. Un aumento de la concentración de nanoplata se traduce en un aumento de la intensidad de los picos.

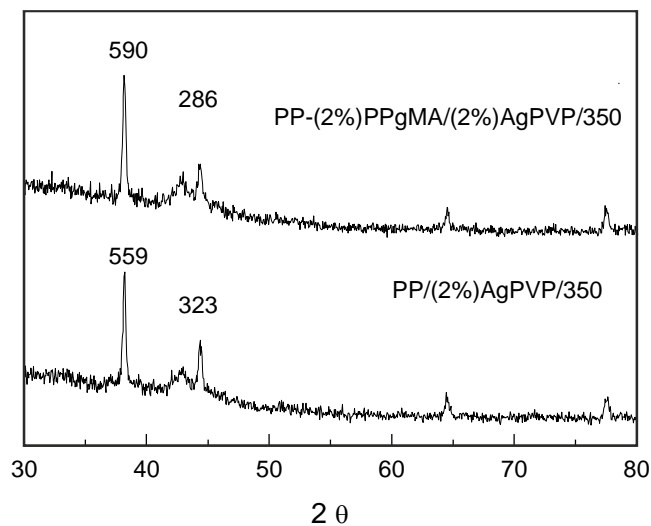


Figura 1.19.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgPVP. Influencia del compatibilizante.

Atendiendo a los resultados presentados en la Figura 1.19 se deduce que la utilización de compatibilizante no reporta mejoras significativas en términos de dispersión de las nanopartículas de plata en el seno de la matriz polimérica.

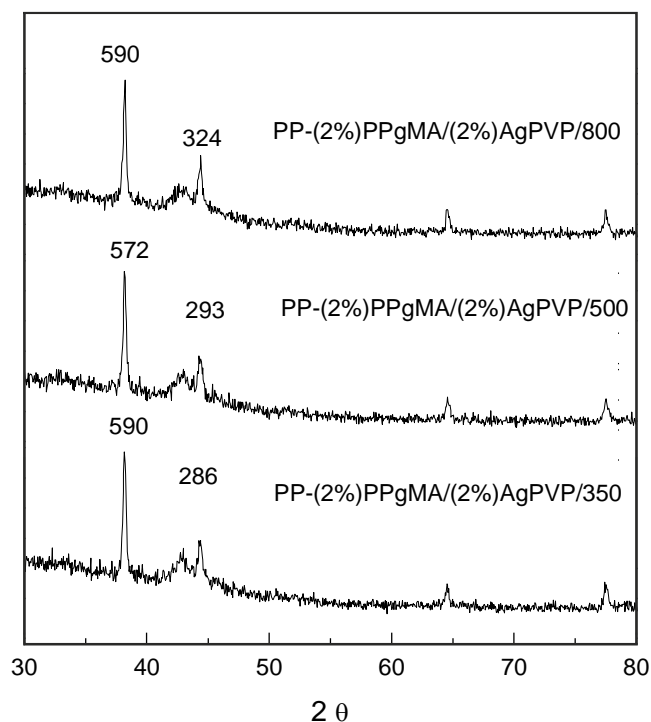


Figura 1.20.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgPVP. Influencia de la velocidad de extrusión.

El difractograma mostrado en la Figura 1.20 pone de manifiesto la nula influencia de la velocidad de extrusión en el grado de dispersión presentado por la nanoplata S2-80 en la matriz de polipropileno. La intensidad de la señal correspondiente al plano cristalográfico (1, 1, 1) en los tres materiales anteriormente presentados no se ve afectada por el hecho de variar la velocidad del husillo durante el proceso de extrusión.

Tabla 1.5.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgPVP.

Material	λ	2θ	Δ - FWHM	D(nm)
PP/(2%)AgPVP/350	1,54	38,15	0,22	66,65
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/350	1,54	38,15	0,28	52,36
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/500	1,54	38,15	0,27	54,30
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/800	1,54	38,15	0,255	57,50
PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500	1,54	38,15	0,24	61,09

Aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras que incorpora el producto AG-M-03-NP.40 (AgPVP), se tiene un tamaño medio de partícula en torno a los 58 nm (Tabla 1.5). El tamaño de partícula de esta nanoplata se encuentra dentro del intervalo 0-100 nm, conjunto éste aceptado por la comunidad científica para designar a los materiales nanométricos. Se debe señalar que según el fabricante de las nanopartículas AG-M-03-NP.40 (AgPVP), American elements, Inc., este producto presenta un tamaño medio de partícula de 30-40 nm.

1.2.5. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.) mediante difracción de rayos X.

Seguidamente, se presentan los resultados obtenidos tras el análisis mediante XRD de las diferentes muestras que incorporan el producto AG-M-03-NPC.40 consistente en plata nanométrica recubierta de ácido oleico. En el estudio de estas composiciones de polímero-nanometal se ha tenido en cuenta la influencia de las siguientes variables experimentales: naturaleza de la nanopartícula de plata, presencia del agente compatibilizante y la velocidad de giro del husillo.

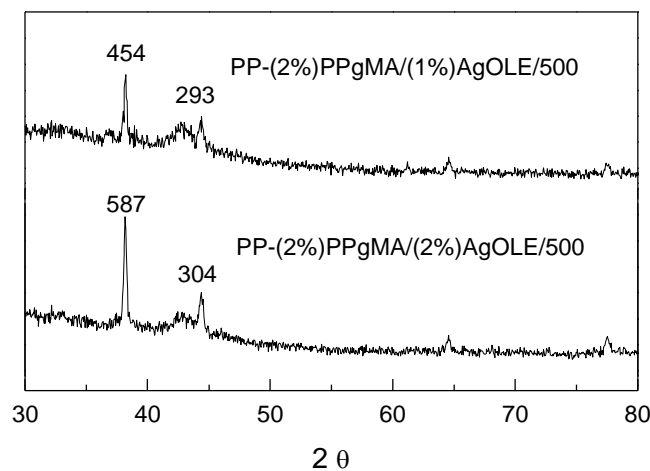


Figura 1.21.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgOLE. Influencia de la concentración de plata.

Tal y como ocurriera con las muestras de polipropileno aditivadas con plata nanométrica recubierta de PVP (Figura 1.18), un aumento en la cantidad de producto AG-M-03-NPC.40 (nanoplatina recubierta de ácido oleico) aditivado se traduce en un incremento de la señal del pico (1,1,1).

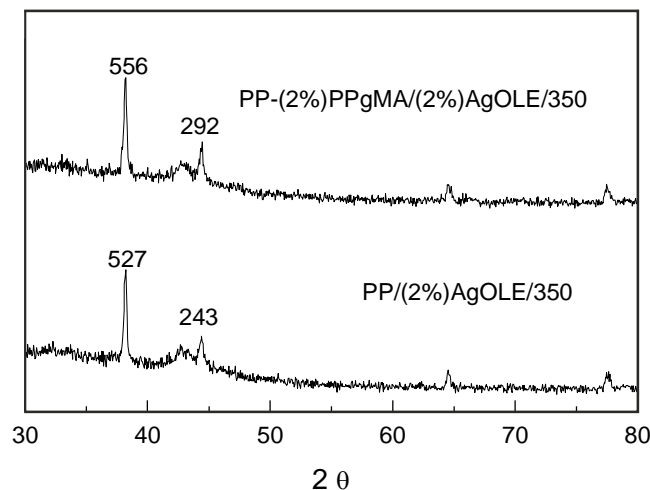
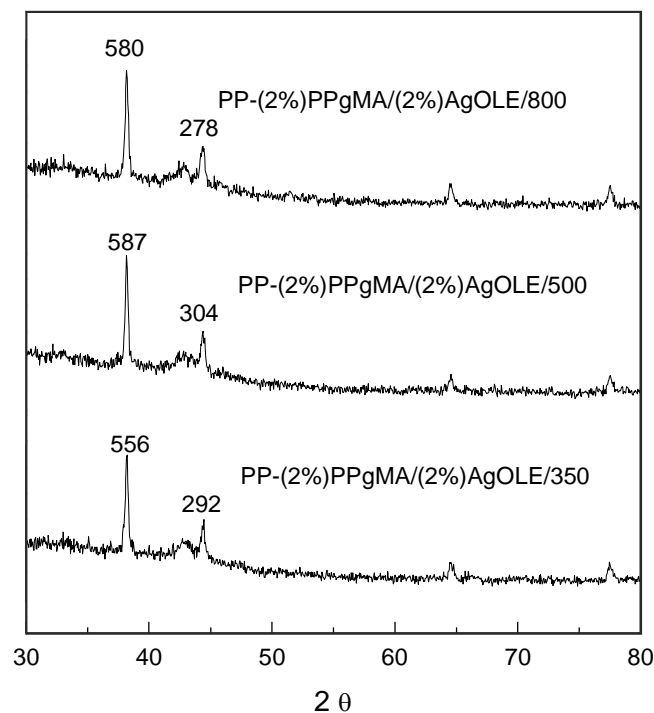


Figura 1.22.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgOLE. Influencia del compatibilizante.

Tal y como ocurriera en los anteriores sistemas PP-nanoplatina estudiados, no se aprecian mejoras significativas en el grado de dispersión de las nanopartículas de plata como consecuencia de la utilización del agente compatibilizante PPgMA. En la Figura 1.22 se aprecia como la inclusión de PPgMA en las formulaciones desarrolladas conlleva un ligero incremento de la intensidad de los picos del difractograma. En cualquier caso, este aumento en la intensidad de los picos es tan leve que invita a pensar que la dispersión de las nanopartículas de plata no ha mejorado de forma significativa.

**Figura 1.23.-** Gráficos XRD de mezclas PP-AgOLE. Influencia de la velocidad de extrusión.

La Figura 1.23 muestra la influencia de la velocidad de extrusión sobre el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz polimérica. A tenor de los resultados, no es posible determinar que la velocidad del husillo afecte el grado de dispersión de la plata nanométrica en la matriz de polipropileno.

Tabla 1.6.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgOLE.

Material	λ	2θ	Δ - FWHM	D(nm)
PP/(2%)AgOLE/350	1,54	38,15	0,25	58,65
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/350	1,54	38,15	0,27	54,30
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/500	1,54	38,15	0,27	54,30
PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/800	1,54	38,15	0,28	52,36

PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500	1,54	38,15	0,28	52,36
----------------------------	------	-------	------	-------

Aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras que incorpora el producto AG-M-03-NPC.40 (AgOLE), se tiene un tamaño medio de partícula en torno a los 54.4 nm. El tamaño de partícula de esta nanoplata se encuentra dentro del intervalo 0-100 nm, conjunto éste aceptado por la comunidad científica para designar a los materiales nanométricos. Se debe señalar que según el fabricante de las nanopartículas AG-M-03-NPC.40 (AgOLE), American elements, Inc., este producto presenta un tamaño medio de partícula de 30-40 nm.

1.2.6. Conclusiones parciales.

A modo de resumen, se presenta en la Tabla 1.7 la información relativa a la intensidad de la señal correspondiente al plano cristalográfico (1,1,1) de las diferentes nanopartículas de plata aditivadas sobre la matriz de polipropileno.

Tabla 1.7.- Resumen del estudio de caracterización de sistemas PP-nanoplata mediante XRD.

NANOPLATA	MUESTRA	I pico (1,1,1)	Tamaño Partícula
AgPURE Wax 5.1	PP/(1%)AgPURE/200	648	54,30
	PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/200	628	50,56
	PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/350	662	52,36
	PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/500	645	47,30
S2-30	PP/(2%)S2-30/350	405	52,36
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/350	413	50,56
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/500	389	47,30
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/800	410	47,30
	PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500	335	45,82
S2-80	PP/(2%)S2-80/350	398	48,87
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/350	361	50,56
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/500	400	52,36
	PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/800	380	47,30
	PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500	373	40,73
AG-M-03-NP.40 (AgPVP)	PP/(2%)AgPVP/350	559	66,65
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/350	590	52,36
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/500	572	54,30
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/800	590	57,50
	PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500	537	61,09
AG-M-03-NPC.40	PP/(2%)AgOLE/350	527	58,65

(AgOLE)	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/350	556	54,30
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/500	587	54,30
	PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/800	580	52,36
	PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500	454	52,36

Para los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata estudiados se tiene que el agente compatibilizante PPgMA no parece tener influencia significativa en el grado de dispersión alcanzado por las nanopartículas metálicas en el seno de la matriz de polipropileno. Véase en la Tabla 1.7 como la utilización del copolímero de polipropileno injertado con anhídrido maleico no se traduce en un aumento de la señal del pico (1,1,1), hecho éste que invita a pensar que no ha mejorado el grado de dispersión alcanzado por la plata nanométrica.

Por otro lado, la utilización de nanopartículas de plata recubierta parece reportar ciertas ventajas en términos de dispersión frente a los productos consistentes en nanoplata pura. Nótese como la intensidad de pico para los productos aditivados con nanoplata recubierta de EVA, PVP y ácido oleico es prácticamente el doble con respecto a los sistemas que incorporan plata nanométrica pura. El recubrimiento polimérico de las nanopartículas metálicas se presenta como una estrategia válida para mejorar el grado de dispersión en la matriz polimérica, siendo los recubrimientos con copolímero EVA y polivinilpirrolidina aquellos que ofrecen mejores resultados. A tenor de los resultados obtenidos, se deduce que los productos S2-30 y S2-80 se dispersan de manera similar en la matriz de polipropileno, el tamaño de partícula no afecta significativamente el grado de dispersión obtenido.

La velocidad de extrusión ha sido el otro parámetro estudiado en términos de dispersión de nanopartículas en el polímero base. Para todos los sistemas polipropileno-nanoplata estudiados se ha determinado que la velocidad de extrusión en el rango considerado (200-800 rpm) no parece afectar el grado de dispersión de la nanoplata en la matriz de polímero.

1.3. Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante microscopía electrónica de transmisión.

Como ya se ha comentado anteriormente, la microscopía electrónica de transmisión complementa a la técnica de difracción de rayos X puesto que permite visualizar de una manera directa la dispersión de las distintas nanopartículas de plata en la matriz polimérica.

Cabe destacar que es una técnica que ayuda de manera visual a interpretar los resultados de caracterización obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD). Sin embargo, el área analizada por el haz incidente de rayos X es más representativa que la imagen tomada por microscopía puesto que ésta última ofrece una visión mucho más sesgada, únicamente de un área de un tamaño muy reducido. Por ello, será una técnica que ayude a la interpretación y análisis de resultados, pero es una técnica que, por sí misma, tiene una utilidad limitada desde el punto de vista de análisis cuantitativo.

1.3.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplate AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH) mediante microscopía electrónica de transmisión.

El estudio mediante microscopía TEM de los diferentes sistemas PP-nanoplate se ha estructurado de acuerdo a la tipología de plata nanométrica que incorporan las muestras analizadas. En primer lugar, se presenta el estudio realizado sobre las muestras de polipropileno que incorporan el producto AgPURE Wax 5.1.

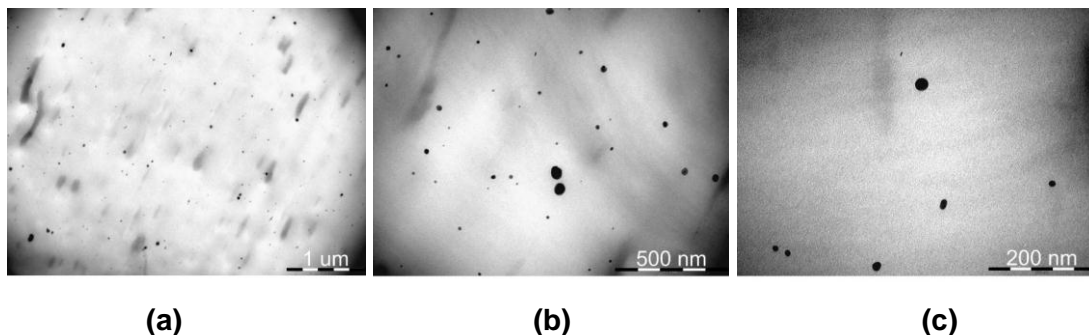


Figura 1.24.- Fotografías TEM de la muestra PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/500.
a) 5.2K aumentos; b) 15.5K aumentos; c) 39K aumentos.

A la vista de las imágenes mostradas en la Figura 1.24, se aprecia que los resultados en cuanto a dispersión del producto AgPURE Wax 5.1 son relativamente buenos. Las partículas de plata se encuentran dispersas en toda la superficie observada, sin que aparezcan agregados de plata de elevado tamaño. Se debe decir que el porcentaje de plata en los sistemas polímero-nanometal desarrollados es únicamente de un 1% en peso. A pesar de este porcentaje de aditivación relativamente bajo frente a las restantes muestras desarrolladas con los otros tipos de nanoplate, con un nivel bajo de aumentos, se observa perfectamente la correcta dispersión de las partículas.

1.3.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.

A continuación, se presenta el estudio realizado sobre las muestras de polipropileno aditivadas con la nanoplatina S2-30.

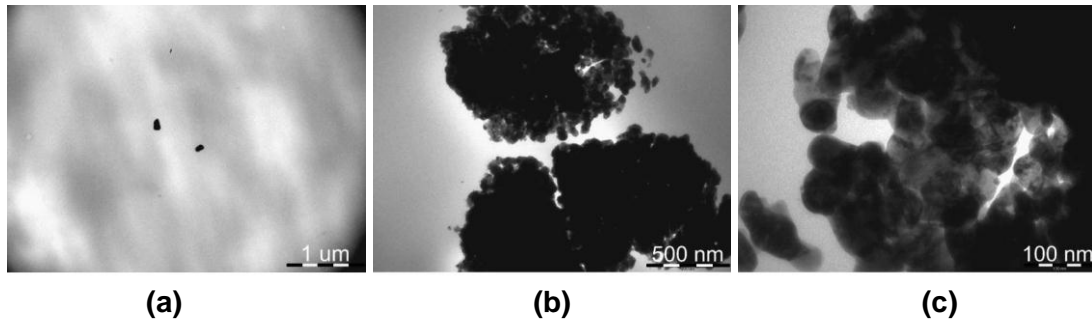


Figura 1.25.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500.
a) 5.2K aumentos; b) 15.5K aumentos; c) 73K aumentos.

Con otro tipo de nanopartículas de plata, S2-30 de NanoDynamics Inc., se tiene que el grado de dispersión alcanzado es sensiblemente inferior respecto al caso anterior, tal y como se puede apreciar en la Figura 1.25. Con pocos aumentos se observan grandes partículas aisladas, que ampliadas hasta 73.000 aumentos, se ve con mucho más detalle que se trata de agregados de partículas, sin ningún tipo de dispersión. Se trata de un resultado muy poco deseable, puesto que quedan grandes zonas sin prácticamente ninguna partícula de plata. Se dieron dificultades para encontrar zonas con material nanoestructurado.

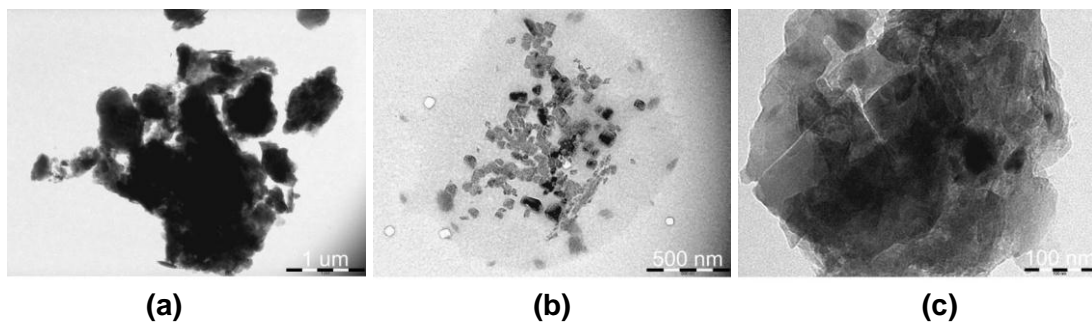


Figura 1.26.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/500.
a) 5.2K aumentos; b) 15.5K aumentos; c) 73K aumentos.

Aumentando el porcentaje hasta el 2%, se obtienen similares resultados en términos de dispersión de nanopartículas de plata, tal y como se puede apreciar en la Figura 1.26, es decir, se produce una mala dispersión. La única diferencia existente entre

ambos materiales es la que cabía esperar, esto es, la diferencia en cuanto a cantidad de plata presente y tamaño de los agregados, siendo en este caso agregados de un gran tamaño. Nuevamente, resultó muy complicado encontrar partículas para tomar imágenes, ya que es destacable la extensión de polímero ocupado sin carga.

1.3.3. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina S2-80 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.

A continuación, se presentan las diferentes imágenes obtenidas a partir del estudio de las mezclas polímero-nanoplatina que emplean el producto S2-80.

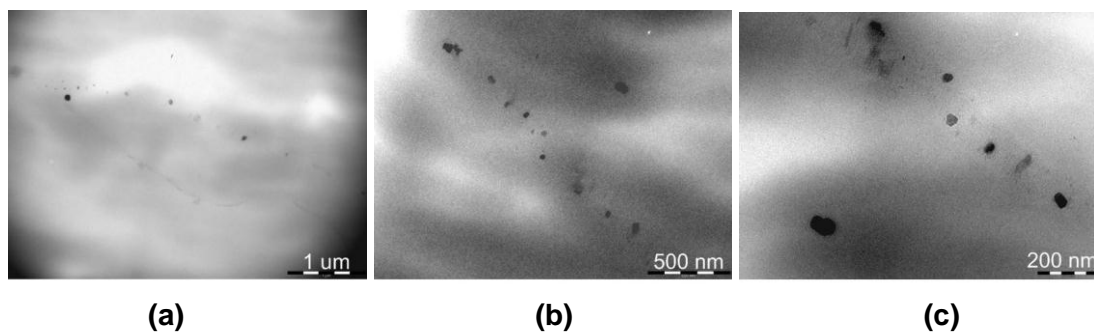


Figura 1.27.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500.
a) 5.2K aumentos; b) 15.5K aumentos; c) 73K aumentos.

En el caso de los sistemas PP-nanoplatina que incorporan el producto S2-80 se aprecia una dispersión mejorada respecto a las muestras aditivadas con plata nanométrica S2-30 (Figura 1.27). Sin embargo, los resultados obtenidos en cuanto a dispersión distan mucho de los obtenidos en el caso de la matriz de polipropileno aditivada con el producto AgPURE Wax 5.1. Siguen apareciendo partículas aisladas pero de una geometría un tanto irregular, hecho éste debido a la formación de agregados.

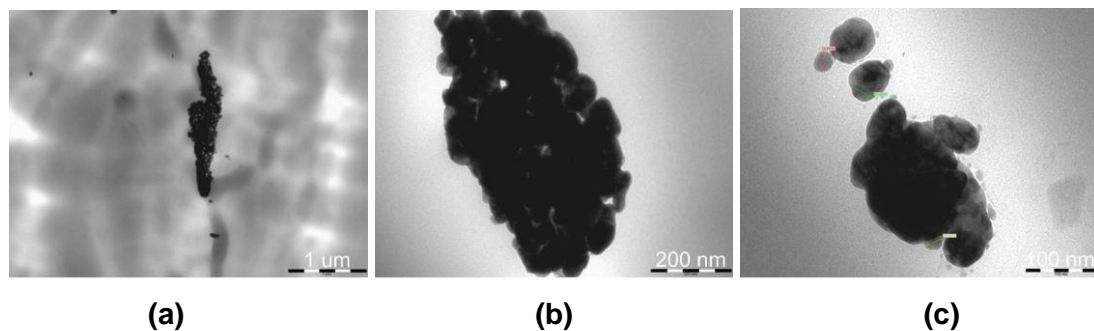


Figura 1.28.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/500.

a) 5.2K aumentos; b) 28.5K aumentos; c) 52K aumentos.

Aumentando la cantidad de partículas S2-80 presente en el sistema PP-nanoplatina aditivado con un 2% en peso (Figura 1.28), se aprecia una pérdida en la calidad de la dispersión, formándose nuevamente agregados de gran tamaño en los que resulta francamente complicado distinguir partículas aisladas. Dichos agregados tienen forma de racimo, observándose claramente la agregación de unas partículas con otras, con huecos intermedios, y sin distinguirse claramente la geometría de una partícula.

1.3.4. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.

En la siguiente serie de imágenes se puede comprobar el grado de dispersión de la nanoplatina AG-M-03-NP.40 (que incorporan un recubrimiento de PVP) en las diferentes mezclas estudiadas.

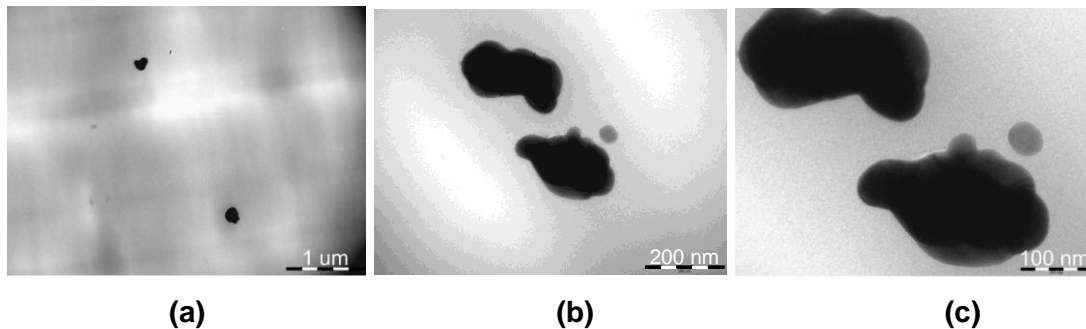


Figura 1.29.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500.

a) 5.2K aumentos; b) 28.5K aumentos; c) 52K aumentos.

En el caso de las matrices de polipropileno que incorporan las nanopartículas de plata AG-M-03-NP.40 recubiertas de PVP (Figura 1.29), se obtienen similares resultados a los obtenidos con las nanopartículas de plata sin recubrimiento alguno. Se aprecia la aparición de partículas aisladas, si bien incrementando los aumentos se observa que realmente son pequeños agregados de partículas. Destacar que el tamaño de los agregados es relativamente pequeño, y pese que la dispersión no es total, estos pequeños agregados si se encuentran dispersos en el material.

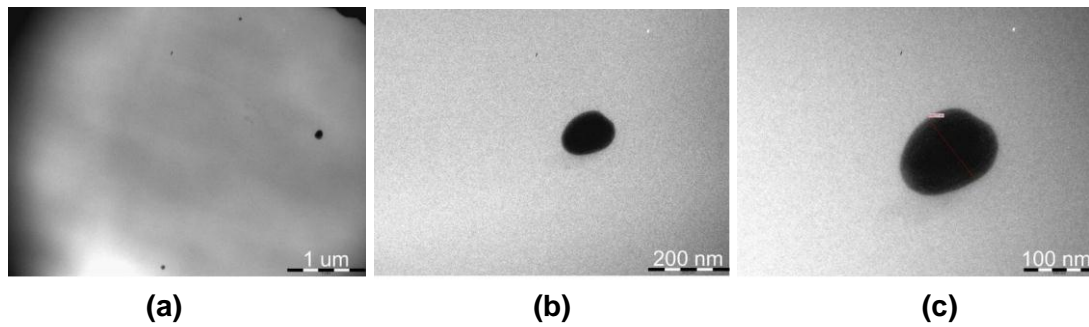


Figura 1.30.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/500.
a) 5.2K aumentos; b) 28.5K aumentos; c) 52K aumentos.

Incrementando la cantidad de nanoplata AG-M-03-NP.40 hasta el 2% en peso (Figura 1.30), se tienen de nuevo dificultades para localizar regiones en el material donde se detecten nanopartículas metálicas. No se han encontrado grandes agregados y si pocas partículas muy dispersas en la superficie de la matriz del polímero. La partícula de plata mostrada en la Figura 1.30 presenta, según el análisis gráfico, un tamaño de partícula cercano a los 100 nm, con lo que se deduce que se trata de un gran agregado, ya que el tamaño de estas partículas, según la ecuación de Scherrer, rondaría los 58 nm.

1.3.5. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.

Finalmente, se presentan seguidamente el estudio realizado sobre las mezclas polímero-nanometal que incorporan el último tipo de nanoplata considerado en esta fase de la investigación, el producto AG-M-03-NPC.40 (nanopartículas de plata recubiertas de ácido oleico).

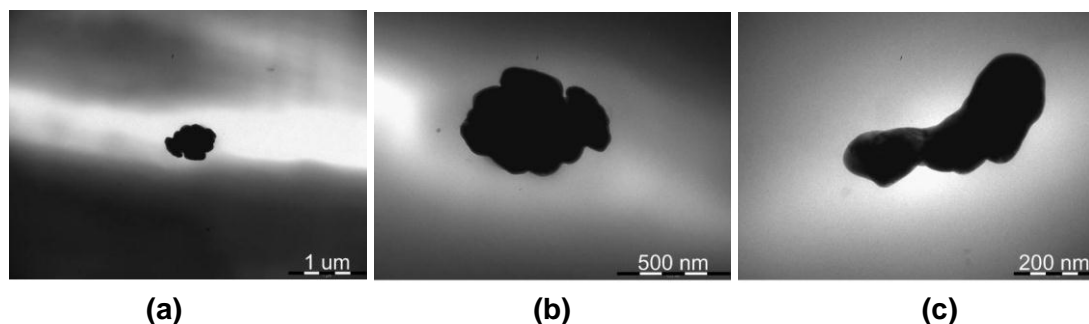


Figura 1.31.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500.
a) 5.2K aumentos; b) 28.5K aumentos; c) 52K aumentos.

En el caso de las matrices de polipropileno aditivadas con el producto AG-M-03-NPC.40 (Figura 1.31), los resultados obtenidos no distan mucho de los anteriores. Presencia de agregados de partículas, mala dispersión y ausencia de nanopartículas aisladas son los fenómenos observados. Los clusters, sin embargo, son de menor tamaño que por ejemplo los obtenidos con la nanoplata S2-30, con lo que el menor tamaño de cluster provoca que la dispersión sea algo mejor. Existe entonces una dispersión de clústers, no de partículas como sería deseable.

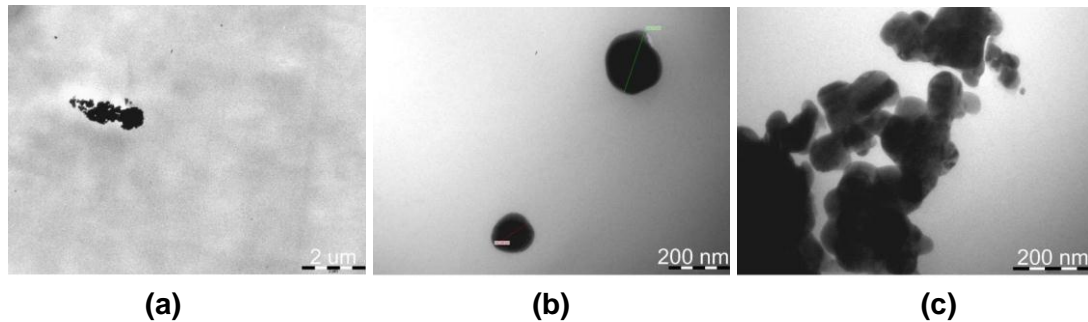


Figura 1.32.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/500.
a) 2.2K aumentos; b) 28.5K aumentos; c) 52K aumentos.

Aumentando el porcentaje del producto AG-M-03-NPC.40 en el sistema PP-nanoplata hasta el 2% en peso (Figura 1.32), se aprecia la aparición de un mayor número de pequeños clusters similares a los formados en el caso anterior. Sin embargo, estos clústers se encuentran cercanos entre sí, formando agrupaciones mucho mayores que van en detrimento de la dispersión.

1.3.6. Conclusiones parciales.

El estudio de la morfología de sistemas polipropileno-nanoplata empleando técnicas de microscopía TEM pone de manifiesto los siguientes hechos:

- El producto AgPURE Wax 5.1. se dispersa de una forma óptima en el seno de la matriz polimérica. Este hecho es consecuente con los resultados obtenidos en el análisis de estas muestras mediante XRD. En la Figura 1.24 se puede observar como las partículas de plata se encuentran dispersas y uniformemente distribuidas en toda la superficie del material.
- Los peores resultados en cuanto a dispersión, se da en el caso de los sistemas polipropileno-nanoplata aditivados con el producto S2-30. El pequeño tamaño de sus partículas puede que sea el causante de la afinidad entre unas

partículas y otras y la creación de agregados micrométricos. El producto S2-80 presenta un comportamiento similar al exhibido por la nanoplata S2-30.

- Las partículas de nanoplata recubiertas de PVP (AG-M-03-NP.40, de American elements, Inc.) presentan una buena capacidad de dispersión. Es importante señalar que tanto las nanopartículas de plata recubiertas de PVP como aquellas que se encuentran recubiertas de ácido oleico presentan un mejor grado de dispersión con respecto a los dos tipos de nanoplata que no incorporan recubrimiento superficial alguno. El recubrimiento con PVP permite una mejor dispersión de la nanoplata en el seno del polipropileno en comparación con el recubrimiento de ácido oleico.

1.4. Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante microscopía electrónica de barrido.

Mediante microscopía electrónica de barrido se ha caracterizado el grado de dispersión de las diferentes nanopartículas de plata en el seno de la matriz polimérica en función de diferentes parámetros experimentales: naturaleza química de la nanopartícula de plata, velocidad de extrusión y eficacia del compatibilizante empleado. Los resultados obtenidos de este estudio han sido analizados atendiendo al tipo de plata nanométrica utilizada en cada sistema polímero-nanopartícula. Se debe señalar que todas las mezclas estudiadas han sido previamente procesadas en un equipo de inyección.

1.4.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1 (Rent a Scientist GmbH) mediante microscopía electrónica de barrido.

En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos para las mezclas polímero-nanometal desarrolladas utilizando el producto AgPURE Wax 5.1.

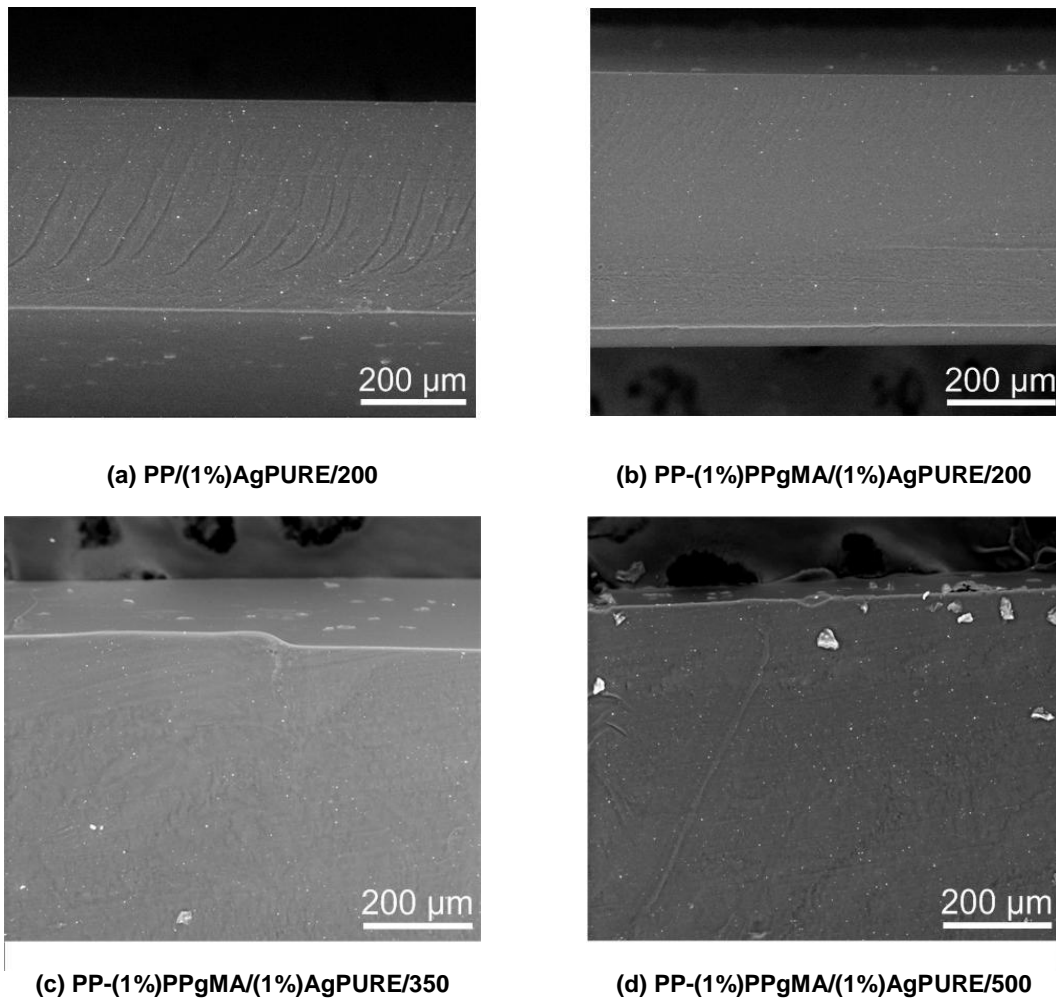
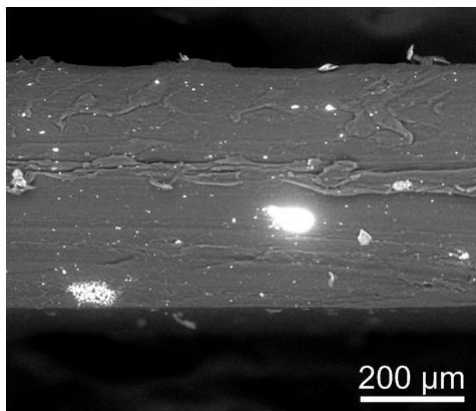


Figura 1.33.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgPURE, [Ag] = 1% p/p (300 aumentos)

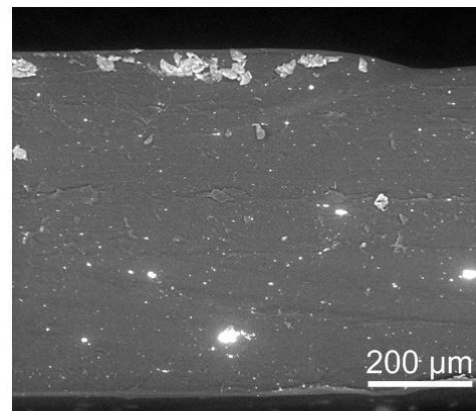
La Figura 1.33 muestra la sección transversal de las placas obtenidas mediante moldeo por inyección de las mezclas PP-Ag aditivadas con el producto AgPURE Wax 5.1. La primera muestra estudiada no se encuentra compatibilizada con copolímero PP-anhídrido maleico mientras que las otras tres sí lo están. En ninguno de los materiales analizados se aprecian diferencias significativas en cuanto al grado de dispersión alcanzado. Se puede observar una buena dispersión de las nanopartículas con independencia de la velocidad de extrusión empleada en su proceso de fabricación. Los ensayos de microscopía SEM realizados sobre estas muestras refuerzan las conclusiones alcanzadas tras examinar estos materiales mediante XRD y microscopía TEM: el grado de dispersión alcanzado es bueno cuando se emplea este producto. Desafortunadamente, estos sistemas polímero-nanoplata presentan una baja estabilidad térmica.

1.4.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de barrido.

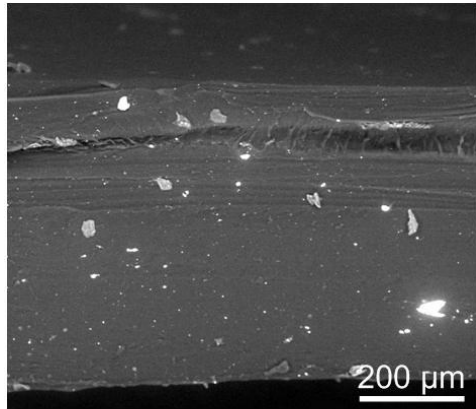
A continuación, en la Figura 1.34 se presentan las diferentes imágenes obtenidas mediante microscopía SEM de los sistemas polímero-nanoplatina desarrollados utilizando el producto S2-30.



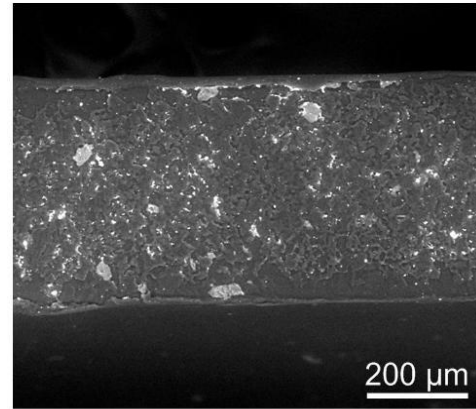
(a) PP/(2%)S2-30/350



(b) PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/350



(c) PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/500



(d) PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/800

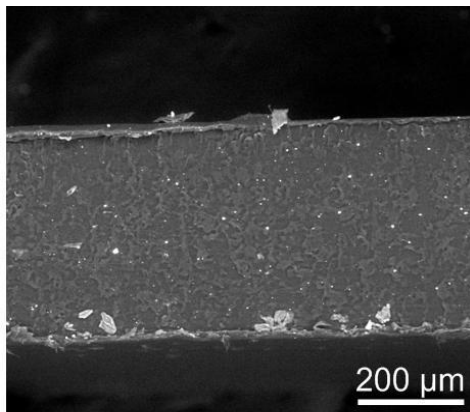
Figura 1.34.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgS2-30, [Ag] = 2% p/p, (300 aumentos)

En la serie de imágenes anteriormente presentadas se aprecia que las nanopartículas de plata S2-30 se dispersan de modo muy deficiente en la matriz polimérica. En el caso del nanocomposite PP/(2%)S2-30/350, el cual no incluye en su composición el compatibilizante PPgMA, se aprecia que la tendencia a formar agregados de gran tamaño es ligeramente superior. En la primera imagen de la serie (Figura 1.34.a), se pueden observar dos tipos de agregados micrométricos con diferente grado de compactación: en la región central se aprecia un agregado muy compacto que se

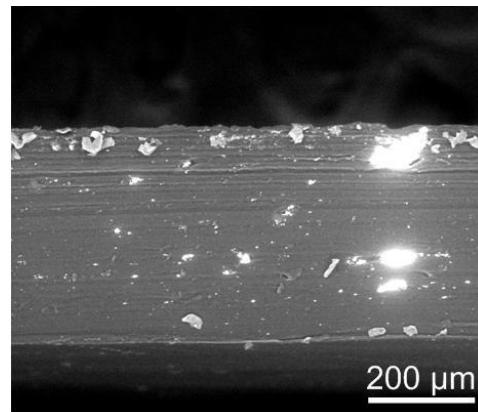
asemeja a una única partícula metálica de tamaño microscópico y en la parte inferior izquierda se identifica de forma muy clara un conjunto de partículas metálicas en forma de racimo. Con respecto a las mezclas polipropileno-nanoplata compatibilizadas, a tenor de las imágenes presentadas (Figura 1.34.b-d), se puede deducir que un aumento de la velocidad de extrusión se traduce en un aumento de la homogeneidad de la mezcla. Comparando las muestras PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/800 extruída a 800 rpm (Figura 1.34.b), se puede apreciar como el tamaño de los agregados metálicos disminuye a medida que aumenta la velocidad de extrusión.

1.4.3. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-80 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de barrido.

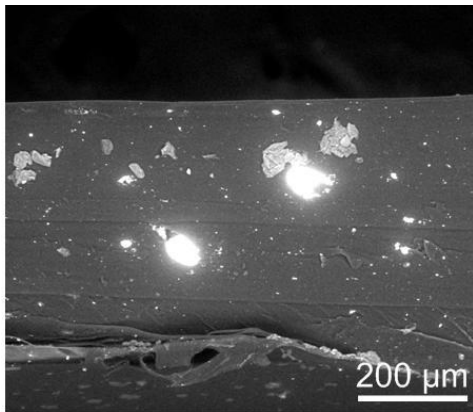
Los productos S2-30 y S2-80 son nanopartículas de plata con un alto grado de pureza sin recubrimiento alguno. La única diferencia entre estos nanomateriales es el tamaño de partícula. Según el fabricante NanoDynamics, Inc., para el producto S2-30 se tiene un tamaño de partícula aproximado comprendido entre 25-45 nm mientras que en el caso del producto S2-80, el tamaño de partícula es de 50-80 nm. Ambos materiales se comportan de forma similar en términos de dispersión en la matriz polimérica tal y como se puede apreciar en la Figura 1.35.



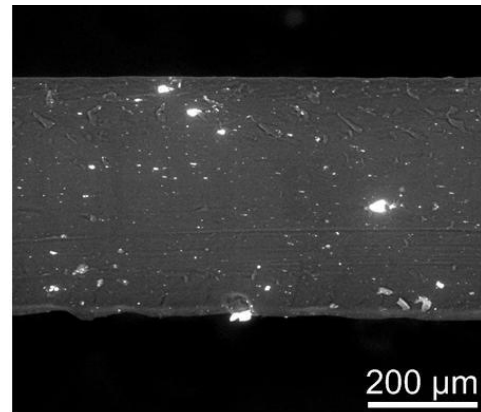
(a) PP/(2%)S2-80/350



(b) PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/350



(c) PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/500



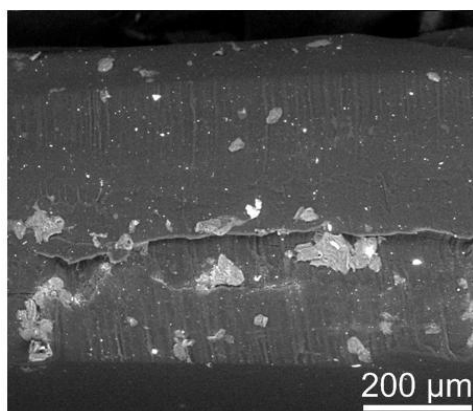
(d) PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/800

Figura 1.35.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgS2-80, [Ag] = 2% p/p, (300 aumentos).

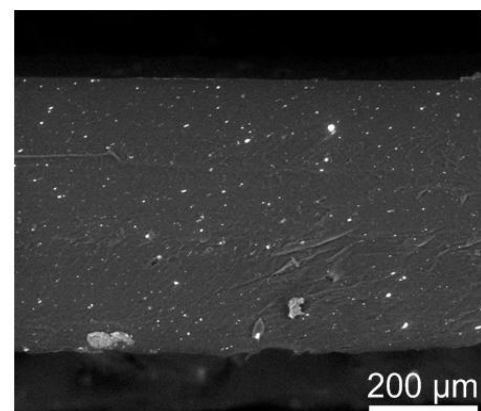
La muestra que incorpora la nanoplata S2-80 en ausencia de agente compatibilizante (Figura 1.35.a) presenta un grado de homogeneidad notable. Con respecto a las mezclas polipropileno-nanoplatas compatibilizadas (Figura 1.35.b-d) se aprecia cierta mejoría en el grado de dispersión de las nanopartículas metálicas al aumentar la velocidad de extrusión durante el proceso de síntesis de los mismos.

1.4.4. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatas AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 1.36 se presentan las diferentes imágenes obtenidas mediante microscopía SEM de los sistemas polímero-nanoplatas desarrollados utilizando el producto AG-M-03-NP.40.



(a) PP/(2%)AgPVP/350



(b) PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/350

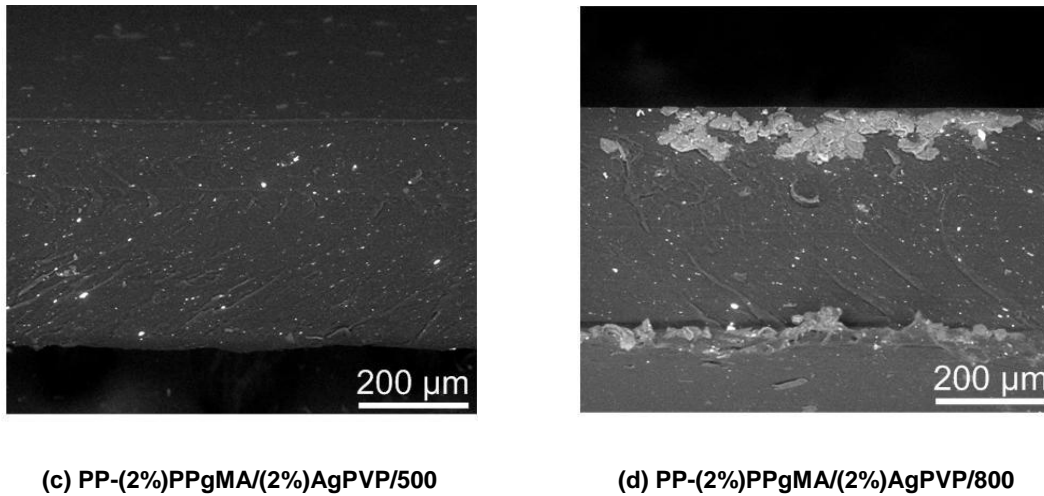


Figura 1.36.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgPVP, [Ag] = 2% p/p, (300 aumentos)

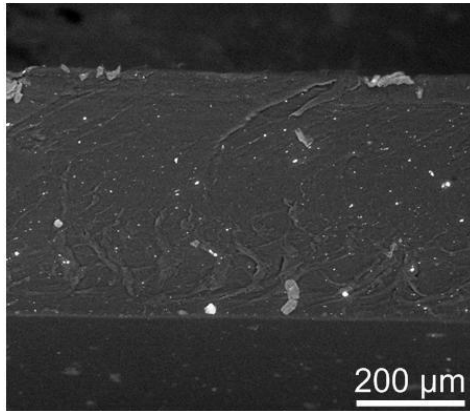
El producto AG-M-03-NP.40 son nanopartículas de plata recubiertas de PVP en un porcentaje inferior al 1% p/p. Es de esperar que este recubrimiento facilite la dispersión de las nanopartículas en el seno de la matriz polimérica receptora que, en este caso, es polipropileno homopolímero.

La anterior serie de imágenes pone de manifiesto que el recubrimiento de PVP influye positivamente en el grado de homogeneidad alcanzado. Basta comparar estas fotografías con las presentadas anteriormente para las matrices de polipropileno aditivadas con los productos S2-30 y S2-80, donde el tamaño de los agregados formados era notablemente superior. A pesar de la mejoría experimentada en términos de dispersión, los resultados alcanzados distan de ser los esperados, con un tamaño de partícula nanométrico. La dispersión del producto AG-M-03-NP.40 no parece estar afectada por la velocidad de giro del husillo de extrusión, las muestras PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/350, PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/500 y PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/800, todas ellas aditivadas con un 2% en peso de plata, en presencia de compatibilizante PPgMA y procesadas a diferente velocidad de extrusión, 350, 500 y 800 rpm respectivamente, presentan un grado de homogeneidad comparable.

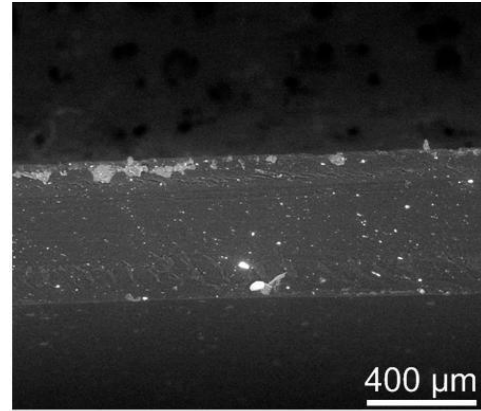
1.4.5. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de barrido.

Finalmente, con el objeto de finalizar el estudio de los diferentes sistemas polímero-nanometal mediante microscopía SEM se presentan en la Figura 1.37 las diferentes

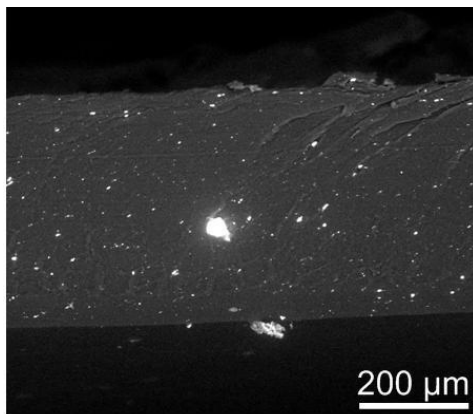
imágenes obtenidas de las mezclas desarrolladas utilizando el producto AG-M-03-NPC.40.



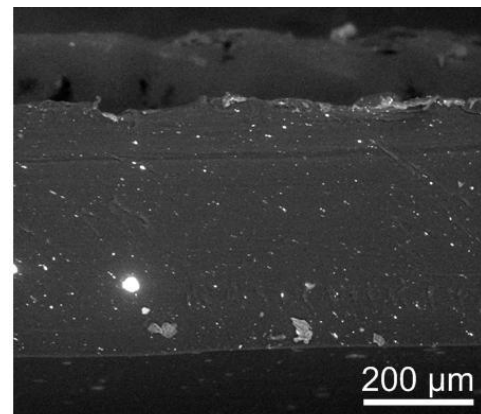
(a) PP/(2%)AgOLE/350



(b) PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/350



(c) PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/500



(d) PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/800

Figura 1.37.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgOLE, (300 aumentos)

Las mezclas PP-nanoplatina incorporan el producto AG-M-03-NPC.40, consistente en nanopartículas de plata recubiertas con ácido oleico. Su comportamiento es similar al exhibido por los sistemas polipropileno-nanometal aditivados con las nanopartículas de plata recubiertas con PVP, sin embargo el recubrimiento de PVP ofrece prestaciones ligeramente superiores en términos de dispersión.

Para los nanocomposites aditivados con nanopartículas de plata recubiertos de ácido oleico, no se aprecia mejora significativa en el grado de homogeneidad de la mezcla en función de la velocidad de extrusión empleada durante el proceso de síntesis.

1.4.6. Conclusiones parciales.

El estudio de las mezclas PP-nanoplata mediante Microscopía SEM aporta nueva información acerca del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno.

El análisis microscópico de los sistemas polímero-metal pone de manifiesto que los productos que mejores prestaciones presentan en términos de dispersión son AgPURE Wax 5.1 y AG-M-03-NP.40. El primero de estos productos es un copolímero de EVA aditivado con nanopartículas de plata mientras que el segundo es nanoplata recubierta de PVP. Desafortunadamente, el producto consistente en nanoplata soportada en una matriz de EVA cuando se utiliza como aditivo de la matriz de polipropileno afecta negativamente a la estabilidad térmica del sistema.

Los productos S2-30 y S2-80, nanopartículas de plata sin recubrir, tienden a formar agregados de tamaño microscópico. El recubrimiento polimérico, que incorporan los productos AG-M-03-NP.40 (polivinilpirrolidina) y AG-M-03-NPC.40 (ácido oleico) favorece la dispersión de las nanopartículas de plata, basta comparar las imágenes de las mezclas que incorporan este tipo de nanoplata y las imágenes de las matrices de polipropileno aditivadas con los productos S2-30 y S2-80. El recubrimiento de PVP parece ser más efectivo que el de ácido oleico a la hora de favorecer la dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno.

Las conclusiones extraídas del estudio de los diferentes sistemas polímero-nanometal mediante microscopía SEM apuntan en la misma dirección que la información obtenida a partir del estudio de dichos sistemas mediante XRD, en términos de dispersión de los diferentes tipos de nanoplata en la matriz de polipropileno.

1.5. Caracterización del comportamiento antibacteriano de los sistemas polipropileno-nanoplata.

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización del comportamiento antibacteriano de los diferentes sistemas PP-nanoplata. El estudio realizado pretende evaluar la influencia del tamaño de partícula, de la presencia de compatibilizante, de la concentración de metal en la mezcla y del tipo de recubrimiento polimérico aplicado sobre la plata nanométrica en las propiedades antibacterianas exhibidas por los materiales objeto de investigación.

Se debe señalar que la caracterización de propiedades antibacterianas ha exigido el procesamiento de las mezclas PP-nanoplata en un sistema de inyección, teniendo las placas analizadas una superficie de 17,5 cm².

1.5.1. Caracterización del comportamiento antibacteriano de los sistemas polipropileno-nanoplata S2-80 (NanoDynamics, Inc.) y polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.).

La Tabla 1.8, la Tabla 1.9, la Tabla 1.10 y la Tabla 1.11 muestran los valores de actividad antibacteriana de los sistemas PP-nanoplata que incorporan los productos S2-30 y S2-80 en tanto en cuanto son dos tipos de nanoplata sin recubrir con diferente tamaño de partícula.

Tabla 1.8.- Actividad antibacteriana de la muestra PP/(2%)S2-30/350 frente a la especie *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
Inóculo	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
		252.000	5.4	330.000
Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 0 h	194.250	5.3	170.500	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	21.500	4.3
PP/(2%)S2-30/350	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	<10	1.0	<10	1.0
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	3.3	R=log(B/C)	3.4

Tabla 1.9.- Actividad antibacteriana de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500 frente a la especie *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
Inóculo	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
		252.000	5.4	330.000
Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 0 h	194.250	5.3	170.500	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	21.500	4.3
PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	<10	1.0	200	2.3
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	3.3	R=log(B/C)	2.0

Tabla 1.10.- Actividad antibacteriana de la muestra PP/(2%)S2-80/350 frente a la especie *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
Inóculo	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
		252.000	5.4	330.000
Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 0 h	194.250	5.3	170.500	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	21.500	4.3
PP/(2%)S2-80/350	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	25	1.4	2.350	3.4
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	2.8	R=log(B/C)	1.0

Tabla 1.11.- Actividad antibacteriana de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500 frente a la especie *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
Inóculo	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
		252.000	5.4	330.000
Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 0 h	194.250	5.3	170.500	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	21.500	4.3
PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	3.375	3.5	650	2.8
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	0.7	R=log(B/C)	1.5

En la Figura 1.38 se recoge la información generada tras el estudio de caracterización de propiedades antibacterianas anteriormente presentado. Los mejores resultados en términos de comportamiento antibacteriano se obtienen para la muestra PP/(2%)S2-30/350. A tenor de los resultados obtenidos, se puede concluir que la nanoplata de menor tamaño, el producto S2-30, manifiesta una actividad antibacteriana superior con respecto al producto S2-80, de idéntica naturaleza química pero con un mayor tamaño de partícula.

El porcentaje de nanoplata en la mezcla polímero-metal, lógicamente, también influye sobre el comportamiento antibacteriano exhibido por éste. Cuanto mayor es la cantidad de plata aditivada sobre la matriz polimérica, el material manifiesta mayor actividad antibacteriana. Esta tendencia se aprecia en ambos casos, con independencia del tamaño de partícula. La presencia de compatibilizante PPgMA en

los sistemas PP-nanoplata no parece influir de forma significativa en la actividad antibacteriana exhibida por el material.

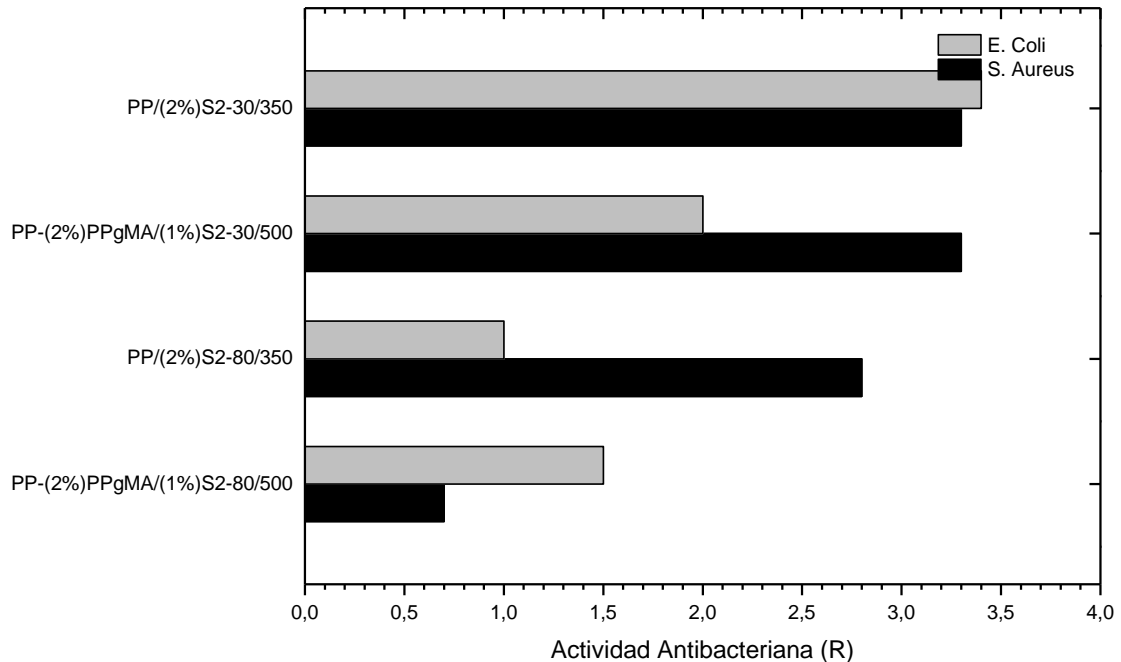


Figura 1.38.- Comparativa de la actividad antibacteriana de las muestras PP/(2%)S2-30/350, PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500, PP/(2%)S2-80/350, PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500 frente a las especies E. Coli y S. Aureus en base a la norma JIS Z 2801:2006.

1.5.2. Caracterización del comportamiento antibacteriano de los sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) y polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40 (American Elements, Inc.).

A continuación, en la Tabla 1.12, la Tabla 1.13, la Tabla 1.14 y la Tabla 1.15 se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización de los sistemas aditivados con nanoplata recubierta de PVP y ácido oleico en base a la norma JIS Z 2801:2006.

Tabla 1.12.- Actividad antibacteriana de la muestra PP/(2%)AgPVP/350 frente a la especie *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Inóculo	252.000	5.4	330.000	5.5

Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 0 h	194.250	5.3	170.500	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	21.500	4.3
PP/(2%)AgPVP/350	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	525	2.7	625	2.8
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	1.5	R=log(B/C)	1.5

Tabla 1.13.- Actividad antibacteriana de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500 frente a la especie *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
Inóculo	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
		252.000	5.4	330.000
Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 0 h	194.250	5.3	170.500	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	21.500	4.3
PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	375	2.6	900	3.0
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	1.7	R=log(B/C)	1.4

Tabla 1.14.- Actividad antibacteriana de la muestra PP/(2%)AgOLE/350 frente a la especie *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
Inóculo	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
		252.000	5.4	330.000
Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 0 h	194.250	5.3	170.500	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	21.500	4.3
PP/(2%)AgOLE/350	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	50	1.7	3.375	3.5
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	2.5	R=log(B/C)	0.8

Tabla 1.15.- Actividad antibacteriana de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500 frente a la especie *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
Inóculo	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
		252.000	5.4	330.000
Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)

Tiempo 0 h	194.250	5.3	170.500	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	21.500	4.3
PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	<10	1.0	43.750	4.6
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	3.2	R=log(B/C)	0.0

En la Figura 1.39 se muestra una comparativa de los resultados obtenidos para las matrices de polipropileno aditivadas con nanoplata recubierta de PVP y de ácido oleico.

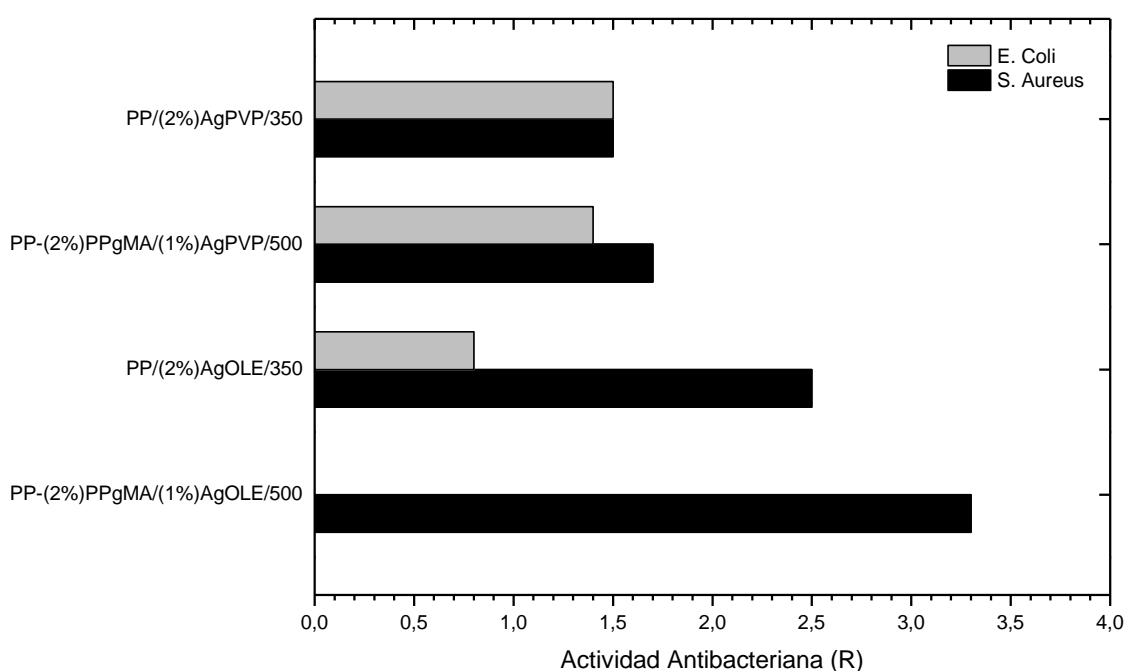


Figura 1.39.- Comparativa de la actividad antibacteriana de las muestras PP-(2%)AgPVP/350, PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500, PP-(2%)AgOLE/350, PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500 frente a las especies E. Coli y S. Aureus en base a la norma JIS Z 2801:2006.

Los sistemas polímero-metal que incorporan nanopartículas de plata recubiertas de PVP presentan una mayor actividad bacteriana frente a la especie E. Coli con respecto a las muestras que han sido aditivadas de plata nanométrica recubierta de ácido oleico. Si se analiza la actividad antibacteriana frente a la especie S. Aureus, se tiene el comportamiento contrario, es decir, las muestras PP/(2%)AgOLE/350 y PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500 presentan mejores prestaciones. Se deben destacar los resultados obtenidos para el sistema PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500, el cual presenta la mayor actividad bacteriana de toda la serie frente a la especie S. Aureus y, sin embargo, no manifiesta actividad antibacteriana frente a la especie E. Coli. Dada la superior resistencia del microorganismo E. Coli en comparación con la especie S.

Aureus, se puede afirmar que las muestras aditivadas con nanoplata recubierta de PVP presentan una actividad antibacteriana superior a las muestras aditivadas con plata nanométrica recubierta de ácido oleico.

La presencia de compatibilizante en la formulación no parece influir sobre las propiedades antibacterianas exhibidas por las diferentes mezclas PP-nanoplata.

Se debe señalar que en esta serie de ensayos no se aprecia mejora en las propiedades antibacterianas como consecuencia del aumento del contenido de nanopartículas de plata en la mezcla.

1.5.3. Conclusiones parciales.

A modo de resumen, se presenta a continuación un gráfico comparativo de todas las muestras analizadas en base a la norma JIS Z 2801:2006.

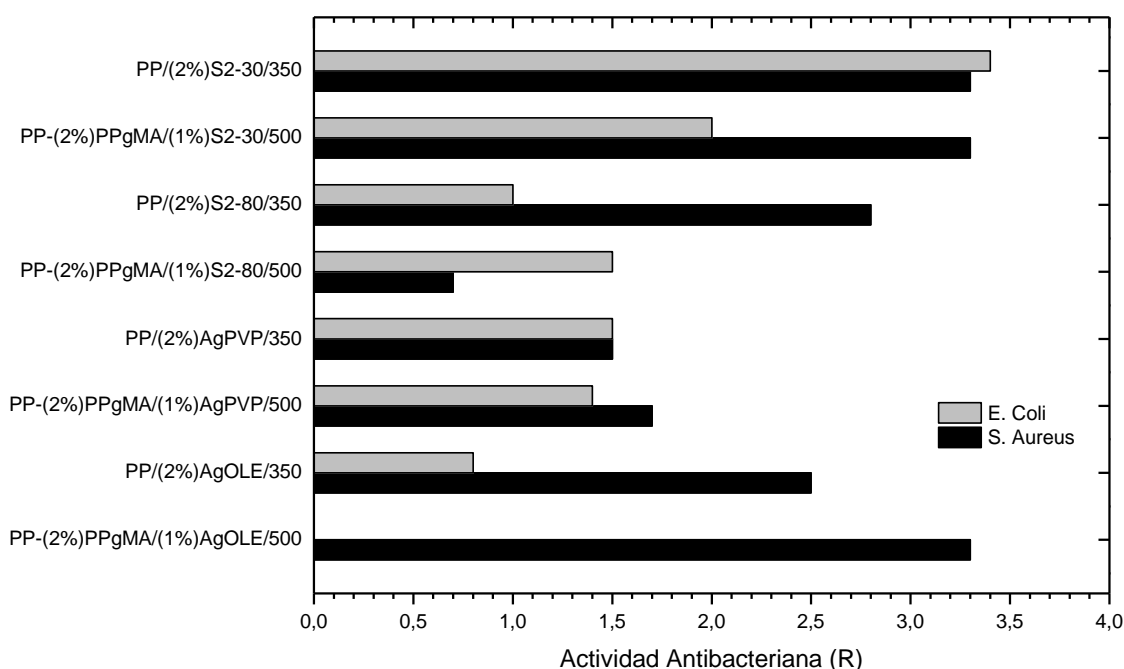


Figura 1.40.- Comparativa comportamiento antibacteriano de sistema PP-AgS2-30, PP-AgS2-80, PP-AgPVP y PP-AgOLE.

Analizando la totalidad de resultados en su conjunto, se tiene que las matrices de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata no recubiertas, con un tamaño de

partícula comprendido entre 25 y 45 nm, presenta una mayor actividad antibacteriana frente a las especies *E. Coli* y *S. Aureus*. Una disminución en el tamaño de las nanopartículas aditivadas en la matriz de polipropileno se traduce en un aumento de las propiedades antibacterianas exhibidas por el sistema polímero-metal.

La presencia de compatibilizante no parece afectar de forma significativa las propiedades antibacterianas de las mezclas PP-nanoplata.

Las matrices de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata pura presentan mejores propiedades antibacterianas que aquellas mezclas que incorporan nanoplata recubierta de PVP o de ácido oleico.

Las matrices de polipropileno aditivadas con plata recubierta de PVP exhibe un comportamiento antibacteriano superior a las muestras aditivadas con nanopartículas metálicas recubiertas de ácido oleico.

1.6. Conclusiones extraídas del estudio preliminar de sistemas polipropileno-nanoplata.

Con el objeto de seleccionar aquellos sistemas polipropileno-nanoplata con mejores posibilidades de aplicación en el proceso de hilatura por fusión de fibras termoplásticas, se presenta a continuación una tabla resumen (Tabla 1.16) con los resultados de caracterización obtenidos para los diferentes sistemas polímero-nanometal estudiados. En el proceso de investigación de la formulación de sistemas polipropileno-nanoplata en sistema de extrusión de doble husillo co-rotante, se ha desarrollado hasta el momento un conjunto de 24 prototipos diferentes. Para la valoración de los diferentes sistemas polímero-nanometal en cuanto a su idoneidad para su posterior utilización en el proceso de hilatura por fusión, se presentan en la Tabla 1.16 las diferentes familias de prototipos desarrollados clasificadas en función del tipo de nanopartícula y de compatibilizante empleados, así como de la velocidad de extrusión.

Tabla 1.16.- Estudio comparativo de sistemas polipropileno-nanoplata.

PARÁMETROS EXPERIMENTALES					VALORACIÓN DE RESULTADOS				
Nanoplata		Compatibilizante		V _{extrusión} (rpm)	ESTABILIDAD TÉRMICA	HOMOGENEIDAD			ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA
Tipología	% (p/p)	Tipología	% (p/p)		DSC	XRD	TEM	SEM	JIS Z 2801
AgPURE Wax 5.1	1	PPgMA	1	200/350/500	1	4	4	4	-
S2-30	1/2	PPgMA	2	350/500/800	4	2	1-2	1	4
S2-80	1/2	PPgMA	2	350/500/800	4	2	1-2	1	3
AG-M-03-NP.40	1/2	PPgMA	2	350/500/800	4	3	2	3-4	2
AG-M-03-NPC.40	1/2	PPgMA	2	350/500/800	4	2-3	2	2-3	2

Con el objeto de poder intercomparar los diferentes conjuntos de sistemas polímero-nanometal, se ha tenido a bien utilizar la siguiente gradación para las diferentes propiedades estudiadas en dichos materiales:

- Valoración de nivel 4: Resultado muy positivo (en términos comparativos).
- Valoración de nivel 3: Resultado positivo (en términos comparativos).
- Valoración de nivel 2: Resultado medio (en términos comparativos).
- Valoración de nivel 1: Resultado negativo (en términos comparativos).

Nótese que la valoración de los diferentes conjuntos de sistemas polímero-nanometal, en términos comparativos entre los propios conjuntos estudiados, se sustenta en los resultados de caracterización de propiedades térmicas, de morfología microestructural y de actividad antibacteriana presentados en anteriores apartados de la memoria.

A partir de la información recogida en la Tabla 1.16 se pueden extraer las siguientes conclusiones con el objeto de acometer acciones futuras en el transcurso de la presente investigación:

- Se descarta la utilización de la nanoplata AgPURE Wax 5.1. en futuras fases de la investigación dada la baja estabilidad térmica que otorga a la matriz de polipropileno receptora.
- Se descarta la utilización de la nanoplata S2-80 en futuras fases de la investigación dada su menor actividad antibacteriana frente al producto S2-30, de idéntica composición y con la única diferenciación del tamaño de partícula. Se debe señalar que ambos tipos de nanoplata presentan un grado de dispersión ciertamente mejorable dados los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, microscopía SEM y microscopía TEM.
- Se ha estudiado la influencia del tipo de recubrimiento que pueda incorporar la nanoplata con el objeto de favorecer su dispersión en la matriz de polipropileno y, fruto de dicho estudio, se descarta la utilización de la nanoplata AG-M-03-NPC.40 (nanopartículas de plata recubiertas de ácido oleico) en futuras fases de la investigación dada su menor actividad antibacteriana y su deficiente dispersión frente al producto AG-M-03-NP.40 (nanopartículas de plata recubiertas de PVP).
- En base a las consideraciones anteriormente expuestas, la presente investigación contemplará únicamente la utilización de los dos siguientes tipos de nanopartículas de plata en futuras fases de la investigación: S2-30 y AG-M-03-NP.40. La nanoplata S2-30 ha presentado una mayor actividad antibacteriana frente a los restantes tipos de nanomateriales considerados, si

bien se debe avanzar en la mejora de su dispersión en la matriz polimérica. Por otro lado, el producto AG-M-03-NP.40 ha exhibido una buena actividad antibacteriana al tiempo que el grado de dispersión alcanzado ha sido relativamente bueno frente a los restantes tipos de nanoplata estudiados.

- La utilización del agente compatibilizante PPgMA no ha supuesto una mejora significativa en el grado de dispersión de ninguno de los diferentes tipos de nanoplata en la matriz de polipropileno. Así pues, se descarta su utilización en futuras fases de la investigación en tanto en cuanto su empleo tan solo supondría un encarecimiento (del todo innecesario) del producto final. La ampliación del estudio relativo a la mejora de la dispersión de las nanopartículas metálicas en los sistemas polipropileno-nanoplata deberá contemplar la utilización de otros agentes compatibilizantes distintos al PPgMA.
- El grado de dispersión de la nanoplata no parece verse influenciado de forma significativa por la velocidad de extrusión utilizada en el sistema de doble husillo co-rotante. El estudio de las mezclas realizado mediante microscopía SEM revela que para determinados tipos de nanoplata, tales como el producto S2-30, una elevada velocidad de extrusión se traduce en una cierta mejoría en el grado de dispersión alcanzado (disminución del tamaño de los agregados de plata en la matriz de polipropileno). Así pues, en futuras fases de la investigación se hará uso de velocidades de extrusión relativamente altas: 600 y 1.200 rpm. Nótese además que un aumento en la velocidad de extrusión se traduce en una mejora de la capacidad productiva del proceso de fabricación de los sistemas polímero-nanopartícula.

2. Optimización de sistemas polipropileno-nanoplata.

La optimización de las formulaciones PP-nanoplata anteriormente estudiadas comprende, principalmente, la investigación de nuevos tipos de agentes compatibilizantes con el objeto de obtener un grado de dispersión mejorado del material nanoestructurado en la matriz polimérica.

Hasta el momento, se habían utilizado nanopartículas de plata de diferente tamaño (40 y 80 nm) sin recubrimiento alguno así como nanopartículas de plata recubiertas de ácido oleico o de PVP. El estudio de mezclas PP-nanoplata presentado anteriormente ha puesto de manifiesto que el compatibilizante PPgMA no mejora el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en el seno de la matriz polimérica. En esta nueva serie de pruebas se hará uso de dos agentes compatibilizantes nuevos:

- SLIP ANTIBLOCK 93006 (IQAP Masterbatch Group, S.L). Matriz de polietileno aditivada con compuestos amida.
- Masterbatch PP-POSS MS0825 (Hybrid Plastics Inc.). Matriz de polipropileno Ashland Hival 5250 (MFI = 20g/10min) aditivada con POSS MS0825 (20%)

El compuesto SLIP ANTIBLOCK 93006 (de ahora en adelante SLIP) es utilizado como auxiliar de proceso a escala industrial en operaciones de transformación de materiales plásticos aditivados con partículas metálicas, previniendo la aglomeración de las partículas metálicas y, por tanto, mejorando el grado de dispersión de dichos compuestos en la matriz polimérica. Su utilización en la presente investigación vino motivada por la recomendación formulada por la empresa IQAP Masterbatch Group, S.L. al respecto de las dificultades observadas en la dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno. Cabe recordar que IQAP Masterbatch Group, S.L. es una empresa multinacional de reconocido prestigio con amplia experiencia en la preparación de compounds para el sector del plástico.

Las nanopartículas POSS han sido utilizadas con éxito como agentes compatibilizantes de nanopartículas de dióxido de titanio en matrices de polipropileno ([166] *Paul A. Wheeler, 2008*). Hasta la fecha, no se tiene constancia de la utilización de silsequioxanos poliédricos oligoméricos como agente compatibilizante de matrices poliméricas aditivadas con plata nanométrica, sin embargo, en la presente investigación se ha creído oportuno evaluar el potencial de aplicabilidad de las partículas POSS para mejorar la dispersión de los diferentes tipos de nanoplata en la matriz de polipropileno. Existe una amplia diversidad de nanopartículas POSS, con diferente estructura del núcleo organo-silíceo, pudiendo éstos estar funcionalizados con múltiples grupos funcionales. En el proceso de compatibilización de mezclas PP-nanoplata presentado en este estudio se ha hecho uso del compuesto MS0825 (octaisobutil POSS).

Todas las mezclas desarrolladas en esta fase de optimización de sistemas polímero-nanometal incorporan un 1% en peso de nanoplata. El análisis del comportamiento antibacteriano de la anterior serie de compuestos ha revelado que concentraciones de plata nanométrica del 1% en peso, dotan de una notable actividad antibacteriana a la matriz de polipropileno. Dado el elevado coste de estos aditivos, el proceso de optimización llevado a cabo también ha contemplado una rebaja en el contenido de nanoplata en el producto final.

Finalmente, se debe señalar que en la nueva serie de ensayos realizados se han utilizado velocidades de extrusión superiores a las empleadas en el estudio inicial de las mezclas polipropileno-nanoplata. El estudio inicial ha puesto de manifiesto que, en general, un aumento en la velocidad de extrusión se traduce en una mejora en el grado de dispersión obtenido. Además, el hecho de trabajar a elevadas velocidades de extrusión se traduce en un aumento de la productividad del proceso, aspecto éste de vital importancia desde el punto de vista industrial.

A continuación, se presentan los resultados que se esperan obtener tras la caracterización de los nuevos sistemas polímero-nanoplata objeto de estudio. El presente estudio tiene como principales objetivos:

- I. Determinar la influencia de la naturaleza de las nanopartículas de plata utilizadas en la estabilidad térmica del material, en el grado de dispersión alcanzado por las mismas en la matriz de polipropileno, así como en el comportamiento antibacteriano exhibido por la mezcla polímero-nanopartícula.
- II. Determinar la influencia de los agentes compatibilizantes POSS y SLIP en la estabilidad térmica del material, en el grado de dispersión alcanzado por los diferentes tipos de nanoplata en la matriz de polipropileno, así como en el comportamiento antibacteriano exhibido por la mezcla polímero-nanopartícula.
- III. Determinar la influencia de la velocidad de extrusión en la estabilidad térmica del material y en el grado de dispersión alcanzado por los diferentes tipos de nanoplata en la matriz de polipropileno. Se tratará de establecer una correlación entre el grado de dispersión obtenido y diferentes propiedades de la mezcla polímero-nanometal tales como comportamiento antibacteriano.

2.1. Estudio de propiedades térmicas de los sistemas polipropileno-nanoplata mediante calorimetría diferencial de barrido.

Se ha llevado a cabo un estudio térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las diferentes muestras PP-nanoplata, con el objeto de determinar la influencia que sobre el inicio de la temperatura de degradación termo-oxidativa tienen tanto los tipos de nanopartícula y compatibilizante utilizados, las cantidades de ambos aditivadas, así como la velocidad de giro del husillo empleada durante el proceso de mezclado por extrusión.

2.1.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.

El estudio calorimétrico de las mezclas PP-nanoplata da comienzo con el sistema PP/AgS2-30 compatibilizado con los compuestos SLIP y POSS. En la Figura 2.1 se muestran las curvas calorimétricas de las mezclas polipropileno y nanoplata S2-30 compatibilizadas con el producto SLIP.

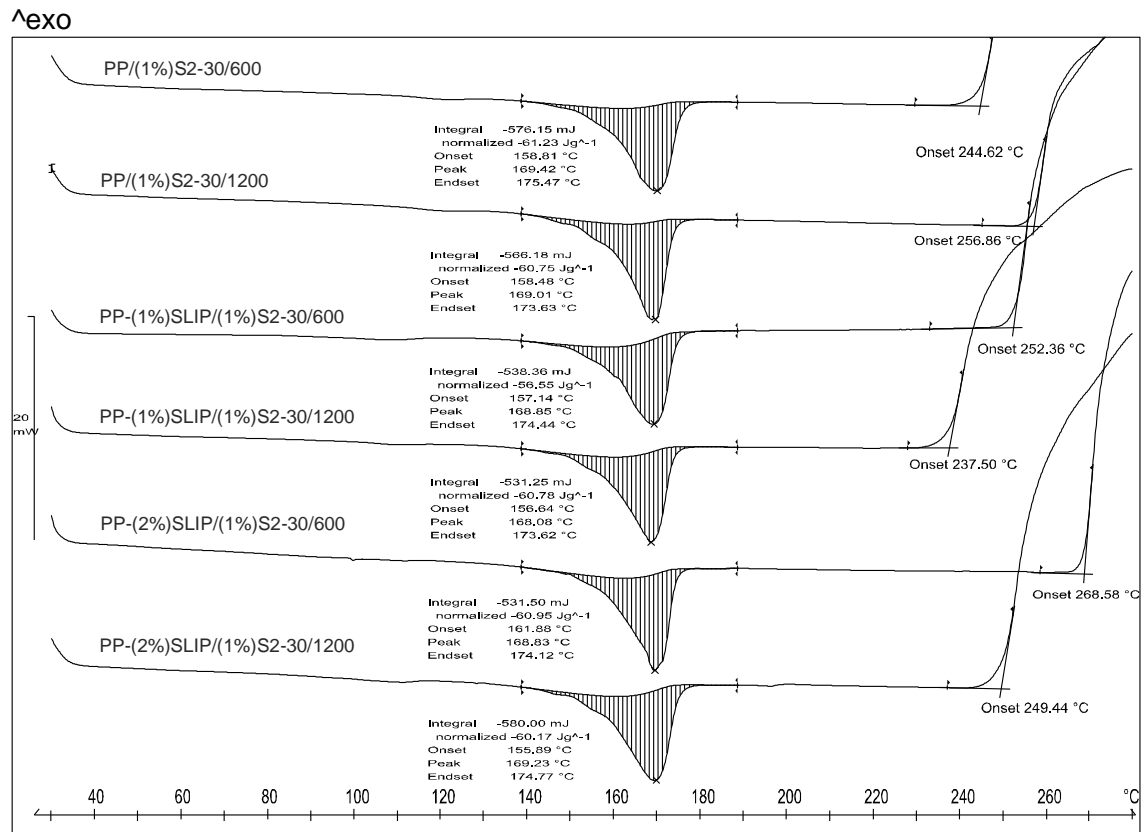


Figura 2.1.- Curvas calorimétricas DSC del sistema PP/SLIP/AgS2-30. Influencia de la utilización de compatibilizante SLIP y de la velocidad de giro del husillo en el comportamiento termo-oxidativa de los sistemas PP-nanoplate.

Tabla 2.1.- Datos térmicos obtenidos mediante DSC de las mezclas PP/SLIP/AgS2-30.

MATERIAL	Proceso de fusión				Proceso de degradación
	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Norm (J·g ⁻¹)	Onset (°C)
PP/(1%)S2-30/600	158.8	175.47	169.42	-61.23	244.6
PP/(1%)S2-30/1200	158.5	173.6	169.0	-60.75	256.8
PP-(1%)SLIP/(1%)S2-30/600	157.1	174.4	168.9	-56.6	252.3
PP-(1%)SLIP/(1%)S2-30/1200	156.6	173.6	168.0	-60.8	237.5
PP-(2%)SLIP/(1%)S2-30/600	161.9	174.1	168.8	-60.9	268.6
PP-(2%)SLIP/(1%)S2-30/1200	155.9	174.7	169.2	-60.2	249.4

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que las mezclas PP-nanoplate desarrolladas presentan un excelente comportamiento térmico, con un margen muy superior (40°C) a la temperatura de degradación-oxidación del polipropileno virgen. Como se puede apreciar en la Tabla 2.1, los mejores resultados en términos de retraso en la temperatura de degradación son los que ofrece la combinación de un 2%

de compatibilizante SLIP con las partículas de nanoplate S2-30, extruído a 600rpm. Un aumento en la cantidad de compatibilizante, empleando la misma velocidad de extrusión, favorece el comportamiento térmico del material. El peor comportamiento es el que presenta el material extruído a mayor velocidad (1200 rpm), y con la menor cantidad de compatibilizante (1% p/p). Comportamiento distinto al explicado anteriormente es el que presentan las mezclas con nanopartículas de plata S2-30 sin compatibilizar, siendo mejor el comportamiento térmico cuanto mayor es la velocidad de giro del husillo.

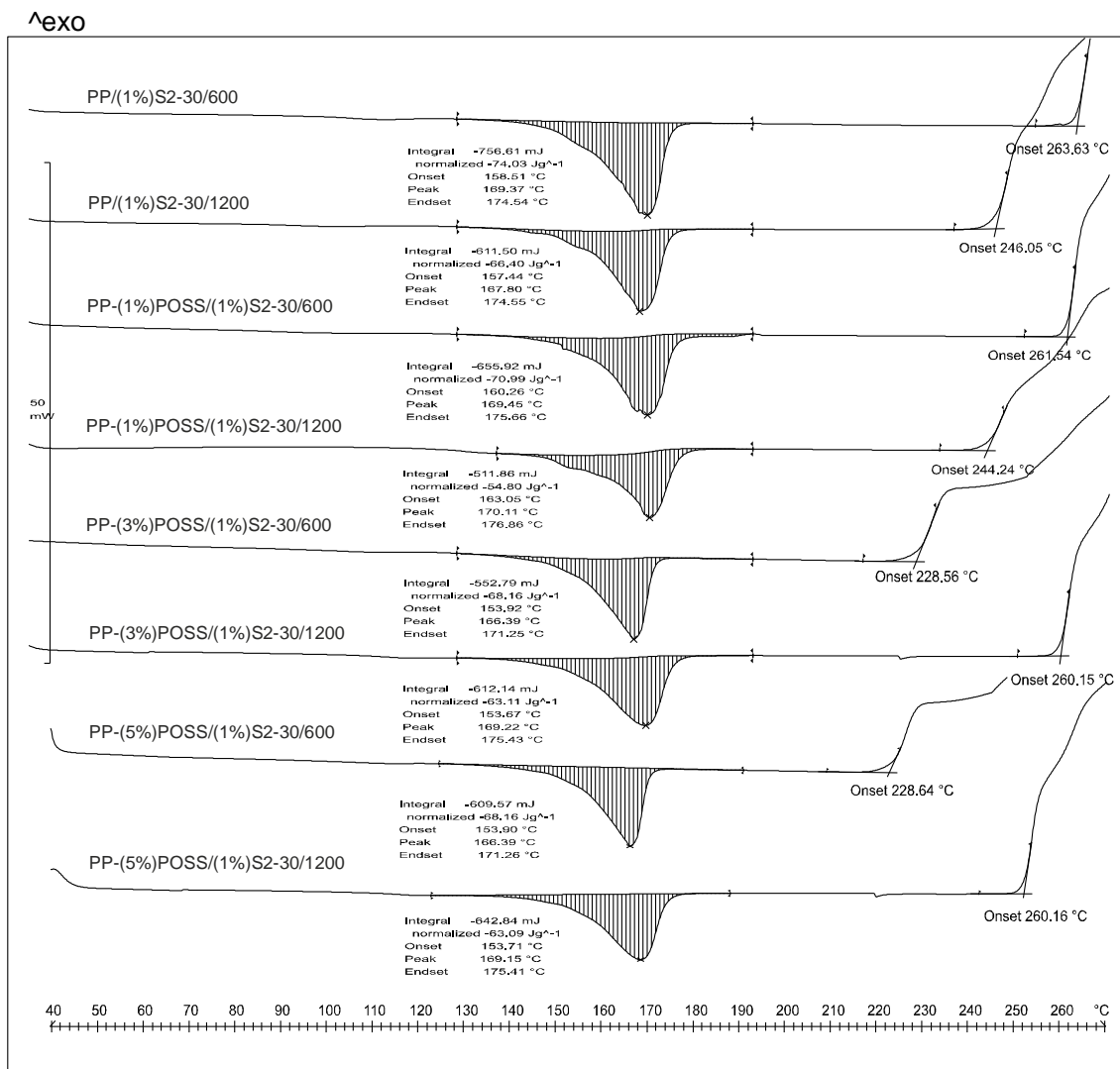


Figura 2.2.- Curvas calorimétricas DSC del sistema PP/POSS/S2-30. Influencia de la utilización de compatibilizante POSS y de la velocidad de giro del husillo en el comportamiento termo-oxidativo de los sistemas PP-Ag.

Tabla 2.2.- Datos térmicos obtenidos mediante DSC de las mezclas PP/POSS/AgS2-30.

MATERIAL	Proceso de fusión				Proceso de degradación
	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Norm (J·g ⁻¹)	Onset (°C)
PP/(1%)S2-30/600	158.8	175.47	169.42	-61.23	244.6
PP/(1%)S2-30/1200	158.5	173.6	169.0	-60.75	256.8
PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/600	158.5	174.5	169.3	-74.0	263.3
PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/1200	157.4	174.6	167.8	-66.4	246.1
PP-(3%)POSS/(1%)S2-30/600	160.3	175.7	169.5	-70.9	261.5
PP-(3%)POSS/(1%)S2-30/1200	163.1	176.9	170.1	-54.8	244.2
PP-(5%)POSS/(1%)S2-30/600	153.9	171.3	166.4	-68.2	228.6
PP-(5%)POSS/(1%)S2-30/1200	153.7	175.4	169.2	-63.1	260.2

En el caso de las mezclas PP/AgS2-30 compatibilizadas con POSS (Figura 2.2), se tiene un comportamiento en el que es complicado establecer correlaciones evidentes, puesto que se superponen los efectos de la velocidad de giro y de la cantidad de compatibilizante. Como se puede observar en la Tabla 2.2, los mejores resultados en cuanto a retraso en la temperatura de degradación (263.3°C) son los que ofrece la muestra procesada a 600 rpm y compatibilizada con un 1% p/p de POSS. En un principio parece ser que velocidades de extrusión relativamente bajas (600rpm), para aquellos sistemas compatibilizados con un 1 y un 2% p/p de POSS, hacen mejorar las prestaciones térmicas del material. Sin embargo, para el caso de la mezcla compatibilizada con un 5% p/p de POSS, se observa mejor el resultado cuanto mayor es la velocidad de giro del husillo. Ello puede deberse a que mayores cantidades de POSS necesitan de mayores velocidades de extrusión para ser dispersados de manera satisfactoria, mejorando así las propiedades térmicas del material.

2.1.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante calorimetría diferencial de barrido.

A continuación, se presentan los resultados de caracterización térmica de los sistemas PP/SLIP/AgPVP y PP/POSS/AgPVP.

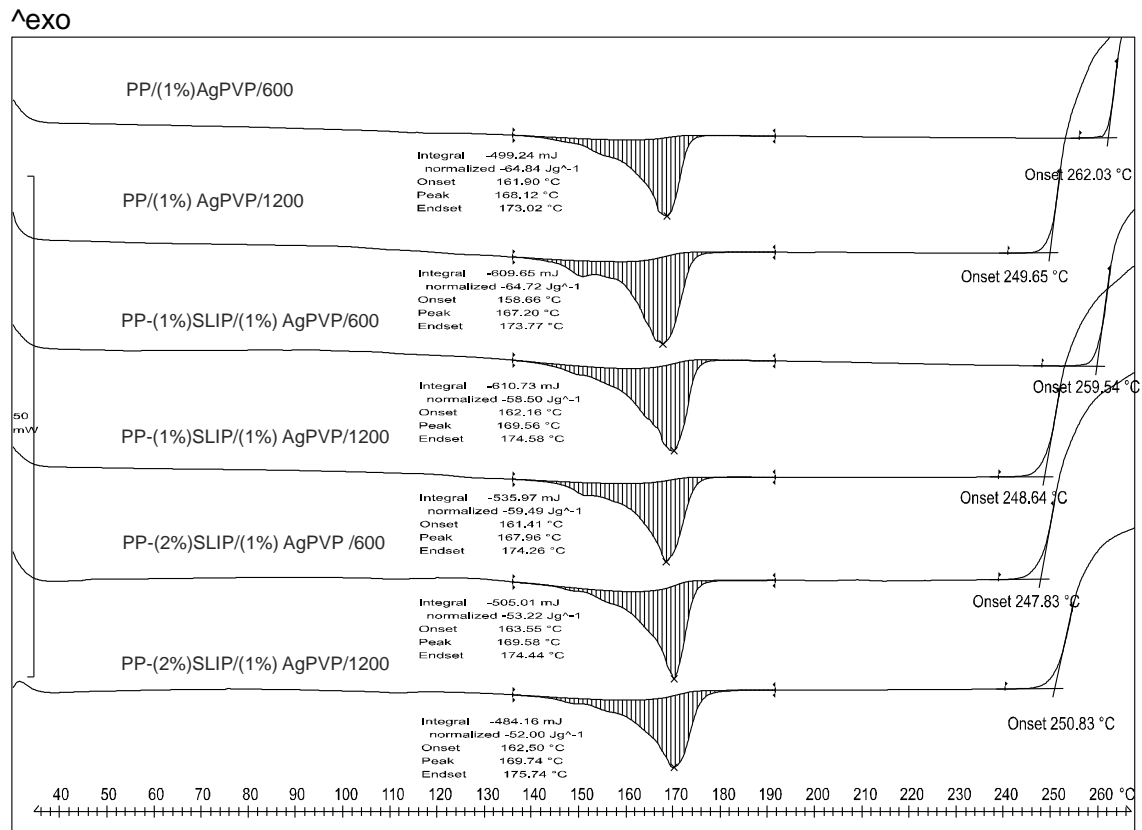


Figura 2.3.- Curvas calorimétricas DSC del sistema PP/SLIP/AgPVP. Influencia de la utilización de compatibilizante SLIP y de la velocidad de giro del husillo en el comportamiento termo-oxidativo de los sistemas PP-Ag.

En la Figura 2.3 se muestran las curvas calorimétricas de las mezclas de polipropileno y nanoplatea recubierta de PVP, empleando en algunos casos el producto SLIP como agente compatibilizante. Por su parte, en la Tabla 2.3 se pueden observar los resultados obtenidos a partir de las curvas anteriormente señaladas.

Tabla 2.3.- Datos térmicos obtenidos mediante DSC de las mezclas PP/SLIP/AgPVP.

MATERIAL	Proceso de fusión				Proceso de degradación
	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Norm (J·g ⁻¹)	Onset (°C)
PP/(1%)AgPVP/600	161.9	173.0	168.1	-64.8	262.0
PP/(1%) AgPVP/1200	158.6	173.8	167.2	-64.7	249.7
PP-(1%)SLIP/(1%) AgPVP/600	162.2	174.6	169.6	-58.5	259.5
PP-(1%)SLIP/(1%) AgPVP/1200	161.4	174.3	167.9	-59.5	248.6
PP-(2%)SLIP/(1%) AgPVP /600	163.5	174.4	169.6	-52.2	247.8
PP-(2%)SLIP/(1%) AgPVP/1200	162.5	175.7	169.7	-52	250.9

La mezcla sin compatibilizante extruída a 600 rpm, con un onset de degradación de 262°C, presenta las mejores prestaciones en términos de propiedades térmicas. Por tanto, a modo de primera aproximación, se puede determinar que el hecho de utilizar el producto SLIP como agente compatibilizante de las mezclas PP/AgPVP afecta negativamente las propiedades térmicas del material.

Nótese que se produce un descenso superior a 10°C en la temperatura de degradación del material no compatibilizado como consecuencia del aumento de la velocidad de extrusión desde 600 rpm hasta 1200 rpm.

Con respecto a las muestras compatibilizadas con el compuesto SLIP se tiene que el caso más favorable es aquel donde se ha empleado la menor velocidad de extrusión (600 rpm) y una baja concentración de compatibilizante (1% en peso).

De nuevo, el material con mayor concentración de agente compatibilizante (2% en peso) en cuyo procesamiento se han empleado velocidades de extrusión elevadas presenta un mejor comportamiento térmico frente al material con idéntica composición obtenido a baja velocidad. Este fenómeno se daba en el caso anterior, y la explicación puede hallarse en el hecho de que mayores cantidades de SLIP, necesiten superiores velocidades de extrusión para obtenerse una mezcla homogénea que no afecte la estabilidad térmica del material.

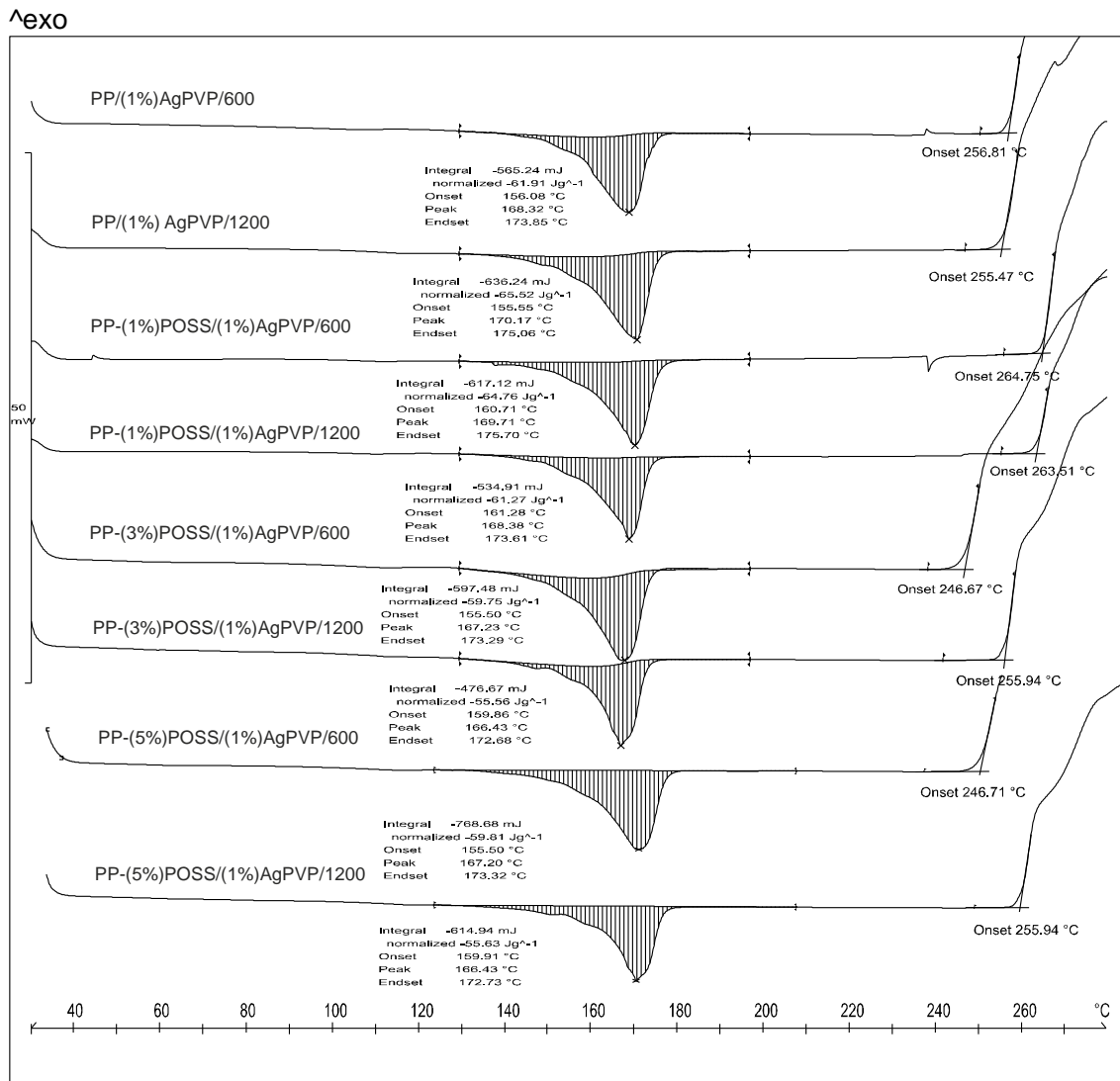


Figura 2.4.- Curvas calorimétricas DSC del sistema PP/POSS/AgPVP. Influencia de la utilización de compatibilizante POSS y de la velocidad de giro del husillo en el comportamiento termo-oxidativo de los sistemas PP-Ag.

Tabla 2.4.- Datos térmicos obtenidos mediante DSC de las mezclas PP/POSS/AgPVP.

MATERIAL	Proceso de fusión				Proceso de degradación
	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Norm (J·g ⁻¹)	Onset (°C)
PP/(1%)AgPVP/600	161.9	173.0	168.1	-64.8	262.0
PP/(1%) AgPVP/1200	158.6	173.8	167.2	-64.7	249.7
PP-(1%)POSS/(1%)AgPVP/600	156.1	173.9	168.3	-61.9	256.8
PP-(1%)POSS/(1%)AgPVP/1200	155.5	175.1	170.1	-65.5	255.5
PP-(3%)POSS/(1%)AgPVP/600	160.7	175.7	169.7	-64.8	264.8
PP-(3%)POSS/(1%)AgPVP/1200	161.3	173.6	168.4	-61.3	263.5

PP-(5%)POSS/(1%)AgPVP/600	155.5	173.3	167.2	-59.8	246.7
PP-(5%)POSS/(1%)AgPVP/1200	159.9	172.7	166.4	-55.6	255.9

En el caso de los sistemas polímero-metal que incorporando las partículas de plata AgPVP utilizan como agente compatibilizante el POSS (Figura 2.4 y Tabla 2.4), los mejores resultados en cuanto a inicio de degradación los ofrece el material procesado a baja velocidad con un 3% en peso de POSS, con un onset de degradación de 264.8°C. Nuevamente, se tiene una superposición de efectos (velocidad de giro del husillo y concentración de compatibilizante), que hace que resulte un tanto complejo la extracción de conclusiones. En este caso, sin embargo, parece que los resultados óptimos se dan para una cantidad de POSS de 3%, independientemente de la velocidad de giro del husillo. Los peores resultados se vuelven a dar en el material compatibilizado con un 5% p/p de POSS a bajas revoluciones.

2.1.3. Conclusiones.

Como principal conclusión del estudio realizado, se puede afirmar que todas las muestras analizadas presentan un comportamiento térmico mejorado, en determinados casos ciertamente destacable, con respecto al polipropileno virgen utilizado como base de la mezcla. La mejora de propiedades térmicas se traduce en un incremento de la temperatura de degradación próximo a los 30°C con respecto al polipropileno Moplen HP 561 S en prácticamente todos los materiales estudiados. Este “colchón de seguridad” evitará procesos de degradación de la mezcla polímero-nanometal en posteriores fases de procesado, tales como la hilatura por fusión. Adicionalmente, cabe recordar que la matriz de polipropileno aditivada con un 0,4% en peso de estabilizante térmico 92098 presenta una temperatura de inicio de degradación dentro del rango 235-245°C, aproximadamente. Esto quiere decir que nuevamente se demuestra que las nanopartículas de plata están aumentando la estabilidad térmica de los masterbatchs desarrollados.

En general, empleando velocidades de extrusión inferiores se consigue una menor degradación de las mezclas polímero-nanopartícula y, por tanto, la temperatura de inicio de degradación es superior. La utilización de agentes compatibilizantes tiende a mejorar o mantener las propiedades térmicas del material, raramente las empeora. Tan solo en el caso de aquellas mezclas compatibilizadas con un 5% p/p de POSS se aprecian ciertas deficiencias en términos de estabilidad térmica, muy posiblemente por no obtenerse una buena dispersión del agente compatibilizante en la matriz polimérica.

Destacar que el único material de los ensayados que se encuentra fuera del rango descrito es el de PP con un 5% de POSS, a bajas velocidades (600 rpm), mostrando un onset de inicio de degradación de 228°C. Como contrapunto, el que mayor

temperatura de inicio de degradación presenta es la matriz de polipropileno aditivada con partículas S2-30, compatibilizado con 2% de SLIP a bajas velocidades de giro del husillo (268.6°C).

A continuación se presenta el estudio relativo al grado de dispersión de las nanopartículas de plata en el seno de la matriz polimérica mediante difracción de rayos X, microscopía TEM y microscopía SEM. Dicho estudio debe servir para relacionar parámetros tales como la estabilidad térmica del material y el grado de homogeneidad de la mezcla polímero-nanopartícula.

2.2. Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante difracción de rayos X.

Se ha realizado un análisis mediante difracción de rayos X de los distintos tipos de sistemas polímero-nanoplatina desarrollados en esta fase de la investigación centrada en la optimización de las formulaciones en términos de dispersión del nanometal en la matriz de polipropileno. Previamente al estudio de difracción de rayos X, las diferentes mezclas PP-nanoplatina obtenidas mediante extrusión han sido procesadas en forma de placa en un equipo de inyección.

Se ha procedido de forma idéntica al estudio anteriormente presentado relativo al estudio de mezclas polímero-nanometal mediante XRD, realizando un barrido entre valores de 2θ de 30° a 80° , intervalo éste donde deben aparecer las señales correspondientes a la plata además de las propias para el polipropileno. Cabe esperar la aparición de 4 picos, en los valores de 2θ de $38'15''$, $44'3''$, $64'45''$, $77'45''$, correspondientes a los planos cristalográficos (1, 1, 1) (2, 0, 0) (2, 2, 0) y (3, 1, 1) respectivamente.

Por otro lado, se debe señalar que el presente estudio de los sistemas polipropileno-nanoplatina mediante difracción de rayos X persigue la realización de una estimación del tamaño medio de partícula utilizando la señal con mayor intensidad y aplicando la fórmula de Scherrer.

2.2.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante difracción de rayos X.

En la Figura 2.5, se presentan los resultados de caracterización correspondientes al estudio mediante XRD de la influencia de la naturaleza y concentración de agente

compatibilizante y de la velocidad de extrusión en el grado de dispersión de la nanoplata S2-30 en la matriz de polipropileno.

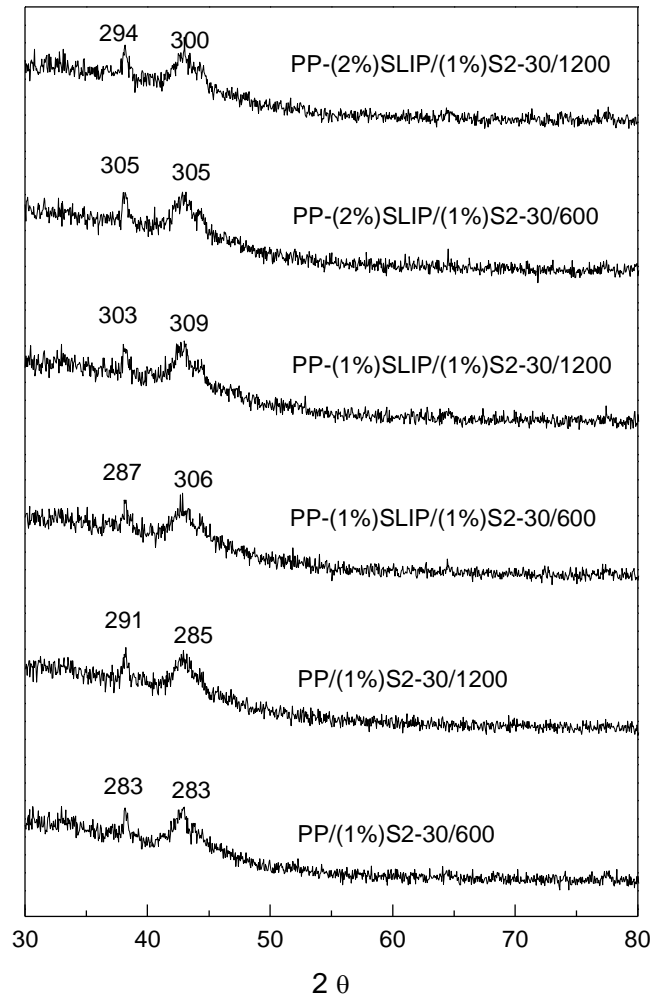


Figura 2.5.- Gráficos XRD de mezclas PP/SLIP/AgS2-30.

Para las mezclas polímero-nanopartícula aditivados con el producto S2-30 y, habiendo utilizado como agente compatibilizante el producto SLIP, se tienen unos valores relativamente bajos en las señales correspondientes al plano cristalográfico (1,1,1) de la plata presente en el masterbatch. Este hecho es significativo de una pobre dispersión del nanometal en la matriz de polipropileno.

Se debe indicar además que factores experimentales como la velocidad de extrusión y la concentración de agente compatibilizante SLIP, no parecen tener influencia alguna en el grado de dispersión de las nanopartículas de plata a raíz de los resultados presentados en la serie anterior de difractogramas.

Tabla 2.5.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP/SLIP/AgS2-30.

Material	λ	2θ	Δ - FWHM	D(nm)
PP/(1%)S2-30/600	1,54	38,15	0,57	25,72
PP/(1%)S2-30/1200	1,54	38,15	0,52	28,20
PP-(1%)SLIP/(1%)S2-30/600	1,54	38,15	0,53	27,66
PP-(1%)SLIP/(1%)S2-30/1200	1,54	38,15	0,41	35,76
PP-(2%)SLIP/(1%)S2-30/600	1,54	38,15	0,45	32,58
PP-(2%)SLIP/(1%)S2-30/1200	1,54	38,15	0,47	31,20

Aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras que incorpora el producto S2-30, se tiene un tamaño medio de partícula en torno a los 30,2 nm. Como vemos, el tamaño de partícula de esta nanoplata se encuentra dentro del intervalo 0-100 nm, conjunto éste aceptado por la comunidad científica para designar a los materiales nanométricos. Se debe señalar que según el fabricante de las nanopartículas S2-30, NanoDynamics, Inc., este producto presenta un tamaño medio de partícula de 30-40 nm.

En la Figura 2.6, se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio mediante difracción de rayos X de las matrices de polipropileno aditivadas con nanoplata S2-30 en presencia de diferentes concentraciones del agente compatibilizante POSS.

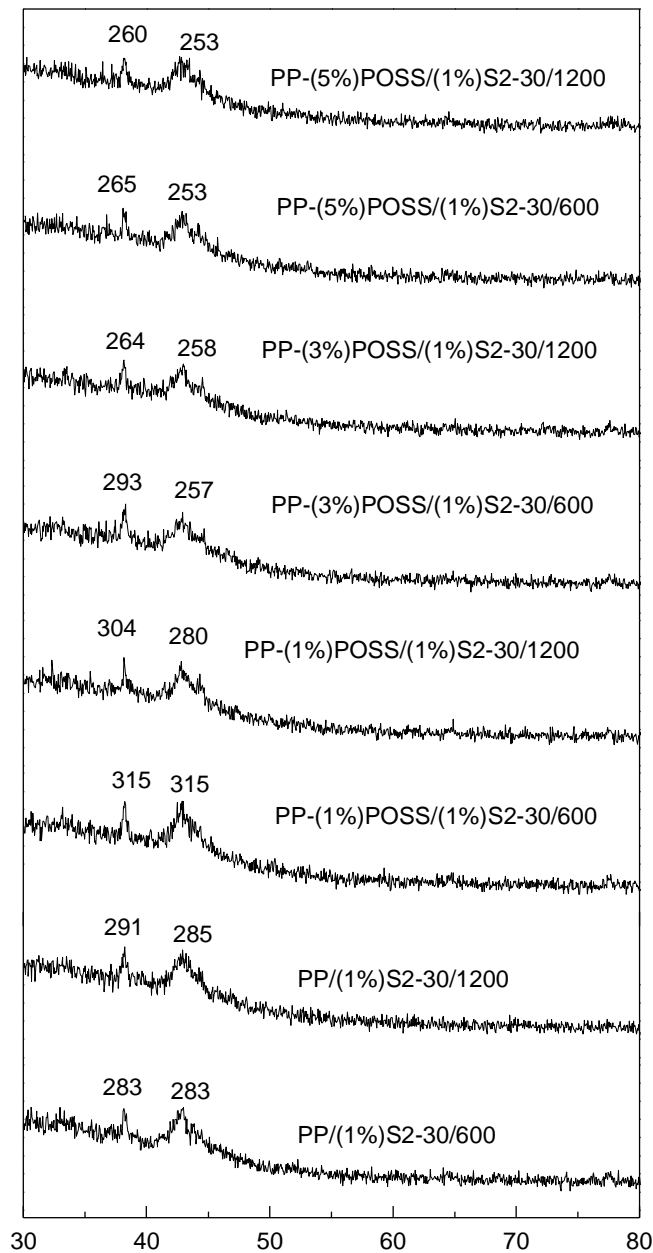


Figura 2.6.- Gráficos XRD de mezclas PP/POSS/AgS2-30.

El estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata S2-30 en la matriz de polipropileno en presencia del agente compatibilizante POSS pone de manifiesto que no se obtiene una mejora significativa en la homogeneidad de la mezcla como consecuencia de la utilización de dicho agente compatibilizante.

Se puede apreciar además como un aumento de la concentración de agente compatibilizante no se traduce en un aumento de la intensidad de la señal correspondiente al plano cristalográfico (1,1,1); se podría afirmar que ocurre todo lo

contrario, las intensidades de pico más elevadas corresponden a las matrices con un menor porcentaje del compuesto POSS (1% en peso).

La velocidad empleada durante la operación de extrusión parece no afectar de forma significativa en el grado de dispersión alcanzado en los diferentes sistemas estudiados, teniéndose valores muy similares en todos los casos.

Tabla 2.6.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP/POSS/AgS2-30.

Material	λ	2θ	Δ - FWHM	D(nm)
PP/(1%)S2-30/600	1,54	38,15	0,57	25,72
PP/(1%)S2-30/1200	1,54	38,15	0,52	28,20
PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/600	1,54	38,15	0,45	32,58
PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/1200	1,54	38,15	0,31	47,30
PP-(3%)POSS/(1%)S2-30/600	1,54	38,15	0,31	47,30
PP-(3%)POSS/(1%)S2-30/1200	1,54	38,15	0,48	30,55
PP-(5%)POSS/(1%)S2-30/600	1,54	38,15	0,32	45,82
PP-(5%)POSS/(1%)S2-30/1200	1,54	38,15	0,45	32,58

Aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras que incorpora el producto S2-30, se tiene un tamaño medio de partícula en torno a los 36,3 nm. Como vemos, el tamaño de partícula de esta nanoplate se encuentra dentro del intervalo 0-100 nm, conjunto éste aceptado por la comunidad científica para designar a los materiales nanométricos. Se debe señalar que según el fabricante de las nanopartículas S2-30, NanoDynamics, Inc., este producto presenta un tamaño medio de partícula de 30-40 nm.

2.2.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplate AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante difracción de rayos X.

De forma análoga a como se ha procedido con el conjunto anterior de muestras, los sistemas polímero-metal que incorporan las nanopartículas de plata AG-M-03-NP.40 (nanoplate recubierta de PVP - AgPVP), de American Elements, Inc., han sido analizados atendiendo a los siguientes parámetros experimentales: naturaleza y concentración del agente compatibilizante y la velocidad de giro del husillo durante la operación de compounding.

La Figura 2.7 muestra los gráficos XRD de las diferentes mezclas de polipropileno aditivadas con la nanoplate AG-M-03-NP.40, usando como agente compatibilizante el producto SLIP.

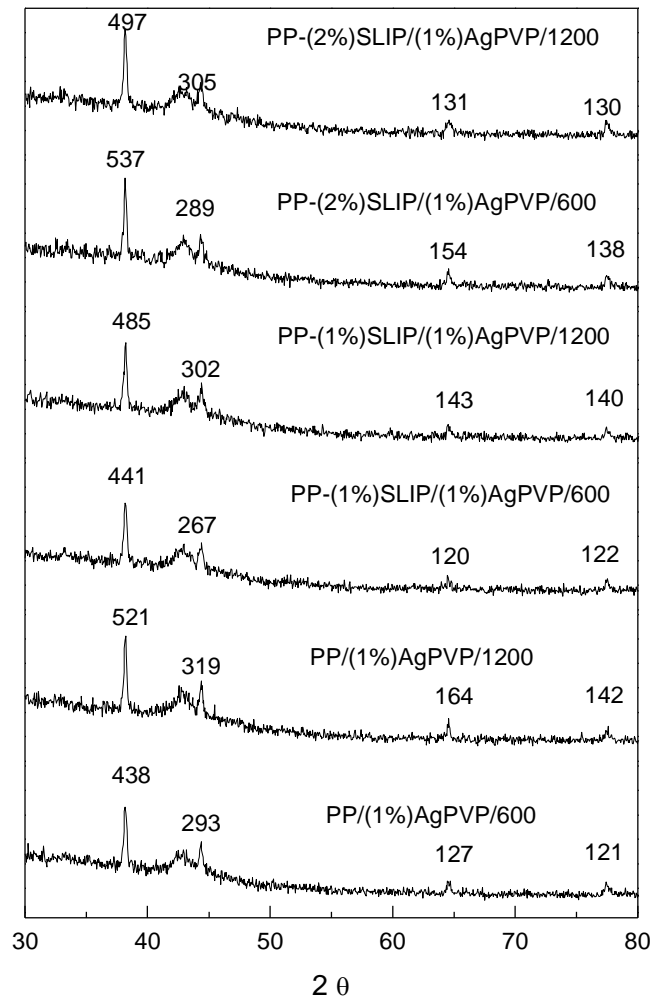


Figura 2.7.- Gráficos XRD de mezclas PP/SLIP/AgPVP.

La primera conclusión que se extrae del estudio de las mezclas polímero-nanoplatas que incorporan el producto AG-M-03-NP.40 es que el grado de dispersión alcanzado es muy superior con respecto a las series anteriores de materiales aditivados con la nanoplata S2-30. Esta consideración surge de la comparación de las intensidades de la señal correspondiente al plano cristalográfico (1,1,1): en las matrices aditivadas con S2-30 la intensidad de señal está próxima a 300 mientras que las matrices aditivadas con AG-M-03-NP.40 presentan una intensidad en dicho pico cercana a 500, en algunos casos superior a este valor.

Para la matriz no compatibilizada y aquella que incorpora un 1% en peso del agente compatibilizante SLIP, se tiene que un aumento en la velocidad de extrusión se traduce en un aumento de la señal correspondiente al plano cristalográfico (1,1,1). Para los sistemas que utilizan un 2% en peso de SLIP, se tiene el comportamiento contrario, es decir, en la medida que aumenta la velocidad de extrusión disminuye la

intensidad de la señal en el difractograma en el valor de 2θ de $38,15^\circ$, significando esto una disminución en el grado de dispersión alcanzado por la nanoplata.

El valor máximo de intensidad de la señal correspondiente al plano cristalográfico (1,1,1) se da en la mezcla procesada utilizando una velocidad de extrusión de 600 rpm, estando además compatibilizada con un 2% en peso de SLIP.

Tabla 2.7.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP/SLIP/AgPVP.

Material	λ	2θ	Δ - FWHM	D(nm)
PP/(1%)AgPVP/600	1,54	38,15	0,285	51,45
PP/(1%)AgPVP/1200	1,54	38,15	0,24	61,09
PP-(1%)SLIP/(1%)AgPVP/600	1,54	38,15	0,28	52,36
PP-(1%)SLIP/(1%)AgPVP/1200	1,54	38,15	0,29	50,56
PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	1,54	38,15	0,27	54,30
PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/1200	1,54	38,15	0,2756	53,20

Aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras que incorpora el producto AG-M-03-NP.40, se tiene un tamaño medio de partícula en torno a los 53.8 nm (Tabla 2.7). Según la información suministrada por el fabricante de las nanopartículas AG-M-03-NP.40, American Elements, Inc., este producto presenta un tamaño medio de partícula de 30-50 nm.

A continuación, en la Figura 2.8 se muestran los resultados obtenidos de caracterizar mediante difracción de rayos X los sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 compatibilizados con diferentes porcentajes del compuesto POSS.

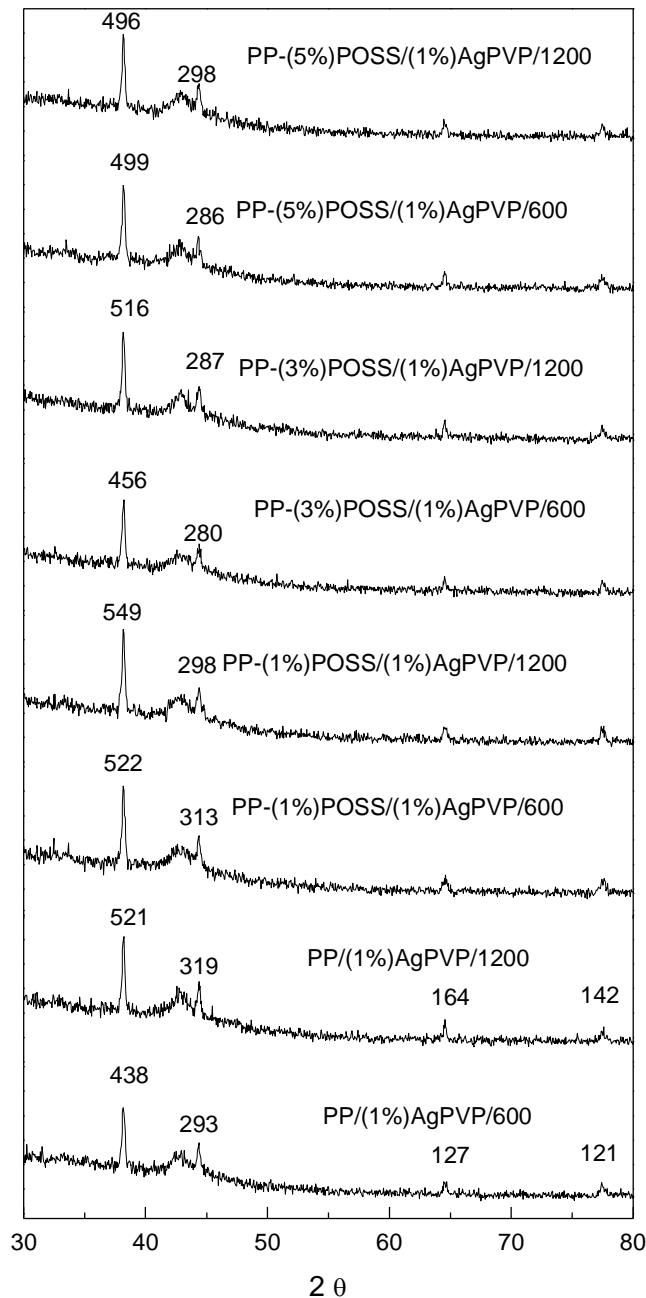


Figura 2.8.- Gráficos XRD de mezclas PP/POSS/AgPVP.

Nuevamente, al igual que en la serie anterior de mezclas polímero-nanometal estudiadas, se tienen unos valores de señal en el valor de 2θ de $38^{\circ}15'$, correspondiente al plano cristalográfico (1,1,1) de la plata, próximos a 500.

A tenor de los resultados obtenidos no es posible extraer conclusiones al respecto de la influencia de la velocidad de extrusión en el grado de dispersión alcanzado por la nanoplata en el seno de la matriz polimérica. Los resultados son muy similares en todos los materiales aditivados con la nanoplata AG-M-03-NP.40 y compatibilizados con POSS con independencia de la velocidad de extrusión empleada o del porcentaje

de POSS incluido en la formulación. Se debe señalar sin embargo que, en el caso de las dos mezclas compatibilizadas con un 1% de POSS la intensidad de señal es superior a 500, alcanzándose además los valores máximos. Esta circunstancia puede ser indicativa de la adecuada proporción nanoplatas/compatibilizante utilizada en el desarrollo de estas dos formulaciones frente al resto de pruebas experimentales.

Tabla 2.8.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP/POSS/AgPVP.

Material	λ	2θ	Δ - FWHM	D(nm)
PP/(1%)AgPVP/600	1,54	38,15	0,285	51,45
PP/(1%)AgPVP/1200	1,54	38,15	0,24	61,09
PP-(1%)POSS/(1%)AgPVP/600	1,54	38,15	0,27	54,30
PP-(1%)POSS/(1%)AgPVP/1200	1,54	38,15	0,27	54,30
PP-(3%)POSS/(1%)AgPVP/600	1,54	38,15	0,26	56,39
PP-(3%)POSS/(1%)AgPVP/1200	1,54	38,15	0,28	52,36
PP-(5%)POSS/(1%)AgPVP/600	1,54	38,15	0,27	54,30
PP-(5%)POSS/(1%)AgPVP/1200	1,54	38,15	0,27	54,30

Aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras que incorpora el producto AG-M-03-NP.40, se tiene un tamaño medio de partícula en torno a los 54.8 nm (Tabla 2.8). Cabe recordar que según la información suministrada por el fabricante de las nanopartículas AG-M-03-NP.40, American Elements, Inc., este producto presenta un tamaño medio de partícula de 30-50 nm.

2.2.3. Conclusiones parciales.

Se han presentado los resultados del análisis mediante difracción de rayos X de diferentes sistemas polímero-nanometal que incorporan un 1% en peso de las nanoplatas S2-30 (NanoDynamics, Inc.) y AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.), en presencia de dos agentes compatibilizantes diferentes, SLIP y POSS, utilizando además velocidades de extrusión relativamente altas, 600 y 1.200 rpm.

En el caso de las matrices de polipropileno aditivadas con la nanoplatas S2-30, la utilización de los agentes compatibilizantes POSS y SLIP no supone una mejora en el grado de dispersión alcanzado por dichas nanopartículas metálicas. Los resultados obtenidos no suponen una mejora apreciable frente a las pruebas preliminares donde se utilizó el agente compatibilizante PPgMA.

Los sistemas polímero-nanometal que incorporan el producto AG-M-03-NP.40 presentan un grado de dispersión muy mejorado frente a las mezclas aditivadas con la nanoplata S2-30. La utilización de los agentes compatibilizantes POSS y SLIP no suponen una mejora significativa frente al producto PPgMA utilizado en la serie de ensayos preliminares de desarrollo de formulaciones polímero-nanometal.

2.3. Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante microscopía electrónica de transmisión.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de estudiar mediante microscopía electrónica de transmisión el grado de dispersión de las diferentes nanopartículas de plata utilizadas en la investigación.

2.3.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.

En el presente apartado se incluye el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión del grado de dispersión de la nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) en el seno de la matriz de polipropileno. El análisis de la información obtenida ha contemplado los siguientes parámetros experimentales: velocidad de extrusión e influencia de los diferentes agentes compatibilizantes utilizados para mejorar la afinidad polímero-nanometal.

La Figura 2.9 presenta el conjunto de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 procesadas a velocidades de extrusión medias de 600 rpm, en presencia de diferentes concentraciones del agente compatibilizante SLIP (1-2 % p/p). Las diferentes microfotografías tomadas revelan que el agente compatibilizante SLIP no parece mejorar de forma apreciable el grado de dispersión de la nanoplata S2-30 en la matriz de polipropileno. Igualmente, se puede afirmar que el hecho de aumentar la concentración de agente compatibilizante no se traduce en una mejor dispersión de la nanoplata. Las muestras estudiadas revelan que tanto la distribución como la dispersión de la nanoplata en la matriz de polipropileno son deficientes, teniéndose agregados de partículas metálicas de tamaño micrométrico. A tenor de la serie de microfotografías presentadas en la Figura 2.9, estos agregados parecen estar formados por conjuntos relativamente grandes de material nanoparticulado.

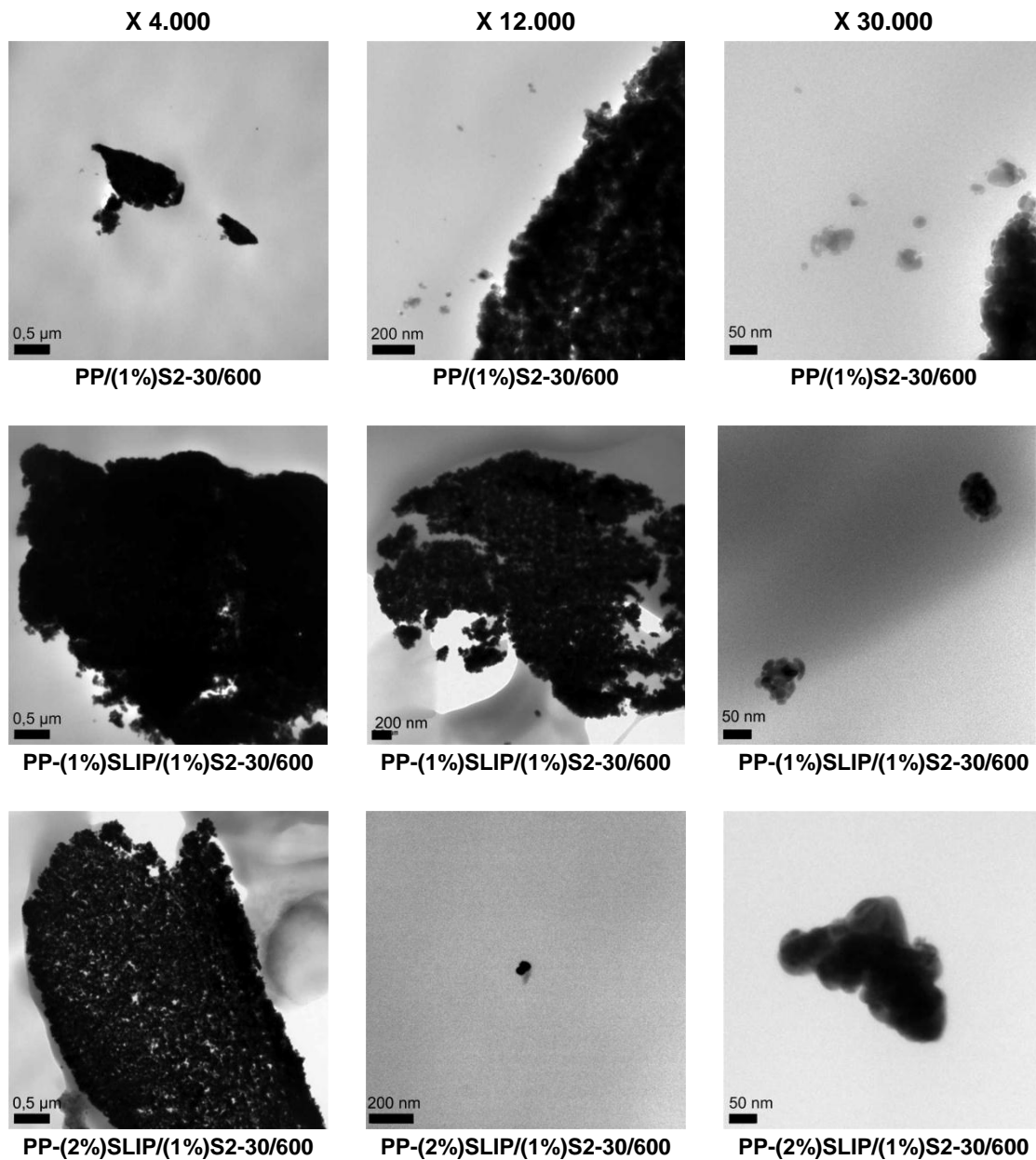


Figura 2.9.- Sistemas polipropileno-nanoplatina S2-30 ($V_{ext}=600$ rpm, compatibilizante SLIP)

En la Figura 2.10 se presenta el conjunto de microfotografías obtenidas para los diferentes sistemas polipropileno-nanoplatina S2-30 procesadas a velocidades de extrusión relativamente elevadas de 1200 rpm, en presencia de diferentes concentraciones del agente compatibilizante SLIP (1-2 % p/p). A tenor de las imágenes obtenidas se deduce que el hecho de aumentar la velocidad de extrusión desde 600 rpm hasta 1200 rpm no representa una mejora apreciable en el grado de distribución y de dispersión de las nanopartículas de plata.

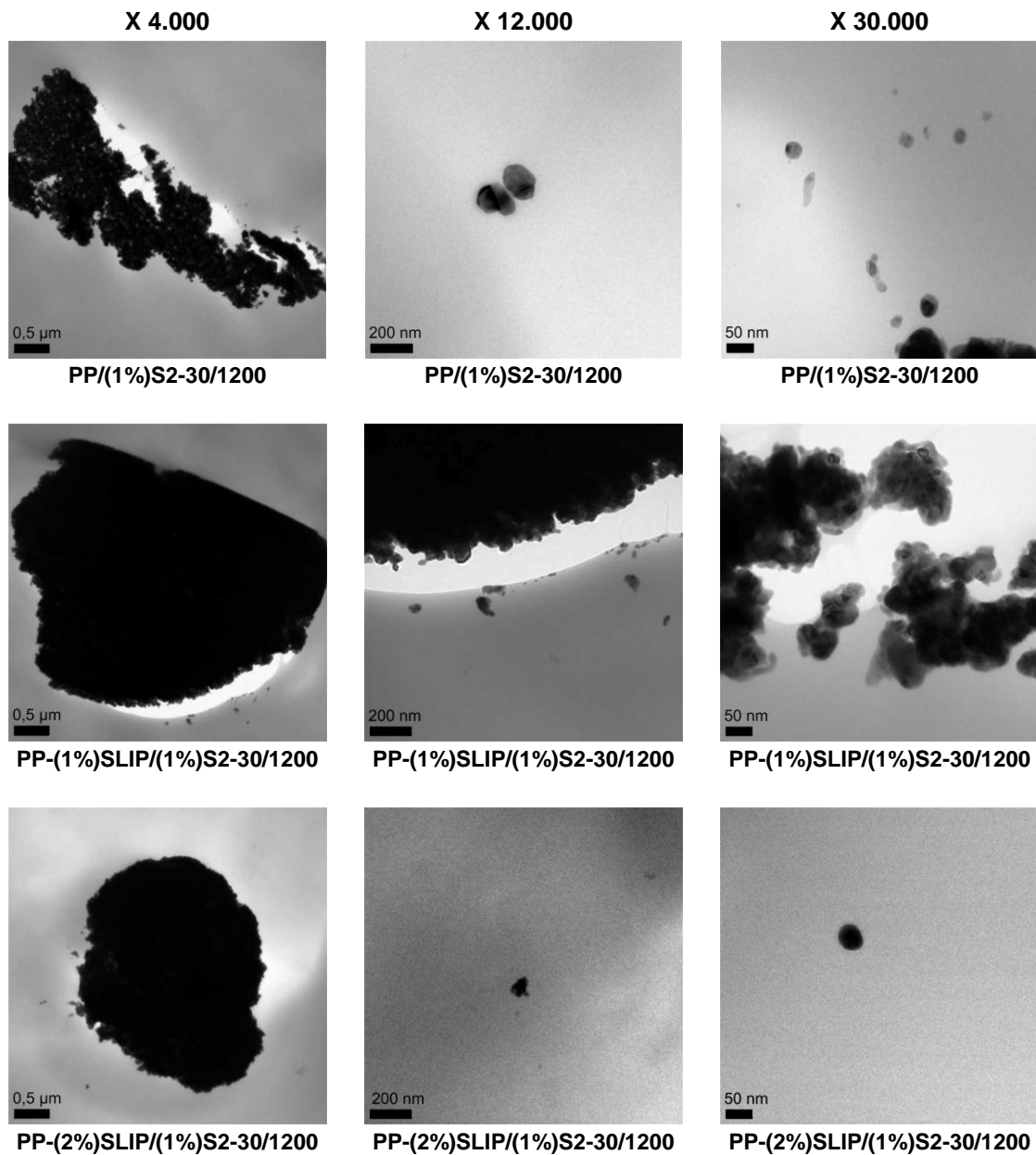


Figura 2.10.- Sistemas polipropileno-nanoplatina S2-30 ($V_{ext}=1200$ rpm, compatibilizante SLIP)

Igualmente, se debe destacar que los agregados de nanopartículas de plata alcanzan un tamaño considerable, de varias micras de magnitud. Esta circunstancia podría significar problemas durante el proceso de extrusión de fibras termoplásticas, donde el diámetro del capilar de la hilera para el procesamiento de polipropileno es de 300 micras.

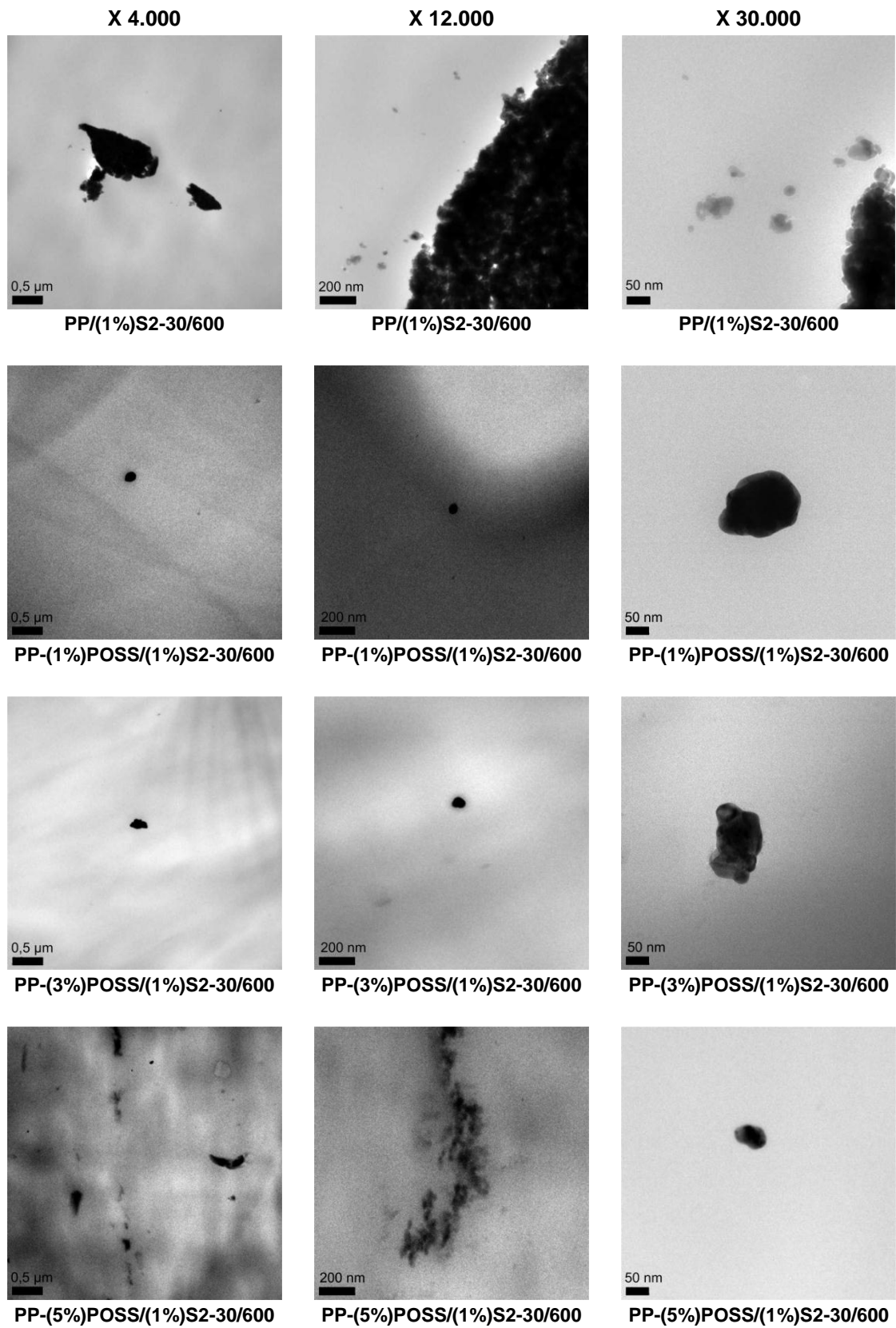


Figura 2.11.- Sistemas polipropileno-nanoplatea S2-30 ($V_{ext}=600$ rpm, compatibilizante POSS)

En la serie de imágenes contenidas en la Figura 2.11 se presenta el conjunto de microfotografías obtenidas para los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 procesadas a velocidades de extrusión medias de 600 rpm, en presencia de diferentes concentraciones del agente compatibilizante POSS (1-5 % en peso).

Se tienen diferencias destacables entre las muestras no compatibilizadas y aquellas que incorporan el agente compatibilizante POSS: nótese como el tamaño de los agregados en las muestras compatibilizadas se reduce con respecto a la muestra no compatibilizada.

Para la muestra compatibilizada con un 5% en peso de agente POSS se puede apreciar como este compatibilizante posibilita una mejor dispersión y distribución de las nanopartículas de plata con respecto a las muestras no compatibilizadas

La serie de microfotografías incluidas en la Figura 2.11 refleja que el agente compatibilizante POSS parece favorecer la dispersión de las nanopartículas de nanoplata de forma más eficiente que el producto SLIP. La utilización de este último agente compatibilizante no ha parecido resultar eficaz a la hora de mejorar la dispersión del nanomaterial metálico en comparación con los resultados obtenidos para aquellos sistemas que incorporan el agente compatibilizante POSS.

Nótese como la utilización de una concentración creciente de agente compatibilizante POSS (1,3 y 5% en peso) no se traduce en una mejora apreciable en el grado de dispersión de las nanopartículas de plata.

La Figura 2.12 contiene el conjunto de microfotografías obtenidas para los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 procesadas a velocidades de extrusión relativamente elevadas de 1.200 rpm, en presencia de diferentes concentraciones del agente compatibilizante POSS (1-5 % en peso). La presencia del agente compatibilizante se traduce en una mejora del grado de dispersión y de distribución de la plata nanométrica frente a la muestra no compatibilizada. Un aumento de la velocidad de extrusión desde 600 rpm hasta 1.200 rpm no parece traducirse en una mejora apreciable en la homogeneidad obtenida para las mezclas polipropileno-nanoplata.

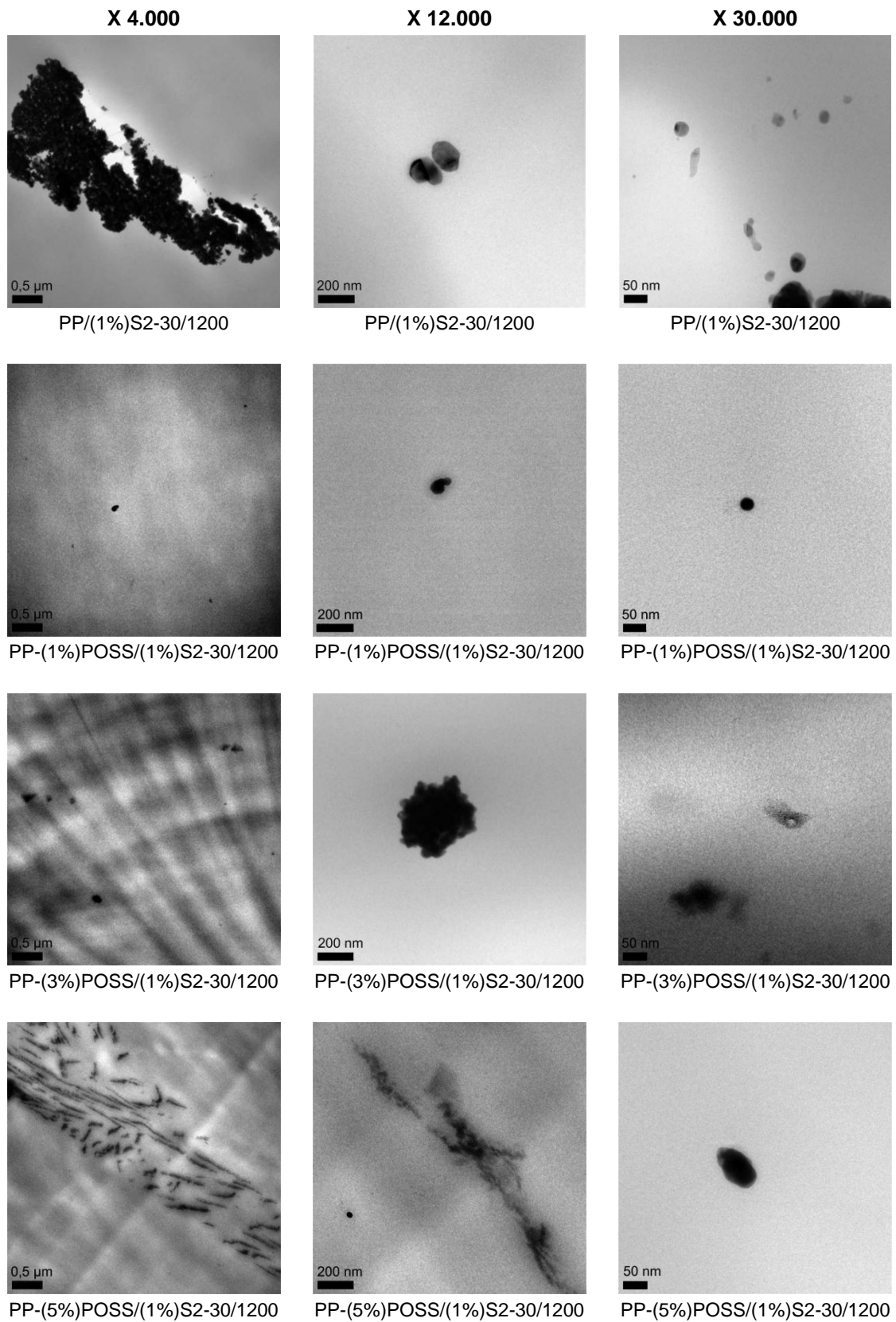


Figura 2.12.- Sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 ($V_{ext}=1200$ rpm, compatibilizante POSS)

2.3.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.

La Figura 2.13 presenta la serie de microfotografías obtenidas para los diferentes sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NP.40 procesados a velocidades de extrusión medias de 600 rpm, en presencia de diferentes concentraciones del agente compatibilizante SLIP (1-2 % en peso).

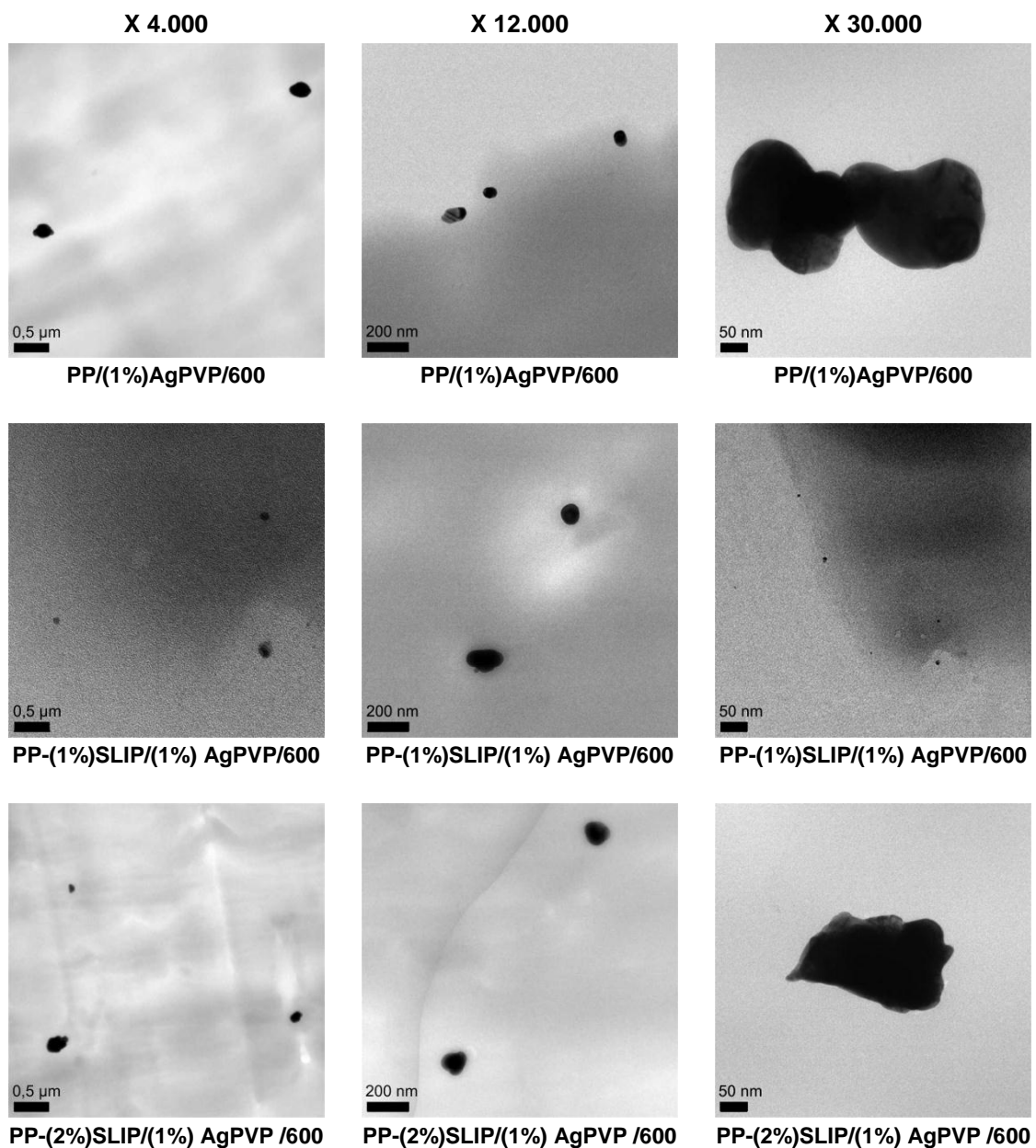


Figura 2.13.- Sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 ($V_{ext}=600$ rpm, compatibilizante SLIP)

Nótese como no se tienen diferencias apreciables, en términos de dispersión de las nanopartículas de plata, para las diferentes mezclas con independencia de que incorporen el agente compatibilizante SLIP. Sí que es importante destacar que si bien se han detectado agregados de nanopartículas de plata del orden de 500-600 nm, estos agregados presentan un diámetro muy inferior al de las nanopartículas de plata S2-30 procesadas en idénticas condiciones experimentales (Figura 2.9).

La concentración de agente compatibilizante SLIP, en el rango considerado de 1-2 % p/p, parece no influir decisivamente en el grado de dispersión alcanzado por la nanoplata AG-M-03-NP.40.

En la siguiente imagen, Figura 2.14, se presentan las microfotografías obtenidas para los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 procesados a velocidades de extrusión relativamente elevadas de 1.200 rpm, en presencia de diferentes concentraciones del agente compatibilizante SLIP (1-2 % en peso). Atendiendo a las imágenes obtenidas, se puede afirmar que la nanoplata AG-M-03-NP.40 se dispersa ligeramente mejor empleando velocidades medias de extrusión (600 rpm), tanto para los sistemas que no incorporan el agente SLIP como en aquellas muestras que se encuentran compatibilizadas.

Igualmente, la influencia del agente compatibilizante SLIP parece ser nula en el grado de dispersión alcanzado por la nanoplata AG-M-03-NP.40 en aquellos sistemas desarrollados utilizando velocidades de extrusión de 1.200 rpm.

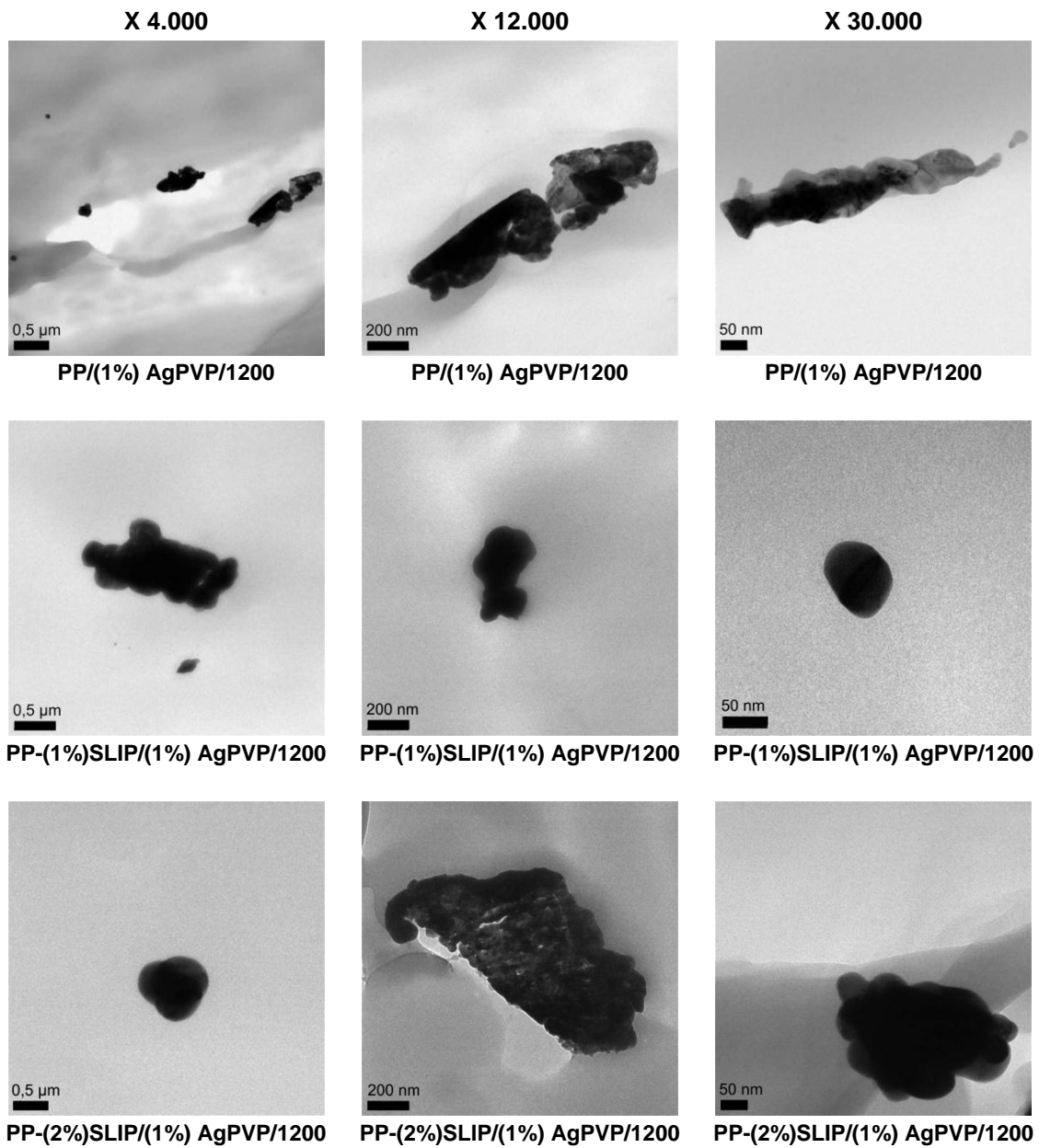


Figura 2.14.- Sistemas polipropileno-nanoplatas AG-M-03-NP.40 ($V_{ext}=1.200$ rpm, compatibilizante SLIP)

X 4.000

X 12.000

X 30.000

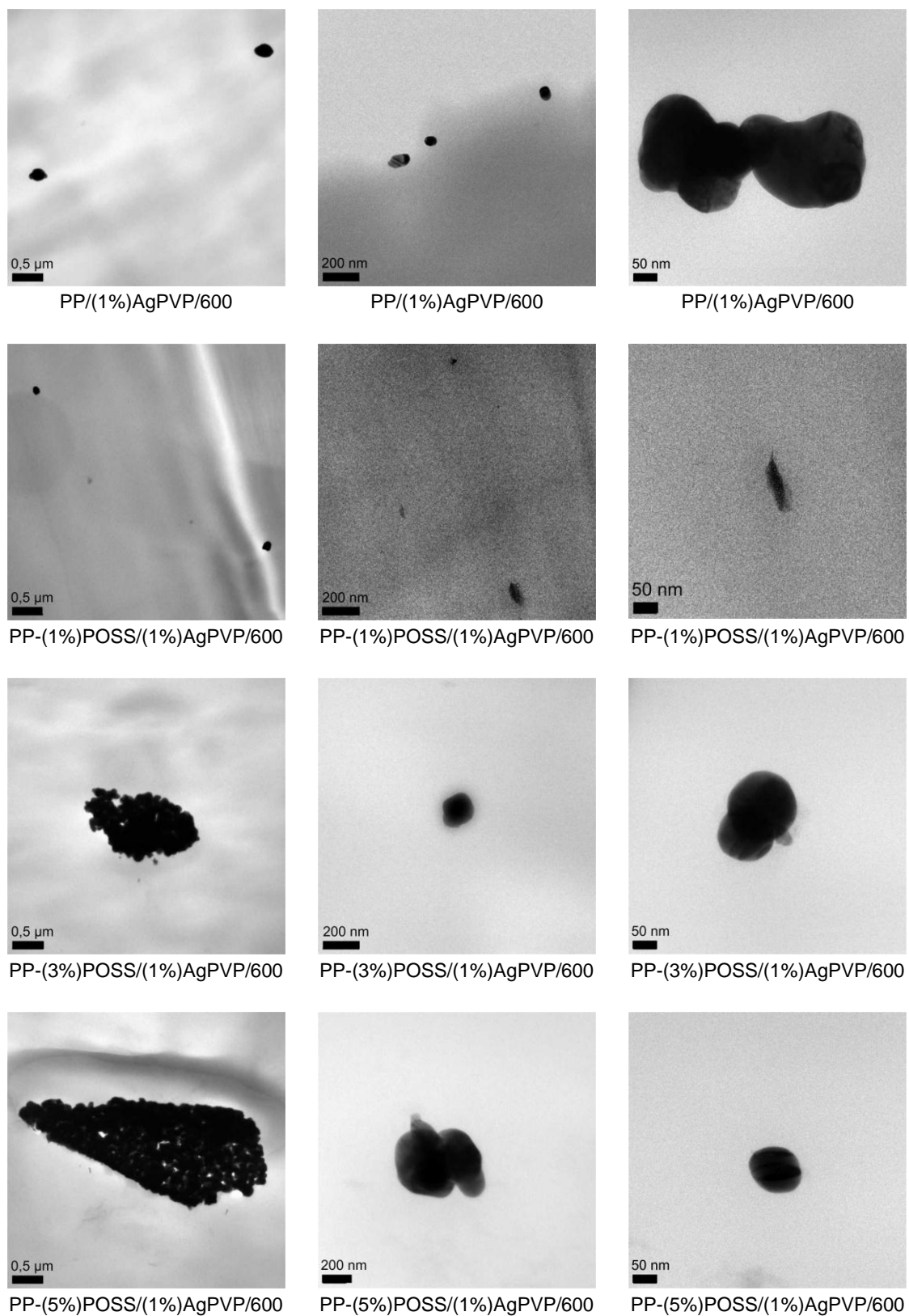


Figura 2.15.- Sistemas polipropileno-nanoplatas AG-M-03-NP.40 ($V_{\text{ext}}=600$ rpm, compatibilizante POSS)

En la

Figura 2.15 se presenta la serie de microfotografías obtenidas para los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 procesados a velocidades de extrusión medias de 600 rpm, en presencia de diferentes concentraciones del agente compatibilizante POSS (1-5 % en peso). Se obtienen resultados dispares en términos de grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz polimérica. A tenor de las imágenes obtenidas se deduce que la muestra que emplea un 1 % de agente compatibilizante POSS presenta el comportamiento óptimo. El compuesto POSS no parece sin embargo mejorar de modo destacable la homogeneidad de la mezcla polímero-nanopartícula. Cabe recordar que este agente compatibilizante si se ha mostrado eficaz mejorando la dispersión de la nanoplata S2-30 (Figura 2.11), pero este comportamiento no se aprecia para las matrices aditivadas con la nanoplata AG-M-03-NP.40. Este distinto comportamiento podría deberse a que la nanoplata AG-M-03-NP.40 incorpora un recubrimiento de PVP, mientras que el producto S2-30 es plata nanométrica sin recubrimiento de ningún tipo.

En la siguiente imagen, Figura 2.16, se pueden apreciar las microfotografías obtenidas para los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 procesados a velocidades de extrusión relativamente altas de 1.200 rpm, en presencia de diferentes concentraciones del agente compatibilizante POSS (1-5 % p/p). Existen diferencias apreciables, en términos de tamaño de los clústeres de nanoplata, para las muestras procesadas a 600 rpm (Figura 2.15) frente a aquellas obtenidas utilizando una velocidad de extrusión de 1.200 rpm (Figura 2.16), utilizando en ambos casos el agente compatibilizante POSS. La adecuada combinación de velocidades de extrusión elevadas (1.200 rpm) y del agente compatibilizante POSS posibilita una buena dispersión y distribución de las nanopartículas de plata tipo AG-M-03-NP.40. Se debe indicar además que la concentración de agente compatibilizante POSS, en el rango considerado de 1-5% p/p, no parece influir en la mejora de la homogeneidad de la mezcla cuando se utilizan velocidades de extrusión elevadas.

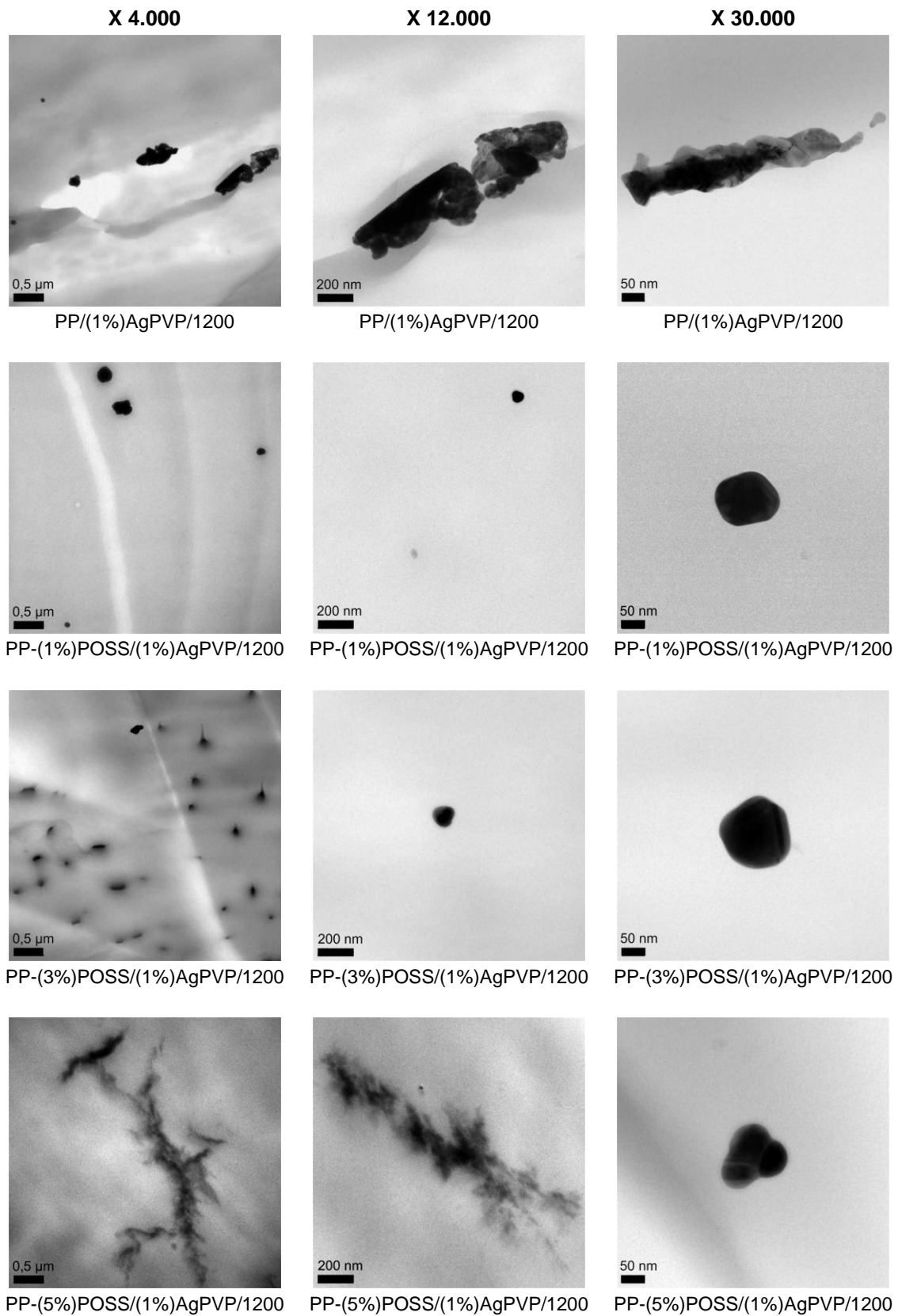


Figura 2.16.- Sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 ($V_{ext}=1.200$ rpm, compatibilizante POSS)

2.3.3. Conclusiones parciales.

El estudio de la homogeneidad de los sistemas polipropileno-nanoplata considerados mediante microscopía TEM permite establecer las siguientes conclusiones:

- Con independencia de la velocidad de extrusión utilizada y de la concentración de agente compatibilizante SLIP incorporado en la mezcla no es posible obtener un grado de dispersión óptimo de la nanoplata S2-30 en la matriz de polipropileno.
- Para los sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 compatibilizados con el producto POSS se puede apreciar como el tamaño de los agregados en las muestras compatibilizadas se reduce con respecto a la muestra no compatibilizada. Además, para la muestra compatibilizada con un 5% en peso de agente POSS se tiene una buena dispersión y distribución de las nanopartículas de plata. La velocidad de extrusión no afecta a la homogeneidad de este conjunto de mezclas polímero-nanopartícula.
- El estudio mediante microscopía TEM de las mezclas de polipropileno con la nanoplata recubierta de PVP, usando el producto SLIP como agente compatibilizante permiten asegurar que la utilización de dicho compatibilizante y la velocidad de extrusión no afectan la homogeneidad de la mezcla. Sí que es importante destacar que los agregados metálicos de nanoplata AG-M-03-NP.40, recubierta de PVP, presentan un tamaño muy inferior a aquellos presentes en las mezclas de polipropileno nanoplata S2-30 procesadas en idénticas condiciones experimentales (Figura 2.9).
- Para las diferentes mezclas de polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40, compatibilizados con el agente compatibilizante POSS (1-5 % en peso) y procesados a diferentes velocidades de extrusión (600 y 1.200 rpm) se tienen resultados muy similares en términos de homogeneidad de producto. En aquellas matrices de polipropileno aditivadas con las nanopartículas AG-M-03-NP.40, la tipología de agente compatibilizante empleado no parece influir en el grado de dispersión alcanzado para dicha nanoplata.

2.4. Estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno mediante microscopía electrónica de barrido.

Mediante microscopía electrónica de barrido se ha caracterizado el grado de distribución y dispersión de las diferentes nanopartículas de plata en el seno de la matriz de polipropileno en función de diferentes parámetros experimentales: naturaleza química de la nanopartícula de plata, velocidad de extrusión y efecto del compatibilizante empleado. Los resultados obtenidos de este estudio han sido analizados atendiendo al tipo de plata nanométrica utilizada en cada sistema polímero-nanopartícula. Se debe señalar que todas las mezclas estudiadas han sido previamente procesadas en un equipo de inyección.

2.4.1. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 (NanoDynamics, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.

Seguidamente, se presentan las microfotografías de los sistemas polipropileno-nanoplata que incorporan el producto S2-30, pudiéndose evaluar la influencia de la velocidad de extrusión y del tipo de agente compatibilizante estudiado sobre la homogeneidad del sistema.

La Figura 2.17 presenta el conjunto de microfotografías tomadas para el sistema polipropileno-nanoplata S2-30 compatibilizado con el producto SLIP.

En primera instancia se aprecia como en los materiales no compatibilizados los agregados micrométricos de nanoplata parecen presentar un tamaño de partícula superior con respecto a las restantes muestras compatibilizadas. Sirva como ejemplo la microfotografía tomada para la muestra PP/(1%)S2-30/1200, donde se tiene una deficiente distribución de la nanoplata, una parte importante de la sección estudiada parece encontrarse libre de plata nanométrica y además se tiene una agregado de plata de un tamaño considerable, próximo a los 100 micrómetros.

Un aumento en la concentración de agente compatibilizante SLIP no parece traducirse en una mejora apreciable en el grado de dispersión y de distribución del nanometal en la matriz de polipropileno. Igualmente, la velocidad de extrusión no parece ser un factor determinante en el grado de homogeneidad de los sistemas polipropileno-nanoplata considerados, las muestras procesadas utilizando una velocidad de giro del husillo de extrusión de 600 rpm y de 1.200 rpm presentan una morfología muy parecida.

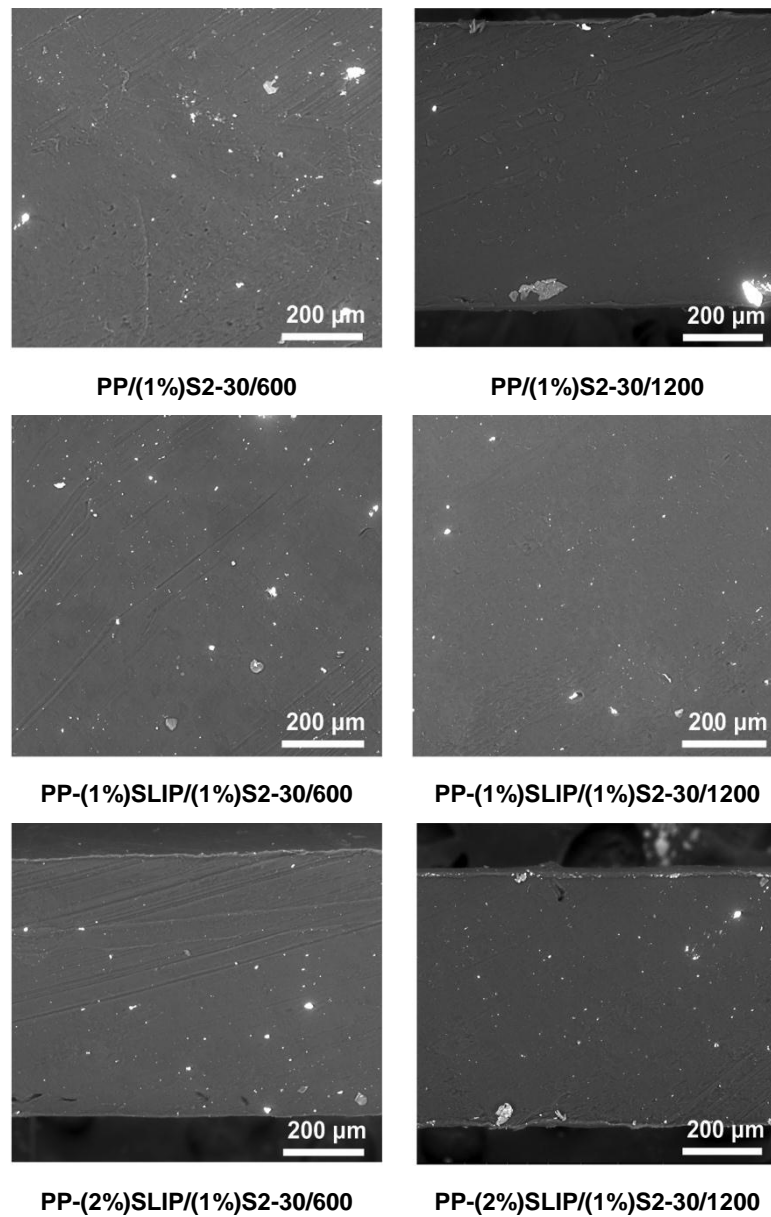
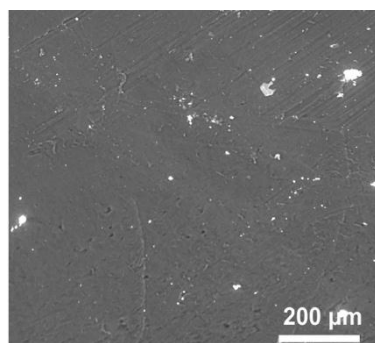


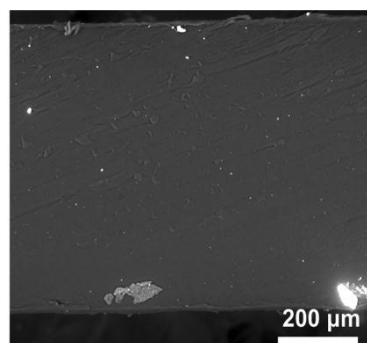
Figura 2.17.- Fotografías SEM de sistemas PP/SLIP/AgS2-30, (300 aumentos)

A continuación, en la Figura 2.18 se muestran las diferentes microfotografías obtenidas para los sistemas polipropileno-nanoplatea S2-30 en presencia del agente compatibilizante POSS. A tenor de los resultados obtenidos en el estudio realizado, se puede afirmar que el agente compatibilizante POSS tiene una nula influencia sobre la homogeneidad del sistema polipropileno-nanoplatea S2-30. Se aprecian nuevamente regiones en el material libres de nanometal en combinación con agregados micrométricos de plata. Ni la velocidad de extrusión ni la concentración de agente compatibilizante POSS parecen ser parámetros experimentales con una influencia

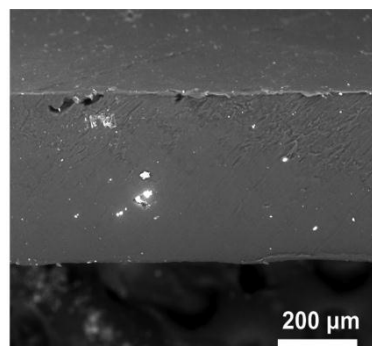
significativa sobre el grado de dispersión alcanzado por el nanometal en la matriz de polipropileno.



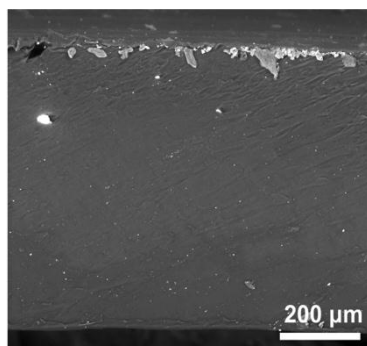
PP/(1%)S2-30/600



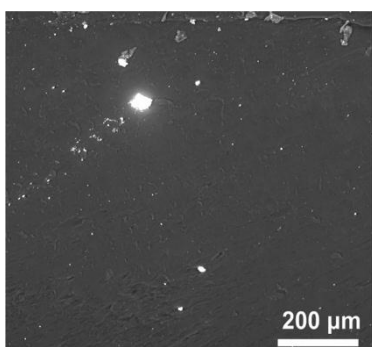
PP/(1%)S2-30/1200



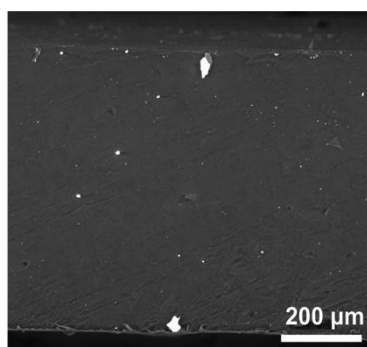
PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/600



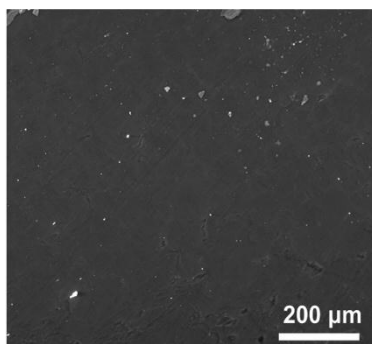
PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/1200



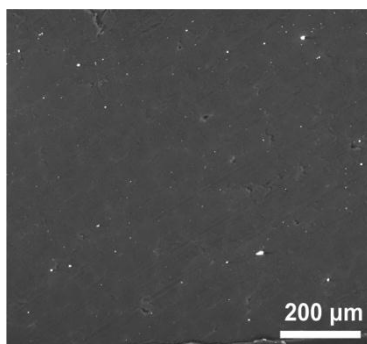
PP-(3%)POSS/(1%)S2-30/600



PP-(3%)POSS/(1%)S2-30/1200



PP-(5%)POSS/(1%)S2-30/600



PP-(5%)POSS/(1%)S2-30/1200

Figura 2.18.- Fotografías SEM de sistemas PP/POSS/AgS2-30, (300 aumentos)

2.4.2. Caracterización de sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NP.40 (American Elements, Inc.) mediante microscopía electrónica de transmisión.

La Figura 2.19 muestra el estudio de la morfología de los sistemas polipropileno-nanoplatina AG-M-03-NP.40 en presencia del agente compatibilizante SLIP. En un primer momento, se debe señalar que la nanoplatina AG-M-03-NP.40 se dispersa de forma más efectiva que el producto S2-30.

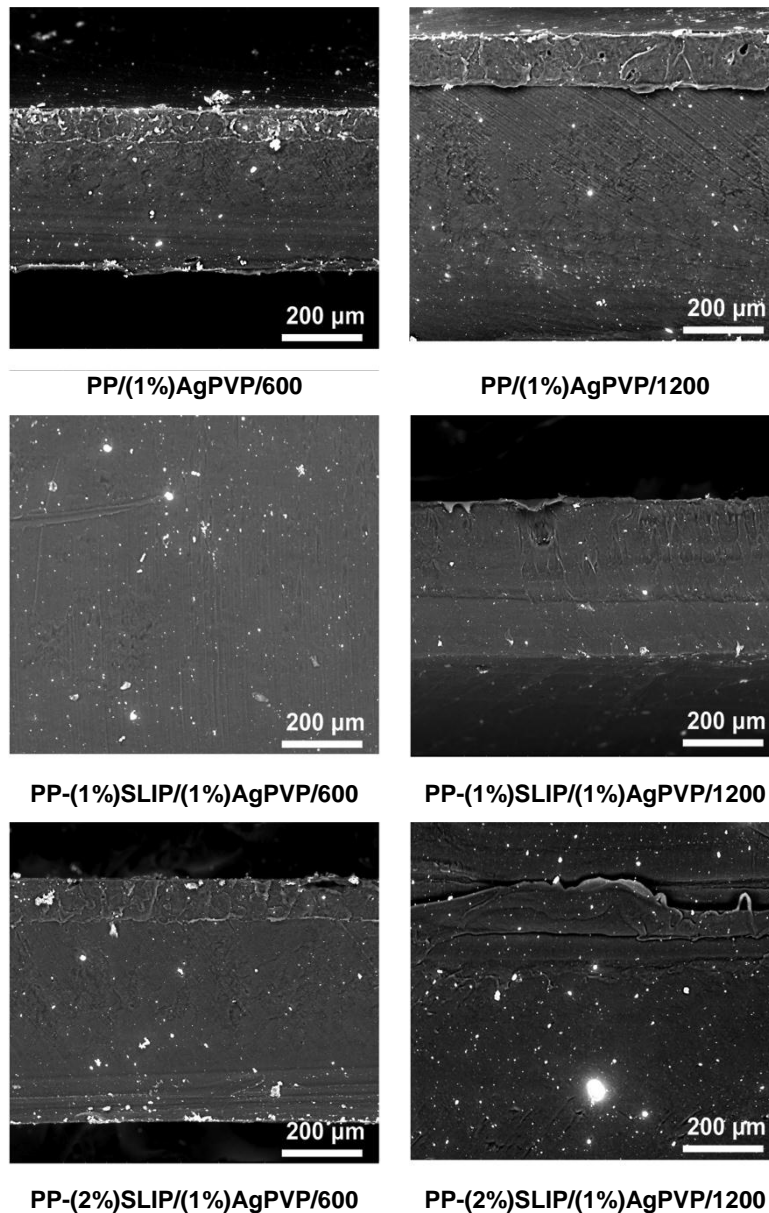


Figura 2.19.- Fotografías SEM de sistemas PP/SLIP/AgPVP, (300 aumentos)

Se tienen diferencias notables en cuanto al grado de distribución y de dispersión del nanometal en las muestras polipropileno-SLIP-nanoplata S2-30 (Figura 2.17) y polipropileno-POSS- AG-M-03-NP.40 (Figura 2.19). La homogeneidad de estos últimos sistemas es mayor que en el caso de las matrices de polipropileno aditivadas con la nanoplata S2-30. El recubrimiento polimérico con PVP que incorpora la nanoplata AG-M-03-NP.40 juega un papel determinante en este sentido.

La utilización del agente compatibilizante SLIP favorece la dispersión de la nanoplata AG-M-03-NP.40, nótese en la imagen anterior como en aquellas muestras compatibilizadas se tiene una mejor dispersión de la nanoplata en la matriz. Sin embargo, la concentración de agente SLIP en la mezcla no parece afectar la homogeneidad de la mezcla resultante. Nuevamente, la velocidad de extrusión no parece influir de forma significativa en una mejor dispersión de la nanoplata en la matriz de polipropileno.

En la Figura 2.20 se muestran las microfotografía polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 en presencia del agente compatibilizante POSS. El estudio morfológico de estos materiales revela que el agente compatibilizante POSS no presenta una gran efectividad, teniéndose peores resultados que en el caso de los sistemas compatibilizados con el agente SLIP. En las diferentes microfotografías de las mezclas compatibilizadas con el producto POSS se tienen regiones de polímero sin presencia aparente de nanoplata en combinación con agregados de tamaño nanométrico.

Nótese además que un aumento de la concentración del agente compatibilizante POSS no se traduce necesariamente en una mejora de la homogeneidad de la mezcla polímero-nanometal.

La velocidad de extrusión, dentro del rango considerado (600-1.200 rpm) no tiene influencia en el grado de dispersión alcanzado por la nanoplata en la matriz de polipropileno.

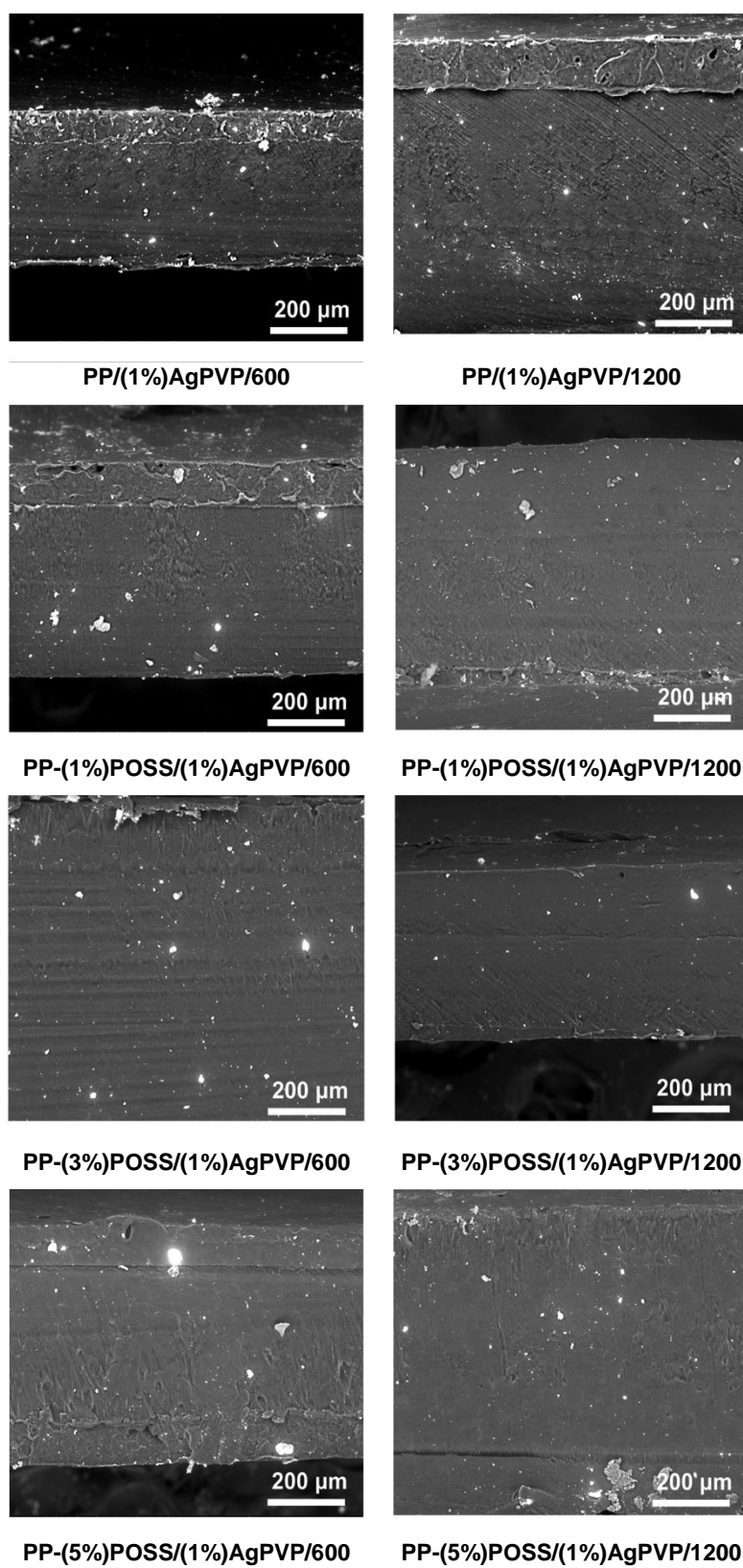


Figura 2.20.- Fotografías SEM de sistemas PP/POSS/AgPVP, (300 aumentos)

2.4.3. Conclusiones parciales.

Se ha analizado la morfología de los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata desarrollados mediante microscopía SEM, obteniéndose la siguiente información:

- El recubrimiento polimérico (PVP) que incorpora la nanoplata AG-M-03-NP.40 posibilita una mejor dispersión frente al producto S2-30.
- En el caso de las mezclas que incorporan la nanoplata S2-30, así como en el caso de aquellas aditivadas con el producto AG-M-03-NP.40, la utilización del agente compatibilizante SLIP aporta cierta mejoría en el grado de dispersión de la nanopartícula metálica. Por el contrario, el agente compatibilizante POSS parece no afectar de forma efectiva la homogeneidad de las mezclas polipropileno-nanoplata.
- Con independencia del tipo de nanopartícula y de agente compatibilizante utilizados, la velocidad de extrusión no afecta significativamente la homogeneidad de la mezcla para el rango de velocidades de extrusión considerado, 600-1.200 rpm.

2.5. Caracterización del comportamiento antibacteriano de los sistemas PP-nanoplata.

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización del comportamiento antibacteriano de los diferentes sistemas polipropileno-nanoplata desarrollados durante la presente fase de optimización de formulaciones. Se debe señalar que la caracterización de propiedades antibacterianas ha exigido el procesado de las mezclas polipropileno-nanoplata en un sistema de inyección, teniendo las placas analizadas una superficie de 17,5 cm². Cabe destacar que durante la realización de los ensayos de caracterización de propiedades antibacterianas en base a la norma JIS Z 2801:2006, las muestras que hacían las veces de blanco (placas de polipropileno no aditivado con plata nanométrica) presentaban actividad antibacteriana frente al microorganismo *S. Aureus*. Por este motivo, con el objeto de poder calcular la actividad antibacteriana de los diferentes sistemas PP-nanoplata frente a dicha especie, se ha creído oportuno emplear como material de referencia las placas de polipropileno utilizadas en la primera serie de ensayos antibacterianos realizados en el presente estudio de investigación.

El estudio de caracterización realizado ha contemplado el análisis de aquellas mezclas que incorporan las nanoplatas S2-30 y AG-M-03-NP.40, procesadas a elevadas

velocidades de extrusión (1.200 rpm), e n ausencia de agente compatibilizante e incorporando un 1% en peso de los compuestos POSS y SLIP.

Tabla 2.9.- Actividad antibacteriana de las muestras polipropileno-nanoplatá S2-30 frente a las especies *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
Inóculo	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
		252.000	5.4	259.600
Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 0 h	194.250	5.3	156.000	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	104.500	5.0
PP/(1%)S2-30/1200	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	405	2.6	180	2.3
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	1.6	R=log(B/C)	2.7
PP-(1%)SLIP/(1%)S2-30/1200	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	62	1.8	1.605	3.2
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	2.4	R=log(B/C)	1.8
PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/1200	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	20	1.3	80	1.9
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	2.9	R=log(B/C)	3.1

Tabla 2.10.- Actividad antibacteriana de la muestra polipropileno-nanoplatá AG-M-03-NP.40 frente a las especies *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 y *Escherichia coli* ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.

MATERIAL	S. Aureus ATCC 6538		E. Coli ATCC 8739	
Inóculo	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
		252.000	5.4	259.600
Muestra control: PP HP 561 S	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 0 h	194.250	5.3	156.000	5.2
Tiempo 24 h (B)	17.000	4.2	104.500	5.0
PP/(1%)AgPVP/1200	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	180	2.3	138	2.1
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	1.9	R=log(B/C)	2.9
PP-(1%)SLIP/(1%)AgPVP/1200	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	1.600	3.2	45	1.7
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	1.0	R=log(B/C)	3.4
PP-(1%)POSS/(1%)AgPVP/1200	ufc/ml	log(ufc/ml)	ufc/ml	log(ufc/ml)
Tiempo 24 h (C)	200	2.3	1.325	3.1
Valor Actividad Antimicrobiana (R)	R=log(B/C)	1.9	R=log(B/C)	1.9

2.5.1. Conclusiones.

En la Figura 2.21 se muestra una comparativa de la actividad antibacteriana determinada para los diferentes sistemas polipropileno-nanopartícula estudiados, frente a las especies *E. Coli* y *S. Aureus*.

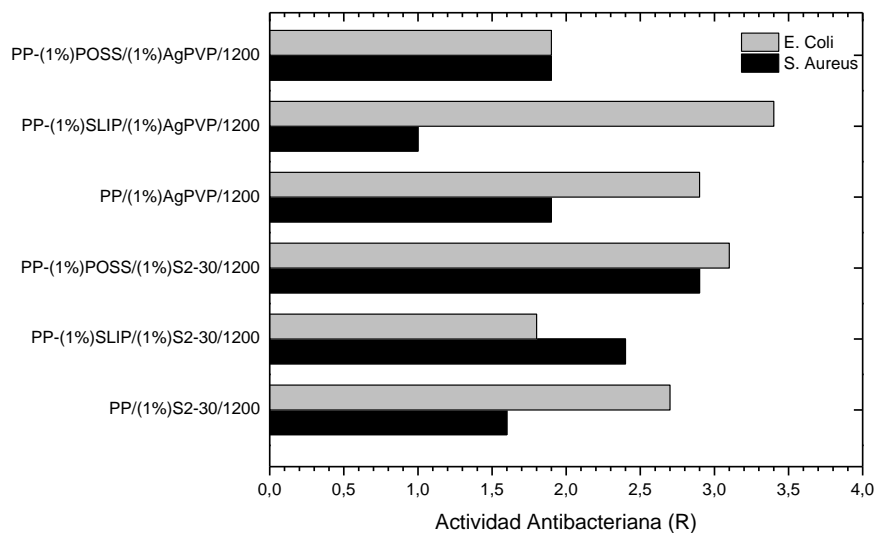


Figura 2.21.- Comparativa de propiedades antibacterianas para sistemas PP-nanoplatá.

En primer lugar y con anterioridad al análisis de la información generada, cabe recordar los criterios de gradación de comportamiento antibacteriano establecidos por la norma JIS Z 2801:2006 (Tabla 2.11).

Tabla 2.11.- Norma JIS L 1902:2002. Criterios de evaluación de propiedades antibacterianas.

Grado de actividad antibacteriana	Actividad antibacteriana específica
No significativo	< 0,5
Ligero	> 0,5 - < 1
Significativo	≥ 1 - < 3
Fuerte	≥ 3

Tal y como se aprecia en el gráfico comparativo (Figura 2.21), el sistema polipropileno-nanoplatá que mejores propiedades exhibe en términos de actividad antibacteriana es la mezcla PP-(1%)POSS/(1%)S2-30/1200. Dicho sistema presenta una actividad antibacteriana fuerte frente a *E. Coli* y significativa frente a *S. Aureus*.

A excepción del sistema PP-(1%)SLIP/(1%)S2-30/1200, en los restantes sistemas estudiados se tiene que su actividad antibacteriana es mayor frente a la especie *E. Coli* que no frente a la bacteria *S. Aureus*.

El estudio de la actividad antibacteriana en materiales tales como el sistema PP-(1%)SLIP/(1%)AgPVP/1200 revela un comportamiento dispar en términos de eficacia biocida dependiendo de la bacteria considerada; se tiene una actividad antibacteriana fuerte (3.4) frente a la especie E. Coli y ligero-significativo (1.0) frente a S. Aureus.

El menor tamaño de partícula del producto S2-30 (30 nm) frente a la nanoplata AG-M-03-NP.40 (30-50 nm aprox.), debería traducirse en una mejora de la actividad antibacteriana en el sistema polímero-nanometal. Sin embargo, como se ha podido comprobar, el producto AG-M-03-NP.40 se dispersa de modo más efectivo en la matriz polimérica, hecho éste que igualmente afecta a la actividad antibacteriana exhibida por el material resultante. Así pues, se tiene que la nanoplata S2-30 posee un menor tamaño de partícula y se dispersa de forma deficiente, mientras que por su parte la nanoplata AG-M-03-NP.40 posee un tamaño de partícula superior y se dispersa mejor. Ambos efectos, el tamaño de partícula y el grado de dispersión, afectan la actividad antibacteriana de las mezclas resultantes. Teniéndose efectos cruzados en los materiales estudiados, se dispone igualmente de actividades antibacterianas similares en todos los sistemas considerados.

2.6. Conclusiones extraídas del estudio de optimización de sistemas polipropileno-nanoplata.

En el proceso de optimización de sistemas polipropileno-nanoplata en sistemas de extrusión de doble husillo co-rotante, se ha desarrollado un conjunto de 24 prototipos diferentes. Con el objeto de seleccionar aquel sistema polipropileno-nanoplata con mejores posibilidades de aplicación en el proceso de hilatura por fusión de fibras termoplásticas, se presenta a continuación una tabla resumen (Tabla 2.12) con los resultados de caracterización obtenidos para los diferentes sistemas polímero-nanometal estudiados en esta fase de optimización de formulaciones.

Con el objeto de poder intercomparar los diferentes conjuntos de sistemas polímero-nanometal, se ha tenido a bien utilizar la siguiente gradación para las diferentes propiedades estudiadas en dichos materiales:

- Valoración de nivel 4: Resultado muy positivo (en términos comparativos).
- Valoración de nivel 3: Resultado positivo (en términos comparativos).
- Valoración de nivel 2: Resultado medio (en términos comparativos).
- Valoración de nivel 1: Resultado negativo (en términos comparativos).

Es importante señalar que la valoración de los diferentes conjuntos de sistemas polímero-nanometal, en términos comparativos entre los propios conjuntos estudiados, se sustenta en los resultados de caracterización de propiedades térmicas, de morfología microestructural y de actividad antibacteriana presentados en anteriores apartados de la memoria.

Tabla 2.12.- Estudio comparativo de sistemas polipropileno-nanoplata.

PARÁMETROS EXPERIMENTALES					VALORACIÓN DE RESULTADOS				
Nanoplata		Compatibilizante		V _{extrusión} (rpm)	ESTABILIDAD TÉRMICA	HOMOGENEIDAD			ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA
Tipología	% (p/p)	Tipología	% (p/p)		DSC	XRD	TEM	SEM	JIS Z 2801
S2-30	1	SLIP	1/2	600/1200	4	1-2	1	2-3	2-3
S2-30	1	POSS	1/3/5	600/1200	4	2	1-2	2-3	3-4
AG-M-03-NP.40	1	SLIP	1/2	600/1200	4	2-3	2-3	3-4	2-3
AG-M-03-NP.40	1	POSS	1/3/5	600/1200	4	3	2-3	3	3

Los sistemas polímero-nanometal que incorporan la nanoplata S2-30 presentan una muy buena actividad antibacteriana, si bien se dispersa de forma deficiente en la matriz de polipropileno. Ninguno de los agentes compatibilizantes utilizados ha mejorado esta circunstancia, así pues, se descarta su utilización en la investigación del proceso de hilatura por fusión.

Las mezclas polímero-nanometal que incluyen en su composición la nanoplata AG-M-03-NP.40 (nanoplata recubierta de PVP) presentan un buen grado de homogeneidad y una buena actividad antibacteriana. No se tienen diferencias importantes entre los diferentes agentes compatibilizantes utilizados para mejorar el grado de dispersión de la nanoplata AG-M-03-NP.40 en el seno de la matriz de polipropileno. Así pues, atendiendo a criterios estrictamente económicos, únicamente se hará uso del agente SLIP en posteriores fases del trabajo de investigación del proceso de hilatura por fusión. Igualmente, se ha podido comprobar que la velocidad de extrusión no afecta de forma significativa el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno. Se emplearán velocidades intermedias de extrusión de 600 rpm en el desarrollo de la granza polipropileno-nanoplata aplicada en el proceso de hilatura de fibras. Esta velocidad de extrusión permitiría alcanzar una capacidad productiva relativamente alta en el proceso de compounding de fibras polipropileno-nanoplata a escala industrial, al tiempo que se dispondría de un tiempo de residencia suficiente para el sistema polipropileno-nanoplata en el interior del extrusor de doble husillo co-rotante.

Por los motivos anteriormente señalados, el sistema polipropileno-nanoplata seleccionado para su aplicación en el proceso de hilatura por fusión es PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600, cuya composición se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 2.13.- Composición y condiciones de proceso para el desarrollo de la mezcla polipropileno-nanoplata seleccionada para el desarrollo de fibras mediante tecnología de hilatura por fusión.

MATERIAL	V _{ext} (rpm)	COMPOSICIÓN			
		PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	600	Alimentador 1 (12,000kg/h)	
99,00 % POLÍMERO				1,00 % NANOPLATA	
% PP	% SLIP				% EP
		97,60	2,00	0,40	

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Set T ^a (°C)	180	185	185	185	185	185	185

Output (velocidad de producción) (kg/h)	12.120
Velocidad de corte de la pelletizadora (m/min)	30
Die	2

3. Caracterización de fibras de polipropileno aditivado con nanopartículas de plata.

En el presente apartado se presentará la información generada como consecuencia de la realización de las pruebas experimentales de extrusión de las mezclas polipropileno-nanoplatina en forma de fibra. Los prototipos obtenidos han sido debidamente caracterizados. Se han estudiado todos los materiales desarrollados en términos de propiedades mecánicas, determinándose su tenacidad y su capacidad de alargamiento. Por otro lado, se ha estudiado el grado de dispersión de las nanopartículas metálicas en la matriz polimérica mediante microscopía electrónica de barrido. Igualmente, se han evaluado las propiedades térmicas y el grado de cristalinidad de los diferentes hilos desarrollados. El estudio de propiedades funcionales de los hilos objeto de estudio comprende la determinación del contenido total en plata, el contenido total de plata extraíble en sudor ácido, el comportamiento antibacteriano y antifúngico así como el carácter citotóxico de dichas muestras.

Es importante señalar que se han desarrollado un total de 29 prototipos diferentes. Por un lado, se dispone de 28 hilos monocomponente de polipropileno nanoplatina, con porcentajes variables de nanoplatina (0,00, 0,25, 0,50 y 1,00% en peso) y diferentes relaciones de estirado (1,47, 1,58, 1,90, 2,12, 2,42, 2,65 y 3,21). El intervalo de relaciones de estirado contemplado en esta investigación viene condicionado por la procesabilidad de la matriz de polipropileno aditivada con un 1,00% en peso de nanoplatina; dicho material admite con muchas dificultades relaciones de estirado superiores a 3,21. Esta matriz de prototipos ha permitido determinar la influencia del contenido total en plata en la muestra sobre sus propiedades mecánicas, térmicas y funcionales. También se ha estudiado la influencia de las condiciones de procesado, más concretamente de la relación de estirado del hilo, sobre sus propiedades mecánicas y térmicas.

Adicionalmente, se ha desarrollado un hilo bicomponente corteza-núcleo donde tan solo en su parte externa se ha incorporado las nanopartículas de plata en un 0,25% en peso. La tecnología de extrusión de fibras bicomponentes corteza-núcleo representa una excelente oportunidad para la obtención de fibras funcionales a un coste reducido con respecto a la hilatura convencional de fibras monocomponente en casos muy determinados. Siempre y cuando el aditivo funcional incorporado en la fibra termoplástica deba encontrarse preferentemente en su parte externa para ejercer su actividad, con independencia de la misma, una fibra bicomponente corteza-núcleo debe ser a priori la opción más interesante desde el punto de vista económico. En una fibra bicomponente corteza-núcleo se puede considerar la opción de emplear "polímero virgen" en el núcleo de la misma, mientras que la corteza incorporaría el aditivo funcional.

En base a este planteamiento, la presente investigación ha contemplado el desarrollo y posterior caracterización de un hilo de polipropileno bicomponente corteza-núcleo donde el elemento interno de la fibra es polipropileno Moplen HP 561 S y la parte externa es una mezcla de polipropileno con un 0,25% de nanoplata recubierta con PVP. Dado que es posible controlar la proporción de “corteza” y de “núcleo” en la fibra, se ha creído oportuno desarrollar un material donde se tenga una proporción 1:1 de cada elemento constituyente de la fibra. Así pues, el contenido total en plata teórico para este producto, sería de un 0,125% en peso. Es importante señalar además que el hilo bicomponente objeto de estudio ha sido procesado empleando una relación de estirado de 3,21, siendo éste el valor máximo dentro del intervalo considerado para el conjunto de fibras monocomponente. La caracterización de esta fibra bicomponente se ha realizado siguiendo el mismo protocolo de actuación utilizado en el estudio de las fibras monocomponente.

3.1. Caracterización de propiedades físico-mecánicas de hilos polipropileno-nanoplata.

3.1.1. Determinación de la masa lineal de hilos polipropileno-nanoplata.

Seguidamente, se presenta el conjunto de resultados obtenidos tras la determinación de la masa lineal de las diferentes muestras de hilo desarrolladas de polipropileno aditivado con nanoplata. Nótese que para la determinación de este parámetro textil se ha hecho uso de los fundamentos teóricos recogidos en la norma UNE-EN ISO 2060:1994.

De acuerdo con la norma UNE-EN ISO 2060:1994, para aquellos hilados cuya masa lineal se encuentre entre 12,5 y 100 tex, la longitud de las madejas utilizadas para el ensayo debería ser de 100m. Este requisito ha sido tenido en cuenta en el proceso de determinación de la masa lineal de las probetas estudiadas. Sin embargo, debe notarse que los materiales MC/0,25%*n*Ag/RE1.47 y MC/0,25%*n*Ag/RE2.65 presentaban dificultades para su aspeado, motivo por el cual las madejas obtenidas de este material no han sido de 100m sino de 10m.

El conjunto de muestras de hilo monocomponente desarrollado presenta un título comprendido entre 250 y 270 dtex. Estos valores son un estándar en el segmento de mercado de hilos de polipropileno comerciales, con numerosas aplicaciones en diferentes ámbitos dentro de la industria textil (Tabla 3.1).

Tabla 3.1.- Masa lineal de hilos polipropileno-nanoplatá.

Material	Masa Lineal (dtex)
MC/0,00%Ag/RE1.47	262,4 ± 7,4
MC/0,00%Ag/RE1.58	265,0 ± 3,5
MC/0,00%Ag/RE1.90	263,9 ± 1,4
MC/0,00%Ag/RE2.12	265,4 ± 0,7
MC/0,00%Ag/RE2.42	264,5 ± 4,3
MC/0,00%Ag/RE2.65	262,2 ± 5,0
MC/0,00%Ag/RE3.21	265,2 ± 1,3
MC/0,25%Ag/RE1.47	250,0 ± 10,8
MC/0,25%Ag/RE1.58	266,0 ± 4,9
MC/0,25%Ag/RE1.90	268,7 ± 7,1
MC/0,25%Ag/RE2.12	269,2 ± 3,4
MC/0,25%Ag/RE2.42	270,2 ± 5,1
MC/0,25%Ag/RE2.65	266,4 ± 14,4
MC/0,25%Ag/RE3.21	268,2 ± 1,6
MC/0,50%Ag/RE1.47	265,9 ± 5,2
MC/0,50%Ag/RE1.58	266,5 ± 5,6
MC/0,50%Ag/RE1.90	267,8 ± 2,4
MC/0,50%Ag/RE2.12	266,9 ± 2,9
MC/0,50%Ag/RE2.42	268,9 ± 2,8
MC/0,50%Ag/RE2.65	266,0 ± 3,6
MC/0,50%Ag/RE3.21	267,7 ± 3,3
MC/1,00%Ag/RE1.47	268,9 ± 2,8
MC/1,00%Ag/RE1.58	269,7 ± 3,1
MC/1,00%Ag/RE1.90	270,9 ± 1,2
MC/1,00%Ag/RE2.12	268,8 ± 3,7
MC/1,00%Ag/RE2.42	269,3 ± 1,8
MC/1,00%Ag/RE2.65	270,3 ± 2,8
MC/1,00%Ag/RE3.21	269,9 ± 4,1
BC/0,25%Ag/RE3.21	264,1 ± 7,7

3.1.2. Estudio de propiedades mecánicas de hilos polipropileno-nanoplata.

El segundo apartado considerado en el presente estudio de hilatura por fusión de fibras polipropileno-nanoplata recoge los resultados del análisis de la influencia de la concentración de nanoplata y de la relación de estiraje aplicada sobre cada hilo en sus propiedades mecánicas. Para este fin, se ha determinado la tenacidad y la capacidad de alargamiento de todos y cada uno de los hilos polipropileno-nanoplata AG-M-025M-NP.100N desarrollados.

3.1.2.1. Estudio de propiedades mecánicas de hilos monocomponente polipropileno-nanoplata.

Para las diferentes composiciones consideradas, con porcentajes de aditivación de nanoplata comprendidos entre un 0.00% y un 1.00% en peso, se ha evaluado la influencia de la concentración de nanoplata y de la relación de estiraje en las propiedades mecánicas de los hilos objeto de estudio. Para este fin, se ha hecho uso de la metodología de ensayo especificada por la norma UNE-EN ISO 2062.

Seguidamente, en la Tabla 3.2 se presentan los resultados de caracterización de propiedades mecánicas de los hilos aditivados con un 0% en peso de nanoplata. Se debe señalar que estos hilos incorporan en su composición todos aquellos aditivos de proceso propios de la formulación con la excepción de la nanoplata recubierta de PVP. Estas probetas deben ser consideradas como materiales de referencia frente a los hilos que incorporan un 0.25, un 0.50 y un 1.00% en peso de nanoplata en su estructura.

Tabla 3.2.- Propiedades mecánicas de hilos de polipropileno aditivados con un 0,00% en peso de nanoplata.

Material	Título (dtex)	Tenacidad (g/den)	Alargamiento (%)
MC/0,00%nAg/RE1.47	262,4 ± 7,4	2,39 ± 0,05	132,83 ± 3,45
MC/0,00%nAg/RE1.58	265,0 ± 3,5	2,43 ± 0,04	112,31 ± 4,87
MC/0,00%nAg/RE1.90	263,9 ± 1,4	2,71 ± 0,10	98,14 ± 6,94
MC/0,00%nAg/RE2.12	265,4 ± 0,7	2,55 ± 0,09	79,62 ± 8,09
MC/0,00%nAg/RE2.42	264,5 ± 4,3	2,74 ± 0,04	70,49 ± 3,13
MC/0,00%nAg/RE2.65	262,2 ± 5,0	3,06 ± 0,05	71,69 ± 2,67
MC/0,00%nAg/RE3.21	265,2 ± 1,3	3,08 ± 0,10	51,41 ± 4,22

Nótese que todas las probetas desarrolladas presentan un título aproximado de 260-265 dtex. Tal y como cabía esperar, el progresivo aumento de la relación de estiraje

desde valores de 1.47 hasta 3.21 lleva asociado un incremento proporcional de la tenacidad, así como una disminución también proporcional de la capacidad de alargamiento del hilo.

En la Figura 3.1 y en la Figura 3.2 se presentan las curvas obtenidas a partir de la realización del estudio de propiedades mecánicas bajo esfuerzos de tracción del conjunto de hilos de polipropileno no aditivados con nanoplata AG-M-025M-NP.100N. En dichas representaciones gráficas puede apreciarse la variación de la tenacidad y de la capacidad de alargamiento en función de la relación de estirado empleada para los diferentes hilos considerados.

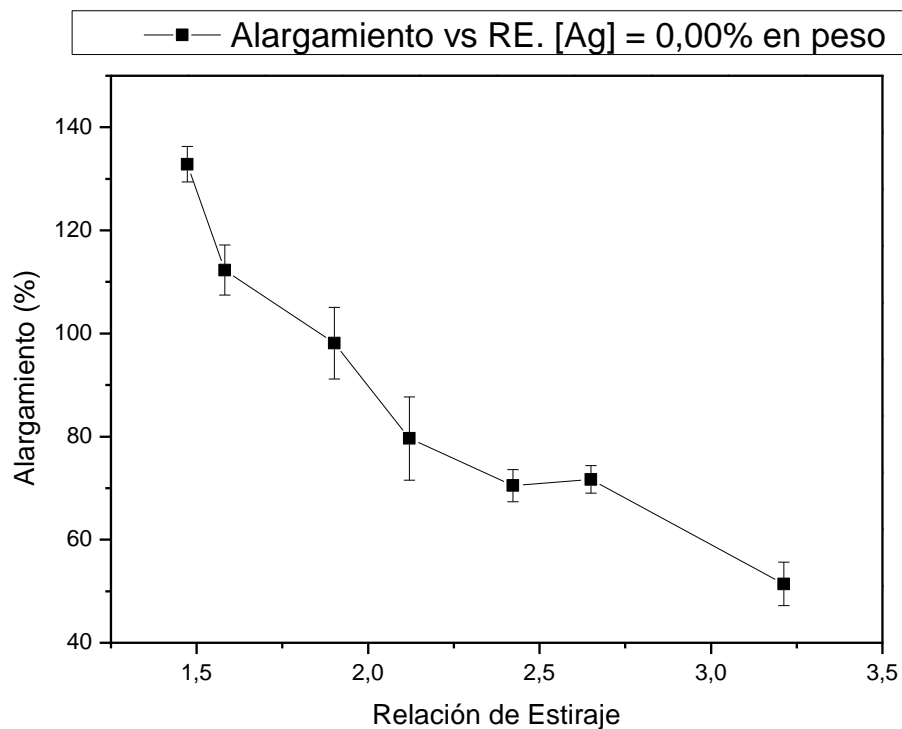


Figura 3.1.- Variación de la capacidad de alargamiento (%) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,00% en peso de nanopartículas de plata.

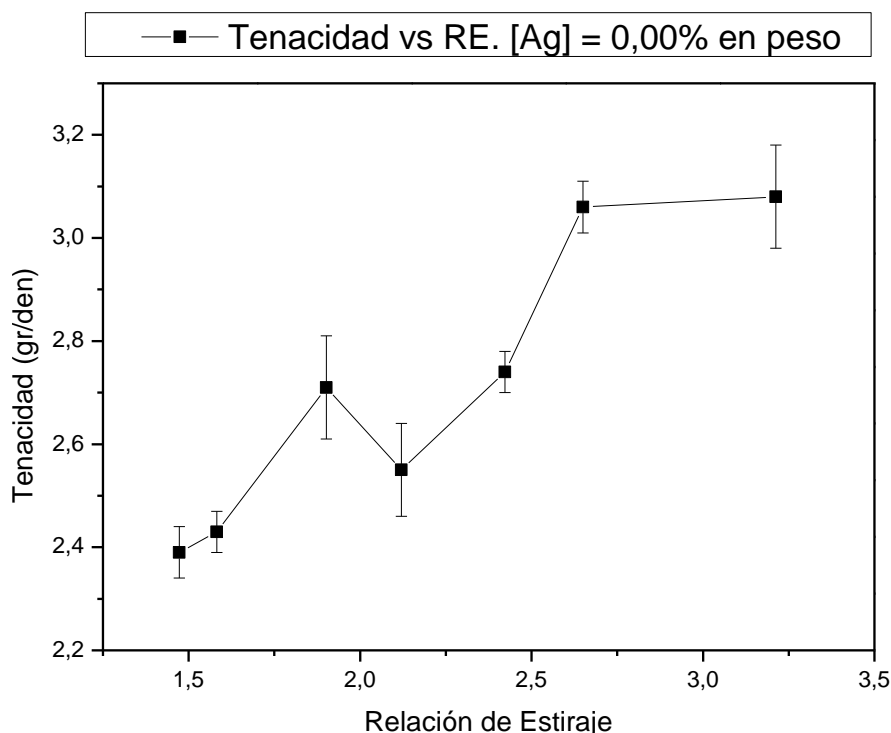


Figura 3.2.- Variación de la tenacidad (gr/den) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,00% en peso de nanopartículas de plata.

A continuación, se presentan los resultados de caracterización obtenidos para aquellos hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanoplata AG-M-025M-NP.100N (Tabla 3.3).

Tabla 3.3.- Propiedades mecánicas de hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanoplata.

Material	Título (dtex)	Tenacidad (g/den)	Alargamiento (%)
MC/0,25%nAg/RE1.47	250,0 ± 10,8	2,60 ± 0,05	133,28 ± 2,98
MC/0,25%nAg/RE1.58	266,0 ± 4,9	2,64 ± 0,05	107,06 ± 5,90
MC/0,25%nAg/RE1.90	268,7 ± 7,1	2,67 ± 0,04	87,09 ± 1,32
MC/0,25%nAg/RE2.12	269,2 ± 3,4	2,87 ± 0,09	74,33 ± 6,05
MC/0,25%nAg/RE2.42	270,2 ± 5,1	2,88 ± 0,05	61,19 ± 4,36
MC/0,25%nAg/RE2.65	266,4 ± 14,4	2,91 ± 0,09	54,74 ± 3,82
MC/0,25%nAg/RE3.21	268,2 ± 1,6	3,19 ± 0,17	40,75 ± 6,46

La aditivación de un 0,25% en plata no modifica las tendencias anteriormente comentadas para el conjunto de muestras no aditivadas anteriormente analizada. En la medida en que aumenta la relación de estiraje, se tiene un incremento de la tenacidad y un descenso de su capacidad de alargamiento. En la Figura 3.3 y en la Figura 3.4 se

presenta gráficamente la variación de la tenacidad y de la capacidad de alargamiento en función de la relación de estirado empleada para los diferentes hilos aditivados con un 0,25% en peso de nanoplata AG-M-025M-NP.100N.

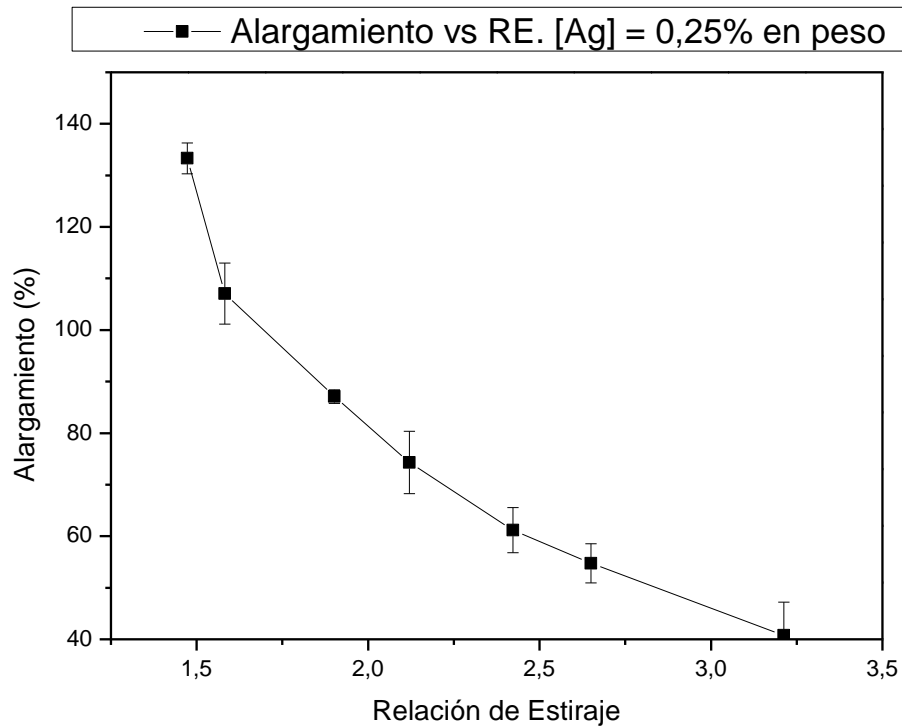


Figura 3.3.- Variación de la capacidad de alargamiento (%) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanopartículas de plata.

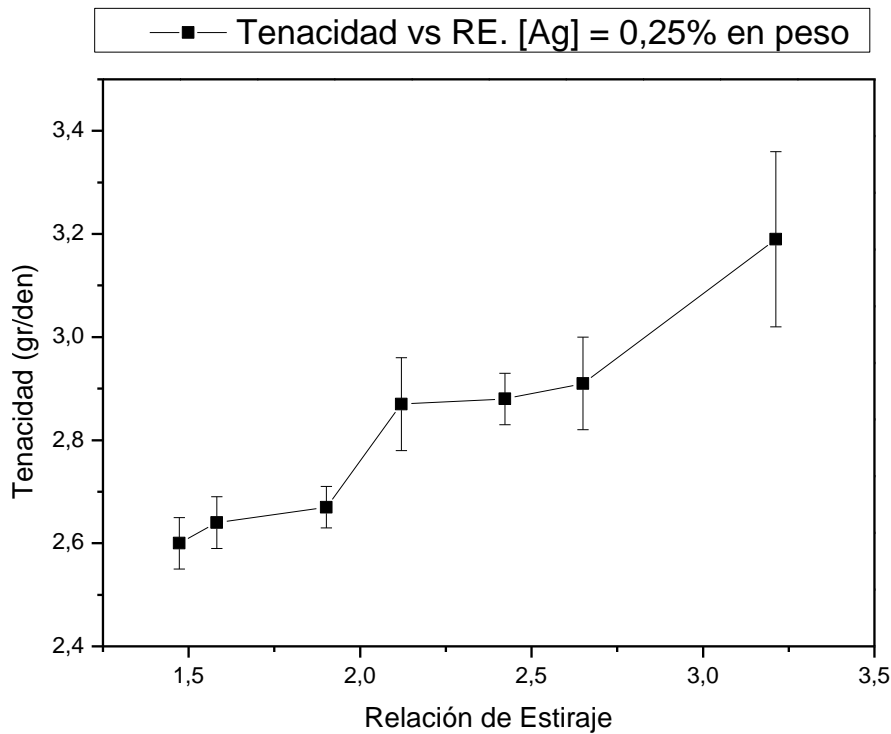


Figura 3.4.- Variación de la tenacidad (gr/den) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanopartículas de plata.

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización mecánica de los hilos monocomponente de polipropileno con un 0.50 % p/p de nanoplata en su composición. La tenacidad de los hilos desarrollados aumenta en la medida en que también se incrementa la diferencia entre las velocidades de estirado y bobinado en el proceso de extrusión. Igualmente, un aumento de la relación de estiraje se traduce en un descenso de la capacidad de estiramiento del hilo.

Tabla 3.4.- Propiedades mecánicas de hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanoplata.

Material	Título (dtex)	Tenacidad (g/den)	Alargamiento (%)
MC/0,50%nAg/RE1.47	265,9 ± 5,2	2,32 ± 0,08	130,18 ± 3,15
MC/0,50%nAg/RE1.58	266,5 ± 5,6	2,39 ± 0,05	112,51 ± 3,22
MC/0,50%nAg/RE1.90	267,8 ± 2,4	2,57 ± 0,09	89,98 ± 4,25
MC/0,50%nAg/RE2.12	266,9 ± 2,9	2,67 ± 0,10	88,22 ± 3,34
MC/0,50%nAg/RE2.42	268,9 ± 2,8	2,66 ± 0,11	66,43 ± 3,24
MC/0,50%nAg/RE2.65	266,0 ± 3,6	3,04 ± 0,08	66,64 ± 5,10
MC/0,50%nAg/RE3.21	267,7 ± 3,3	3,05 ± 0,07	39,75 ± 2,12

A continuación, se representa se presenta gráficamente la variación de la tenacidad y de la capacidad de alargamiento en función de la relación de estirado empleada para los diferentes hilos aditivados con un 0.50% en peso de nanoplata AG-M-025M-NP.100N (Figura 3.5 y Figura 3.6.).

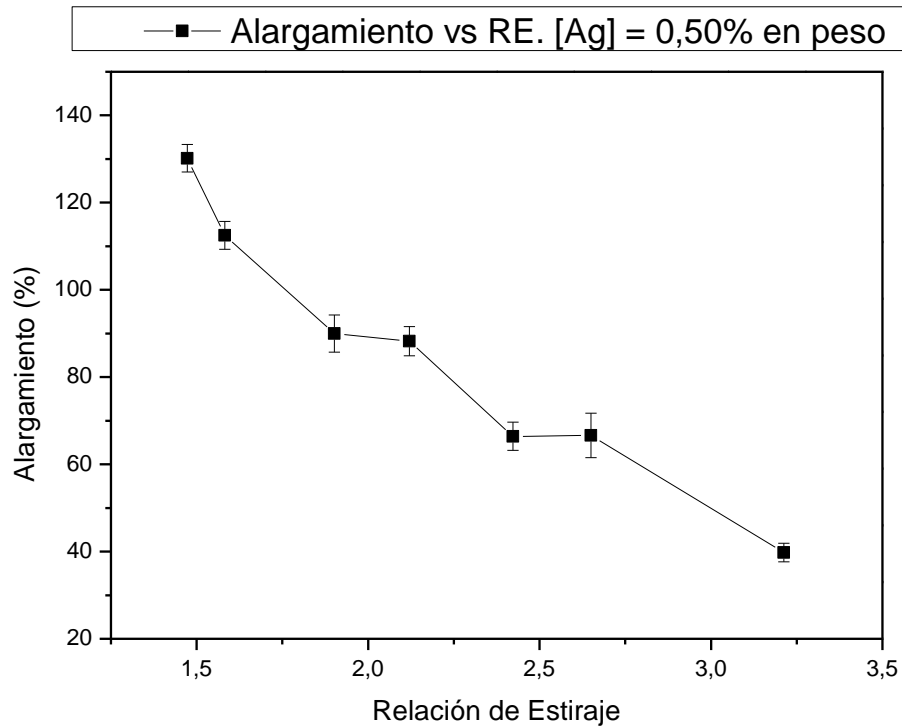


Figura 3.5.- Variación de la capacidad de alargamiento (%) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanopartículas de plata.

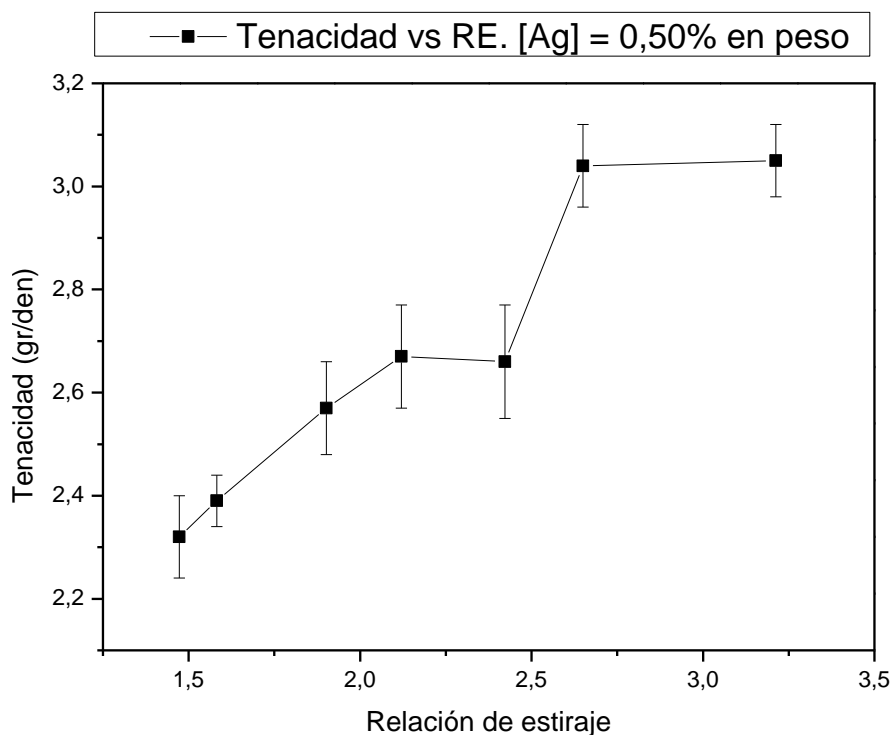


Figura 3.6.- Variación de la tenacidad (gr/den) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanopartículas de plata.

El porcentaje máximo de aditivación de nanoplata AG-M-025M-NP.100N en los hilos de polipropileno considerado en este estudio ha sido de un 1% en peso. La Tabla 3.5 presenta los resultados obtenidos tras la correcta caracterización mecánica del conjunto de hilos monocomponente de polipropileno aditivados con un 1% en peso de nanopartículas de plata.

Tabla 3.5.- Propiedades mecánicas de hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanoplata.

Material	Título (dtex)	Tenacidad (g/den)	Alargamiento (%)
MC/1,00%nAg/RE1.47	268,9 ± 2,8	2,09 ± 0,02	116,93 ± 3,21
MC/1,00%nAg/RE1.58	269,7 ± 3,1	2,18 ± 0,04	109,99 ± 2,44
MC/1,00%nAg/RE1.90	270,9 ± 1,2	2,18 ± 0,04	87,32 ± 5,01
MC/1,00%nAg/RE2.12	268,8 ± 3,7	2,21 ± 0,06	78,81 ± 5,57
MC/1,00%nAg/RE2.42	269,3 ± 1,8	2,41 ± 0,08	62,89 ± 3,91
MC/1,00%nAg/RE2.65	270,3 ± 2,8	2,56 ± 0,17	52,66 ± 5,49
MC/1,00%nAg/RE3.21	269,9 ± 4,1	2,79 ± 0,14	31,30 ± 7,83

La relación de estiraje utilizada en el proceso de extrusión de los hilos polipropileno-nanoplata influye decisivamente en los valores de tenacidad y capacidad de

alargamiento obtenidos. Nuevamente, un incremento en la relación de estiraje implica un aumento de la tenacidad y un descenso de la capacidad de alargamiento. En la pueden observarse las diferentes representaciones gráficas de la variación de la tenacidad y de la capacidad de alargamiento en función de la relación de estirado empleada para los diferentes hilos aditivados con un 1.00% en peso de nanoplata AG-M-025M-NP.100N.

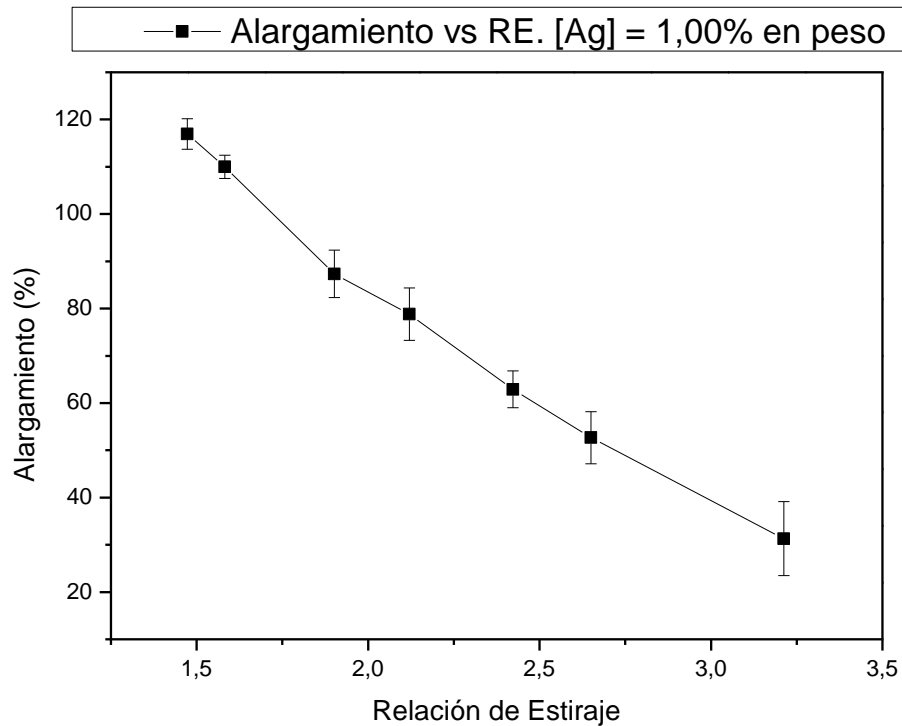


Figura 3.7.- Variación de la capacidad de alargamiento (%) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanopartículas de plata.

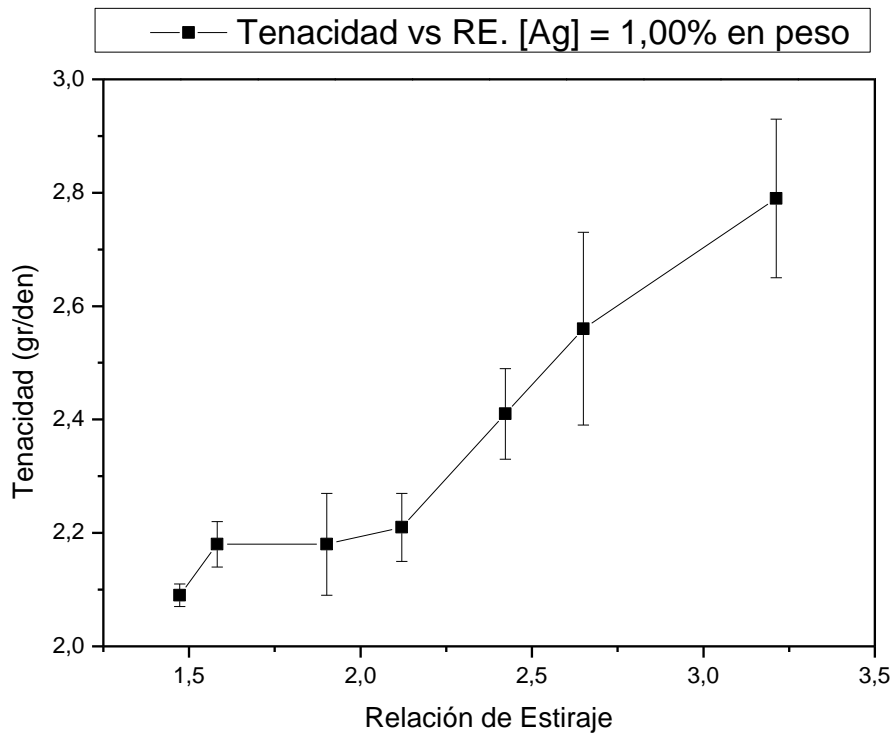


Figura 3.8.- Variación de la tenacidad (gr/den) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanopartículas de plata.

3.1.2.2. Estudio de propiedades mecánicas de hilos bicomponente polipropileno-nanoplata.

En la Tabla 3.6 se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización de propiedades mecánicas del hilo BC/0,25%nAg/RE3.21.

Tabla 3.6.- Propiedades mecánicas del hilo BC/0,25%nAg/RE3.21.

Material	Título (dtex)	Tenacidad (g/den)	Alargamiento (%)
BC/0,25%nAg/RE3.21	264,1 ± 7,7	3,10 ± 0,03	54,60 ± 2,04

Seguidamente, se presenta una comparativa de los diferentes hilados desarrollados en la presente investigación utilizando una relación de estirado de 3,21, incluyendo tanto fibras de polipropileno-nanoplata monocomponente como bicomponente (Tabla 3.12). Es importante señalar que la comparativa realizada pone de manifiesto que la tenacidad y la capacidad de alargamiento de la fibra bicomponente son muy similares a los observados para la fibra no aditivada con nanopartículas de plata. Este resultado

guarda cierta lógica dada la reducida cantidad de plata que teóricamente incorpora la fibra bicomponente en el conjunto del material, de tan solo un 0,125% en peso.

Tabla 3.7.- Comparativa de propiedades mecánicas de todos aquellos hilos procesados con una relación de estirado de 3,21.

Material	[nanoplatá] (% peso teórico)	Tenacidad (g/den)	Alargamiento (%)
MC/0,00%nAg/RE3.21	0,000	3,08 ± 0,10	51,41 ± 4,22
BC/0,25%nAg/RE3.21	0,125	3,10 ± 0,03	54,60 ± 2,04
MC/0,25%nAg/RE3.21	0,250	3,19 ± 0,17	40,75 ± 6,46
MC/0,50%nAg/RE3.21	0,500	3,05 ± 0,07	39,75 ± 2,12
MC/1,00%nAg/RE3.21	1,000	2,79 ± 0,14	31,30 ± 7,83

3.1.2.3. Conclusiones parciales.

Una vez analizada la influencia de la relación de estiraje sobre las propiedades mecánicas de los diferentes sistemas polipropileno-nanoplatá considerados, se presenta a continuación a modo de conclusiones el estudio comparativo relativo al efecto de la concentración variable de nanopartículas de plata en el seno de la matriz polimérica que constituye los diferentes hilos extruidos.

En la Figura 3.9 se representa la variación de la tenacidad en los diferentes hilos monocomponente desarrollados en función de la concentración de nanoplatá y de la velocidad de estiraje utilizada en su procesado.

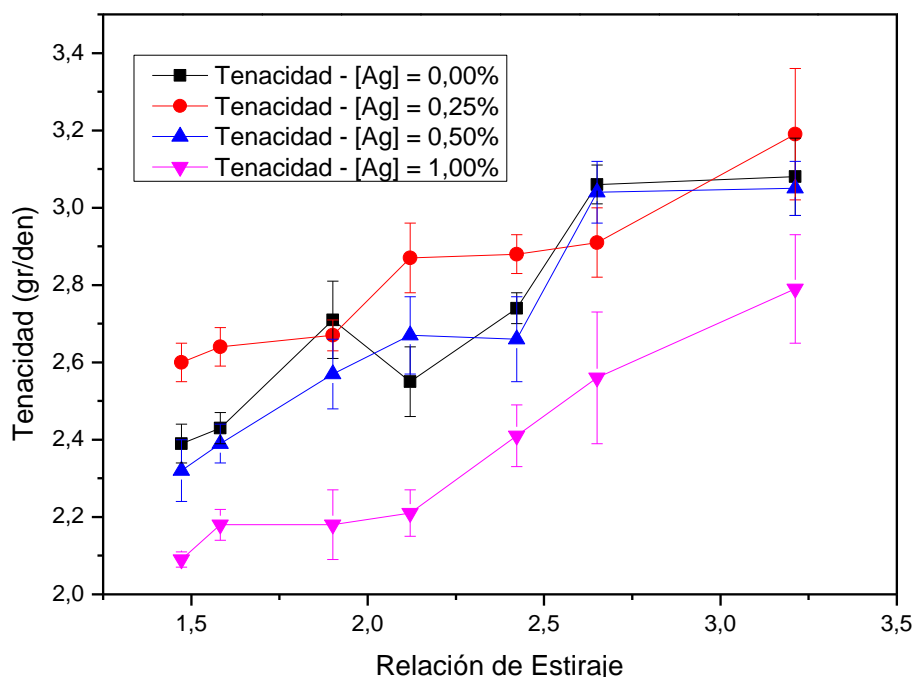


Figura 3.9.- Influencia de la concentración de nanoplatea en la tenacidad (gr/den) obtenida para los hilos monocomponentes procesados a diferentes velocidades de estiraje.

Se tiene un comportamiento diferente en términos de tenacidad en los hilos desarrollados en función del porcentaje de nanopartículas de plata presentes en su estructura. Así pues, el conjunto de hilos aditivados con un 0,25% en peso de nanoplatea AG-M-025M-NP.100N parecen presentar una mayor tenacidad que aquellos hilos procesados en idénticas condiciones en ausencia de nanopartículas metálicas. Se tiene un comportamiento contrario para el conjunto de hilos aditivados con un 1,00% en peso de nanoplatea AG-M-025M-NP.100N. En este caso, la tenacidad disminuye apreciablemente frente al conjunto de materiales restantes, si bien se conserva la tendencia a aumentar la tenacidad en la medida en que se incrementa la relación de estiraje. Para aquellos hilos multifilamento aditivados con un 0,50% en peso de nanoplatea se tienen tenacidades intermedias entre el conjunto de materiales que incorporan en su composición un 0,25 y un 1,00% en peso de nanopartículas de plata. El comportamiento de la serie de hilos aditivados con un 0,50% p/p de nanoplatea AG-M-025M-NP.100N es muy similar a la del conjunto de hilos extruidos en ausencia de nanopartículas metálicas.

Seguidamente, en la Figura 3.10 se presenta la evolución de la capacidad de alargamiento de los hilos monocomponente polipropileno-nanometal desarrollados en función de la relación de estiraje para una concentración de nanoplatea AG-M-025M-NP.100N dada.

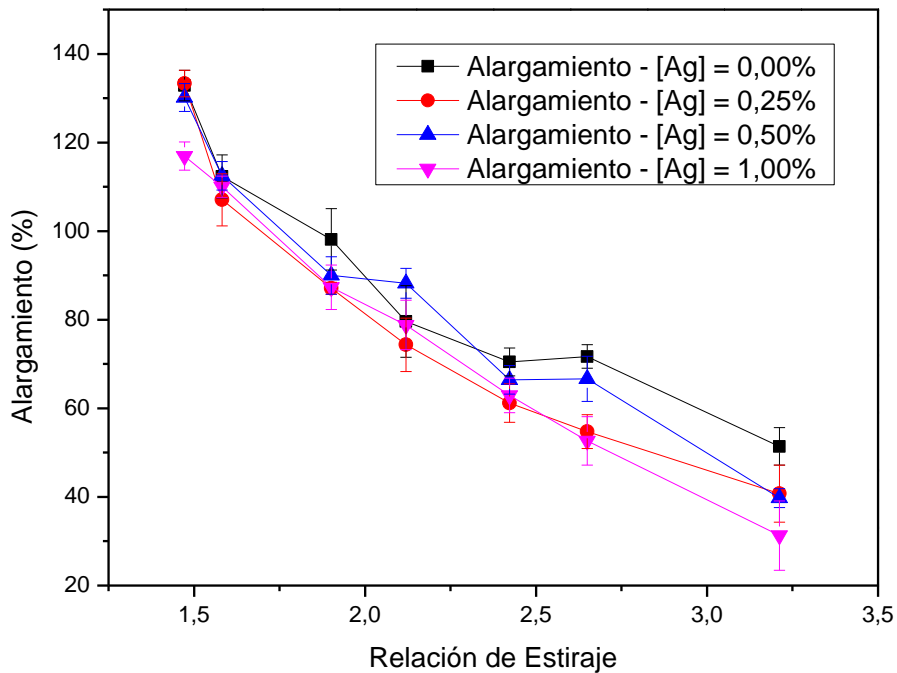


Figura 3.10.- Influencia de la concentración de nanoplatata en la capacidad de alargamiento (%) obtenida para los hilos monocomponentes procesados a diferentes velocidades de estiraje.

A partir de la información representada en la Figura 3.10 se deduce que no existen diferencias destacables en la capacidad de alargamiento exhibida para todos los sistemas procesados con relaciones de estiraje bajas, con independencia de la concentración de nanoplatata empleada. De hecho, no existen diferencias destacables entre los hilos que contienen nanopartículas metálicas y aquellos que han sido procesados en ausencia de éstas.

Sin embargo, sí que se aprecian diferencias de comportamiento en la capacidad de alargamiento de los hilos estudiados una vez alcanzada una relación de estiraje próxima a 2,3-2,4. A partir de este valor en la relación de estiraje de proceso, en la medida en que aumenta el porcentaje de nanoplatata AG-M-025M-NP.100N presente en el hilo, se tiene un descenso en la capacidad de alargamiento del hilo. Para el hilo de polipropileno no aditivado procesado con una relación de estiraje de 3,21 se tiene una capacidad de alargamiento próxima al 50%, descendiendo este valor hasta el 30% para el hilo aditivado con un 1% de nanoplatata AG-M-025M-NP.100N.

En el caso de la fibra bicomponente BC/0,25%nAg/RE3.21 se observan unas propiedades mecánicas, en términos de tenacidad y capacidad de alargamiento, muy similares a las del hilo no aditivado.

3.2. Estudio de propiedades térmicas de hilos polipropileno-nanoplata.

En el presente estudio se presentan los resultados del análisis de la estabilidad térmica y del grado de cristalinidad de los diferentes hilados polipropileno-nanoplata desarrollados.

3.2.1.1. Estudio de propiedades térmicas de hilos monocomponente polipropileno-nanoplata.

En la Figura 3.11 se presenta una comparativa de las curvas calorimétricas obtenidas para los diferentes hilados de polipropileno no aditivados con nanoplata, en función de la diferente relación de estirado utilizada en su procesado.

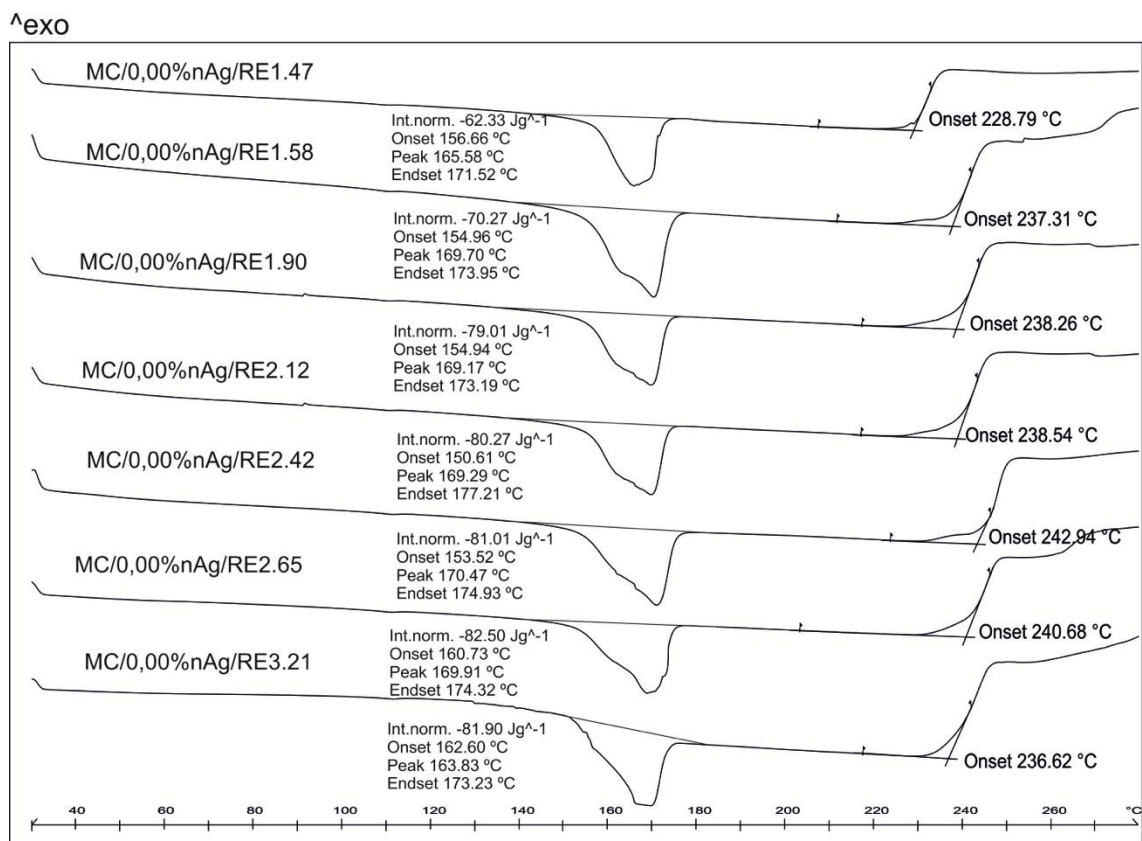


Figura 3.11.- Gráficos DSC de los hilos de polipropileno no aditivados procesados a diferentes relaciones de estirado.

Con el objeto de evaluar la influencia de la relación de estirado en las propiedades térmicas y en la cristalinidad del material, se presenta en la Tabla 3.7 los resultados

obtenidos en términos de propiedades térmicas y microestructurales. Más concretamente, se presentan los valores de temperatura de inicio de degradación del material y grado de cristalinidad.

Tabla 3.7.- Parámetros térmicos DSC de los hilos de polipropileno no aditivados procesados a diferentes relaciones de estirado.

Material	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)	Int. norm. (J/g)	Grado de cristalinidad (%)	T° inicio degradación (°C)
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE1.47	156,66	171,52	165,58	-62,33	36,66	228,79
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE1.58	154,96	173,95	169,70	-70,27	41,34	237,31
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE1.90	154,94	173,19	169,17	-79,01	46,48	238,26
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE2.12	150,61	177,21	169,29	-80,27	47,22	238,54
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE2.42	153,52	174,93	170,47	-81,01	47,65	242,94
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE2.65	160,73	174,32	169,91	-82,50	48,53	240,68
MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE3.21	162,60	173,23	163,83	-81,90	48,18	236,62

Nótese como en la medida en que aumenta la relación de estirado empleada durante el proceso de extrusión, se observa un cierto incremento en el grado de cristalinidad del polímero. Este comportamiento es del todo lógico ya que en la medida en que la velocidad de estirado aumenta, también se incrementa el grado de orientación de las cadenas poliméricas que constituyen los filamentos del hilo y, por tanto, aumenta la cristalinidad del material. No se aprecia influencia de la relación de estirado empleada en el procesado del hilo sobre la temperatura de inicio de degradación del material. Sí que es importante señalar que la temperatura de inicio de degradación del polipropileno Moplen HP 561 S es de 213,14°C, por lo que los hilos procesados exhiben una estabilidad térmica superior a la del polímero base. Este hecho pone de manifiesto que el estabilizante térmico utilizado durante la operación de compounding mantiene su efecto estabilizante tras el proceso de hilatura por fusión.

En la Figura 3.12 se muestran las curvas termogravimétricas de los hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% de nanoplata, empleando en su obtención las siete relaciones de estirado consideradas.

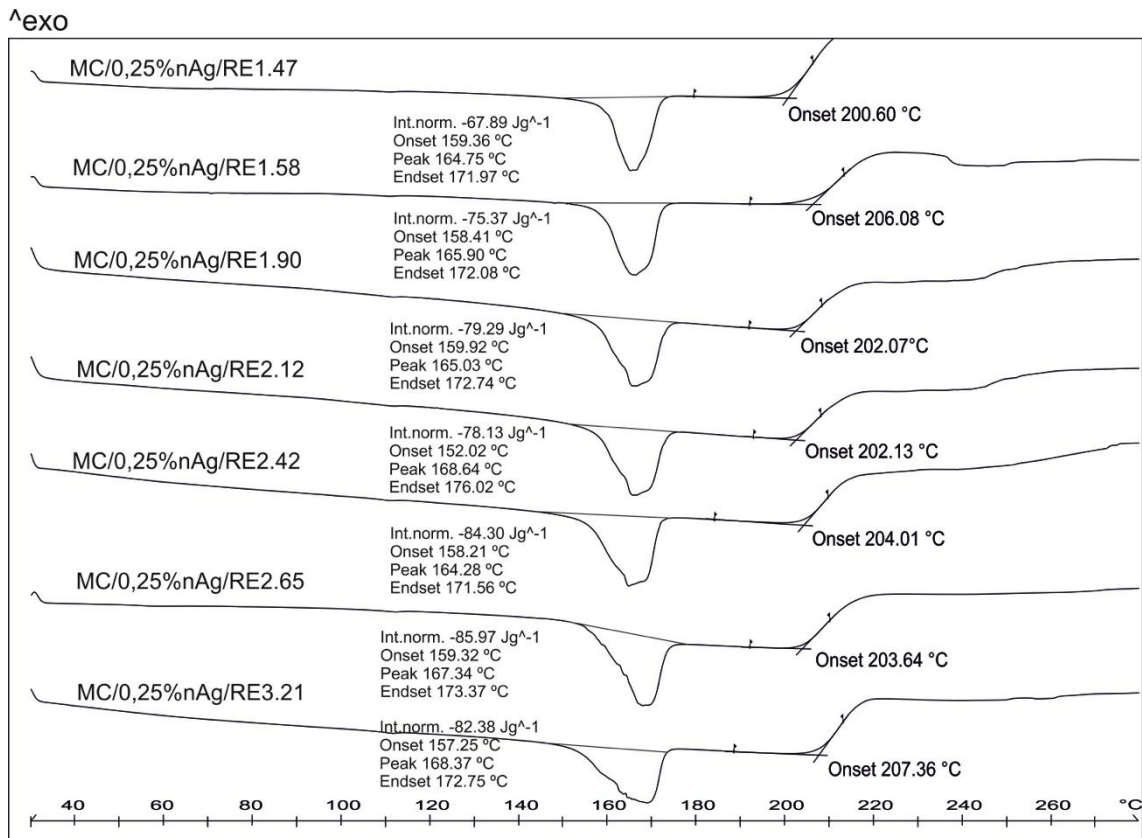


Figura 3.12.- Gráficos DSC de los hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanoplata procesados a diferentes relaciones de estirado.

La temperatura de inicio de degradación de estos hilos se encuentra en el intervalo 200-207°C, muy por debajo de la temperatura de degradación media de los hilos no aditivados. Esta circunstancia se debe a que en el desarrollo de los hilos aditivados con un 0,25% de nanoplata se hace uso de un masterbatch que es mezcla de un 75% de polímero virgen Moplen HP 561 S y de un 25% del compound PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600, teniéndose en este último un 1% de nanoplata y un 0,4% de estabilizante térmico. Así pues, esta “dilución” del compound PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600 en material virgen conlleva una pérdida importante de las propiedades mecánicas de los hilos resultantes. En la Tabla 3.8 se presentan además los resultados del estudio de cristalinidad de los hilos aditivados con un 0,25% en peso de nanoplata. Se aprecia una tendencia ascendente en el grado de cristalinidad del hilo en la medida en que aumenta la relación de estirado. No se observan diferencias significativas en los valores registrados frente a las muestras de hilo no aditivadas anteriormente estudiadas.

Tabla 3.8.- Parámetros térmicos DSC de los hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanoplata procesados a diferentes relaciones de estirado.

Material	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)	Int. norm. (J/g)	Grado de cristalinidad (%)	T° inicio degradación (°C)
MC/0,25%Ag/RE1.47	159,36	171,97	164,75	-67,89	39,94	200,60
MC/0,25%Ag/RE1.58	158,41	172,08	165,90	-75,37	44,34	206,08
MC/0,25%Ag/RE1.90	159,92	172,74	165,03	-79,29	46,64	202,07
MC/0,25%Ag/RE2.12	152,02	176,06	168,64	-78,13	45,96	202,13
MC/0,25%Ag/RE2.42	158,21	171,56	164,28	-84,30	49,59	204,01
MC/0,25%Ag/RE2.65	159,32	173,31	167,34	-85,97	50,57	203,64
MC/0,25%Ag/RE3.21	157,25	172,75	168,37	-82,38	48,46	207,36

A continuación, en la Figura 3.13, se muestran las curvas calorimétricas obtenidas para los siete prototipos de hilo aditivados con un 0,50% en peso de nanoplata. Se tiene una temperatura de inicio de degradación del material algo inferior a la del polipropileno Moplen HP 561 S, situada en 213,14°C. Esta circunstancia pone de manifiesto una degradación térmica en los productos con respecto al polímero virgen. La pérdida de propiedades térmicas en esta serie es ligeramente inferior a la observada en el conjunto de hilos aditivados con un 0,25% en peso de nanoplata. Cabe recordar que en el proceso de fabricación de estos hilos se ha hecho uso de un masterbatch que es mezcla en partes iguales de polipropileno Moplen HP 561 S y del compound PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600.

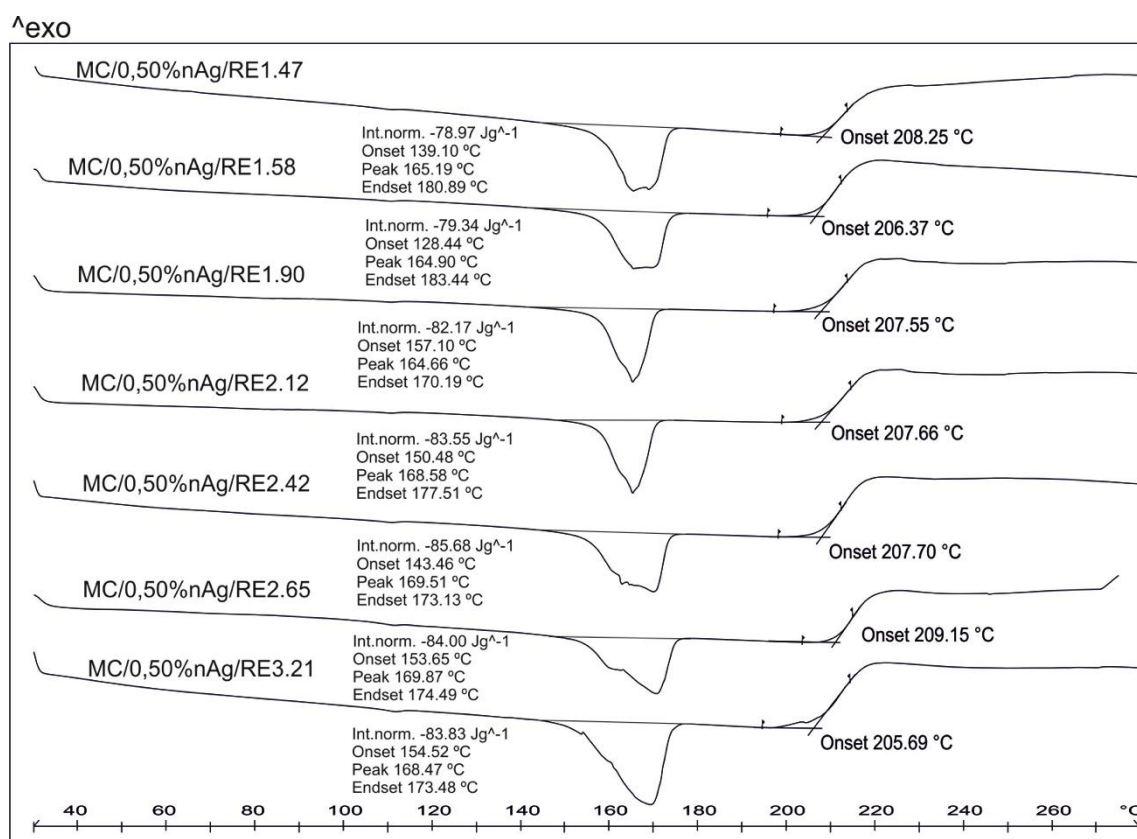


Figura 3.13.- Gráfico DSC de los hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanoplatina procesados a diferentes relaciones de estirado.

Nuevamente, se aprecia una tendencia ascendente en la evolución de la cristalinidad de los hilados como consecuencia del incremento de la relación de estirado empleada en su obtención (Tabla 3.9). Los resultados son algo superiores a los registrados para las muestras de hilo no aditivadas o bien aquellas que presentan un menor porcentaje de nanoplatina en su estructura.

Material	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)	Int. norm. (J/g)	Grado de cristalinidad (%)	T° inicio degradación (°C)
MC/0,50%Ag/RE1.47	139,10	180,89	165,19	-78,97	46,45	208,25
MC/0,50%Ag/RE1.58	128,44	183,44	164,90	-79,34	46,67	206,37
MC/0,50%Ag/RE1.90	157,10	170,19	164,66	-82,17	48,34	207,55
MC/0,50%Ag/RE2.12	150,48	177,51	168,58	-83,55	49,15	206,66
MC/0,50%Ag/RE2.42	143,46	173,13	169,51	-85,68	50,40	207,70
MC/0,50%Ag/RE2.65	153,65	174,49	169,87	-84,00	49,41	209,15
MC/0,50%Ag/RE3.21	154,52	173,48	168,47	-83,83	49,31	205,69

Tabla 3.9. Parámetros térmicos DSC de los hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanoplatina procesados a diferentes relaciones de estirado.

Para los hilados con polipropileno aditivados con un 1% en peso de nanoplata se tiene una temperatura de inicio de degradación por encima del valor registrado para el polipropileno Moplen HP 561 S (Figura 3.14). En este caso, la temperatura de inicio de degradación de la serie alcanza valores ligeramente inferiores a los de las fibras de polipropileno no aditivadas y muy por encima de los observados para los hilados que incorporan en su composición un 0,25 y un 0,50% en peso de nanopartículas de plata.

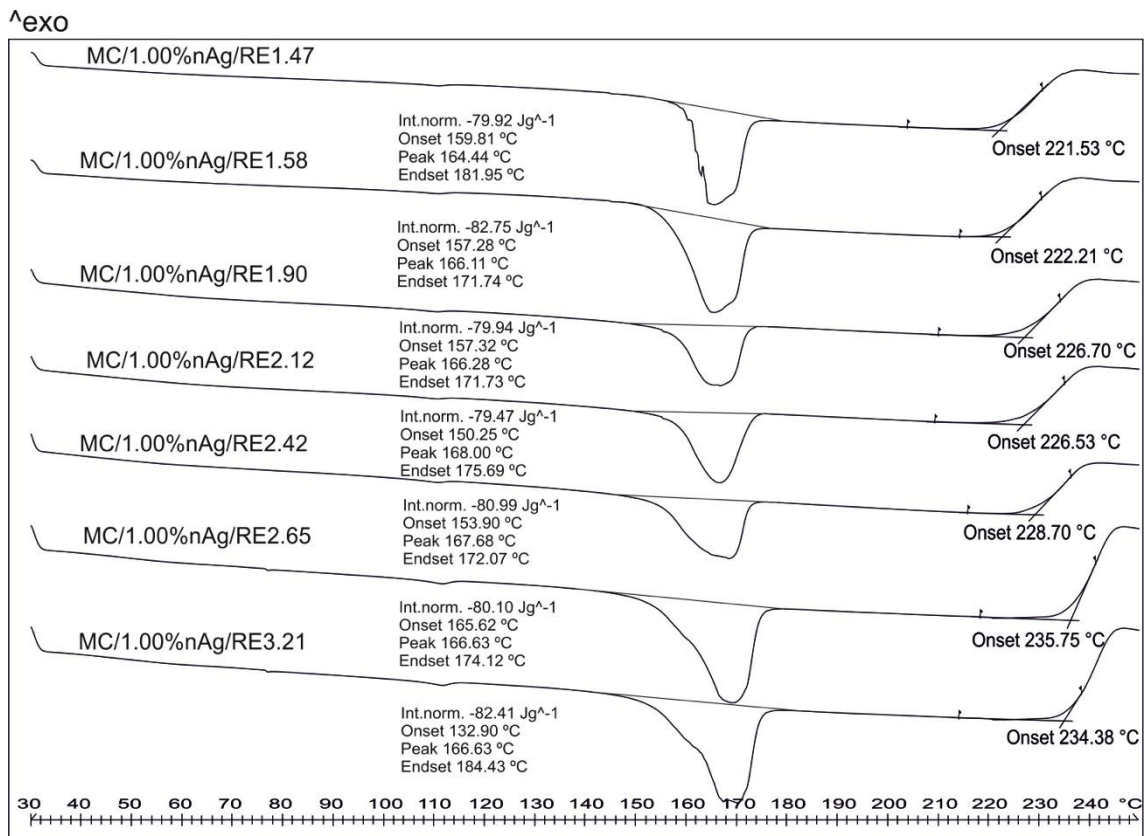


Figura 3.14.- Gráfico DSC los hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanoplata procesados a diferentes relaciones de estirado.

En la Tabla 3.10 se presenta la evolución del grado de cristalinidad de los hilados de polipropileno-nanoplata aditivados con un 1,00% de nanoplata. Los resultados obtenidos son muy similares a los observados para las series anteriores de hilos aditivados con un 0,25 y un 0,50% en peso de nanopartículas de plata. En esta serie de materiales, el grado de cristalinidad es bastante similar en todo el conjunto, no apreciándose diferencias significativas como consecuencia de la diferente relación de estirado empleada en el proceso de fabricación del hilado.

Tabla 3.10. Parámetros térmicos DSC los hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanoplatina procesados a diferentes relaciones de estirado.

Material	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)	Int. norm. (J/g)	Grado de cristalinidad (%)	T° inicio degradación (°C)
MC/1,00%nAg/RE1.47	159,81	181,95	164,44	-79,92	47,01	221,53
MC/1,00%nAg/RE1.58	157,28	171,74	166,11	-82,75	48,68	222,21
MC/1,00%nAg/RE1.90	157,32	171,73	166,28	-79,94	47,02	226,70
MC/1,00%nAg/RE2.12	150,25	175,69	168,00	-79,47	46,75	226,53
MC/1,00%nAg/RE2.42	153,90	172,02	167,68	-80,99	47,64	228,70
MC/1,00%nAg/RE2.65	165,62	174,12	166,63	-80,10	47,12	235,75
MC/1,00%nAg/RE3.21	132,90	184,43	166,63	-82,41	48,48	234,38

3.2.1.2. Estudio de propiedades térmicas de hilos bicomponente polipropileno-nanoplatina.

En la Figura 3.15 se muestra la curva calorimétrica del hilo bicomponente BC/0,25%nAg/RE3.21. La degradación térmica en este material es superior a la observada en los hilos monocomponente, con independencia de la concentración de nanoplatina considerada.

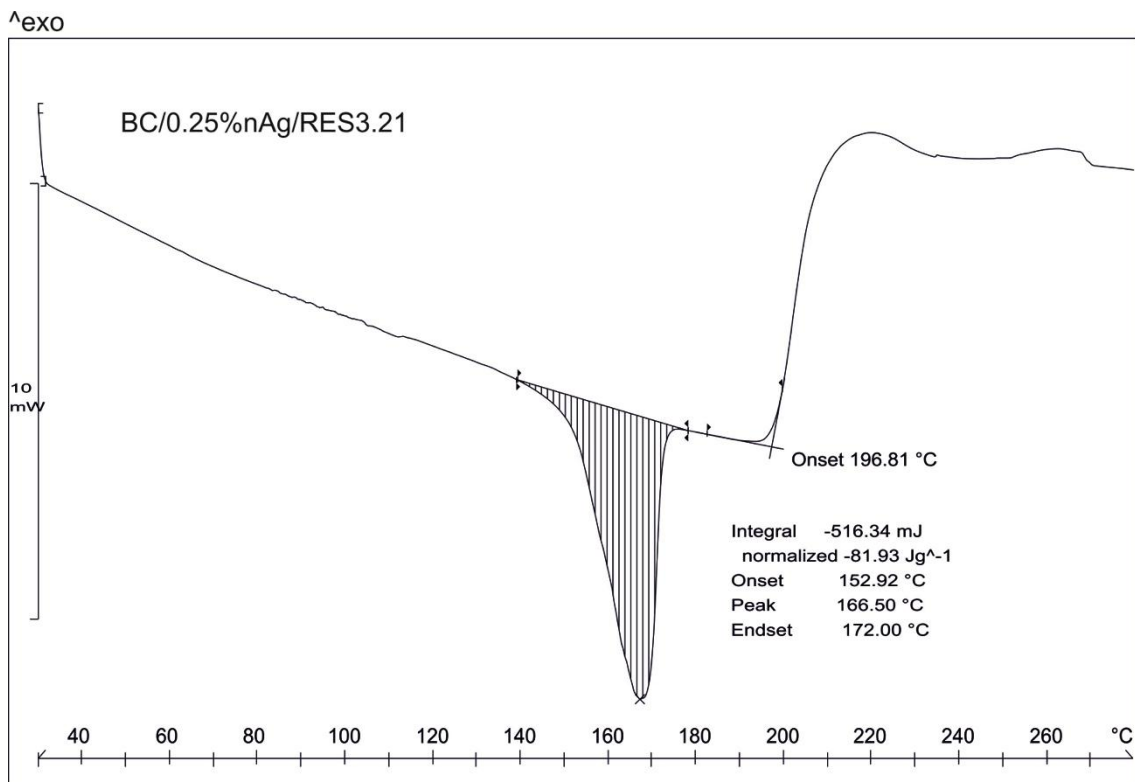


Figura 3.15.- Gráfico DSC del hilo bicomponente BC/0,25%Ag/RE3.21.

Cabe recordar que la temperatura de inicio de degradación del polipropileno Moplen HP 561 S es de 213,14°C, así pues a tenor de los resultados obtenidos se deduce que el material termoplástico experimenta una degradación térmica considerable asociada al proceso de fabricación del hilo bicomponente BC/0,25%Ag/RE3.21.

En la Tabla 3.11 se presentan los parámetros térmicos más destacables del hilo bicomponente BC/0,25%Ag/RE3.21. La cristalinidad de este material es de 48,19%, valor éste muy similar al obtenido para los hilos monocomponente anteriormente estudiados.

Tabla 3.11. Parámetros térmicos DSC del hilo bicomponente BC/0,25%Ag/RE3.21.

Material	Onset (°C)	Endset (°C)	Pico (°C)	Int. norm. (J/g)	Grado de cristalinidad (%)	T° inicio degradación (°C)
BC/0,25%Ag/RE3.21	152,90	172,00	166,50	-81,93	48,19	196,81

3.2.1.3. Conclusiones parciales.

A continuación, se presentan las principales conclusiones que se extraen del estudio de propiedades térmicas realizado sobre los diferentes hilos polipropileno-nanoplata.

El proceso de extrusión de fibras afecta a la estabilidad térmica del material en gran medida. La dilución del masterbatch polipropileno-nanoplata PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600 en Moplen HP 561 S conlleva una disminución considerable de la temperatura de inicio de degradación del polímero. Este efecto es tanto más acusado en la medida en que aumenta la proporción de polipropileno Moplen HP 561 S en la mezcla a procesar. Nótese como las fibras no aditivadas y aquellas que incorporan un 1,00% de nanoplata presentan una estabilidad térmica superior en 10-20°C a la del Moplen HP 561 S. Con independencia de la concentración de nanopartículas de plata que incorpore el hilado, no se aprecia influencia alguna en la relación de estirado empleada en el procesado de la fibra sobre la temperatura de inicio de degradación del material.

Por otro lado, se ha estudiado la influencia de la relación de estirado y de la concentración de nanopartículas de plata sobre el grado de cristalinidad de los diferentes materiales. En la medida en que aumenta la concentración de nanoplata, se aprecia una tendencia ascendente en la cristalinidad de las cuatro series de hilos monocomponente con diferente nivel de aditivación. La relación de estirado empleada

en el proceso de fabricación del hilo afecta igualmente al grado de cristalinidad. En la medida en que aumenta la relación de estirado se incrementa la cristalinidad del material. En el conjunto de veintiocho hilos monocomponente de polipropileno-nanoplata estudiado se tiene un grado de cristalinidad en el intervalo 40-50%.

La fibra bicomponente BC/0,25%*n*Ag/RE3.21 presenta una degradación térmica algo superior al conjunto de fibras monocomponente, al tiempo que una cristalinidad muy similar.

3.3. Caracterización química de hilos polipropileno-nanoplata.

Para el estudio de caracterización química, morfología y de propiedades funcionales (actividad antibacteriana y antifúngica, carácter citotóxico) de hilos polipropileno-nanoplata se ha hecho una selección de cinco materiales de entre los 29 prototipos desarrollados. Este hecho corresponde a criterios estrictamente económicos, dados los elevados costes asociados a la caracterización del conjunto de 29 prototipos.

Se han seleccionado para esta fase del estudio las cuatro fibras monocomponente desarrolladas con diferente concentración de nanoplata (0,00, 0,25, 0,50 y 1,00% en peso) procesadas con una relación de estiraje intermedia dentro del intervalo considerado en la investigación: 2,12. Atendiendo a los resultados de caracterización de propiedades mecánicas de los 28 prototipos de fibra monocomponente estudiados, una relación de estirado de 2,12 permite alcanzar unas buenas características en términos de tenacidad y capacidad de alargamiento. Mayores tenacidades son posibles empleando unas superiores relaciones de estirado, siendo estas condiciones de procesado algo más costosas dado que la estación de estiraje del equipo de extrusión deberá operar a mayor velocidad y, por tanto, el consumo eléctrico será superior. Así pues, atendiendo a los criterios técnicos y de economía de proceso anteriormente señalados, se ha tenido a bien seleccionar la serie de hilados monocomponente procesados con una relación de estirado intermedia dentro del conjunto de siete condiciones de proceso consideradas en esta investigación.

Por otro lado, para el estudio de propiedades funcionales también se ha seleccionado la fibra bicomponente corteza-núcleo BC/0,25%*n*Ag/RE3.21. De esta forma, se espera analizar la influencia de la configuración de la fibra y del contenido total en plata en fibra sobre el carácter citotóxico y las actividades antibacteriana y antifúngica.

3.3.1. Determinación del porcentaje total de plata en hilos polipropileno-nanoplata.

En la Tabla 3.12 se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización del contenido total en plata para las cinco muestras analizadas.

Tabla 3.12.- Resultados de la cuantificación de plata en hilos de polipropileno-nanoplata.

Material	Peso (g)	[Ag] (ppm)	[Ag] (% en peso)	[Ag] (% en peso) - Valor Teórico -
MC/0,00%nAg/RE2.12	0,1120	19,2 ± 0,1	0,002 ± 0,001	0,000
MC/0,25%nAg/RE2.12	0,2343	2479 ± 15	0,248 ± 0,002	0,250
MC/0,50%nAg/RE2.12	0,1989	4761 ± 24	0,476 ± 0,002	0,500
MC/1,00%nAg/RE2.12	0,2881	9753 ± 27	0,975 ± 0,002	1,000
BC/0,25%nAg/RE3.21	0,2996	1117 ± 21	0,112 ± 0,002	0,125

Los resultados obtenidos reflejan que el porcentaje total de plata es ligeramente inferior al valor teórico esperado para cada una de las muestras analizadas, con excepción del hilo MC/0,00%nAg/RE2.12.

3.3.1.1. Conclusiones parciales.

Para todas y cada una de las muestras analizadas se considera aceptable la diferencia existente entre el contenido real en plata y el valor teórico. Cabe recordar que el desarrollo de hilos de polipropileno nanoplata requiere de dos procesos de transformación: compounding de mezclas polipropileno-nanoplata e hilatura por fusión del citado masterbatch.

El análisis de la muestra procesada teóricamente en ausencia de nanoplata (MC/0,00%nAg/RE2.12) revela una concentración total de plata de 19,2 ± 0,1. Este resultado puede deberse a dos circunstancias, contaminación de nanoplata presente en el sistema de extrusión dado que los hilos procesados libres de plata han sido procesados con posterioridad a los hilos aditivados, o bien a que el dispositivo de análisis se encuentre contaminado con trazas de plata metálica.

3.3.2. Determinación de la cantidad de plata extraíble en hilos polipropileno-nanoplata.

El presente apartado se presenta como continuación del anterior, ya que recoge los resultados derivados del estudio del contenido de plata extraíble en los hilos polipropileno-nanoplata considerados. Es importante señalar que en la realización de estas pruebas analíticas se ha hecho uso de una disolución de sudor ácido preparada según la norma UNE-EN ISO 105-E04. Así pues, el contenido en plata presente en el extracto sería representativo de aquella cantidad de plata susceptible de liberarse en aplicaciones donde el hilo de polipropileno-nanoplata pudiera interactuar con la piel humana, en contacto con sudor excretado por la dermis del portador de un artículo textil fabricado con esta tipología de hilos.

En la Tabla 3.13, se presentan los resultados obtenidos tras determinar el contenido de plata extraíble en el conjunto de cuatro hilos considerados, en los cuales se tienen porcentajes de aditivación de nanoplata variables, siendo el máximo considerado de un 1% en peso.

Tabla 3.13.- Contenido de plata extraíble en hilos polipropileno-nanoplata.

Material	[Ag] (ppm)	[Ag] (ppm) en extracto de sudor ácido	% p/p Ag extraíble*
MC/0,00%nAg/RE2.12	19,2 ± 0,1	0,000 ± 0,000	0,00
MC/0,25%nAg/RE2.12	2479 ± 15	4,933 ± 0,379	0,20
MC/0,50%nAg/RE2.12	4761 ± 24	12,800 ± 0,361	0,27
MC/1,00%nAg/RE2.12	9753 ± 27	18,967 ± 0,503	0,19
BC/0,25%nAg/RE3.21	1117 ± 21	8,667 ± 0,252	0,78

(*) Sobre la cantidad total de plata presente en el hilado.

3.3.2.1. Conclusiones parciales.

El porcentaje de plata extraíble determinado en las muestras analizadas no supera el 0,30% en peso en ninguna de las cuatro probetas de hilo monocomponente. No se tiene una relación directamente proporcional entre el contenido total de plata en el hilado y el contenido total de plata extraíble, en caso de los hilados monocomponente los valores de plata extraíble son muy similares.

Se debe destacar el elevado porcentaje de plata extraíble que se tiene en la muestra de fibra bicomponente, prácticamente se tiene un valor triple de este parámetro con

respecto a las fibras polipropileno-nanoplata monocomponente. Esta circunstancia podría deberse a una especial acumulación del metal nanométrico en la parte externa de los filamentos que componen el hilado, fruto de la utilización de la tecnología de extrusión de fibras bicomponente corteza-núcleo.

Si bien el contenido total de plata extraíble no es muy alto, se deberán evaluar las propiedades antibacterianas, antifúngicas y citotóxicas de los diferentes hilos polipropileno-nanoplata con el objeto de definir un posible campo de aplicaciones técnicas para los mismos. El estudio de las características funcionales anteriormente señaladas se presenta en los siguientes apartados del documento.

3.4. Estudio morfológico de hilos polipropileno-nanoplata.

En el presente apartado se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en el seno de la matriz de polipropileno en formato hilo. Para este fin, se ha empleado la técnica analítica conocida como microscopía electrónica de barrido.

El estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en la matriz de polipropileno tras el proceso de hilatura por fusión comienza con la muestra con un menor porcentaje de aditivación de nanometal, en este caso el producto referenciado como fibra MC/0,00%nAg/RE2.12.

En la Figura 3.16 se presenta la sección transversal de la fibra MC/0,00%nAg/RE2.12.

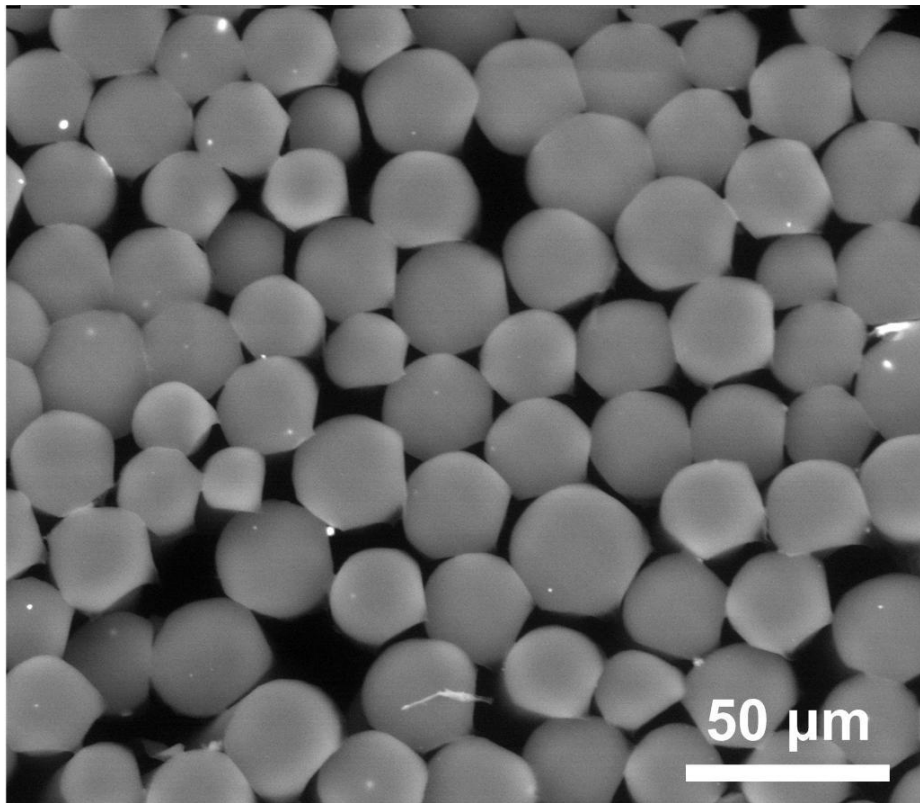


Figura 3.16.- Sección transversal de fibra MC/0,00%Ag/RE2.12 (1.200 aumentos).

Cabía esperar que en esta fibra no se tuvieran nanopartículas de plata, si bien en la imagen se puede apreciar la presencia de este metal. Esta circunstancia puede deberse a que el sistema de extrusión haya sido contaminado en pruebas anteriores donde efectivamente se empleó polipropileno aditivado con nanopartículas de plata como materia prima. Si bien el procedimiento operativo utilizado durante la operación de extrusión de fibras ha contemplado la limpieza del sistema con polipropileno virgen entre pruebas de hilatura donde se empleaba polipropileno con diferente concentración de nanoplata, la permanencia del nanometal en el sistema es ciertamente notable, tal y como se refleja en la Figura 3.16.

En la Figura 3.17 se muestran tres filamentos del conjunto que conforman el hilado MC/0,00%Ag/RE2.12. Nótese como en la imagen central es posible vislumbrar la presencia de nanopartículas de plata en el interior del filamento en forma de puntos de color blanco.

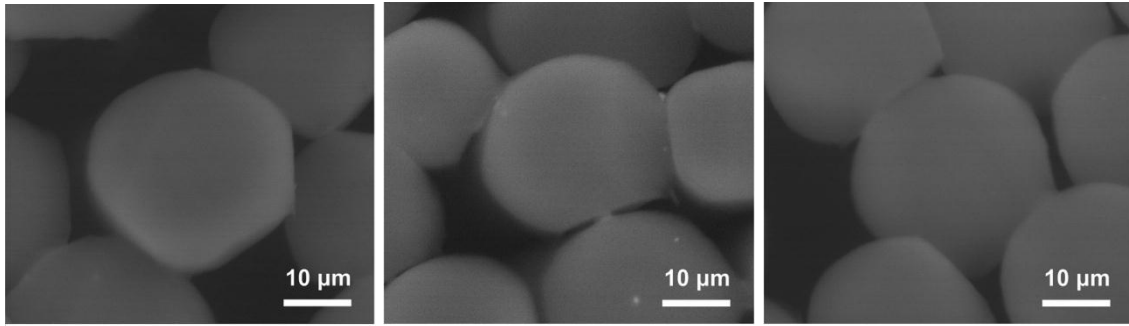


Figura 3.17.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra MC/0,00%Ag/RE2.12 (5.000 aumentos).

Finalmente, el estudio de la fibra MC/0,00%Ag/RE2.12 concluye con la toma de imágenes de su sección longitudinal (Figura 3.18).

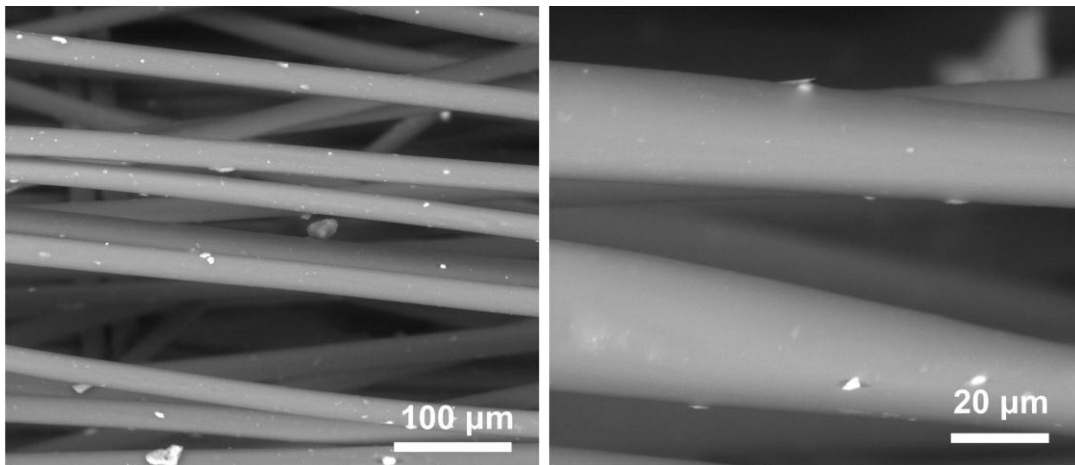


Figura 3.18.- Sección longitudinal de la fibra MC/0,00%Ag/RE2.12 (600 y 2.400 aumentos).

En la imagen anterior (Figura 3.18) se aprecia nuevamente la presencia de plata metálica en las fibras de polipropileno MC/0,00%Ag/RE2.12, supuestamente libre de nanopartículas de metal. La cantidad de plata en las fibras no parece en absoluto despreciable, en próximos apartados del presente estudio se deberá comprobar la influencia de esta contaminación en las propiedades antibacterianas, antifúngicas y citotóxicas de este producto.

A continuación, se muestra la imagen tomada con el microscopio electrónico para la sección transversal de la fibra MC/0,25%Ag/RE2.12 (Figura 3.19). Es importante señalar que la nanoplatina parece haberse dispersado de forma relativamente eficiente. Atendiendo al tamaño de las partículas metálicas, excepto muy contadas excepciones, se observa que el tamaño medio es inferior al micrómetro.

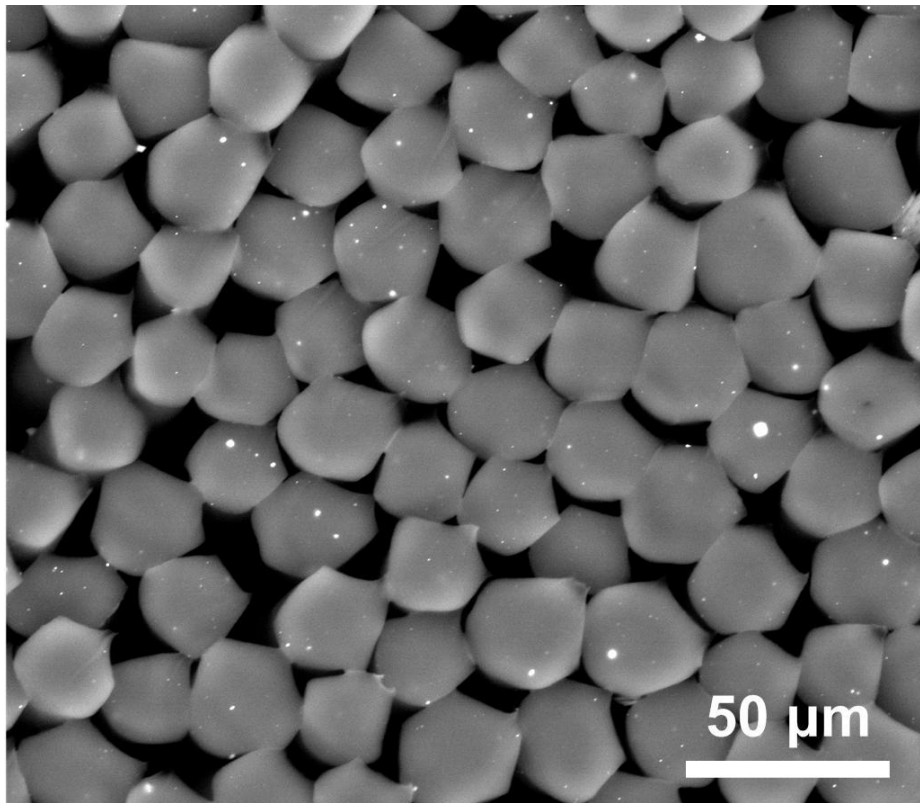


Figura 3.19.- Sección transversal de fibra MC/0,25%Ag/RE2.12 (1.200 aumentos).

Un estudio más detallado del grado de dispersión de la nanoplata en la matriz de polipropileno hilada ha sido realizado fotografiando diferentes filamentos del conjunto que conforman el hilo empleando un número mayor de aumentos (Figura 3.20). Las tres fotografías vienen a indicar que la nanoplata se encuentra embebida en el seno de la matriz polimérica. Además, el tamaño de las partículas de plata es en la mayoría de los casos del orden del micrómetro e incluso inferiores.

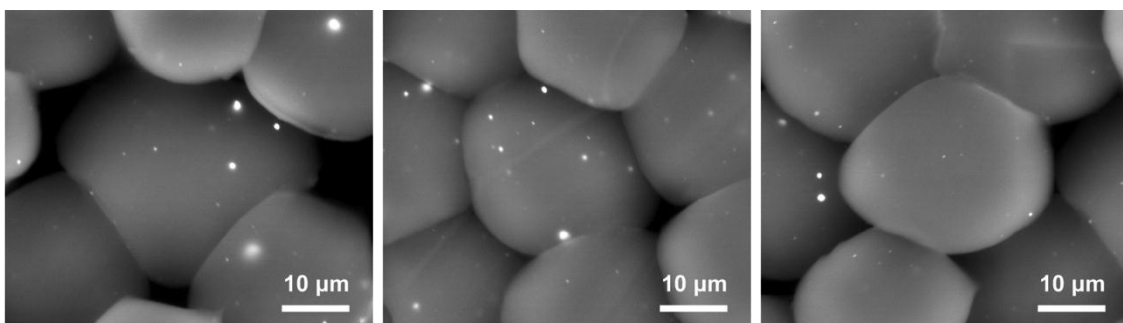


Figura 3.20.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra MC/0,25%Ag/RE2.12 (5.000 aumentos).

Adicionalmente, se han tomado dos fotografías de la superficie de la fibra MC/0,25%Ag/RE2.12, con diferentes aumentos, 600 y 2.400 (Figura 3.21). Las

nanopartículas de plata se han distribuido de forma relativamente uniforme a lo largo de la superficie de la fibra, si bien se pueden apreciar agregados de tamaño nanométrico y micrométrico.

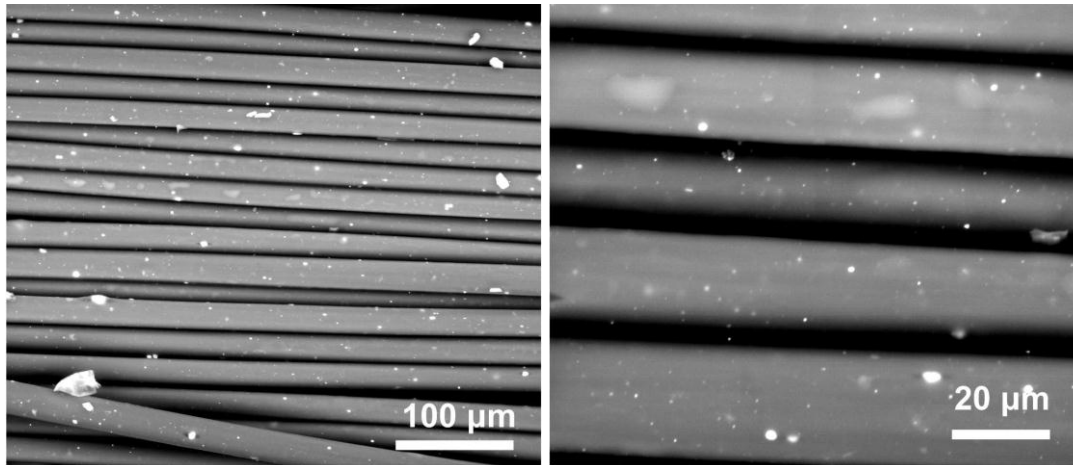


Figura 3.21.- Sección longitudinal de la fibra MC/0,25%Ag/RE2.12 (600 y 2.400 aumentos).

Seguidamente, se presenta al estudio realizado sobre la fibra MC/0,50%Ag/RE2.12, en términos de grado de dispersión del nanometal en el hilo de polipropileno.

En la Figura 3.22, se puede observar la sección transversal de la fibra MC/0,50%Ag/RE2.12, habiéndose tomado esta imagen con un grado de magnificación de 1.200 aumentos. Tal y como ocurriera con el producto MC/1,00%Ag/RE2.12, se tiene una destacable variabilidad en el tamaño de los agregados o partículas de plata presentes en el hilo de polipropileno. Sin embargo, en la medida en que el contenido total en plata se reduce en el hilo extruído, se observa como disminuye el número de partículas de elevado tamaño, entendiéndose por éstas aquellas cuyo diámetro es de dimensiones micrométricas.

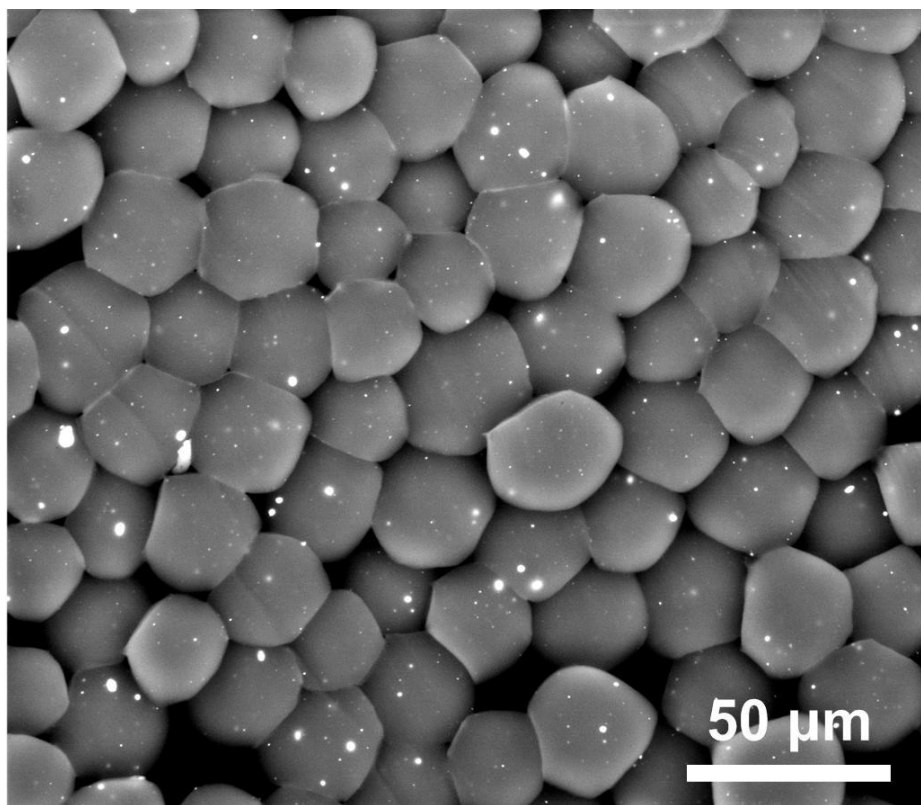


Figura 3.22.- Sección transversal de fibra MC/0,50%Ag/RE2.12 (1.200 aumentos).

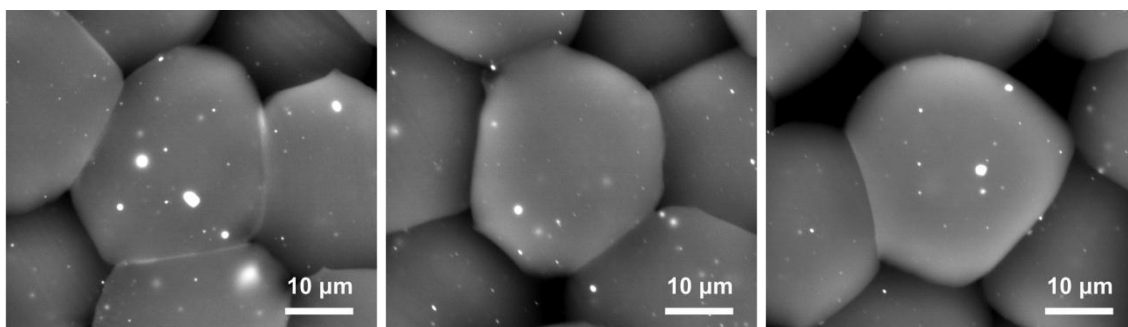


Figura 3.23.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra MC/0,50%Ag/RE2.12 (5.000 aumentos).

Para la muestra MC/0,50%Ag/RE2.12 se ha estudiado también la sección transversal de tres filamentos individuales empleando un nivel de magnificación superior con el equipo de microscopía SEM. El resultado se presenta en la Figura 3.23, donde nuevamente queda constancia de que la plata forma partículas de tamaño muy variable en el hilo de polipropileno.

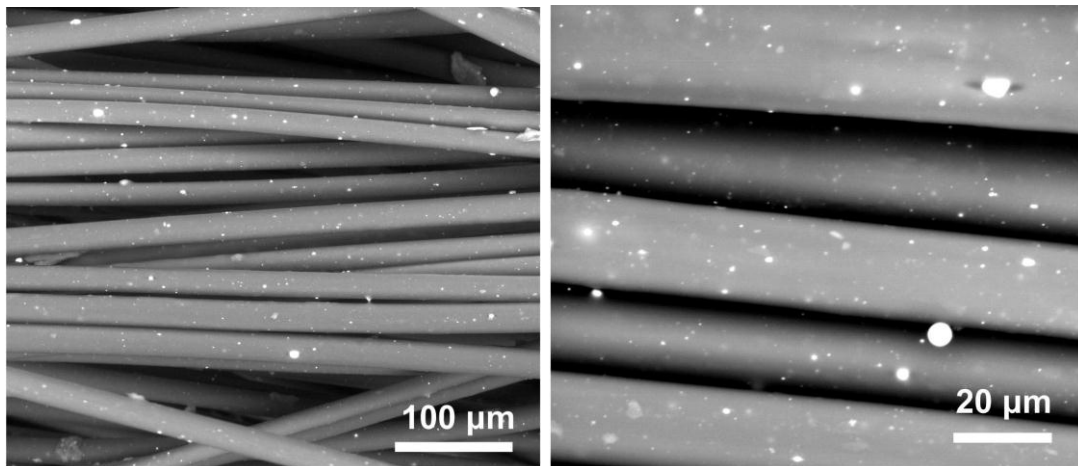


Figura 3.24.- Sección longitudinal de la fibra MC/0,50%Ag/RE2.12 (600 y 2.400 aumentos).

El estudio de la sección transversal de la fibra MC/0,50%Ag/RE2.12 revela que la homogeneidad de la mezcla polímero-nanopartícula es buena, con una buena distribución de la plata pero con una mejorable dispersión del metal a escala nanométrica.

En la Figura 3.25, se presenta la sección transversal de la fibra MC/1,00%Ag/RE2.12 vista con el microscopio SEM empleando un grado de magnificación de 1.200 aumentos. En todos y cada uno de los filamentos que componen el hilo se aprecia la presencia de plata en forma de partículas de tamaño variable. En términos generales, se puede afirmar que la distribución de las nanopartículas de plata en la matriz de polímero es buena, ya que no se tienen acumulaciones preferenciales del metal en unos filamentos con respecto a otros. Sí que es importante señalar que la variabilidad en el tamaño de los agregados metálicos es significativa, es posible diferenciar entre clústeres de tamaño micrométrico, en algunos casos de hasta 10 micras, y partículas cuyo diámetro es del orden submicrométrico.

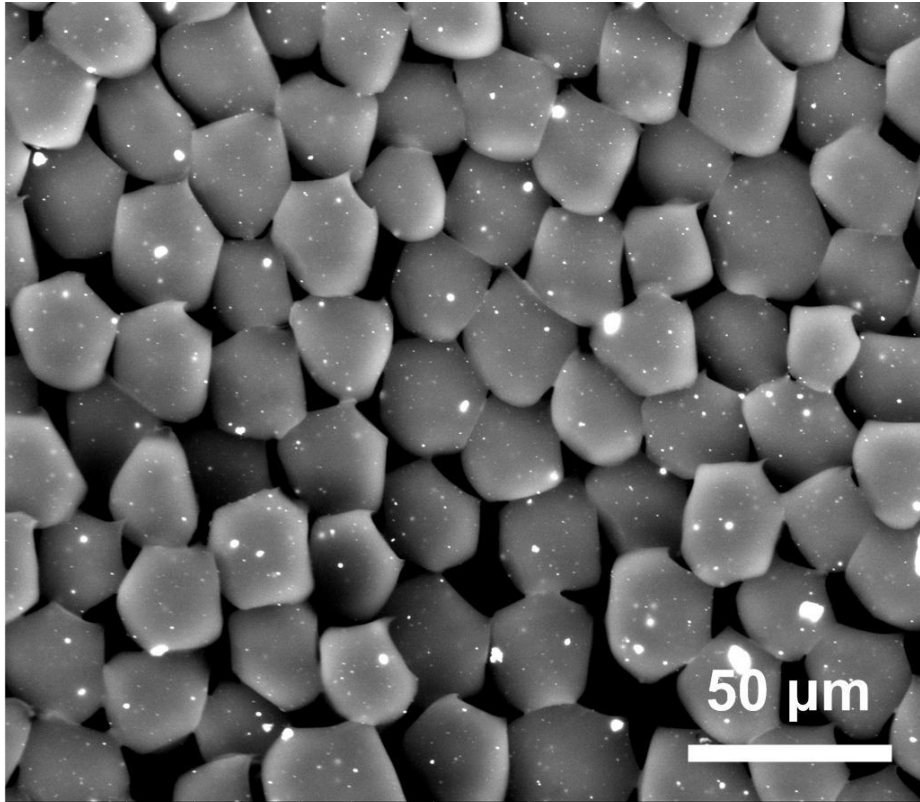


Figura 3.25.- Sección transversal de fibra MC/1,00%Ag/RE2.12 (1.200 aumentos).

Con el fin de determinar con un mayor grado de precisión la capacidad de dispersión de las nanopartículas de plata en el hilo de polipropileno, se han tomado fotografías de la sección transversal de tres filamentos individuales (Figura 3.26). Se debe destacar que la plata está presente tanto en la parte interna de los filamentos como en su superficie. La plata forma conjuntos o agregados de tamaños con órdenes de magnitud variables, yendo desde la escala nanométrica a la micrométrica.

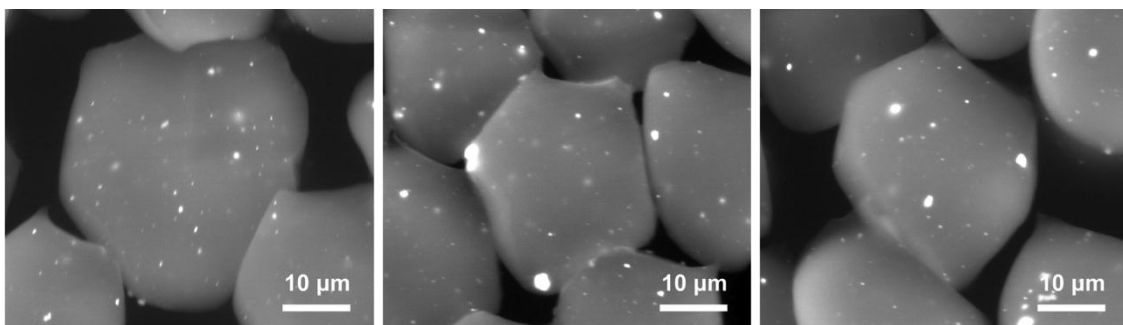


Figura 3.26.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra MC/1,00%Ag/RE2.12 (5.000 aumentos).

Igualmente, se ha estudiado la superficie de la fibra MC/1,00%Ag/RE2.12 con microscopía SEM. En la Figura 3.27, se muestra la dispersión de la nanoplata en la

superficie de las fibras de polipropileno. Se debe indicar que también en la superficie de las fibras se puede apreciar como el tamaño de las diferentes partículas de plata es variable. La compatibilidad de la plata y el polipropileno es especialmente mejorable para los agregados de mayor tamaño; este hecho se puede constatar en la fotografía tomada con una magnificación de 2.400 aumentos donde se observa cómo existe una cavidad o discontinuidad entre un agregado de tamaño micrométrico y la matriz de polipropileno.

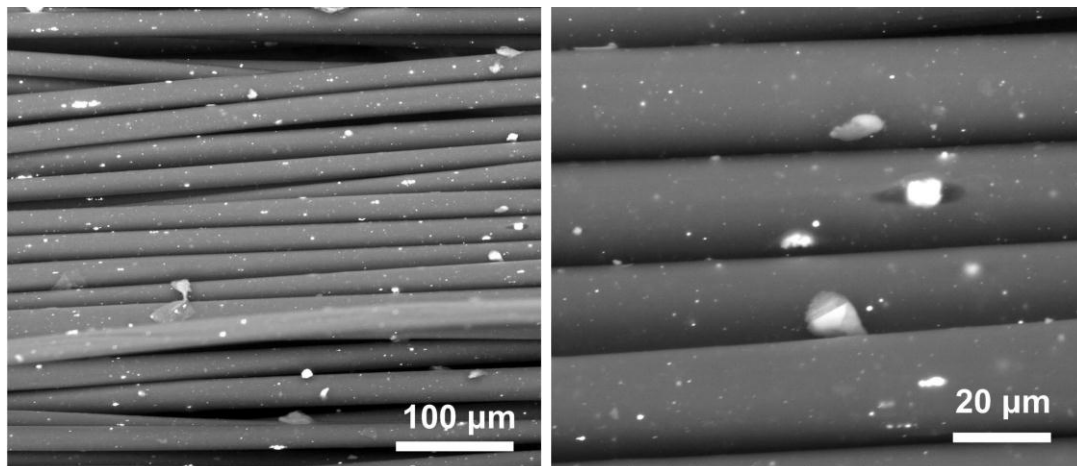


Figura 3.27.- Sección longitudinal de la fibra MC/1,00%nAg/RE2.12 (600 y 2.400 aumentos).

Una vez completado el estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en los hilos monocomponente seleccionados, en el presente apartado se incluyen los resultados obtenidos tras la caracterización mediante microscopía SEM de la fibra bicomponente BC/0,25%nAg/RE3.21. Cabe recordar que en este hilo se tiene un 0,25% de nanopartículas de plata recubiertas de PVP en la parte externa de cada filamento, en la corteza, siendo este elemento el 50% de la totalidad del filamento.

En la Figura 3.28 se muestra la sección transversal de la fibra BC/0,25%nAg/RE3.21. Se aprecia en la imagen como las partículas de plata se localizan preferentemente en la corteza externa de todos y cada uno de los filamentos que constituyen la fibra. El número de agregados micrométricos es muy reducido en el conjunto de filamentos considerado. Este comportamiento difiere en gran medida del observado para las fibras monocomponente.

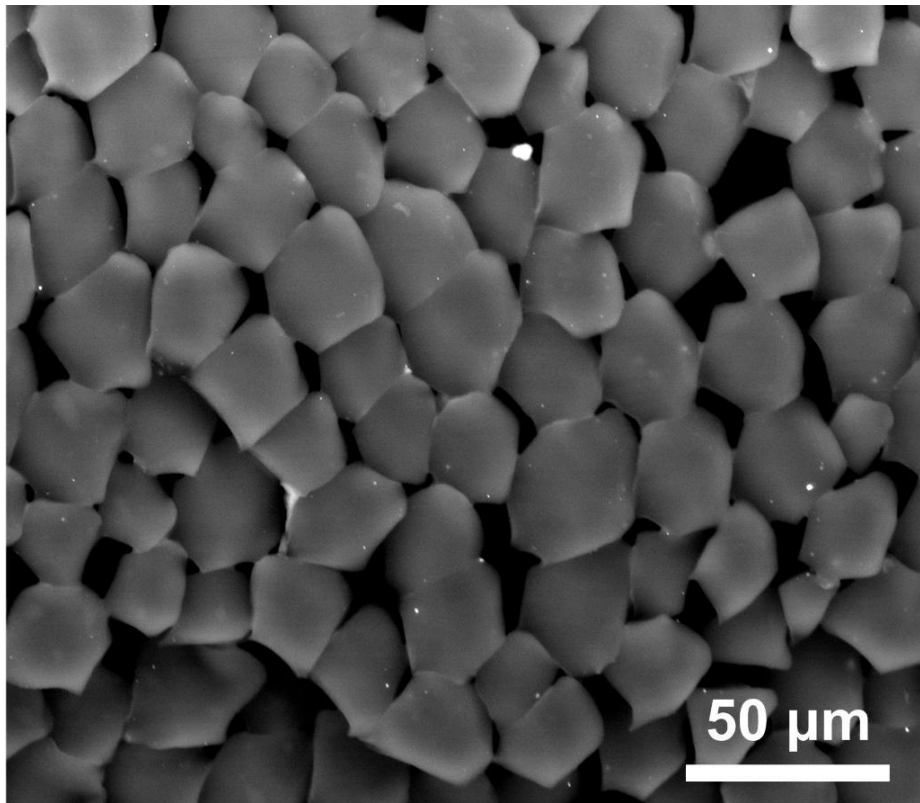


Figura 3.28.- Sección transversal de fibra BC/0,25%Ag/RE3.21 (1.200 aumentos).

En el conjunto de fotografías incluido en la Figura 3.29 se presenta una ampliación de la sección transversal de tres filamentos individuales de la fibra BC/0,25%Ag/RE3.21. Nuevamente, se puede apreciar como las nanopartículas de plata se localizan únicamente en la parte externa de los filamentos de la fibra. No se tienen agregados de tamaño micrométrico.

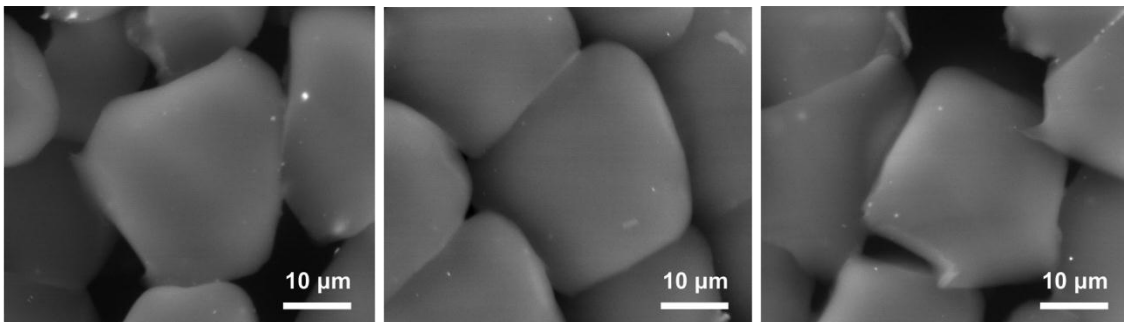


Figura 3.29.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra BC/0,25%Ag/RE3.21 (5.000 aumentos).

El análisis de la superficie de la fibra BC/0,25%Ag/RE3.21 mediante microscopía SEM refleja una buena dispersión de la nanoplatea en el hilado (Figura 3.30). En las imágenes tomadas a las fibras de polipropileno aditivadas con un 0,25% de nanoplatea

para una configuración de tipo monocomponente (Figura 3.21) se aprecia un mayor contenido en plata en el hilado. Esta circunstancia no debiera darse dado que en ambos casos la concentración de nanopartículas de plata es idéntica en la región externa de cada filamento del hilado. Esta diferencia podría tener su explicación en el hecho de que parte de la nanoplata presente en el interior del hilo monocomponente haya podido migrar a la superficie por falta de una buena compatibilidad entre el metal y el polímero. Esta migración desde el interior de la fibra hasta su superficie podría además generar agregados de mayor tamaño, hecho éste que también se aprecia en el caso de los hilados monocomponente.

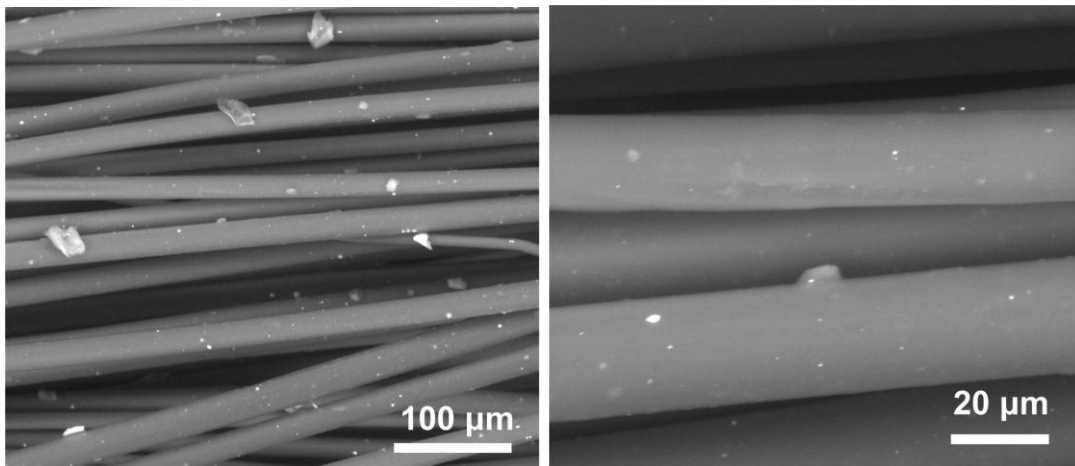


Figura 3.30.- Sección longitudinal de la fibra BC/0,25%*n*Ag/RE3.21 (600 y 2.400 aumentos).

3.4.1.1. Conclusiones parciales.

El estudio del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en el conjunto de muestras considerado pone de manifiesto los siguientes aspectos:

- La nanoplata forma agregados o partículas de tamaños variables en el seno del polímero. El diámetro medio de estos agregados está comprendido entre unos pocos nanómetros hasta las decenas de micra.
- Con independencia de la concentración de nanoplata utilizada en la fabricación del masterbatch polímero-nanometal, las fotografías obtenidas mediante microscopía SEM revelan que se tiene un alto grado de homogeneidad en los hilos objeto de estudio. No se aprecian diferencias destacables entre los filamentos que constituyen el hilado en términos de concentración de plata, ni en su parte interna ni en su superficie.

- En la medida en que aumenta la concentración de nanopartículas metálicas, se aprecia un incremento en el número de agregados de plata de mayor tamaño (diámetro micrométrico).
- Las nanopartículas de plata se localizan preferentemente en la región externa de los filamentos en la fibra bicomponente estudiada. En este material se tiene un menor número de agregados de plata de tamaño micrométrico, igualmente se tiene una menor concentración de plata en el hilo.
- El análisis mediante microscopía SEM del hilo MC/0,00%Ag/RE2.12 pone de manifiesto la presencia de nanoplata en pequeña cantidad en este material. Esta circunstancia, corrobora los resultados obtenidos en el estudio del contenido total de plata realizado sobre este material empleando la técnica analítica ICP-OES, habiéndose determinado que la concentración de metal en el hilo es de $19,2 \pm 0,1$ ppm.

3.5. Caracterización del carácter bioactivo de hilos de polipropileno nanoplata.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos tras el estudio de citotoxicidad, actividad antibacteriana y comportamiento antifúngico para los cinco hilos polipropileno-nanoplata considerados.

3.5.1. Determinación del grado de citotoxicidad de hilos de polipropileno-nanoplata.

El estudio de la citotoxicidad de hilos de polipropileno-nanoplata ha hecho uso de la metodología de ensayo descrita en la norma UNE-EN ISO 10993-5:2009 - Evaluación biológica de productos sanitarios- Parte 5. Ensayos de citotoxicidad in vitro. El método de ensayo utilizado en estas pruebas ha sido el de contacto directo, con un tiempo de exposición de 24 horas. Se ha hecho uso de la línea celular CCL 81 Vero y el medio de cultivo seleccionado ha sido MEM-E con L-Glutamina. Para la valoración cuantitativa del grado de citotoxicidad se ha utilizado azul tripano durante la operación de tinción vital. En todos y cada uno de los ensayos realizados se ha utilizado un tejido control para determinar la viabilidad celular del cultivo, obteniéndose en todos los casos una viabilidad celular igual o superior al 95%. Este hecho valida los resultados

de caracterización del grado de citotoxicidad, en términos cuantitativos, realizado sobre las cinco muestras seleccionadas.

Seguidamente, se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización del grado de citotoxicidad de las cinco muestras de hilo polipropileno-nanoplatá considerados para este estudio particular.

De acuerdo con los resultados recogidos en la Tabla 3.14, el material MC/0,00%Ag/RE2.12 presenta un moderado grado de citotoxicidad, de nivel 3 en términos cualitativos. La viabilidad celular tras un periodo de exposición es muy baja, tan solo de un 3% respecto al cultivo celular original.

Tabla 3.14.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,00%Ag/RE2.12.

Fibra MC/0,00%Ag/RE2.12	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 3
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto se observan destrucción de la monocapa celular que se extiende hasta 1 cm alrededor de la muestra. Las células presentan una elevada vacuolización citoplasmática.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	3% Células viables

En la Tabla 3.15 se presentan los resultados de caracterizar el hilado de polipropileno aditivado con un 0,25% en peso de nanopartículas de plata. El producto MC/0,25%Ag/RE2.12 exhibe un grado de citotoxicidad leve en términos cualitativos y una viabilidad celular de tan solo el 2%. Atendiendo a estos resultados, el producto ensayado se considera citotóxico.

Tabla 3.15.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,25%Ag/RE2.12.

Fibra MC/0,25%Ag/RE2.12	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 2
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto se observa un desprendimiento celular limitado a la zona debajo de la muestra. Las células mantienen la membrana celular íntegra. Se evidencia una moderada vacuolización citoplasmática.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	2% Células viables

El material MC/0,50%Ag/RE2.12 exhibe un grado de citotoxicidad de nivel 2 (calificable como leve) en términos cualitativos y una viabilidad celular de tan solo el 2% (Tabla 3.16). A tenor de dichos resultados, el producto ensayado se considera que posee carácter citotóxico.

Tabla 3.16.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,50%Ag/RE2.12.

Fibra MC/0,50%Ag/RE2.12	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 2
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto se observa un desprendimiento celular limitado a la zona debajo de la muestra. Las células mantienen la membrana celular integra. Se evidencia una moderada vacuolización citoplasmática.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	2% Células viables

En la Tabla 3.17 se presentan los resultados de caracterización del material MC/1,00%Ag/RE2.12. Dicho producto incorpora un 1% en peso de nanoplatina en su composición. Dicho producto posee un acusado carácter citotóxico, en términos cualitativos la citotoxicidad del hilado es de grado 2, si bien cuantitativamente se ha demostrado que la viabilidad celular es de un 1%.

Tabla 3.17.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/1,00%Ag/RE2.12.

Fibra MC/1,00%Ag/RE2.12	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 2
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto se observa un desprendimiento celular limitado a la zona debajo de la muestra. Las células mantienen la membrana celular integra. Se evidencia una moderada vacuolización citoplasmática.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	1% Células viables

Tal y como ocurriera con el conjunto de fibras polipropileno-nanoplatina con configuración monocomponente, la fibra bicomponente BC/0,25%Ag/RE3.21 también presenta un marcado carácter citotóxico (Tabla 3.18). En términos cualitativos, este material presenta un grado de citotoxicidad de nivel 2, si bien la viabilidad celular es de tan solo un 1%.

Tabla 3.18.- Estudio de citotoxicidad de la muestra BC/0,25%Ag/RE3.21.

Fibra BC/0,25%Ag/RE3.21	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 2
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto se observa un desprendimiento celular limitado a la zona debajo de la muestra. Las células mantienen la membrana celular integra. Se evidencia una moderada vacuolización citoplasmática.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	1% Células viables

El análisis de las muestras seleccionadas para este estudio de citotoxicidad ha reflejado que todas ellas poseen un marcado carácter citotóxico. Esta circunstancia podría haberse dado en el caso de las cuatro probetas aditivadas con nanopartículas de plata, no siendo así en la muestra libre de este metal, referenciada como MC/0,00%*n*Ag/RE2.12. Este comportamiento no es propio de un hilado de polipropileno no funcionalizado, producto éste que habitualmente se emplea en el campo de los textiles médicos. Este inusual comportamiento podría achacarse a diferentes causas tales como: contaminación del sistema de extrusión empleado con productos de naturaleza biocida, contaminación cruzada entre muestras de hilados libres de nanoplata y otras aditivadas con dicho nanometal que hayan podido permanecer en contacto por tiempo prolongado o empleo de un aceite de ensimaje con propiedades citotóxicas.

Es importante destacar que en el proceso de hilatura por fusión habitualmente se emplean aceites de ensimaje que incorporan agentes antifúngicos para una mejor conservación o almacenaje. De hecho, el aceite de ensimaje FASAVIN CF 64 utilizado en las pruebas de hilatura por fusión incluye en su composición el producto bactericida Flerolan 9540 en una concentración de 0.3-0.4 % en peso con el objeto de proteger la disolución frente a la acción de hongos y bacterias.

Atendiendo a esta circunstancia y con el fin de determinar si la presencia de este producto en el ensimaje pudiera ser la causa del carácter citotóxico de las muestras analizadas, se ha procedido a repetir la batería de ensayos anterior sobre las mismas muestras, previo lavado para asegurar la eliminación de este producto de acabado.

A continuación, se presenta el estudio del grado de citotoxicidad para las muestras de hilado polipropileno-nanoplata seleccionadas previo lavado de las mismas (Tabla 3.22, Tabla 3.21, Tabla 3.20, Tabla 3.19 y Tabla 3.23).

La fibra MC/0,00%*n*Ag/RE2.12 lavada no presenta carácter citotóxico en términos cualitativos y cuantitativos (Tabla 3.19).

Tabla 3.19.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,00%*n*Ag/RE2.12 lavada.

Fibra MC/0,00%<i>n</i>Ag/RE2.12 LAVADA	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 0
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto no se observan alteraciones estructurales en la monocapa celular ni debajo ni alrededor de la muestra. Las células mantienen la membrana celular íntegra y no se evidencia vacuolización citoplasmática ni otra alteración sugestiva de daño celular.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	92% Células viables

En la Tabla 3.20 se presentan los resultados de gradación de la citotoxicidad de la fibra MC/0,25%Ag/RE2.12 lavada. Este material no exhibe carácter citotóxico en términos cualitativos ni en términos cuantitativos.

Tabla 3.20.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,25%Ag/RE2.12 lavada.

Fibra MC/0,25%Ag/RE2.12 LAVADA	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 0
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto no se observan alteraciones estructurales en la monocapa celular ni debajo ni alrededor de la muestra. Las células mantienen la membrana celular integra y no se evidencia vacuolización citoplasmática ni otra alteración sugestiva de daño celular.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	94% Células viables

Idéntico comportamiento se tiene para la fibra MC/0,50%Ag/RE2.12 lavada. En la Tabla 3.21 se muestran los resultados de caracterización de propiedades citotóxicas de dicho producto. No se detectan efectos citotóxicos en términos cualitativos. El análisis cuantitativo del carácter citotóxico revela que la viabilidad celular tras el ensayo es de un 90%, muy por encima del 70% de viabilidad celular que define el límite para entender que un producto es citotóxico.

Tabla 3.21.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,50%Ag/RE2.12 lavada.

Fibra MC/0,50%Ag/RE2.12 LAVADA	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 0
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto no se observan alteraciones estructurales en la monocapa celular ni debajo ni alrededor de la muestra. Las células mantienen la membrana celular integra y no se evidencia vacuolización citoplasmática ni otra alteración sugestiva de daño celular.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	90% Células viables

En la Tabla 3.22 se incluyen los resultados del test de propiedades citotóxicas de la muestra MC/1,00%Ag/RE2.12 lavada. El material no exhibe carácter citotóxico de acuerdo con los requisitos especificados por la norma utilizada.

Tabla 3.22.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/1,00%Ag/RE2.12 lavada.

Fibra MC/1,00%Ag/RE2.12 LAVADA	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 0
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto no se observan alteraciones estructurales en

	la monocapa celular ni debajo ni alrededor de la muestra. Las células mantienen la membrana celular integra y no se evidencia vacuolización citoplasmática ni otra alteración sugestiva de daño celular.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	96% Células viables

La fibra bicomponente BC/0,25%*n*Ag/RE3.21 tras ser lavada no exhibe características citotóxicas, ni en términos cualitativos ni cuantitativos (Tabla 3.23), tal y como ocurriera con el conjunto de fibras monocomponente polipropileno-nanoplata anteriormente analizadas. Queda demostrado por tanto el carácter citotóxico del producto antifúngico incluido en la formulación del aceite de ensimaje empleado durante el proceso de extrusión de fibras.

Tabla 3.23.- Estudio de citotoxicidad de la muestra BC/0,25%*n*Ag/RE3.21 lavada.

Fibra BC/0,25%<i>n</i>Ag/RE3.21 LAVADA	
Valoración cualitativa del grado de citotoxicidad (método microscopía)	Citotoxicidad Grado 0
COMENTARIOS:	Tras el periodo de contacto no se observan alteraciones estructurales en la monocapa celular ni debajo ni alrededor de la muestra. Las células mantienen la membrana celular integra y no se evidencia vacuolización citoplasmática ni otra alteración sugestiva de daño celular.
Valoración Cuantitativa del Grado de Citotoxicidad	93% Células viables

3.5.1.1. Conclusiones parciales.

El aceite de ensimaje Fasavin CF 64 incluye en su composición el producto bactericida Flerolan 9540 en una concentración de 0.3-0.4 % en peso, mezcla ésta con un marcado carácter citotóxico.

Se tienen diferencias significativas entre las muestras analizadas atendiendo a si han sido lavadas previamente o por el contrario se ensayan tal cual se obtienen en el equipo de hilatura por fusión. Las cinco fibras analizadas, tras un proceso de lavado convencional, exhiben un nulo carácter citotóxico. Si no se lavan las muestras, éstas exhiben un marcado carácter citotóxico (grado 2 y 3).

Así pues, siempre y cuando el hilo sea sometido a un proceso de lavado, operación ésta habitual en el proceso textil tras la fabricación de un tejido, no se tienen características citotóxicas en los hilos de polipropileno-nanoplata.

En el intervalo de aditivación de nanopartículas de plata considerado en este estudio, desde un 0,25 hasta un 1% en peso, no se tienen diferencias significativas en las características citotóxicas de los hilos desarrollados.

Este hecho significa que los hilos objeto de estudio son perfectamente aplicables en aplicaciones textiles donde se tenga un contacto prolongado con la piel humana: ropa interior, calcetines, equipos de protección individual, indumentaria, etc.

3.5.2. Determinación de propiedades antibacterianas de hilos polipropileno-nanoplata.

En el presente apartado, para el conjunto de cinco hilos polipropileno-nanoplata seleccionados se muestran los resultados del estudio de caracterización de propiedades antibacterianas. Para este fin, se ha hecho uso de la norma ASTM E 2149-10. El método ASTM está diseñado para evaluar la resistencia de las muestras con tratamiento antimicrobiano al crecimiento de microorganismos en condiciones dinámicas. Este ensayo fue diseñado para superar las dificultades que presentaban los métodos clásicos antimicrobianos, ya que asegura un buen contacto entre la bacteria y la muestra tratada mediante agitación constante de la muestra en una suspensión del microorganismo seleccionado durante un período de tiempo determinado. La actividad antimicrobiana se determina comparando el número de microorganismos viables en la suspensión, antes y después del tiempo de contacto estipulado y posterior cultivo. De esta forma, se ha obtenido el porcentaje de reducción.

Seguidamente, se presentan los resultados de los tests de actividad antibacteriana para la fibra MC/0,00%Ag/RE2.12 (Tabla 3.24)

Tabla 3.24.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,00%Ag/RE2.12.

MC/0,00%Ag/RE2.12			
Nutriente utilizado	Caldo Triptona de Soja (TSB) -1:500		
Tamaño de muestra	2g		
MICROORGANISMOS:	Staphylococcus Aureus ATCC-6538	Klebsiella Pneumoniae ATCC-4352	Escherichia Coli ATCC-25922
Tiempo de exposición	Recuento (ufc/ml)		
Tiempo Inicial (1 min ± 5s)	418.604	15.400	193.798
Tiempo Final (24h ± 5 min)	10.000	680.000	900.000
% de Reducción	97,6	0,0	0,0

La muestra MC/0,00%Ag/RE2.12 exhibe una nula actividad antibacteriana frente a los microorganismos *Klebsiella pneumoniae* ATCC-4352 y *Escherichia coli* ATCC-25922. Sin embargo, su actividad frente a la bacteria *Staphylococcus Aureus* ATCC-6538 alcanza valores de hasta un 97,6% de reducción. Se debe indicar que la bacteria *S. Aureus* es menos resistente que las especies *E. Coli* o *K. Pneumoniae*, motivo por el cual pequeñas trazas de nanopartículas de plata en el hilo caracterizado podrían ser las responsables de esta diferencia tan notable en términos de actividad frente a los tres microorganismos seleccionados para el estudio.

En la Tabla 3.25 se presentan los resultados de los tests de actividad antibacteriana para la fibra MC/0,25%Ag/RE2.12.

Tabla 3.25.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,25%Ag/RE2.12.

MC/0,25%Ag/RE2.12			
Nutriente utilizado	Caldo Triptona de Soja (TSB) -1:500		
Tamaño de muestra	2g		
MICROORGANISMOS:	<i>Staphylococcus Aureus</i> ATCC-6538	<i>Klebsiella Pneumoniae</i> ATCC-4352	<i>Escherichia Coli</i> ATCC-25922
Tiempo de exposición	Recuento (ufc/ml)		
Tiempo Inicial (1 min ± 5s)	117.424	120.000	174.242
Tiempo Final (24h ± 5 min)	< 20	15.151	4.000
% de Reducción	100,0	87,3	97,7

La fibra MC/0,25%Ag/RE2.12 exhibe una actividad antibacteriana ciertamente notable frente a las bacterias *Staphylococcus Aureus* ATCC-6538 y *Escherichia coli* ATCC-25922, con un 100,0 y 97,7% de reducción. El porcentaje de reducción no es tan elevado en el caso del test realizado con la bacteria *Klebsiella pneumoniae* ATCC-4352, consiguiéndose un valor del 87,3%.

A continuación, se presentan los resultados de los tests de actividad antibacteriana para la fibra MC/0,50%Ag/RE2.12 (Tabla 3.26)

Tabla 3.26.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,50%Ag/RE2.12.

MC/0,50%Ag/RE2.12			
Nutriente utilizado	Caldo Triptona de Soja (TSB) -1:500		
Tamaño de muestra	2g		
MICROORGANISMOS:	<i>Staphylococcus Aureus</i> ATCC-6538	<i>Klebsiella Pneumoniae</i> ATCC-4352	<i>Escherichia Coli</i> ATCC-25922
Tiempo de exposición	Recuento (ufc/ml)		

Tiempo Inicial (1 min ± 5s)	117.424	120.000	174.242
Tiempo Final (24h ± 5 min)	200	700	<20
% de Reducción	99,8	99,4	100,0

La fibra MC/0,50%Ag/RE2.12 exhibe una actividad antibacteriana ciertamente notable frente a los tres microorganismos ensayados, prácticamente de un 100% de reducción frente a las tres bacterias consideradas en el estudio.

En la Tabla 3.27 se recogen los resultados de la determinación de propiedades antibacterianas de la fibra MC/1,00%Ag/RE2.12 frente a los tres microorganismos seleccionados: *Staphylococcus Aureus* ATCC-6538, *Klebsiella pneumoniae* ATCC-4352 (ambas bacterias Gram positiva) y *Escherichia coli* ATCC-25922 (bacteria Gram negativa).

Tabla 3.27.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/1,00%Ag/RE2.12.

MC/1,00%Ag/RE2.12			
Nutriente utilizado	Caldo Triptona de Soja (TSB) -1:500		
Tamaño de muestra	2g		
MICROORGANISMOS:	<i>Staphylococcus Aureus</i> ATCC-6538	<i>Klebsiella Pneumoniae</i> ATCC-4352	<i>Escherichia Coli</i> ATCC-25922
Tiempo de exposición	Recuento (ufc/ml)		
Tiempo Inicial (1 min ± 5s)	117.424	120.000	174.242
Tiempo Final (24h ± 5 min)	<20	420	<20
% de Reducción	100,0	99,7	100,0

La fibra MC/1,00%Ag/RE2.12 exhibe una actividad antibacteriana ciertamente notable frente a los tres microorganismos ensayados, de un 100% de reducción frente a la bacteria *Escherichia coli* ATCC-25922 y *Staphylococcus Aureus* ATCC-6538 al tiempo que un 99,7 frente a la bacteria *Klebsiella pneumoniae* ATCC-4352.

La fibra BC/0,25%Ag/RE3.21 presenta una actividad antibacteriana próxima al 100,0% frente a los tres microorganismos seleccionados (Tabla 3.28). Este hecho es ciertamente destacable ya que la concentración de plata en el material es ligeramente superior al 0,1% en peso. De hecho, la fibra bicomponente donde tan solo la corteza de los filamentos incorpora un 0,25% en peso de nanoplatina exhibe mejores propiedades antibacterianas que la fibra monocomponente con idéntico porcentaje de aditivación.

Tabla 3.28.- Actividad antibacteriana de la muestra BC/0,25%Ag/RE3.21.

BC/0,25%Ag/RE3.21			
Nutriente utilizado	Caldo Triptona de Soja (TSB) -1:500		
Tamaño de muestra	2g		
MICROORGANISMOS:	Staphylococcus Aureus ATCC-6538	Klebsiella Pneumoniae ATCC-4352	Escherichia Coli ATCC-25922
Tiempo de exposición	Recuento (ufc/ml)		
Tiempo Inicial (1 min ± 5s)	117.424	120.000	174.242
Tiempo Final (24h ± 5 min)	1.600	60	<20
% de Reducción	98,6	99,9	100,0

Durante la realización del estudio del carácter citotóxico de los hilos polipropileno-nanoplatá se pudo comprobar la influencia de la presencia del ensimaje aplicado en el hilo sobre esta propiedad. Con el fin de evaluar la influencia de este producto aplicado durante el proceso de obtención de los hilos aditivados sobre las propiedades antibacterianas exhibidas por los mismos, se han repetido los ensayos de actividad antibacteriana para los hilos MC/0,00%Ag/RE2.12 y MC/0,25%Ag/RE2.12 y tras ser sometidos a un proceso de lavado estandarizado. La selección de estos hilos no es baladí, son los dos hilos monocomponente con menor porcentaje de aditivación de nanopartículas de plata. En caso de que la presencia del aceite de ensimaje sobre los hilos altere los resultados de actividad antibacteriana, este efecto debería ser más acusado en aquellos materiales con menor carga de nanopartículas de plata en su estructura.

Seguidamente, se presentan los resultados de los tests de actividad antibacteriana para la fibra MC/0,00%Ag/RE2.12 tras ser sometida a un proceso de lavado (Tabla 3.29)

Tabla 3.29.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,00%Ag/RE2.12 lavada.

MC/0,00%Ag/RE2.12 LAVADA			
Nutriente utilizado	Caldo Triptona de Soja (TSB) -1:500		
Tamaño de muestra	2g		
MICROORGANISMOS:	Staphylococcus Aureus ATCC-6538	Klebsiella Pneumoniae ATCC-4352	Escherichia Coli ATCC-25922
Tiempo de exposición	Recuento (ufc/ml)		
Tiempo Inicial (1 min ± 5s)	418.604	15.400	193.798
Tiempo Final (24h ± 5 min)	36.000	900.000	740.000
% de Reducción	91,3	0,0	0,0

La muestra MC/0,00%Ag/RE2.12 exhibe una nula actividad antibacteriana frente a los microorganismos *Klebsiella pneumoniae* ATCC-4352 y *Escherichia coli* ATCC-25922. Sin embargo, su actividad frente a la bacteria *Staphylococcus Aureus* ATCC-6538 es de un 91,3% de reducción. Estos resultados son coincidentes con los observados para la misma muestra sin ser sometida a un proceso de lavado.

En la Tabla 3.30 se presentan los resultados de los tests de actividad antibacteriana para la fibra MC/0,25%Ag/RE2.12 tras ser sometida a un proceso de lavado.

Tabla 3.30.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,25%Ag/RE2.12 lavada.

MC/0,25%Ag/RE2.12 LAVADA			
Nutriente utilizado	Caldo Triptona de Soja (TSB) -1:500		
Tamaño de muestra	2g		
MICROORGANISMOS:	<i>Staphylococcus Aureus</i> ATCC-6538	<i>Klebsiella Pneumoniae</i> ATCC-4352	<i>Escherichia Coli</i> ATCC-25922
Tiempo de exposición	Recuento (ufc/ml)		
Tiempo Inicial (1 min ± 5s)	112.212	100.000	120.000
Tiempo Final (24h ± 5 min)	100	200	200
% de Reducción	99,9	99,8	99,8

La fibra MC/0,25%Ag/RE2.12 lavada exhibe una actividad antibacteriana ciertamente notable frente a las bacterias *Staphylococcus Aureus* ATCC-6538, *Escherichia coli* ATCC-25922 y *Klebsiella Pneumoniae* ATCC-4352, con un 99,9, 99,8 y 99,8% de reducción. Estos resultados son prácticamente coincidentes con los obtenidos para la muestra MC/0,25%Ag/RE2.12 sin ser sometida a un proceso de lavado.

Atendiendo a los resultados obtenidos, se descarta que el aceite de ensimaje haya tenido una influencia significativa sobre los resultados de actividad antibacteriana presentados para el conjunto de cinco hilos de polipropileno-nanoplatina objeto de estudio.

3.5.2.1. Conclusiones parciales.

Los tres prototipos de fibras monocomponente de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata en un porcentaje variable entre el 0,25 y el 1,00% en peso, presentan una destacable actividad antibacteriana frente a los tres microorganismos seleccionados en este estudio. En la medida en que disminuye el contenido total en plata en estas muestras, se reduce ligeramente la actividad frente a la bacteria

Klebsiella pneumoniae ATCC-4352, manteniéndose prácticamente constante frente al microorganismo *Escherichia coli* ATCC-25922 y *Staphylococcus Aureus* ATCC-6538.

La muestra MC/0,00%Ag/RE2.12 por su parte, exhibe una buena actividad antibacteriana (91,3-97,6% de reducción) frente a la bacteria *Staphylococcus Aureus* ATCC-6538. Sin embargo, no presenta actividad frente a las especies *Escherichia coli* ATCC-25922 y *Klebsiella pneumoniae* ATCC-4352. Este hecho es cuanto menos llamativo ya que en principio esta fibra no debería exhibir ningún tipo de actividad antibacteriana. Esta circunstancia encuentra su explicación en los problemas que se han tenido de contaminación con nanopartículas de plata en el equipo de extrusión durante el proceso de obtención de prototipos de hilos. Las imágenes de microscopía SEM tomadas sobre esta fibra ponen de manifiesto la presencia de plata en el hilo, además el ensayo de determinación del contenido total de plata ha dado como resultado una concentración de plata metálica en este material de 19,2 ppm. Por otro lado es importante señalar que la bacteria *S. Aureus* presenta una menor resistencia que las especies *E. Coli* y *K. Pneumoniae*, motivo por el cual la contaminación de plata en este hilo genera estas diferencias tan importantes en términos de actividad antibacteriana.

La fibra BC/0,25%Ag/RE3.21 presenta una actividad antibacteriana ligeramente superior a la exhibida por el producto MC/0,25%Ag/RE2.12. Se debe señalar que el contenido total en plata de la primera fibra es prácticamente la mitad con respecto a la segunda. Este hecho indica que la tecnología de extrusión de fibras bicomponente es efectiva en términos de ahorro de costes de producto ya que una adecuada localización de las nanopartículas de plata en la parte externa de la fibra ha posibilitado la consecución de un producto aditivado con la mitad de nanopartículas de plata sin apreciarse una pérdida de actividad antibacteriana.

Finalmente, es importante señalar que se ha demostrado la nula influencia del aceite de ensimaje sobre los resultados de actividad antibacteriana expuestos anteriormente.

3.5.3. Determinación de propiedades antifúngicas de hilos polipropileno-nanoplata.

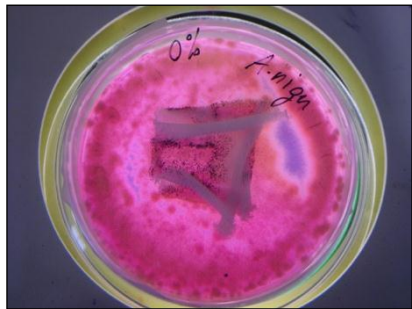
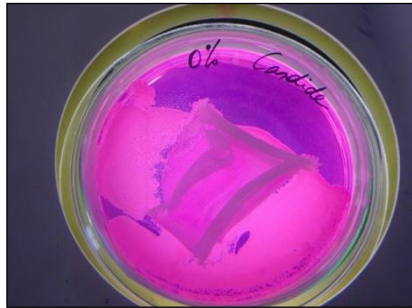
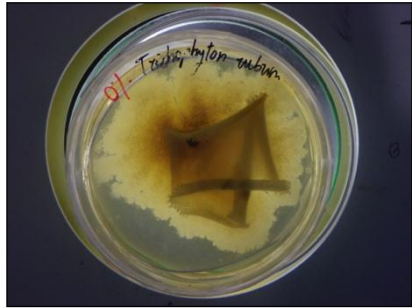
En el presente apartado se presentan los resultados del estudio de propiedades antifúngicas de los cinco hilos de polipropileno-nanoplata seleccionados para este estudio particular. Con el objeto de determinar la actividad frente a hongos, se ha empleado el procedimiento experimental especificado por la norma AATCC Test Method 30-2004. (Método III). El AATCC Test Method 30- Método III es un procedimiento operativo que permite la evaluación cualitativa del grado de resistencia

a mohos y la eficacia de fungicidas en materiales textiles. Consiste en la inoculación del agar y del material textil con el microorganismo objeto de estudio, de forma que, transcurridos entre 7-14 días de contacto entre el hongo y el tejido, se determinará el porcentaje del área de la superficie del tejido cubierta con el crecimiento de hongo.

Las pruebas de evaluación de actividad antifúngica han requerido la tejeduría de los hilos polipropileno-nanoplata en un equipo de punto circular. Es importante señalar que con anterioridad a la realización de las pruebas de actividad antifúngica, las cinco muestras de tejido han sido sometidas a un proceso de lavado estandarizado. De esta forma, se ha evitado la influencia del agente fungicida incorporado en el aceite de ensimaje aplicado sobre el hilo en el estudio de comportamiento fungicida.

En la Tabla 3.31 se presentan los resultados del estudio de actividad antifúngica del tejido desarrollado a partir del hilo MC/0,00%Ag/RE2.12.



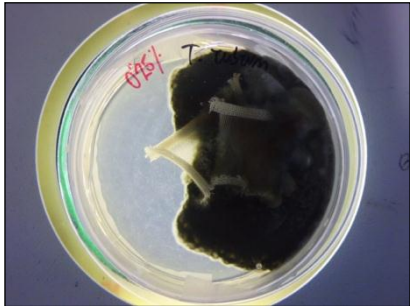
Tabla 3.31.- Actividad antifúngica de la muestra MC/0,00%Ag/RE2.12 lavada.

Microorganismo	Crecimiento sobre la muestra		Fotografía
	Rango de crecimiento	Valoración	
Aspergillus niger ATCC 16404	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Candida albicans ATCC 10231	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Trichophyton rubrum CECT-2794	Crecimiento alto (> 60%)	5	

Para la muestra de tejido desarrollada a partir del hilo MC/0,00%Ag/RE2.12 (tras proceso de lavado) se tiene una muy baja resistencia a los microorganismos seleccionados. En el caso de las especies de hongos *Aspergillus niger* ATCC 16404 y *Candida albicans* ATCC 10231 se tiene un crecimiento relativamente bajo, dentro del intervalo 10-30%. El hongo *Trichophyton rubrum* CECT-2794 experimenta un crecimiento superior, del 60%, sobre el tejido ensayado, teniéndose la peor valoración posible de acuerdo con la norma utilizada.

En la Tabla 3.32 se presentan los resultados del estudio de actividad antifúngica del tejido desarrollado a partir del hilo MC/0,25%Ag/RE2.12.


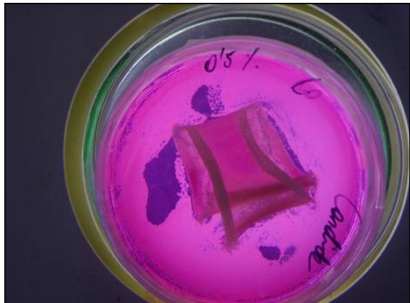
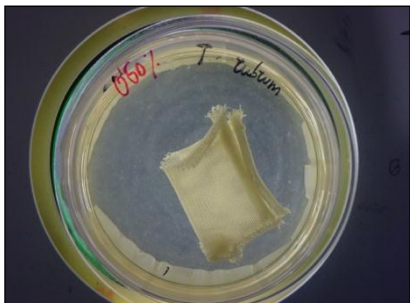
Tabla 3.32.- Actividad antifúngica de la muestra MC/0,25%Ag/RE2.12 lavada.

Microorganismo	Crecimiento sobre la muestra		Fotografía
	Rango de crecimiento	Valoración	
Aspergillus niger ATCC 16404	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Candida albicans ATCC 10231	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Trichophyton rubrum CECT-2794	Crecimiento alto (> 60%)	5	

Para la muestra de tejido desarrollada empleando el hilado MC/0,25%Ag/RE2.12 se tienen idénticos resultados que los observados para la muestra MC/0,00%Ag/RE2.12 no aditivada con nanopartículas de plata. Nuevamente, la resistencia a los microorganismos *Aspergillus niger* ATCC 16404 y *Candida albicans* ATCC 10231 es moderada, siendo muy baja frente al hongo *Trichophyton rubrum* CECT-2794.

A continuación, en la Tabla 3.33 se presentan los resultados del estudio de actividad antifúngica del tejido desarrollado a partir del hilo MC/0,50%Ag/RE2.12.

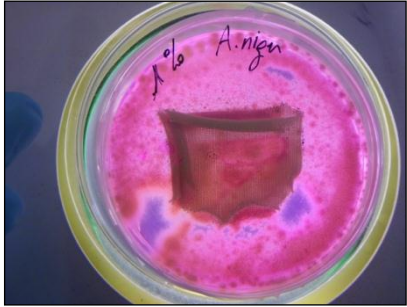
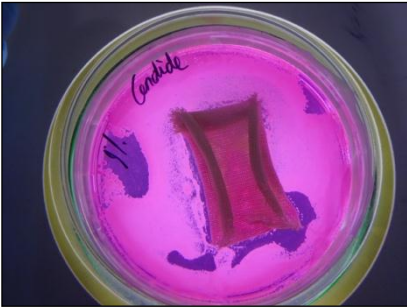
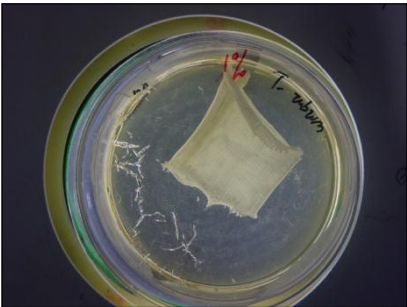
Tabla 3.33.- Actividad antifúngica de la muestra MC/0,50%Ag/RE2.12 lavada.

Microorganismo	Crecimiento sobre la muestra		Fotografía
	Rango de crecimiento	Valoración	
Aspergillus niger ATCC 16404	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Candida albicans ATCC 10231	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Trichophyton rubrum CECT-2794	No hay crecimiento	0	

Para la muestra de tejido desarrollada a partir del hilo MC/0,50%Ag/RE2.12 se tiene una baja resistencia a los microorganismos *Aspergillus niger* ATCC 16404 y *Candida albicans* ATCC 10231. Sin embargo, el tejido exhibe una excelente resistencia al crecimiento del hongo *Trichophyton rubrum* CECT-2794, el cual experimenta un crecimiento nulo sobre el tejido ensayado, teniéndose la mejor valoración posible de acuerdo con la norma utilizada. Estos resultados ponen de manifiesto la influencia de la concentración de nanopartículas de plata sobre la actividad antifúngica de los materiales estudiados, una concentración próxima al 0,5% parece ser suficiente para evitar el crecimiento de determinadas especies tales como el hongo *Trichophyton rubrum* CECT-2794.

Se finaliza el estudio de la actividad antibacteriana de los hilos polirpropileno-nanoplata de configuración monocomponente presentando los resultados obtenidos para el tejido desarrollado a partir del hilo MC/1,00%Ag/RE2.12 (Tabla 3.34).

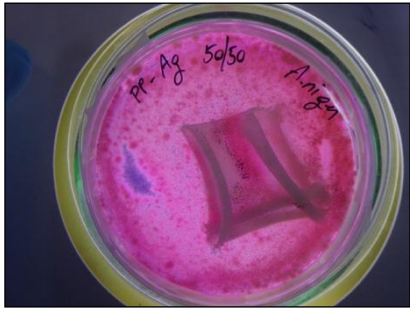
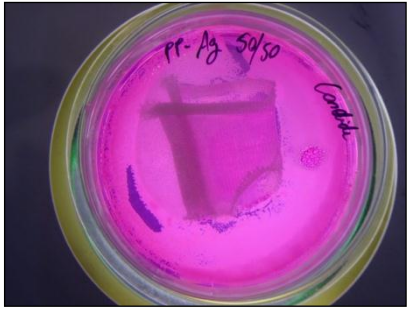
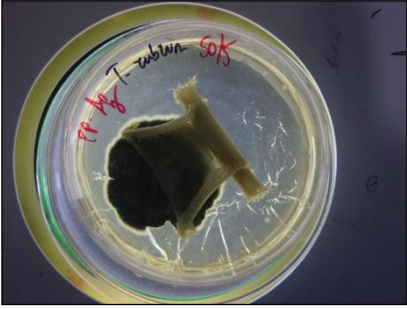
Tabla 3.34.- Actividad antifúngica de la muestra MC/1,00%Ag/RE2.12 lavada.

Microorganismo	Crecimiento sobre la muestra		Fotografía
	Rango de crecimiento	Valoración	
Aspergillus niger ATCC 16404	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Candida albicans ATCC 10231	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Trichophyton rubrum CECT-2794	No hay crecimiento	0	

Para la muestra de tejido desarrollada empleando el hilado MC/1,00%Ag/RE2.12 se tienen idénticos resultados que los observados para la muestra MC/0,50%Ag/RE2.12. Nuevamente, la resistencia a los microorganismos Aspergillus niger ATCC 16404 y Candida albicans ATCC 10231 es moderada, siendo total frente al hongo Trichophyton rubrum CECT-2794.

Seguidamente, en la Tabla 3.35 se presentan los resultados del estudio de actividad antifúngica del tejido desarrollado a partir del hilo polipropileno-nanoplata con configuración bicomponente BC/0,25%nAg/RE3.21.

Tabla 3.35.- Actividad antifúngica de la muestra BC/0,25%nAg/RE3.21 lavada.

Microorganismo	Crecimiento sobre la muestra		Fotografía
	Rango de crecimiento	Valoración	
Aspergillus niger ATCC 16404	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Candida albicans ATCC 10231	Crecimiento bajo (10-30%)	3	
Trichophyton rubrum CECT-2794	Crecimiento alto (> 60%)	5	

El tejido desarrollado a partir del hilo de polipropileno-nanoplata bicomponente BC/0,25%nAg/RE3.21 exhibe idénticas propiedades a las observadas para las muestras MC/0,00%nAg/RE2.12 y MC/0,25%nAg/RE2.12. Esta circunstancia permite afirmar que una concentración de nanoplata en el hilo inferior al 0,50% en peso es insuficiente para dotar al material textil de actividad antifúngica.

3.5.3.1. Conclusiones parciales.

La actividad antifúngica de los hilos considerados para este estudio particular se encuentra muy afectada por la concentración total de nanopartículas de plata en el producto textil.

Nótese como en el intervalo de aditivación de nanoplata considerado en esta investigación para los hilos de polipropileno, entre 0 y 1% en peso, los hilos no demuestran actividad antifúngica apreciable frente a los hongos *Aspergillus niger* ATCC 16404 y *Candida albicans* ATCC 10231. La actividad exhibida por los cinco prototipos de hilos considerados frente a los dos microorganismos anteriormente señalados se cuantifica como de nivel 3, apreciándose un crecimiento del hongo sobre el área del textil de un 10-30%, aproximadamente. Así pues, se concluye que la aditivación de nanopartículas de plata en hilos de polipropileno en un porcentaje igual o inferior al 1% en peso no presenta efecto fungicida alguno.

Por otro lado, la aditivación de nanoplata en un hilo de polipropileno por debajo del 0,50% en peso no aporta propiedades fungicidas frente a la especie *Trichophyton rubrum* CECT-27, sin embargo, cuando se iguala o se supera este porcentaje de aditivación, el hilo de polipropileno exhibe una capacidad antifúngica ciertamente notable, teniéndose un crecimiento nulo del hongo sobre el sustrato textil.

3.6. Conclusiones del estudio del proceso de hilatura por fusión de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata.

Se han desarrollado un total de veintinueve prototipos de hilo multifilamento de polipropileno aditivado con diferentes porcentajes de nanopartículas de plata (0-1% en peso), veintiocho de los cuales son de tipo monocomponente y uno de ellos posee configuración biocomponente corteza-núcleo. Seguidamente, se indican las principales conclusiones alcanzadas tras la realización del estudio del proceso de extrusión de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata.

1. Se han empleado las normas UNE-EN ISO 2060 y UNE-EN ISO 2062 en el proceso de caracterización de la densidad lineal y de las propiedades mecánicas de hilos polipropileno-nanoplata, respectivamente. El conjunto de hilos desarrollado en esta investigación poseen un título aproximado de 260-270 dtex. Durante el procesado de hilos monocomponente las principales variables consideradas han sido la relación de estirado (1,47-1,58-1,90-2,12-2,42-2,65-3,21) y el porcentaje de nanopartículas de plata (0,00-0,25-0,50-1,00% en peso). Con independencia de la concentración de plata que incorpore

la fibra, en la medida en que aumenta la relación de estirado se incrementa la tenacidad del hilo y disminuye la capacidad de alargamiento. Para el conjunto de hilos aditivados con un 1,00% en peso de nanoplata AG-M-025M-NP.100N, la tenacidad disminuye apreciablemente frente al conjunto de materiales restantes. La variación de la capacidad de alargamiento se ve afectada por la concentración de nanopartículas de plata tan solo cuando se trabaja a relaciones de estirado relativamente altas. En este supuesto, un aumento en la concentración de nanopartículas de plata se traduce en una pérdida de la capacidad de alargamiento del material. En el caso de la fibra bicomponente BC/0,25%nAg/RE3.21 se observan unas propiedades mecánicas, en términos de tenacidad y capacidad de alargamiento, muy similares a las del hilo no aditivado.

2. Se ha empleado la calorimetría diferencial de barrido en el estudio de la resistencia térmica y la cristalinidad de los hilos de polipropileno aditivado con nanopartículas de plata. Se ha podido comprobar que el proceso de extrusión de fibras influye en la estabilidad térmica del material de forma considerable. Cabe recordar que en el proceso de extrusión de fibras se han empleado diferentes compuestos mezcla de los materiales PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600 y Moplen HP 561 S. En la medida en que aumenta la proporción de éste último, se aprecia una disminución de la temperatura de inicio de degradación del hilo extruido. Por otro lado, las fibras no aditivadas y aquellas que incorporan un 1,00% de nanoplata presentan una estabilidad térmica superior en 10-20°C a la del Moplen HP 561 S. La temperatura de inicio de degradación del material no se ve afectada por la relación de estirado empleada en el proceso de fabricación del hilo. La cristalinidad de los hilos aumenta en la medida en que se incrementa el porcentaje de plata y la relación de estirado. La fibra bicomponente posee una resistencia térmica algo inferior a la exhibida por las fibras de naturaleza monocomponente.
3. Se ha determinado el contenido total en plata de cinco hilados con diferente concentración teórica de nanopartículas de plata. Los resultados obtenidos reflejan que el contenido real de plata es ligeramente inferior al esperado, si bien es más que aceptable la diferencia existente. Queda probado pues que la metodología de fabricación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas empleada en este estudio presenta un rendimiento de proceso óptimo para su aplicación a nivel industrial. Cabe recordar que el desarrollo de hilos de polipropileno nanoplata requiere de dos procesos de transformación: compounding de mezclas polipropileno-nanoplata e hilatura por fusión del citado masterbatch. El análisis de la muestra procesada teóricamente en ausencia de nanoplata (MC/0,00%nAg/RE2.12) revela una ligera contaminación del material al haberse detectado una concentración total de plata de $19,2 \pm 0,1$. Esta circunstancia queda corroborada en el estudio

realizado sobre estos materiales mediante microscopía SEM y en el estudio de actividad antimicrobiana.

4. Se ha determinado el porcentaje de plata extraíble en cinco prototipos debidamente seleccionados, con diferente concentración de nanometal en su estructura. La cantidad de plata extraíble es relativamente baja, entre 0 y 20 ppm. No se tiene una relación directamente proporcional entre el contenido total de plata en el hilado y el contenido total de plata extraíble en los hilados monocomponente. Se debe destacar el elevado porcentaje de plata extraíble que se tiene en la muestra de fibra bicomponente, circunstancia ésta atribuible a la localización preferencial del metal en la parte externa de los filamentos que componen el hilado.
5. Se ha empleado microscopía SEM para evaluar el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en las fibras de polipropileno consideradas. Se ha podido comprobar como la nanoplata forma agregados o partículas de tamaños variables, entre unos pocos nanómetros hasta las decenas de micra. En la medida en que aumenta la concentración de nanopartículas metálicas en el hilo se aprecia un incremento en el número de agregados de plata de mayor tamaño (diámetro micrométrico), si bien en términos generales se tiene un alto grado de homogeneidad en los hilos objeto de estudio. Las nanopartículas de plata se localizan preferentemente en la región externa de los filamentos en la fibra bicomponente estudiada. En este material se tiene un menor número de agregados de plata de tamaño micrométrico, igualmente se tiene una menor concentración de plata en el hilo. El análisis mediante microscopía SEM del hilo MC/0,00%Ag/RE2.12 pone de manifiesto la presencia de nanoplata en muy pequeñas cantidades.
6. Se ha empleado la norma UNE-EN ISO 10993-5:2009 en el proceso de caracterización de la citotoxicidad de hilos de polipropileno-nanoplata. Las cinco fibras consideradas en este estudio, tras un proceso de lavado convencional, exhiben un nulo carácter citotóxico. Si no se lavan las muestras, éstas exhiben un marcado carácter citotóxico (grado 2 y 3). Esta circunstancia es atribuible al hecho de que el aceite de ensimaje Fasavin CF 64 incluye en su composición el producto bactericida Flerolan 9540 en una concentración de 0.3-0.4 % en peso, mezcla ésta con un marcado carácter citotóxico. En el intervalo de aditivación de nanopartículas de plata considerado en este estudio, desde un 0,25 hasta un 1% en peso, no se tienen diferencias significativas en las características citotóxicas de los hilos desarrollados.
7. Se ha utilizado la norma ASTM E 2149-10 en el estudio de caracterización de propiedades antibacterianas. Los tres prototipos de fibras monocomponente y la fibra bicomponente aditivadas con nanopartículas de plata presentan una

excelente actividad antibacteriana frente a los tres microorganismos seleccionados en este estudio, con una capacidad de reducción próxima al 100%. La muestra MC/0,00%Ag/RE2.12 por su parte, exhibe una buena actividad antibacteriana frente a la bacteria *Staphylococcus Aureus* ATCC-6538, siendo nula su capacidad de reducción de las otras dos especies empleadas en el estudio. Esta circunstancia encuentra su explicación en la contaminación del hilado con nanoplata y en la resistencia relativamente baja de esta especie bacteriana.

8. Se ha hecho uso de la norma AATCC Test Method 30-2004 (Método III) para el estudio de propiedades antifúngicas en los hilos polipropileno-nanoplata considerados. Para el intervalo de aditivación de nanoplata considerado en esta investigación, comprendido entre un 0 y un 1% en peso, los hilos de polipropileno no exhiben actividad antifúngica frente a los hongos *Aspergillus niger* ATCC 16404 y *Candida albicans* ATCC 10231. Sin embargo, un porcentaje de aditivación de nanoplata igual o superior al 0,50% en los hilos de polipropileno comporta una excelente actividad antifúngica frente al microorganismo *Trichophyton rubrum* CECT-27.

4. Estudio de viabilidad económica.

El presente apartado de la memoria tiene por objeto realizar un estudio de viabilidad económica del procedimiento estudiado para el desarrollo de hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata.

Para este fin, se analizará primeramente el proceso de extrusión de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata, realizando una simulación económica de la puesta a punto de una instalación industrial de hilatura por fusión de fibras de polipropileno. Posteriormente, se presenta el estudio económico realizado acerca del proceso de compounding o aditivación de la granza de polipropileno con nanopartículas de plata a implementar en la planta de hilatura por fusión de fibras.

4.1. Evaluación económica del proceso de extrusión de fibras termoplásticas.

En primer lugar, se va a determinar la unidad mínima de producción exigible a esta hipotética planta industrial de fabricación de hilos multifilamento de polipropileno. Para este ejercicio de simulación se aceptará que en esta planta de producción se dispondrá de una posición básica de una bobinadora con 6 bobinas de recepción. A partir de esta unidad de base todos los incrementos de producción serán múltiplos de la misma. Se va a considerar que el título medio del hilo POY a fabricar es de 250 decitex (1 dtex = 1g/10.000 m), empleando una velocidad de hilatura de 2.700 m/min. Partiendo de estas premisas, se dispone de una unidad básica de producción con los siguientes consumos de materia prima:

Tabla 4.1.-Consumos de materia prima para la unidad de producción propuesta.

Consumo de materia prima expresado en gr/min	405
Consumo de materia prima expresado en Kg/día	583,2
Consumo de materia prima expresado en Kg/mes	17.496

Para la realización del estudio de costes de producción se va a considerar la puesta a punto de una instalación con capacidad para la extrusión de fibras mono y bicomponente. En la Figura 4.1 se presenta el conjunto de elementos integrantes de dicha instalación industrial así como un coste aproximado para cada uno de ellos:

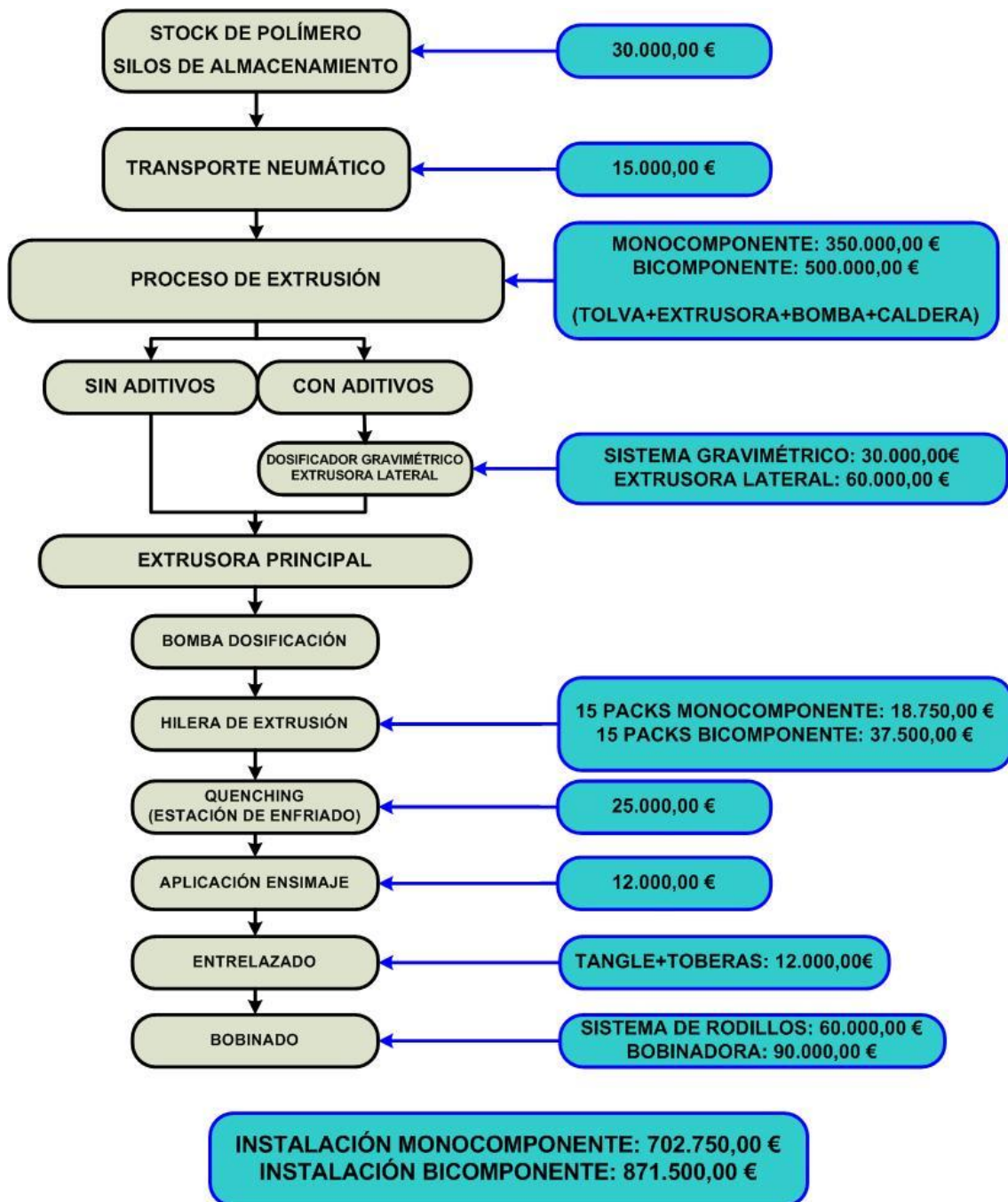


Figura 4.1.- Elementos constituyentes de la planta de extrusión de fibras.

Una planta industrial de hilatura por fusión va a requerir de una serie de servicios auxiliares imprescindibles para su correcto funcionamiento tales como:

- Polímero en stock: se debe disponer de un sistema de control de carga y descarga de los silos con transporte neumático hasta los secaderos de cada una de las líneas de producción.

- Taller de hileras: es uno de los servicios más importantes para el correcto funcionamiento de la hilatura, así como para garantizar un mínimo de calidad en los hilos a extruír. Los spinning packs, que son el soporte de la hilera, se han de limpiar por pirólisis para eliminar el polímero fundido, para a continuación sumergirlos en un baño de ultrasonidos. Finalmente, se debe verificar que los orificios no están obstruidos y proceder a su montaje. Además en este taller también se procederá a limpiar, inspeccionar y preparar las bombas volumétricas de dosificación de polímero.
- Laboratorio: servicio indispensable para analizar las características de los hilos en el inicio de la producción, así como para realizar el control de calidad periódico durante el proceso de fabricación propiamente dicho. Los ensayos a realizar en los hilos extruidos comprenden el estudio de propiedades físicas, la regularidad de título y el contenido de aceite de ensimaje.
- Estación de preparación de ensimaje: la correcta aplicación de los ensimajes (en la concentración necesaria) requiere disponer de cubas de preparación y depósito o depósitos para su almacenamiento y posterior alimentación en las diferentes posiciones mediante un circuito.
- Taller de reparación y mantenimiento de bobinadoras. El elemento básico de cada una de las posiciones es la bobinadora, que trabajara 24 horas/día a una velocidad media de 2.500-3.000 m/mn. Además estará soportando 6 bobinas que llegaran a un peso máximo de 15 kg/bobina. Evidentemente, durante el primer año el mantenimiento de este elementodel sistema no debería generar excesivos problemas pero evidentemente necesitará un mantenimiento preventivo. Además del servicio mecánico hay que tener en cuenta el servicio eléctrico, ya que todo el sistema está muy automatizado.
- Servicio de compresores (aire comprimido). Se requiere una línea de compresores con un sistema de reserva ante posibles incidencias. Hay que tener en cuenta que todas las bobinadoras tienen compensadores neumáticos, pero además el pasaje del hilo por la estación de estirado va a requerir la utilización de una pistola especial de alta velocidad.
- Acondicionamiento: la sala de hilatura necesita estar acondicionada en cuanto a humedad relativa y temperatura. Los valores de humedad relativa necesarios son de 55% a 65% y la temperatura de 23 a 26 °C.

En principio estos son, a título orientativo, los servicios auxiliares más importantes para mantener en correcto funcionamiento una planta industrial de hilatura.

Habiéndose estimado la unidad básica de producción en 17.500 kg/mes, se indica a continuación el coste aproximado asociado a la propia fabricación del hilado de polipropileno con nanopartículas, distinguiendo entre diferentes partidas presupuestarias:

- **Coste de amortización de la instalación de extrusión de fibras.**

A partir de los valores indicados en la Figura 4.1, es posible estimar los costes de amortización para una instalación industrial de hilados monocomponente y bicomponente. Se va a suponer que el plazo de recuperación de estas inversiones se fija en un periodo de 10 años. Así pues, considerando la unidad básica de producción de 17.500 kg/mes de hilo, se tiene que la amortización de las instalaciones repercute en el coste final del producto de forma diferente dependiendo de la tipología de producto a desarrollar y, por tanto, de la instalación a adquirir. En la Tabla 4.2 se presenta el coste de amortización dependiendo de si se va a acometer el desarrollo de un hilo monocomponente o bicomponente.

Tabla 4.2.- Coste de producto por amortización de equipamiento.

Tipología de producto/instalación	Coste de amortización de maquinaria
Hilo monocomponente	0,33 €/kg de producto
Hilo bicomponente	0,42 €/kg de producto

Por otro lado, en el capítulo de amortización de material inventariable se deberán considerar los equipos de laboratorio a emplear en las labores de control de calidad de producto e I+D. Este equipamiento de laboratorio podrá constar, como mínimo, de un dinamómetro, un regularímetro y de diversos equipos menores, valorándose todo el conjunto en 150.000,00 € aproximadamente. Igualmente, la sección de almacén de la instalación industrial va a requerir la adquisición de una carretilla tipo Toro, con un valor aproximado de 25.000,00 €. Estableciendo un plazo de recuperación de 10 años para estas inversiones, su amortización repercute en el coste final del producto en **0,08 €/kg** adicionales.

- **Coste de consumo de energía/agua.**

El coste de un producto se encuentra necesariamente condicionado por el consumo de energía requerido en el proceso de fabricación del mismo. Seguidamente, se presentan los valores medios de consumo energético en una planta de hilatura por fusión por kilogramo de materia manipulada:

- Consumo eléctrico (KWh/Kg): 1,4–1,7 kWh/kg. En promedio se puede adoptar 1,5 kWh/kg. Teniendo en cuenta la tarifa de 0,0596 €/kWh, el precio del

consumo eléctrico por kilogramo de producto surge de la siguiente multiplicación: $1,5 \text{ kWh} \times 0,0596 \text{ €/kWh} = \mathbf{0,0894 \text{ €/kg}}$.

- Consumo de vapor: se necesita para los acondicionamientos y limpieza de hileras. El consumo se estima entre 0,45–0,65 ton/ton de hilo. Como valor promedio se puede considerar 0,5 ton/ton. Teniendo en cuenta la tarifa de 10,82 €/ton, el precio de consumo de vapor es: $0,5 \text{ ton} \times 10,82/1000 \text{ kg} = \mathbf{0,0054 \text{ €/kg}}$.
- Agua: empleada en la refrigeración de las extrusoras además de los sistemas de aire acondicionado, preparación de ensimajes, etc. El consumo de este recurso se estima en 1,8–2,1 m³/ton de hilo. En promedio se puede considerar 2 m³/ton. Teniendo en cuenta la tarifa de 0,21 €/m³, el precio de consumo de agua es: $2 \text{ m}^3 \times 0,21 \text{ €/m}^3/1000 \text{ kg} = \mathbf{0,00042 \text{ €/kg}}$.

Así pues, el coste total asociado al consumo de energía por kilogramo de producto producido surge de realizar la siguiente suma:

Coste energético/kg de producto = $(0,0894 + 0,0054 + 0,00042) \text{ €/kg} = \mathbf{0,0952 \text{ €/kg}}$.

- **Coste de mano de obra directa.**

El coste de la mano de obra directa contempla únicamente a los operarios que manipulan directamente la materia a nivel de planta. La estimación de mano de obra directa se estima en 150- 200 kg/hora de operario, se puede aceptar como valor medio 175 kg/hora operario. En cuanto al precio hora de la mano de obra de operario se puede adoptar de 12 a 15 €.

Así pues, teniendo en cuenta la capacidad producción de la planta industrial considerada en esta simulación (17.500 kg/mes), el coste de la mano de obra a repercutir en el producto final es de $0,085 \text{ €/Kg}$.

- **Coste de mano de obra indirecta.**

En esta partida se va a considerar el coste asociado a las labores de mantenimiento de las instalaciones, el cual contempla el valor de la mano de obra de mecánicos y electricistas además de los recambios necesarios para mantener la planta en correcto estado de funcionamiento. El valor estimado es de 0,09 a 0,15 €/kg. Para este caso práctico se tomará como valor de referencia $\mathbf{0,11 \text{ €/kg}}$.

Igualmente, se debe considerar el coste de mantenimiento del taller de hileras. Independiente del mantenimiento normal de la planta se tiene el coste de preparación y limpieza de los packs de las hileras. El coste en este taller se da por pack

manipulado, en este caso no aplica el valor de la producción, ya que en función de la materia y del hilo se han de manipular más o menos elementos. El coste medio es de 150 €/pack (oscila entre 145 y 160 €/pack). En el presente estudio no se repercutirá en el coste final de producto el mantenimiento del taller de hileras.

- **Coste de material fungible auxiliar.**

Independientemente del polímero base a utilizar y de los aditivos o masterbatch en que estén concentrados, hay un conjunto de materias auxiliares imprescindibles en cualquier planta de hilatura por fusión. Entre estas materias de consumo habitual hay que citar:

- Ensimajes: compuestos de naturaleza oleica empleados en la lubricación del hilo. Estos ensimajes se aplican en solución acuosa con una concentración media del 12% peso/volumen, siendo la tasa a aplicar sobre el hilo del orden del 0,8% en peso.
- Aceite térmico: En caso de no disponer de una planta de hilatura que este totalmente calefactada eléctricamente, hecho éste poco habitual, se utiliza aceite térmico para uniformizar la temperatura en todas las posiciones del sistema. Para ello se ha de seleccionar el tipo de aceite adecuado en función de la gama de polímeros a utilizar, atendiendo principalmente a la temperatura de fusión del polímero a procesar. Se trabaja en fase vapor, por tanto se han de hacer purgas periódicas y esto hace que se tenga que ir aportando aceite al circuito.
- Material de filtración para los spinning packs: las hileras necesitan que se aplique un lecho de filtración para incrementar la presión en las mismas con el fin de que el flujo de polímero sea uniforme en todos sus orificios. El lecho de filtración está compuesto por filtros metálicos y arena metálica, cada vez que se cambia la hilera se han de reponer.
- Guías de cerámica: cualquier punto de roce del hilo ha de estar protegido por una guía de cerámica para disminuir la fricción e incluso en el caso del polipropileno han de ser rotativas. Estas guías se han de reponer cuando la fricción del hilo modifica la superficie de la misma y esto hace que se incremente la tensión, por ello las guías de cerámica son consideradas como materia de consumo.
- Material de cartonaje: el material de cartonaje necesario es diverso. Por un lado se tienen los tubos de cartón para la recepción del hilo, este es el elemento de mayor consumo ya que se consume una unidad por 10 kg de hilo.

Por otro lado, el embalaje para el stock de las bobinas se compone de palets de madera y el cartón que forma la caja para su seguridad en el almacenaje.

- Varios: evidentemente hay otras materias de consumo pero a menor escala, por ejemplo los aditivos para la limpieza de las hileras, los disolventes para la limpieza de guías, etc.

De los elementos consumibles anteriormente referenciados, se va a repercutir en el precio final del producto el coste asociado únicamente al consumo del aceite de ensimaje y del material de cartonaje.

El cálculo del coste del ensimaje se obtiene a partir de considerar un valor medio de precio de ensimaje de 4 €/Kg y, dado que la dosis a aplicar es de 0,8% en peso (8 g ensimaje/kg de producto), el precio final de producto se incrementará en **0,032 €/kg**.

Por otro lado, para la estimación del coste del cartonaje se van a considerar los siguientes aspectos:

- a) Coste del cartón soporte o tubo: el precio medio de 1000 unidades es de 450 € (0,45 €/tubo). Suponiendo que el peso medio de hilo por tubo es de 12 kg de materia, se tiene que el coste del cartón soporte o tubo por kg de producto es de **0,0375 €/kg**.
- b) El coste del embalaje consta de la base del palet y el cartón que lo protege, el precio medio de este conjunto se sitúa en 20 €/kg, siendo el peso de materia por unidad de palet de unos 400 kg. Así pues, el coste de embalaje por kilogramo de producto es de **0,05 €/kg**.

Para completar este estudio de costes se debería definir el coste del edificio donde alojar esta unidad de producción. Dependiendo de la región geográfica donde se desee instalar la planta, el coste del edificio puede variar de forma significativa. Para los objetivos de este estudio de viabilidad económica se descarta la consideración de este aspecto. No obstante, conviene señalar que la unidad de producción considerada puede representar unas dimensiones próximas a los 300 m², incluyendo almacén y servicios varios.

Finalmente, a modo de resumen se recoge en la Tabla 4.3 el coste asociado a la fabricación de un hilo monocomponente y bicomponente de polipropileno aditivado con nanopartículas de plata, teniendo en cuenta las diferentes partidas económicas anteriormente comentadas.

Tabla 4.3.- Coste de fabricación de hilo de polipropileno aditivado con nanoplata.

Concepto	Coste (€/kg)	Coste (€/kg)
	Hilatura Monocomponente	Hilatura Bicomponente
AMORTIZACIÓN INSTALACIÓN PRODUCTIVA	0,33	0,42
AMORTIZACIÓN INSTALACIÓN AUXILIAR	0,08	0,08
MANO DE OBRA DIRECTA	0,09	0,09
MANO DE OBRA INDIRECTA	0,11	0,11
CONSUMO ENERGÉTICO/AGUA	0,09	0,09
MATERIAL FUNGIBLE AUXILIAR	0,12	0,12
TOTAL	0,82	0,91

Atendiendo a la información contenida en la Tabla 4.3, el coste de fabricación de un hilo de polipropileno-nanoplata, excluyendo el coste de las materias primas, ronda los 2,5 €/kg.

4.2. Evaluación económica del proceso de mezclado por extrusión de polipropileno con plata nanométrica.

Una vez realizado el estudio de costes asociado al proceso de hilatura por fusión de fibras de polipropileno, se recoge en este capítulo la valoración económica relativa a la fabricación de las mezclas polipropileno-nanoplata a emplear en la instalación industrial de hilatura propuesta. Cabe recordar que el desarrollo de las mezclas polipropileno-nanoplata va a requerir de la utilización de una instalación industrial de extrusión de doble husillo co-rotante.

Para el caso práctico considerado en este estudio de viabilidad económica, se va a suponer que las mezclas de polipropileno-nanoplata se realizan en una empresa externa. Así pues, el coste que se debe repercutir en el precio final de producto vendrá condicionado por los siguientes aspectos:

- **Coste de las materias primas a utilizar en el proceso de mezcla: polipropileno, nanopartículas de plata y aditivos.**

En la Tabla 4.4 se presentan los costes de las materias primas empleadas en la operación de desarrollo de mezclas polipropileno-nanoplata indicados por cada uno de los proveedores en diciembre de 2011.

Tabla 4.4.- Costes de las materias primas empleadas en el desarrollo de mezclas polipropileno-nanoplata (actualizado en diciembre de 2011).

PRODUCTO	COSTE
Polipropileno Moplen HP 561 S (Lyondell Basell)	1,77 €/kg
Nanoplata AG-M-025M-NP.100N (American Elements, Inc.)	4.160,00 €/kg
SLIP ANTIBLOCK 93006 (IQAP Masterbatch Group, S.L.)	4,59 €/kg
Estabilizante térmico 92098 (IQAP Masterbatch Group, S.L.)	9,81 €/kg

A partir de la información anteriormente señalada es posible establecer el coste de diferentes mezclas polipropileno-nanoplata considerando únicamente la composición de cada una de estas composiciones (Tabla 4.5).

Tabla 4.5.- Escandallo de costes de mezclas polipropileno-nanoplata en función de su composición porcentual.

PRODUCTO	Composición (% peso)		COSTE
PP-(2%)SLIP/600	% PP	97,600	1,86 €/kg
	% SLIP	2,000	
	% EP	0,400	
	% nAg	0,000	
PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	% PP	96,624	43,44 €/kg
	% SLIP	1,980	
	% EP	0,396	
	% nAg	1,000	
PP-(1%)SLIP/(0,5%)AgPVP/600	% PP	98,312	22,60 €/kg
	% SLIP	0,990	
	% EP	0,198	
	% nAg	0,500	
PP-(0,5%)SLIP/(0,25%)AgPVP/600	% PP	99,156	12,19 €/kg
	% SLIP	0,495	
	% EP	0,099	
	% nAg	0,25	

- **Coste de fabricación del masterbatch polipropileno-nanoplata.**

La relación de costes anteriormente señalada únicamente contempla el encarecimiento de la matriz de polipropileno como consecuencia de la aditivación de la misma con los aditivos funcionales. A la hora de calcular el coste definitivo de las mezclas polipropileno-nanoplata a escala industrial también se deberán tener en cuenta otros condicionantes tales como:

- Coste de la mano de obra (operación de transformación + mantenimiento).
- Coste de consumibles de proceso (elementos del husillo de extrusión).
- Coste del consumo eléctrico y de agua.

- Coste de amortización de equipos.
- Coste de envasado y expedición de la materia prima hasta su destino.

A este respecto y teniendo en cuenta que la unidad básica de producción de la planta industrial de hilatura por fusión considerada en este estudio de viabilidad económica es de 17.500 kg/mes, se ha estimado un coste aproximado de 0,35€/kg asociado únicamente al proceso de aditivación de polipropileno con nanopartículas de plata en una instalación industrial de mezclado de doble husillo co-rotante. Este valor surge de considerar que la operación de compounding o mezclado se realiza en una empresa externa especializada, con equipos industriales con una capacidad productiva de 1ton/h y un consumo energético medio de 0,54kWh/kg.

Conocido el coste de producción de mezclas polipropileno-nanoplata, es posible determinar el coste total que deberán presentar las mezclas polipropileno-nanoplata consideradas en este estudio de evaluación económica del proyecto.

Tabla 4.6.- Escandallo de costes de mezclas polipropileno-nanoplata atendiendo a su composición porcentual y al proceso productivo.

PRODUCTO	COSTE (€/kg)		
	COMPOSICIÓN	PRODUCCIÓN	TOTAL
PP-(2%)SLIP/600	1,86	0,35	2,21
PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600	43,44	0,35	43,79
PP-(1%)SLIP/(0,5%)AgPVP/600	22,60	0,35	22,95
PP-(0,5%)SLIP/(0,25%)AgPVP/600	12,19	0,35	12,54

Atendiendo a la información contenida en la Tabla 4.6, el coste de fabricación de un kilogramo de granza de polipropileno-nanoplata, va a variar desde los 12,54 €/kg hasta los 43,79 €/kg, dependiendo de la concentración de nanopartículas de plata en el polímero termoplástico (0,25 y 1,00% respectivamente).

4.3. Conclusiones del estudio de viabilidad económica del proyecto.

Habiendo finalizado el estudio de viabilidad económica de los procesos de desarrollo de mezclas de polipropileno-nanoplata y su posterior implementación en el proceso de hilatura por fusión, se dispone de información suficiente para realizar una estimación

del coste total de producción en su conjunto, partiendo desde las materias primas hasta llegar al producto final: hilo de polipropileno POY de 250 dtex aditivado con diferentes porcentajes de nanopartículas de plata.

En la Tabla 4.7 se presenta una simulación económica relativa a la fabricación de diferentes hilos de polipropileno con nanopartículas de plata de acuerdo con el contenido científico-técnico de la investigación presentada en esta memoria.

Así pues, se puede observar como un hilo de polipropileno de configuración monocomponente aditivado con un 1% en peso de nanoplata recubierta de PVP presenta un coste de fabricación de 44,86 €/kg, aproximadamente.

El estudio de investigación realizado refleja que un hilado aditivado con un 0,5% en peso de nanoplata exhibe un comportamiento antibacteriano y antifúngico comparable al hilo aditivado con un 1,00% en peso de metal nanométrico. Un hilado monocomponente aditivado con un 0,5% en peso de nanoplata presenta un coste de fabricación aproximado de 24,02 €/kg. Si se opta por la fabricación de un hilo bicomponente corteza-núcleo con la misma proporción de ambos constituyentes en cada filamento del hilo, siendo la concentración de nanoplata en la corteza de un 0,50% en peso, el coste de este artículo es de 13,74 €/kg. Si se reduce la proporción del elemento corteza hasta un 30%, manteniendo la concentración de nanopartículas de plata en la corteza en un 0,50% en peso, el coste de producto se reduce hasta un valor aproximado de 9,59 €/kg.

Si se reduce todavía más el porcentaje de nanopartículas de plata en el hilo hasta un 0,25% en peso, un hilado monocomponente presenta un coste de fabricación de 13,61 €/kg. La fabricación de un hilado bicomponente corteza-núcleo donde la parte externa se aditiva con un 0,50% en peso de nanoplata (teniéndose la misma proporción de corteza y de núcleo) presenta un coste aproximado de 8,54 €/kg.

Un coste de producto comprendido entre 8 y 15 €/kg para un hilo de polipropileno multifuncional con propiedades antibacterianas y antifúngicas es relativamente competitivo en el actual mercado de textiles técnicos. Materiales textiles bioactivos tales como el bambú, la soja, el PLA así como las fibras Nylgold®, Nylcare®, Papolis®, Refreal®, So Sure® o Bekinox® se comercializan a diferentes precios comprendidos entre 2 y 50 €/kg, dependiendo del producto considerado.

Por tanto, definiendo debidamente una aplicación concreta para los hilos objeto de investigación en este proyecto, se entiende que su coste de fabricación permite albergar la posibilidad de una comercialización en el corto-medio plazo.

Tabla 4.7.- Coste de fabricación de diferentes prototipos de hilo polipropileno-nanoplata.

TIPOLOGÍA DE PRODUCTO		MASTERBATCH		COSTE HILATURA	COSTE TOTAL
CONFIGURACIÓN	% NANOPLATA	FORMULACIÓN	COSTE		
MONOCOMPONENTE	1,00%	100% [PP-(2%)SLIP/(1%)AgPVP/600]	44,04 €/kg	0,82 €/kg	44,86 €/kg
MONOCOMPONENTE	0,50%	100% [PP-(1%)SLIP/(0,5%)AgPVP/600]	23,20 €/kg	0,82 €/kg	24,02 €/kg
MONOCOMPONENTE	0,25%	100% [PP-(0,5%)SLIP/(0,25%)AgPVP/600]	12,79 €/kg	0,82 €/kg	13,61 €/kg
BICOMPONENTE CORTEZA-NÚCLEO (50/50)	0,25 %	50% [PP-(2%)SLIP/600] 50% [PP-(1%)SLIP/(0,5%)AgPVP/600]	12,83 €/kg	0,91 €/kg	13,74 €/kg
BICOMPONENTE CORTEZA-NÚCLEO (30/70)	0,15 %	70% [PP-(2%)SLIP/600] 30% [PP-(1%)SLIP/(0,5%)AgPVP/600]	8,68 €/kg	0,91 €/kg	9,59 €/kg
BICOMPONENTE CORTEZA-NÚCLEO (50/50)	0,125 %	50% [PP-(2%)SLIP/600] 50% [PP-(0,5%)SLIP/(0,25%)AgPVP/600]	7,63 €/kg	0,91 €/kg	8,54 €/kg

V. Conclusiones.

De acuerdo con los objetivos planteados y atendiendo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- Desde un punto de vista general y de acuerdo con el objetivo principal de la investigación, el trabajo ha permitido desarrollar hilos de polipropileno aditivados con nanopartículas de plata. Los hilos desarrollados presentan configuración monocomponente y bicomponente de tipo corteza-núcleo.
- Parámetros de proceso tales como la velocidad de extrusión y la naturaleza de los agentes compatibilizantes, deben ser considerados en el desarrollo de mezclas polipropileno-nanoplatina con un alto grado de homogeneidad, mediante sistemas de extrusión co-rotante.
- Estos hilos de polipropileno funcionalizado con nanopartículas de plata exhiben unas muy buenas características en términos de propiedades mecánicas, térmicas, citotóxicas y antibacterianas. Las propiedades antifúngicas son moderadas. Así pues, se entiende que estos materiales textiles son susceptibles de ser aplicados en el ámbito médico-hospitalario.
- Se ha evaluado la viabilidad económica del presente proyecto de investigación. El estudio económico realizado viene a indicar que es factible la fabricación de este producto en un intervalo de costes aproximado de 10-15 €/kg, precio éste competitivo en el sector de textiles técnicos.

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales se pueden establecer las siguientes conclusiones.

RESPECTO AL ESTUDIO DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN DE MEZCLAS POLIPROPILENO-NANOPARTÍCULA.

- La tecnología de extrusión de doble husillo co-rotante presenta interesantes posibilidades de aplicación en el desarrollo de mezclas polímero-nanopartícula. En el presente estudio se han desarrollado 48 prototipos diferentes de mezclas polipropileno-nanoplatina.
- En la actualidad, se dispone de diferentes fabricantes de nanopartículas, los cuales están en disposición de suministrar este material en diferentes formatos de presentación, con tamaños y recubrimientos variados. Así pues, en la presente investigación se han empleado cinco tipos de nanopartículas diferentes: AgPURE Wax 5.1, S2-30, S2-80, AG-M-03-NP.40 y AG-M-03-NPC.40. El empleo de alimentadores gravimétricos por pérdida de peso ha

permitido una correcta dosificación de las nanopartículas de plata en el interior del extrusor.

- La tecnología de extrusión de doble husillo co-rotante admite la incorporación de un número importante de diferentes componentes en la mezcla final obtenida. En el presente estudio se ha incluido en la formulación de estas mezclas, diferentes agentes compatibilizantes (copolímero PPgMA, masterbatch PP-POSS y agente SLIP). Además, se ha incorporado en su composición un estabilizante térmico, con el fin de prevenir la degradación térmica del material durante las operaciones de mezclado e hilatura por fusión.
- Las principales variables de proceso a considerar en la operación de mezclado de matrices de polipropileno y nanopartículas de plata en equipos de extrusión de doble husillo co-rotante son: el perfil de los husillos de extrusión y la velocidad de giro de los mismos. La configuración de los husillos de extrusión no se ha modificado durante la realización de las pruebas de extrusión, sin embargo, sí que se ha variado la velocidad de extrusión en el intervalo 200-1200 rpm, estudiándose debidamente la influencia de este parámetro. La bibliografía consultada con motivo de la presente investigación descarta la influencia de la temperatura sobre la naturaleza de mezclas polímero-nanopartícula desarrolladas empleando la técnica de procesado considerada en esta investigación y, por tanto, se ha descartado el estudio de este parámetro experimental.
- La operación de mezclado de polipropileno con nanopartículas de plata en equipos de extrusión de doble husillo co-rotante dota al material resultante de una destacable capacidad de retención de la temperatura. Este hecho puede ocasionar problemas durante la recepción de producto tras la operación de granzeado. Se aconseja la recolección de producto en contenedores metálicos o de cualquier otro material con una elevada resistencia térmica. Por otro lado, las nanopartículas de plata dotan de una coloración marrón/gris a la matriz de polipropileno.

RESPECTO AL ESTUDIO DE PROPIEDADES TÉRMICAS, GRADO DE HOMOGENEIDAD Y ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE MEZCLAS POLIPROPILENO-NANOPARTÍCULA.

- La estabilidad térmica de las mezclas polipropileno-nanoplatina es excelente, teniéndose un efecto sinérgico entre las nanopartículas de plata y el agente químico encargado de prevenir procesos de degradación termo-oxidativa. Únicamente la nanoplatina AgPURE Wax 5.1. otorga a la matriz de polipropileno receptora una baja estabilidad térmica debido a su especial composición, mayoritariamente copolímero EVA.

- En general, el grado de homogeneidad de las mezclas polipropileno-nanoplatas es relativamente bueno. Sin embargo, la dispersión de las nanopartículas de plata en el seno de la matriz de polipropileno es mejorable. Se han hecho uso de diferentes técnicas analíticas para estudiar la homogeneidad de las mezclas polímero-nanopartícula: difracción de rayos X, microscopía SEM y microscopía TEM. Se puede afirmar que las nanopartículas de plata se dispersan de forma similar con independencia de la velocidad de extrusión considerada. Este hecho posibilita el desarrollo de mezclas polímero-nanopartícula a elevadas velocidades de extrusión.
- Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la fórmula de Scherrer, para la determinación del tamaño medio de partícula ponen de manifiesto que la plata aditivada presenta dimensiones nanométricas, si bien el estudio de microscopía SEM ha revelado la tendencia que manifiesta este material a formar agregados de tamaño nano y micrométrico.
- Empleando las técnicas de microscopía electrónica TEM y SEM se ha podido comprobar la influencia del recubrimiento de las nanopartículas de plata en el grado de dispersión en la matriz de polipropileno. Así pues, las nanopartículas de plata recubiertas de PVP (AG-M-03-NP.40) se dispersan de forma más eficiente en comparación con las nanoplatas no recubiertas (S2-30, S2-80) o bien aquellas recubiertas de ácido oleico (AG-M-03-NPC.40).
- Los tres agentes compatibilizantes considerados en esta investigación no presentan una efectividad destacable en la mejora de la homogeneidad de las mezclas desarrolladas.
- Se ha caracterizado la actividad antibacteriana de mezclas polipropileno-nanoplatas. Aquellas mezclas donde la nanoplatas presenta un menor tamaño de partícula, o bien ésta se encuentra mejor dispersada, exhiben una mejor actividad antibacteriana.
- Matrices de polipropileno aditivadas con un 1 y un 2% en peso de nanoplatas exhiben una notable actividad antibacteriana frente a las especies *E. Coli* y *S. Aureus*.

RESPECTO AL ESTUDIO DEL PROCESO DE HILATURA POR FUSIÓN DE MEZCLAS POLIPROPILENO-NANOPARTÍCULA.

- Ha sido posible el desarrollo de hilos multifilamento de polipropileno aditivado con nanopartículas de plata. Para este fin, se ha hecho uso de la tecnología conocida como hilatura por fusión, empleando una planta experimental que

simula a la perfección las condiciones de proceso propias de esta actividad industrial. Se han desarrollado un total de veintinueve prototipos de hilo multifilamento de polipropileno aditivado con diferentes porcentajes de nanopartículas de plata (0-1% en peso), veintiocho de los cuales son de tipo monocomponente y uno de ellos posee configuración bicomponente corteza-núcleo. Durante el procesado de hilos monocomponente las principales variables consideradas han sido la relación de estirado (1,47-1,58-1,90-2,12-2,42-2,65-3,21) y el porcentaje de nanopartículas de plata (0,00-0,25-0,50-1,00% en peso). La fibra bicomponente presenta un núcleo de polipropileno virgen (Moplen HP 561 S) y una corteza de polipropileno aditivado con un 0,25% en peso de nanopartículas de plata.

- Es importante señalar que las mezclas de polipropileno con nanopartículas de plata exhiben una procesabilidad aceptable. Esta compleja mezcla de polímero y metal nanoparticulado tiende a obturar los orificios del cabezal de hilatura. Esta situación ha podido corregirse añadiendo un 2% en peso adicional del agente SLIP ANTIBLOCK en la tolva de polímero de la extrusora. Por otro lado, las matrices de polipropileno aditivadas con un 1% en peso de nanoplatina (porcentaje de aditivación máximo considerado en este estudio) presentan una capacidad de estirado limitada, teniéndose problemas de rotura del hilo cuando se supera una relación de estirado superior a 3,20. Mas allá de las dos limitaciones anteriormente indicadas, las mezclas polipropileno-nanoplatina son perfectamente aplicables en el proceso de hilatura por fusión.

RESPECTO AL ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS, COMPOSICIÓN QUÍMICA, GRADO DE HOMOGENEIDAD Y BIOACTIVIDAD DE MEZCLAS POLIPROPILENO-NANOPARTÍCULA.

- Se han caracterizado los diferentes prototipos de hilos polipropileno-nanoplatina en términos de determinación de la densidad lineal y de las propiedades mecánicas. El conjunto de hilos desarrollado en esta investigación poseen un título aproximado de 260-270 dtex. Las propiedades mecánicas de los hilos son aceptables, viéndose influenciadas en mayor medida por la relación de estirado frente al porcentaje de nanoplatina presente en el hilo.
- Se ha determinado la estabilidad térmica y la cristalinidad de los hilos polipropileno-nanoplatina empleado la técnica analítica denominada calorimetría diferencial de barrido. La resistencia térmica de los prototipos desarrollados a partir de mezclas cuya síntesis ha requerido dos ciclos de mezclado previo, es inferior a la del polipropileno virgen. Por el contrario, si el material empleado en el proceso de hilatura por fusión tan solo ha experimentado un ciclo de extrusión previo su estabilidad térmica es superior a la del polipropileno virgen.

La cristalinidad de los hilos aumenta en la medida en que se incrementa el porcentaje de plata y la relación de estirado.

- Se ha determinado el contenido total en plata de cinco hilados con diferente concentración teórica de plata nanométrica en su composición. Los resultados obtenidos reflejan que el contenido real de plata es ligeramente inferior al esperado, si bien es más que aceptable la diferencia existente.
- Se ha determinado el porcentaje de plata extraíble en cinco prototipos con diferente concentración de nanometal en su composición. La cantidad de plata extraíble es relativamente baja, entre 0 y 20 ppm. Se debe destacar el elevado porcentaje de plata extraíble que se tiene en la muestra de fibra bicomponente, circunstancia ésta atribuible a la localización preferencial del metal en la parte externa de los filamentos que componen el hilado.
- Mediante microscopía SEM se ha evaluado el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en las fibras de polipropileno consideradas. En general, los resultados obtenidos revelan una buena dispersión de la nanoplata en las fibras de polipropileno. Se ha podido comprobar como la nanoplata forma agregados o partículas de tamaños variables, entre unos pocos nanómetros hasta las decenas de micra. Tanto mayor es el contenido de nanoplata en el hilo, se tiene un diámetro de partícula superior en los agregados metálicos. En las fibras bicomponente corteza-núcleo se aprecia perfectamente la presencia de nanometal en la región externa de todos y cada uno de los filamentos que componen el hilo.
- Se ha estudiado el carácter bioactivo de los hilos polipropileno-nanoplata en términos de citotoxicidad, actividad antibacteriana y comportamiento fungicida. En el intervalo de aditivación de nanopartículas de plata considerado en este estudio, desde un 0,25 hasta un 1% en peso, no se tienen características citotóxicas significativas. Este hecho posibilita la aplicación de estos materiales en el desarrollo de productos en contacto con la piel. La actividad antibacteriana frente a los tres microorganismos considerados de los hilos aditivados con nanoplata es excelente, con una capacidad de reducción próxima al 100%. Las propiedades antifúngicas de los hilos polipropileno-nanoplata son moderadas, siempre a partir de un porcentaje de aditivación del 0,5% en peso y para determinadas especies microbianas.

RESPECTO AL ESTUDIO DE VIABILIDAD ECONÓMICA DEL PROYECTO.

- Se ha realizado una simulación económica relativa a la puesta a punto de una instalación industrial para la hilatura por fusión de 17.500 kg/mes de hilo multifuncional (250 dtex, 2.700m/min). El coste asociado única y

exclusivamente a la fabricación del hilo (materias primas no incluidas) es de 0,80-0,90 €/kg, aproximadamente.

- El coste de las materias primas que componen el hilo multifuncional junto con el coste asociado a la fabricación de las mezclas polímero-nanopartícula en una instalación industrial de extrusión, se encuentra en el intervalo 13- 45 €/kg aproximadamente, dependiendo de la concentración de nanoplata incorporada en la matriz (0,25 y 1,00 % en peso, respectivamente).

- La fabricación de un hilo bicomponente corteza-núcleo, donde la concentración de nanoplata en la corteza es de un 0,50% en peso, posee un coste de producción aproximado de 15 €/kg. Atendiendo a los resultados experimentales obtenidos en esta investigación, un hilado con estas características debe presentar una bioactividad destacable en términos de comportamiento antibacteriano y antifúngico. El coste estimado para este producto es competitivo en el actual mercado de los textiles de uso técnico, quedando probada la viabilidad económica del proyecto.

VI. Líneas de trabajo futuras

|

La investigación realizada en este trabajo ha permitido obtener resultados satisfactorios, derivados de la consecución, con éxito, de los objetivos planteados para la presente iniciativa: el desarrollo de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata. Sin embargo, del correcto ejercicio de investigación llevado a cabo en esta actuación, se desprenden futuras líneas de investigación con el fin de analizar aspectos no tratados en este trabajo y que permiten complementar los resultados obtenidos. Seguidamente, se presentan las posibles líneas de trabajo a desarrollar en un futuro relacionadas con esta investigación:

1. Investigación de agentes compatibilizantes polipropileno-nanoplatina alternativos a los estudiados en este trabajo, con vistas a la mejora del grado de dispersión de las nanopartículas de plata en el seno de la matriz polimérica.

En la investigación realizada queda constatado que el grado de dispersión de las nanopartículas de plata en el seno de la matriz de polipropileno es mejorable. En un número importante de las muestras estudiadas mediante técnicas de microscopía electrónica se aprecia la presencia de agregados de nanopartículas de plata en el polímero. En algunos casos, el tamaño de estos agregados es de orden micrométrico. Es interesante por tanto, plantear una línea de investigación futura relativa a la identificación y posterior implementación de agentes compatibilizantes alternativos a los utilizados en el desarrollo de sistemas polipropileno-nanoplatina objeto de estudio en la presente investigación. En tanto en cuanto sea mejor el grado de dispersión de las nanopartículas en el polímero base, es de esperar una mayor actividad antibacteriana y antifúngica en el producto final.

2. Optimización del contenido en nanopartículas de plata en las fibras de polipropileno con vistas a la obtención de hilados antibacterianos con un precio más competitivo.

En el presente estudio se han desarrollado hilados con porcentajes de aditivación de nanoplatina teóricos comprendidos en el intervalo 1,00-0,25% en peso. Los hilados de fibra monocomponente con un 0,25% en peso de nanopartículas de plata han exhibido excelentes propiedades antibacterianas frente a las especies microbianas seleccionadas. Se entiende como una futura línea de actuación, la optimización del contenido en nanoplatina en los hilados de polipropileno, es decir, comprobar si con un porcentaje menor del material nanoparticulado se consigue idéntico comportamiento biocida. Cabe destacar, que toda reducción en el porcentaje de aditivación de nanopartículas de plata se debe traducir en una reducción significativa del coste de la solución estudiada.

3. Optimización del proceso de extrusión de fibras bicomponentes corteza-núcleo: desarrollo de hilados antibacterianos con un precio competitivo.

En el presente trabajo de investigación se ha podido comprobar cómo la técnica de extrusión de fibras bicomponentes es una muy interesante posibilidad para la obtención de hilados con excelentes propiedades biocidas pero con un menor contenido del aditivo nanoparticulado. En esta investigación, se ha desarrollado un hilado donde todos y cada uno de los filamentos estaban conformados por un núcleo de polipropileno virgen y una corteza de polipropileno aditivado con nanoplata en un 0,25% en peso. La relación corteza núcleo ha sido de 1:1. Nótese que la tecnología de fabricación de estos hilos bicomponentes admite una menor proporción del elemento denominado como corteza, hecho éste que se traduce en una reducción del coste de la solución estudiada manteniendo, a priori, las propiedades antibacterianas. Así pues, en base a este razonamiento se presenta como futura línea de investigación la optimización del proceso de obtención de hilos bicomponentes de tipo corteza-núcleo donde el elemento corteza sea minoritario, pero suficiente para no apreciarse una disminución en el efecto antibacteriano en el producto resultante.

4. Análisis de la resistencia a agentes químicos y físicos para hilos de polipropileno-nanoplata.

Igualmente importante será determinar la degradación (pérdida de propiedades mecánicas) del hilo aditivado con nanoplata en función de agentes externos tales como: radiación UV, compuestos químicos de naturaleza ácida y básica, temperatura, humedad, microorganismos, etc. No es conocida la influencia de las nanopartículas de plata sobre la resistencia del material frente a los agentes anteriormente señalados.

5. Investigación del proceso de tejeduría de hilados antibacterianos de polipropileno aditivado con plata con vistas a su implementación en el desarrollo de textiles de uso médico.

La presente investigación ha contemplado el proceso de extrusión de un masterbatch de polipropileno-nanoplata y su posterior utilización en el proceso de hilatura por fusión de hilados antibacterianos, tanto monocomponentes como bicomponentes. Dado el alcance de este trabajo, se ha excluido del mismo la investigación del proceso de tejeduría de estos hilados técnicos, de forma que se desarrollaran textiles de uso hospitalario y/o médico. Se tiene una amplia tipología de productos textiles destinados al ámbito médico-hospitalario susceptibles de implementar la solución estudiada en este trabajo: apósitos y vendas, sábanas, indumentaria, hilos de sutura, etc. Así pues, se plantea como una posible futura línea de investigación el estudio asociado al desarrollo de diferentes estructuras textiles que utilicen los hilados antibacterianos objeto de estudio en este trabajo.

6. Análisis del grado de interacción entre la piel humana y las nanopartículas de plata en textiles desarrollados a partir de los hilos objeto de investigación.

En el presente estudio se ha podido evaluar el grado de citotoxicidad de los hilos polipropileno-nanoplatina desarrollados, obteniéndose resultados muy positivos en este sentido en las pruebas in vitro realizadas. No obstante, dada la controversia existente con respecto a la utilización de nanopartículas antropogénicas en aplicaciones donde éstas interactúen con el ser humano, es posible plantear una futura línea de investigación relativa al estudio de la interacción nanoplatina-piel humana. Más concretamente, se deberá analizar la liberación y posible asimilación de nanopartículas de plata procedentes de un textil desarrollado a partir de los hilos aditivados objeto de investigación por parte de la piel humana. En última instancia, se debiera analizar la influencia que la asimilación de estas nanopartículas de plata presenta en el organismo receptor en caso de darse una asimilación de nanoplatina por vía dérmica.

7. Identificación de aplicaciones no relacionadas con el campo de textiles médicos para los hilos aditivados objeto de investigación.

La presente investigación ha contemplado, preferentemente, la aplicación de los hilos polipropileno-nanoplatina en aplicaciones de uso médico-hospitalario. Sin embargo, se tienen numerosas aplicaciones técnicas de interés para los materiales objeto de estudio: filtración, automoción, geotextiles, etc. Se puede desarrollar una futura línea de actuación enfocada en la identificación de nuevas aplicaciones de uso técnico no relacionadas con el ámbito de salud para los hilos multifuncionales desarrollados.

8. Estudio de la interacción nanopartícula de plata-colorante en hilos de polipropileno tintados en masa.

El polipropileno, dada su particular composición química, es tintado en masa. En la presente investigación no se ha empleado colorante alguno, motivo por el cual se desconoce la interacción existente entre dichos colorantes y las nanopartículas de plata utilizadas en esta tesis doctoral. Se puede plantear en un trabajo futuro, el análisis de la influencia de las nanopartículas de plata sobre la coloración en hilos tintados, así como la afectación del color como consecuencia de la actuación de agentes externos tales como radiación UV, detergentes, etc.

VII. Referencias

- [1] <http://www.nanoindustry.eu/>.
- [2] <http://es.wikipedia.org>.
- [3] <http://nextwave.universia.net/>.
- [4] <http://www.euroresidentes.com>.
- [5] Holman, M. (2007). "Nanotechnology's Impact on Consumer Products."
- [6] Lee Wook Jong, E. S. K., Hun Sik Kim, Jin-San Yoon. (2005). "Preparation and characterization of polypropylene/clay nanocomposites with polypropylene-graft-maleic anhydride." *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1229-1234.
- [7] Naoki Hasegawa, M. K., Makoto Kato, Arimitsu Usuki, Akane Okada. (1998). "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer." *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87-92.
- [8] Qin Zhang, Y. W., Qiang Fu. (2003). "Shear-induced change of exfoliation and orientation in polypropylene/montmorillonite nanocomposites." *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 41, 1-10.
- [9] T.D. Fornes, D. L. H. a. D. R. P. (2004). "Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified clay: the role of alkyl tails on exfoliation." *Macromolecules*, 37, 1793-1798.
- [10] Jin-Hae Chang, S. J. K. (2004). "Polyester nanocomposite fibers: comparison of their properties with poly(ethylene terephthalate) and poly(trimethylene terephthalate) (II)." *Polymer Bulletin*, 59, 289-296.
- [11] Mu Kyung Mun, J.-C. K., Jin-Hae Chang. (2006). "Preparation of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers incorporating a thermally stable organoclay." *Polymer Bulletin*, 57, 797-804.
- [12] Yimin Wang, J. G., Yunqian Ma, Uday S. Agarwal. (2006). "Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization bavior of PET/MMT nanocomposites." *Composites Part B-Engineering*, 37, 399-407.
- [13] Huali Qin, S. Z., Chungui Zhao, Guangjun Hu, Mingshu Yang. (2005). "Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene." *Polymer Bulletin*, 46, 8386-8395.
- [14] Benoit Brulé, J.-J. F. (2006). "High barrier polyamide/polyolefin/organoclay nanocomposites." *Macromol. Symp.*, 233, 210-216.
- [15] Paul A. Wheeler, R. M., Robert D. Cook, Sarah E. Morgan. (2008). "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes trisilanols as dispersants for titanium oxide nanopowder." *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2503-2508
- [16] Venkatathri, N. (2007). "Synthesis of silica nanosphere from homogeneous and heterogeneous systems." *Bull. Mater. Sci.* , 30 615-617.
- [17] Toshihiro Miyao, K. M., Yoshinori Kurokawa, Weihua Shen and Shuichi Naito. (2008). "Marked capability for hydrogen occlusion of hollow silica nanospheres containing group 8-10 metal clusters." *Catalysis Today* 132 132-137.
- [18] Liao Y.C., R., J.T. "Self-assembly of organic monolayers on aerosolized silicon nanoparticles." *Journal of American Chemical Society*, 128 9061-5.
- [19] J. Klangsinsin, O. M., J. Munguía, V. Lysenko, A. Vorobey. M. Pitaval, A. Céreyon, A. Pillonnet and B. Champagnon. (2008). "Structural and luminescent properties of silicon nanoparticles incorporated into zirconia matrix." *Physics Letters A*, 372, 1508-1511.
- [20] Kim Heejoo, K. J. Y., Park Sung Heum, Lee Kwanghee, Jin Youngeup, Kim Jinwoo, Suh Hongsuk (2005). "Electroluminescence in polymer-fullerene photovoltaic cells." *Applied Physics Letters*, 86 (18).
- [21] Yanli Yao, X. W., Junjie Guo, Xiaowei Yang and Bingshe Xu (2008). "Tribological property of onion-like fullerenes as lubricant additive ", 62 (16), 2524-2527.
- [22] G.L. Marcorin, T. D. R., S. Castellano, G. Stefancich, I. Bonin, S. Miertus, M. Prato (2000). "Design and synthesis of novel [60]fullerene derivatives as potential HIV aspartic protease inhibitors." *Organic Letters*, 25 3955-8.
- [23] Junya Suehiro, G. Z. a. M. H. (2003). "Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy." *Journal of Physics. Part D: Applied Physics* 36 109-114.
- [24] M. P. Anantram, F. L. (2006). "Physics of carbon nanotube electronic devices." *Reports on Progress in Physics*, 69, 507-561.

- [25] Stephen L. Kodjie, L. L., Bing Li, Wenwen Cai, Christopher Y. Li, Mimi Keating (2006). "Morphology and Crystallization Behavior of HDPE/CNT Nanocomposite " *Journal of Macromolecular Science, Part B* 45 (2), 231-245
- [26] S.C. Tjong, G. D. L., S.P. Bao. (2007). "Effects of crystallization on dispersion of carbon nanofibers and electrical properties of polymer nanocomposites " *Polymer Engineering and Science*, 48 (1), 177-183.
- [27] <http://www.foresight.org>.
- [28] Cornelia Damm, H. M., Alfons Rösch. (2007). "Long-term antimicrobial polyamide 6/silver-nanocomposites." *Journal of Materials Science & Technology*, 42, 6067-6073.
- [29] Jeong Hyun Yeum, Q. S., Yulin Deng (2009). "Poly(vinyl acetate)/Silver Nanocomposite Microspheres Prepared by Suspension Polymerization at Low Temperature." *Macromolecular Materials and Engineering*, 290 (1), 78-84.
- [30] Yongzhi Wang, Y. L., Songtao Yang, Guangliang Zhang, Dongmin An, Ce Wang, Qingbiao Yang, Xuesi Chen, Xiabin Jing and Yen Wei. (2006). "A convenient route to polyvinyl pyrrolidone/silver nanocomposite by electrospinning." *Nanotechnology*, 17 (13), 3304-3307.
- [31] Chao-Heng Tseng, T. C. K. Y., Hsin-En Wu, Hsu-Cheng Chiang. (2008). "Catalysis of oxidation of carbon monoxide on supported gold nanoparticle " *Journal of Hazardous Materials*.
- [32] Yu-Fen Huang, Y.-W. L., Zong-Hong Lin and Huan-Tsung Chang (2009). "Aptamer-modified gold nanoparticles for targeting breast cancer cells through light scattering " *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 775-783.
- [33] Xiao-Lan Wei, Z.-H. M., Biao Li, Jin-Min Wei. (2007). "Disruption of HepG2 cell adhesion by gold nanoparticle and Paclitaxel disclosed by in situ QCM measurement " *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 59 (1), 100-104.
- [34] P. K. Khanna , P. M., Jagdish Jawalkar, Yogesh Patil, N. Koteswar Rao. (2008). "Synthesis of hydrophilic copper nanoparticles: effect of reaction temperature " *Journal of Nanoparticle Research*.
- [35] Jayesh P. Rupareli, A. K. C., Siddhartha P. Duttgupta, Suparna Mukherji. (2008). "Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles " *Acta Biomaterialia*, 4 (3), 707-716.
- [36] <http://www.abcnanotech.com>.
- [37] Sidney Clouser, A. C. S. S., Eric Navok, Jarred Alred, Clemens Burda. (2008). "Visible-light Photodegradation of Higher Molecular Weight Organics on N-doped TiO₂ " *Topics in Catalysis*, 47, 42-48.
- [38] <http://www.nyacol.com>.
- [39] Ambade AV, S. E., Thayumanavan S. (2005). "Dendrimeric micelles for controlled drug release and targeted delivery." *Molecular Pharmaceutics*, 2 (4), 264-272.
- [40] Holman, M. (2007). "Nanomaterial Forecast: Volumes and Applications."
- [41] Inc., T. I. (2005). "European Patent Application EP 1564315 A1. Nanofiber aggregate, polymer alloy fiber, hybrid fiber, fibrous structure, and processes for production of them."
- [42] Kevin Sill, S. Y., Todd Emrick. (2004). "Polymer-Nanoparticle Composites." *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*.
- [43] M. Zhang, K. R. A., R.H. Baughman. (2004). "Forest-spun twisted MWNT yarns." *Science*, 306, 1358.
- [44] <http://www.csiro.au>.
- [45] Sophie Duquesne, M. L. B., Serge Bourbigot, René Delobel, Hervé Vezin, Giovanni Camino, Berend Eling, Chris Lindsay and Toon Roels. (2003). "Expandable graphite: a fire retardant additive for polyurethane coatings." *Fire and Materials*, 27, 103-117.
- [46] Zhenyu Wang, E. H., Wei Ke. (2006). "An investigation into fire protection and water resistance of intumescent nano-coatings." *Surface & Coatings Technology* 201, 1528-1535.
- [47] Zhenyu Wang, E. H., Wei Ke. (2006). "Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO₂ on thermal degradation and fire resistance of APPeDPEReMEL coating." *Polymer Degradation and Stability* 91 1937-1947.
- [48] B. E. Douglas, D. M. M., J. J. Alexander. (1987). "Conceptos y modelos de química inorgánica (2ª Ed.)."
- [49] <http://www.wikipedia.org>.
- [50] <http://www.med.uchile.cl/>.
- [51] <http://www.ucm.es>.

- [52] <http://www.universityofcalifornia.edu>.
- [53] Raffi, M., Hussain, F., Bhatti, T. M., Akhter, J. I., Hameed, A. and Hasan, M. M. (2008). "Antibacterial characterization of silver nanoparticles against *E. coli* ATCC-15224." *Journal of Materials Science & Technology*, 24 (2), 192-196.
- [54] H. Y. Song, K. K. K., I. H. Oh, B. T. Lee. (2006). "Fabrication of silver nanoparticles and their antimicrobial mechanisms." *European Cells and Materials* 11, 58.
- [55] <http://www.aulavirtual.usal.es>.
- [56] Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., Kim, S. H., Park, Y. K., Park, Y. H., Hwang, C. Y., Kim, Y. K., Lee, Y. S., Jeong, D. H. and Cho, M. H. (2007). "Antimicrobial effects of silver nanoparticles." *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 3 (1), 95-101.
- [57] Shrivastava, S., Bera, T., Roy, A., Singh, G., Ramachandrarao, P. and Dash, D. (2007). "Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles." *Nanotechnology*, 18 (22), 9.
- [58] Luther, W. (2004). "Industrial application of nanomaterials – chances and risks."
- [59] <http://www.plasmachem.com>.
- [60] JR, L. M. J. (2005). "United States Patent Application Publication US 2005/0179175 A1. Method and apparatus for producing nano-particles of silver."
- [61] <http://www.andor.com>.
- [62] Shin, H. K., Seogjoo (2007). "International Publication Number WO 2007/032567 A1. Manufacturing method of antimicrobial fiber using nano silver powder."
- [63] Jixiong, Y. J., Cheng. (2003). "United States Application Publication US 2003/0185889 A1. Colloidal nanosilver solution and method for making the same."
- [64] Jixiong Yan, J. C. (2003). "United States Patent Application Publication US 2003/0190851 A1. Antimicrobial yarn having nanosilver particles and methods for manufacturing the same."
- [65] Jixiong Yan, J. C. (2002). "United States Patent Application Publication US 6,379,712 B1. Nanosilver-containing antibacterial and antifungal granules and methods for preparing and using the same."
- [66] <http://www.ngimat.com>.
- [67] Hwang, K. Y. (2006). "International Publication Number WO 2006/135128 A. Mass production method of nano silver, manufacturing method of germicidal fiber coated with nano silver and its products."
- [68] Hwang, K. Y. (2006). "United States Patent Application Publication US 2006/0278534 A1. Method for producing nanosilver on a large scale, method for manufacturing nanosilver-adsorbed fiber, and antibacterial fiber thereby."
- [69] Jeong, S. Y. Y. H. J. L. S. H. (2003). "Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect." *Journal of Materilas Science*, 38, 2143-2147.
- [70] De la Vega, F. G., Arkady; Rottman, Claudio. . (2006). "International Publication Number WO 2006/100578 A2. Nano-metal particle containing polymer composites, methods for producing same, and uses for same."
- [71] Cichos., J.-P. G. C. (2006). "United States Patent Application Publication US 2006/0134313 A1. Methods for producing an anti-microbial plastic product."
- [72] Lee, J. H. (2005). "International Publication Number WO 2005/085339 A1. Method for the preparation of silver nanoparticles-polymer composite."
- [73] Gedanken, A. P., Nina; Dubinsky, Stanislav; Gazit, Samuel; Rotem, Ran (2007). "International Publication Number WO 2007/032001. Method for preparation of silver-polymer composites by sonochemical deposition."
- [74] Chien, J.-P. L. Y.-C. T. H.-S. (2006). "United States Patent Application Publication US 7,052,765 B2. Method for manufacturing antibacterial polyester master batches and fibers both containing nano-silver particles."
- [75] Jia-Peng Lin , Y.-C. T., Huan-Sheng Chien (2006). "United States Patent Application Publication US 2006/0202382 A1. Method of fabricating nano-silver fibers."
- [76] Ahmadi, Z., Ashjari, M., Hosseini, R. and Nia, J. (2009). "Synthesis and Morphological Study of Nanoparticles Ag/TiO(2) Ceramic and Bactericidal Investigation of Polypropylene-Ag/TiO(2) Composite." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 19 (3), 322-327.
- [77] Malshe, V. C. M., Ajay Prabhakar. (2010). "US Patent Application 20100047546 - Non-Metallic Nano/Micro Particles Coated with Metal, Process and Applications Thereof."

- [78] Tsai, L.-D. H., Kan-Lin; Chang, Sung-Chun; Lo, Man-Yin; Peng, Yu-Min; Huang, Chun-Chieh; Liu, Ru-Shi; Chen, Hao Ming; Peng, Hsin-Chieh. (2009). "US Patent Application 20090035575 - Method for manufacturing metal nano particles having hollow structure and metal nano particles manufactured by the method."
- [79] Hong, S.-H. N., Dong-Hoon; Kim, Sang Hak; Lee, Ki Chun; Kim, Yoon-Kyoung. (2011). "US Patent Application 20110068299 - Method of fabricating nano composite powder consisting of carbon nanotube and metal ".
- [80] Xin, F. and Li, L. (2011). "Decoration of carbon nanotubes with silver nanoparticles for advanced CNT/polymer nanocomposites." *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 42 (8), 961-967.
- [81] Zapata, P. A., Tamayo, L., Paez, M., Cerda, E., Azocar, I. and Rabagliati, F. M. (2011). "Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced by metallocenic "in situ" polymerization: synthesis, characterization, and antimicrobial behavior." *European Polymer Journal*, 47 (8), 1541-1549.
- [82] Pongnop, W., Sombatsompop, K., Kositchaiyong, A. and Sombatsompop, N. (2011). "Effects of Incorporating Technique and Silver Colloid Content on Antibacterial Performance for Thermoplastic Films." *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (5), 3456-3465.
- [83] Perumalraj, R., Nalankilli, G., Arunprasath, V. K., Dharmaraj, K., Adithya, S. and Dasaradan, B. S. (2010). "Nanosilver Finishing of Composite Materials for EMSE." *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29 (18), 2753-2770.
- [84] Duran, N., Marcato, P. D., De Conti, R., Alves, O. L., Costa, F. T. M. and Brocchi, M. (2010). "Potential Use of Silver Nanoparticles on Pathogenic Bacteria, their Toxicity and Possible Mechanisms of Action." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (6), 949-959.
- [85] Preuss, A. S., Barbara; Peter, Wolfgang; Lin, I-Chyang. (2010). "US Patent Application 20100136073 - Antimicrobial plastics and coatings ".
- [86] Martorana, B. N., Luigi; Carotenuto, Gianfranco; Perlo, Piero. (2010). "Patent 7695543 - Process for the production of silver filaments having micrometric or sub-micrometric diameter and product thereof."
- [87] Filipowska, B., Rybicki, E., Walawska, A. and Matyjas-Zgondek, E. (2011). "New Method for the Antibacterial and Antifungal Modification of Silver Finished Textiles." *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 19 (4), 124-128.
- [88] Wang, Y. D., Janet Cravens. (2011). "US Patent Application 20110185853 - Methods For The Production Of Silver Nanowires."
- [89] Barzegar, A. and Ebrahimi, N. G. (2010). "Development and Characterization of Antibacterial Nanocomposite Fiber Based on PP/PET/Nanosilver Compatibilized with PP-g-MA." Health Monitoring of Structural and Biological Systems 2010, Pts 1 and 2, T. Kundu, ed., Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham.
- [90] Bender, W. B., Marco. (2010). "US Patent Application 20100120311 - Method for providing textiles with desensitized silver components."
- [91] Gupta, B., Agarwal, R. and Alam, M. S. (2010). "Textile-based smart wound dressings." *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 35 (2), 174-187.
- [92] Shahidi, S., Rashidi, A., Ghoranneviss, M., Anvari, A., Rahimi, M. K., Moghaddam, M. B. and Wiener, J. (2010). "Investigation of metal absorption and antibacterial activity on cotton fabric modified by low temperature plasma." *Cellulose*, 17 (3), 627-634.
- [93] Singh, G., Patankar, R. B. and Gupta, V. K. (2010). "The Preparation of Polymer/Silver Nanocomposites and Application as an Antibacterial Material." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49 (13), 1329-1333.
- [94] Sotiriou, G. A. and Pratsinis, S. E. (2010). "Antibacterial Activity of Nanosilver Ions and Particles." *Environmental Science & Technology*, 44 (14), 5649-5654.
- [95] Tran, B. (2011). "Patent 7862624 - Nano-particles on fabric or textile."
- [96] Lagaron Abello, J. M. B. P., Maria Antonieta; Nunez Calzado, Maria Eugenia. (2011). "US Patent Application 20110142899 - Active nanocomposite materials and production method thereof."
- [97] JIANG, X. B., C. Jeffrey; Lin, Yong; Cheng, Yung-Sung. (2009). "US Patent Application 20090175948 - Aerosol method for nano silver-silica composite anti-microbial agent."
- [98] Moore, M. G., Jeffrey; McNally, William F. (2008). "US Patent Application 20080228123 - Bandage with a hydrophilic foam containing silver and a hemastatic agent."

- [99] Jeong, G.-W. (2010). "US Patent Application 20100180413 - Manufacture method of wet-tissue with antimicrobial and anti-fungus function."
- [100] Mozafari, F. H. W. A. W. A. K. G. F. R. B. a. S. S. M. Z. M. R. (2010). "Nano silver-coated polypropylene water filter: II. Evaluation of antimicrobial efficiency." *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 5 (3), 797-804.
- [101] Zargar, F. H. W. A. K. G. A. F. I.-r. S. S. A. T. V. H. M. (2011). "New trends on microbiological water treatment." *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6 (2), 791-802.
- [102] Costanza, J., El Badawy, A. M. and Tolaymat, T. M. (2011). "Comment on "120 Years of Nanosilver History: Implications for Policy Makers"." *Environmental Science & Technology*, 45 (17), 7591-7592.
- [103] Schafer, B., Tentschert, J. and Luch, A. (2011). "Nanosilver in Consumer Products and Human Health: More Information Required!" *Environmental Science & Technology*, 45 (17), 7589-7590.
- [104] Volpe, R. and Ellis, J. (2011). "NANOSILVER TOXICITY." *Chemical & Engineering News*, 89 (41), 4-5.
- [105] Walsler, T., Demou, E., Lang, D. J. and Hellweg, S. (2011). "Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-Shirts." *Environmental Science & Technology*, 45 (10), 4570-4578.
- [106] Robert H. Wildi, C. M. (1998). "Understanding Compounding."
- [107] Chang, S. H. R. Y.-W. (2005). "Factors affecting the dispersion of montmorillonite in LLDPE nanocomposite " *Polymer Bulletin*, 55 (5).
- [108] Sain, A. M. A. C. K. O. M. (2005). "Polylactic acid (PLA) cellulose nanocomposites processed by twin screw extrusion." *Abstracts of papers, 229th ACS national meeting : San Diego, CA, March 13 - 17, 2005*.
- [109] Suprakas Sinha Ray, K. O., Masami Okamoto. (2006). "Structure and Properties of Nanocomposites Based on Poly(butylene succinate) and Organically Modified Montmorillonite." *Journal of applied polymer science*, 102, 777-785.
- [110] Byoung Chul Chun, T. K. C., Mi Hwa Chong, Yong-Chan Chung, Jihua Chen, David Martin, Robert C. Cieslinski. (2007). "Mechanical Properties of Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposite Prepared by Melt Mixing." *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (712-721).
- [111] W. H. Zhong, G. S., M. A. Fuqua; C. A. Ulven (2007). "Conducting properties of polypropylene/carbon nanofiber composites " *16th International Conference on composite materials*
- [112] Srikulkit, S. J. K. (2008). "Preparation of Polypropylene/Hydrophobic Silica Nanocomposites." *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18 (2).
- [113] Arden L. Moore, A. T. C., Justin M. Jensen, Li Shi, and Joseph H. Koo. (2009). "Thermal Conductivity Measurements of Nylon 11-Carbon Nanofiber Nanocomposites." *J. Heat Transfer*, 131 (9).
- [114] J. Pascual, E. F., O. Fenollar, D. García, R. Balart. (2009). "Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay." *Polymer Bulletin*, 62, 367-380.
- [115] Lin, B. T., Anne; Heim, Hans-Peter; Scheel, Gerhard; Sundararaj, Uttandaraman. (2009). "Nylon 66/clay nanocomposite structure development in a twin screw extruder." *Polymer Engineering and Science*
- [116] Kelmens Kohlgrüber, M. B. (2007). "Co-rotating twin screw extruders. Fundamentals. Technology and applications."
- [117] <http://www.extruderspares.com>.
- [118] Company, D. C. (2000). "United States Patent 6,022,133 A. Multiple-screw extruder."
- [119] Pfeleiderer, K. W. (2001). "United States Patent 6,170,975 B1. Muti-shaft extruder kneading, kneading disc blocks and extruder."
- [120] GmbH, W. P. (1994). "United States Patent 5,318,358. Screw kneader for plastic material having a controlling mixing section."
- [121] John S. Roberts, H., N.J. (1982). "United States Patent 4.347.206. Method of extruding polypropylene yarn."
- [122] (<http://www.kasen.co.jp>), K. N. M. C. L.
- [123] (US), M. R. G. U. M. M. U. J. N. (2005). "United States Patent US 2005/0031863 A1. Bicomponent fibers of isotactic and syndiotactic polypropylene."
- [124] (<http://www.zschimmer-schwarz.com>), Z. S. G. C. K.

- [125] Ahmed, M. (1982). "Polypropylene fibers, science and technology."
- [126] McIntyre, J. E. (2004). "Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin."
- [127] Karian, H. G. (2003). "Handbook of polypropylene and polypropylene composites. Second edition, revised and expanded."
- [128] Mathot, V. (1994). "Calorimetry and thermal analysis of polymers." *Ed. Hanser, Munich.*
- [129] Charsley, E. L. W., S. B. . (1992). "Thermal analysis, techniques and applications." *Royal Society of Chemistry, Cambridge.*
- [130] Balart, R. L., J.; García, D.; Parres, F. . (2003). "Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros." *Ed. U.P.V., Valencia.*
- [131] USERCOM. "Monográficos de Análisis Térmico USERCOM." *Mettler-Toledo.*
- [132] Kissinger, H. E. (1957). "Reaction kinetics in differential thermal analysis." *Analytical Chemistry*, 29 (11), 1702-1706.
- [133] Kong, Y. a. H., J. N. (2002). "The measurement of cristallinity of polymers by DSC." *Polymer Degradation and Stability*, 43 (3873-3878).
- [134] Balart, R. (2001). "Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros."
- [135] Arre, R. (1997). "Fundamentals of polymer engineering."
- [136] Albella, J. M., Cintas, A. M., Miranda, T. and Serratosa, J. M. (1993). "Introducción a la ciencia de los materiales ", 20.
- [137] Hammond, C. (1990). "Introduction to Crystallography", Oxford
- [138] Warren, B. E. (1969). "X-ray diffraction".
- [139] Douglas A. Skoog, F. J. H., Timothy A. Nieman. (2001). "Principios de análisis instrumental." *Editorial McGraw Hill* (Quinta edición).
- [140] <http://www.rpi.edu>.
- [141] <http://www.surfaceng.com>.
- [142] Albertsson, A.-C., Barenstedt, C., Sigbritt, K. and Torbjörn, L. (1995). "Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene." *Polymer Degradation and Stability*, 36 (16), 3075-3083.
- [143] Ataefard, M., Moradian, S., Mirabedini, M., Ebrahimi, M. and Asiaban, S. (2009). "Investigating the effect of power/time in the wettability of Ar and O-2 gas plasma-treated low-density polyethylene." *Progress in Organic Coatings*, 64 (4), 482-488.
- [144] Fontana, L., Diep, Q., Vinh, M., Santoro, S., Scandolo, F., Gorelli, R., Bini, A. and Hanfland, M. (2007). "High-pressure crystalline polyethylene studied by x-ray diffraction and ab initio simulations." *The American Physical Society*, 75.
- [145] Madani, M. (2009). "Structure, optical and thermal decomposition characters of LDPE graft copolymers synthesized by gamma irradiation." *Bulletin of Material Science*, 33 (1), 65-73.
- [146] Murthya, N. S. and Minora, H. (1989). "General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers." *Polymer Degradation and Stability*, 31 (6), 996-1002.
- [147] Carter, D. B. W. C. B. (1996). "Transmission electron microscopy: a textbook for materials science." *Springer.*
- [148] Fultz, B. H., James M. (2008). "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials." *Springer.*
- [149] Meyers, L. S. D. T. G. G. F. (2010). "Polymer Microscopy " *Springer.*
- [150] Michler, G. H. (2008). "Electron Microscopy of Polymers " *Springer.*
- [151] Glauert, A. M. (1982). "Practical methods in electron microscopy." *Ed. North-Holland, Amsterdam.*
- [152] Hobbs, S. Y. W., V. H. (1990). "Morphology characterization by microscopy techniques." *Ed. Willey-Interscience, New York*, 1, cap. 9.
- [153] Goizueta, G. C., T; Inoue, T. (1993). "Phase Morphology of Polymer Blends .2. Sem Observation by Secondary and Backscattered Electrons from Microtomed and Stained Surface." *Polymer*, 34 (2), 253-256.
- [154] Ferrer-Balas, D. M., M. L.; Mai, Y. W. (2002). "Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: fractography and deformation mechanisms studied by SEM." *Polymer*, 43 (10), 3083-3091.
- [155] Standard, J. I. (2006). "JIS Z 2801:2006. Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy."

- [156] Normalización, A. E. d. (1996). "UNE-EN ISO 2060. Textiles. Hilos arrollados. Determinación de la masa lineal (masa por unidad de longitud) por el método de la madeja."
- [157] Normalización, A. E. d. (2010). "UNE-EN ISO 2062. Textiles. Hilos arrollados. Determinación de la fuerza o carga de rotura y del alargamiento en la rotura de hilos individuales."
- [158] Normalización, A. E. d. (2009). "UNE-EN ISO 10993-5:2009 - Evaluación biológica de productos sanitarios. Parte 5: Ensayos de citotoxicidad in vitro."
- [159] Materials, A. S. f. T. a. (2010). "E2149-10 "Standard Test method for determining the antimicrobial activity of immobilized antimicrobial agents under dynamic contact conditions"."
- [160] Colorists, A. A. o. T. C. a. (2004). "AATCC Test Method 30-2004 "Antifungal Activity, Assessment on Textile Materials: Mildew and Rot Resistance of Textile Materials" (Método III)."
- [161] M. L. López-Quintanilla, S. S.-V., L. F. Ramos de Valle, F. J. Medellín-Rodríguez. (2006). "Effect of Some Compatibilizing Agents on Clay Dispersion of Polypropylene-Clay Nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4748-4756.
- [162] Yeh Wang, F.-B. C., Kai-C. Wu. (2005). "Effect of the Molecular Weight of Maleated Polypropylenes on the Melt Compounding of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 1667-1680.
- [163] Jianming Li, M.-T. T.-T., Shih-Jung Tsai. (2006). "PP-Based Nanocomposites With Various Intercalant Types and Intercalant Coverages." *Polymer Engineering and Science*, 1060-1068.
- [164] W. Lertwimolnun, B. V. (2006). "Effect of Processing Conditions on the Formation of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites in a Twin Screw Extruder." *Polymer Engineering and Science*.
- [165] Linjie Zhu, M. X. (2004). "Effects of Process Conditions and Mixing Protocols on Structure of Extruded Polypropylene Nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1891-1899.
- [166] Paul A. Wheeler, R. M., Robert D. Cook, Sarah E. Morgan. (2008). "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Trisilanols as Dispersants for Titanium Oxide Nanopowder." *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2503-2508.

VIII. Apéndice

1. Listado de Figuras

Figura 1.1.- Escala nanométrica.	23
Figura 1.2.- Cadena de valor de la Nanotecnología.	25
Figura 1.3.- Áreas de aplicación de la Nanotecnología.	26
Figura 1.4.- Ejemplos de empresas que aplican Nanotecnología.	27
Figura 1.5.- Expectativas de comercialización de las diferentes nanopartículas.	37
Figura 1.6.- Nano-intermediarios: volumen de mercado versus campo de aplicación.	38
Figura 1.7.- Proceso de electrohilatura.	39
Figura 1.8.- Obtención de nanofibras a partir de fibras bicomponentes islands-in-sea.....	40
Figura 1.9.- Obtención de fibra de CNT.	41
Figura 1.10.- Sistemas de fabricación de fibras de nanotubos de carbono.....	42
Figura 1.11.- Nanotecnología aplicada en el Sector Textil.	45
Figura 2.1.- Molécula de propeno.	46
Figura 2.2.- Mecanismo de polimerización del polipropileno.	46
Figura 2.3.- Adición cabeza-cola del propileno en la cadena principal.....	47
Figura 2.4.- Adición cola-cola del propileno en la cadena principal.....	47
Figura 2.5.- Estereoisómeros de polipropileno.	48
Figura 3.1.- Árbol filogenético.	56
Figura 3.2.- Estructura de la pared celular de bacterias: a) Gram (+) y b) Gram (-).	59
Figura 3.3.- Imagen SEM de <i>Staphylococcus Aureus</i>	59
Figura 3.4.- Imagen SEM de <i>Escherichia Coli</i>	60
Figura 3.5.- Comportamiento antibacteriano de la plata.....	61
Figura 3.6.- Molienda mecánica.	63
Figura 3.7.- Dispositivo para sintetizar nanopartículas de plata. Proceso PVD.	65
Figura 3.8.- Proceso Sputtering.	67
Figura 3.9.- Proceso de ablación láser.	68
Figura 3.10.- Proceso de condensación en fase vapor.	69
Figura 3.11.- Proceso CCVC.....	75
Figura 3.12.- Síntesis electroquímica de nanopartículas de plata.	77
Figura 3.13.- Fibra de poliéster aditivada con nanopartículas de plata.	80
Figura 3.14.- Aditivación de nanoplatina sobre poliéster durante la fase de polimerización.	82
Figura 4.1.- Proceso productivo de una empresa dedicada a la aditivación de polímeros.	85
Figura 4.2.- Sistemas de dosificación en procesos de aditivación.	87
Figura 4.3.- Diagrama explicativo de los conceptos de distribución y dispersión.....	89

Figura 4.4.- Distribución en procesos de mezclado.....	90
Figura 4.5.- Mezcla dispersiva: esfuerzos de cizalla (izquierda) y de estiramiento (derecha). ..	90
Figura 4.6.- Regiones de procesado en un sistema de extrusión.....	91
Figura 4.7.- Elementos de transporte: geometría y tipología.....	92
Figura 4.8.- Configuración de mezclado basada en dos husillos con diferente nº de filetes.....	94
Figura 4.9.- Elemento igel.....	94
Figura 4.10.- Elemento TME.....	95
Figura 4.11.- Elementos dispersantes: geometría y tipología.....	95
Figura 4.12.- Elemento del husillo característico de la sección de descarga.....	97
Figura 5.1.- Proceso de extrusión de fibras termoplásticas.....	99
Figura 5.2.- Diagrama de un cabezal de extrusión de fibras bicomponentes.....	101
Figura 5.3.- Paso del polímero a través del capilar de la hilera: formación del filamento.....	102
Figura 5.4.- Ejemplos de secciones de fibras monocomponentes.....	103
Figura 5.5.- Ejemplos de configuraciones de fibras bicomponentes.....	103
Figura 5.6.- Ruptura radicalaria de cadenas de polipropileno ([126] McIntyre, 2004).....	109
Figura 5.7.- Degradación de radicales alcóxido.....	110
Figura 5.8.- Sustituyente 2,2,6,6-tetrametil piperidilo presente en los compuestos HALS.....	112
Figura 5.9.- Mecanismo de actuación de los estabilizantes UV tipo HALS.....	113
Figura 5.10.- Ciclo regenerativo de estabilizantes HALS.....	113
Figura 2.1.- Fases del trabajo de investigación.....	130
Figura 1.1.- Imágenes de la nanoplata AgPURE Wax 5.1 de Rent a Scientist GmbH obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 1200 aumentos).....	134
Figura 1.2.- Imágenes de la nanoplata S2-30 de NanoDynamics, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 1200 aumentos).....	135
Figura 1.3.- Imágenes de la nanoplata S2-80 de NanoDynamics, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 1200 aumentos).....	136
Figura 1.4.- Imágenes de la nanoplata AG-M-03-NP.40 de American Elements, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 2400 aumentos).....	137
Figura 1.5.- Imágenes de la nanoplata AG-M-03-NPC.40 de American Elements, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 2400 aumentos).....	138
Figura 1.6.- Imágenes de la nanoplata AG-M-025M-NP.100N de American Elements, Inc. obtenidas mediante microscopía SEM (80 y 1200 aumentos).....	139
Figura 2.1.- Dosificador DDW-MD1-MT-1(2)[3].....	143
Figura 2.2.- Dosificador DDW-MD2[3]-DDSR20-10Q[20].....	144
Figura 2.3.- Extrusora de doble husillo co-rotante ZSK 18 MegaLab.....	145
Figura 2.4.- Planta piloto de extrusión de fibras termoplásticas de AITEX.....	150
Figura 2.5.- Equipo de laboratorio de tejeduría de punto Celex Inlab.....	153

Figura 4.1.- Esquema básico de una célula DSC.	169
Figura 4.2.- Difracción de rayos X producida por un cristal ([139] Douglas A. Skoog, 2001). .	173
Figura 4.3.- Equipo de difracción de rayos X ([140] www.rpi.edu; [141] www.surfaceng.com).	174
Figura 4.4.- Esquema de un microscopio TEM.	177
Figura 4.5.- Esquema de un microscopio SEM.	181
Figura 4.6.- Aspe Métrico Ref. 82, de JBA.	187
Figura 4.7.- Dinamómetro 3442, del fabricante Instron.	189
Figura 1.1.- Ensayo de calorimetría diferencial de barrido de PP Moplen HP 561 S.	199
Figura 1.2.- Ensayo de calorimetría diferencial de barrido de mezclas PP Moplen HP 561 S estabilizado térmicamente con el producto 92098.	200
Figura 1.3.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgPure Wax 5.1.	201
Figura 1.4.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgS2-30.	202
Figura 1.5.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgS2-80.	203
Figura 1.6.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgPVP.	204
Figura 1.7.- Ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas PP-AgOLE.	205
Figura 1.8.- Planos cristalográficos característicos de la plata utilizados en el análisis de las diferentes muestras mediante XRD.	207
Figura 1.9.- Determinación del parámetro FWMH (Anchura total a la mitad de altura del pico)	208
Figura 1.10.- Gráficos XRD de mezclas de PP-AgPURE. Influencia del compatibilizante.	209
Figura 1.11.- Gráficos XRD de mezclas de PP-AgPURE. Influencia de la velocidad de extrusión.	210
Figura 1.12.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-30. Influencia de la concentración de plata.	211
Figura 1.13.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-30. Influencia del compatibilizante.	212
Figura 1.14.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-30. Influencia de la velocidad de extrusión.	212
Figura 1.15.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-80. Influencia de la concentración de plata.	213
Figura 1.16.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-80. Influencia del compatibilizante.	214
Figura 1.17.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgS2-80. Influencia de la velocidad de extrusión.	214
Figura 1.18.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgPVP. Influencia de la concentración de plata.	216
Figura 1.19.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgPVP. Influencia del compatibilizante.	216
Figura 1.20.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgPVP. Influencia de la velocidad de extrusión.	217
Figura 1.21.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgOLE. Influencia de la concentración de plata.	218
Figura 1.22.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgOLE. Influencia del compatibilizante.	219

Figura 1.23.- Gráficos XRD de mezclas PP-AgOLE. Influencia de la velocidad de extrusión..	219
Figura 1.24.- Fotografías TEM de la muestra PP-(1%)PPgMA/(1%)AgPURE/500.	222
Figura 1.25.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500.	223
Figura 1.26.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-30/500.	223
Figura 1.27.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500.	224
Figura 1.28.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(2%)S2-80/500.	224
Figura 1.29.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500.	225
Figura 1.30.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(2%)AgPVP/500.	226
Figura 1.31.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500.	226
Figura 1.32.- Fotografías TEM de la muestra PP-(2%)PPgMA/(2%)AgOLE/500.	227
Figura 1.33.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgPURE, [Ag] = 1% p/p (300 aumentos).....	229
Figura 1.34.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgS2-30, [Ag] = 2% p/p, (300 aumentos)	230
Figura 1.35.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgS2-80, [Ag] = 2% p/p, (300 aumentos).	232
Figura 1.36.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgPVP, [Ag] = 2% p/p, (300 aumentos).....	233
Figura 1.37.- Fotografías SEM de sistemas PP-AgOLE, (300 aumentos)	234
Figura 1.38.- Comparativa de la actividad antibacteriana de las muestras PP/(2%)S2-30/350, PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500, PP/(2%)S2-80/350, PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500 frente a las especies E. Coli y S. Aureus en base a la norma JIS Z 2801:2006.	238
Figura 1.39.- Comparativa de la actividad antibacteriana de las muestras PP-(2%)AgPVP/350, PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500, PP-(2%)AgOLE/350, PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500 frente a las especies E. Coli y S. Aureus en base a la norma JIS Z 2801:2006.	240
Figura 1.40.- Comparativa comportamiento antibacteriano de sistema PP-AgS2-30, PP-AgS2-80, PP-AgPVP y PP-AgOLE.	241
Figura 2.1.- Curvas calorimétricas DSC del sistema PP/SLIP/AgS2-30. Influencia de la utilización de compatibilizante SLIP y de la velocidad de giro del husillo en el comportamiento termo-oxidativo de los sistemas PP-nanoplatina.	249
Figura 2.2.- Curvas calorimétricas DSC del sistema PP/POSS/S2-30. Influencia de la utilización de compatibilizante POSS y de la velocidad de giro del husillo en el comportamiento termo-oxidativo de los sistemas PP-Ag.	250
Figura 2.3.- Curvas calorimétricas DSC del sistema PP/SLIP/AgPVP. Influencia de la utilización de compatibilizante SLIP y de la velocidad de giro del husillo en el comportamiento termo-oxidativo de los sistemas PP-Ag.	252
Figura 2.4.- Curvas calorimétricas DSC del sistema PP/POSS/AgPVP. Influencia de la utilización de compatibilizante POSS y de la velocidad de giro del husillo en el comportamiento termo-oxidativo de los sistemas PP-Ag.	254
Figura 2.5.- Gráficos XRD de mezclas PP/SLIP/AgS2-30.	257
Figura 2.6.- Gráficos XRD de mezclas PP/POSS/AgS2-30.	259
Figura 2.7.- Gráficos XRD de mezclas PP/SLIP/AgPVP.	261
Figura 2.8.- Gráficos XRD de mezclas PP/POSS/AgPVP.	263

Figura 2.9.- Sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 ($V_{ext}=600$ rpm, compatibilizante SLIP)..	266
Figura 2.10.- Sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 ($V_{ext}=1200$ rpm, compatibilizante SLIP)	267
Figura 2.11.- Sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 ($V_{ext}=600$ rpm, compatibilizante POSS)	268
Figura 2.12.- Sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 ($V_{ext}=1200$ rpm, compatibilizante POSS)	270
Figura 2.13.- Sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 ($V_{ext}=600$ rpm, compatibilizante SLIP).....	272
Figura 2.14.- Sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 ($V_{ext}=1.200$ rpm, compatibilizante SLIP).....	273
Figura 2.15.- Sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 ($V_{ext}=600$ rpm, compatibilizante POSS)	274
Figura 2.16.- Sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 ($V_{ext}=1.200$ rpm, compatibilizante POSS)	277
Figura 2.17.- Fotografías SEM de sistemas PP/SLIP/AgS2-30, (300 aumentos)	279
Figura 2.18.- Fotografías SEM de sistemas PP/POSS/AgS2-30, (300 aumentos)	281
Figura 2.19.- Fotografías SEM de sistemas PP/SLIP/AgPVP, (300 aumentos).....	282
Figura 2.20.- Fotografías SEM de sistemas PP/POSS/AgPVP, (300 aumentos).....	283
Figura 2.21.- Comparativa de propiedades antibacterianas para sistemas PP-nanoplata.....	286
Figura 3.1.- Variación de la capacidad de alargamiento (%) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,00% en peso de nanopartículas de plata.....	296
Figura 3.2.- Variación de la tenacidad (gr/den) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,00% en peso de nanopartículas de plata.	297
Figura 3.3.- Variación de la capacidad de alargamiento (%) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanopartículas de plata.....	298
Figura 3.4.- Variación de la tenacidad (gr/den) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanopartículas de plata.	299
Figura 3.5.- Variación de la capacidad de alargamiento (%) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanopartículas de plata.....	300
Figura 3.6.- Variación de la tenacidad (gr/den) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanopartículas de plata.	301
Figura 3.7.- Variación de la capacidad de alargamiento (%) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanopartículas de plata.....	302
Figura 3.8.- Variación de la tenacidad (gr/den) de la serie de hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanopartículas de plata.	303
Figura 3.9.- Influencia de la concentración de nanoplata en la tenacidad (gr/den) obtenida para los hilos monocomponentes procesados a diferentes velocidades de estiraje.	305
Figura 3.10.- Influencia de la concentración de nanoplata en la capacidad de alargamiento (%) obtenida para los hilos monocomponentes procesados a diferentes velocidades de estiraje.	306

Figura 3.11.- Gráficos DSC de los hilos de polipropileno no aditivados procesados a diferentes relaciones de estirado.	307
Figura 3.12.- Gráficos DSC de los hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanoplatina procesados a diferentes relaciones de estirado.	309
Figura 3.13.- Gráfico DSC de los hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanoplatina procesados a diferentes relaciones de estirado.	311
Figura 3.14.- Gráfico DSC los hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanoplatina procesados a diferentes relaciones de estirado.	312
Figura 3.15.- Gráfico DSC del hilo bicomponente BC/0,25% <i>n</i> Ag/RE3.21.	314
Figura 3.16.- Sección transversal de fibra MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE2.12 (1.200 aumentos).	319
Figura 3.17.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE2.12 (5.000 aumentos).	320
Figura 3.18.- Sección longitudinal de la fibra MC/0,00% <i>n</i> Ag/RE2.12 (600 y 2.400 aumentos).	320
Figura 3.19.- Sección transversal de fibra MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE2.12 (1.200 aumentos).	321
Figura 3.20.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE2.12 (5.000 aumentos).	321
Figura 3.21.- Sección longitudinal de la fibra MC/0,25% <i>n</i> Ag/RE2.12 (600 y 2.400 aumentos).	322
Figura 3.22.- Sección transversal de fibra MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE2.12 (1.200 aumentos).	323
Figura 3.23.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE2.12 (5.000 aumentos).	323
Figura 3.24.- Sección longitudinal de la fibra MC/0,50% <i>n</i> Ag/RE2.12 (600 y 2.400 aumentos).	324
Figura 3.25.- Sección transversal de fibra MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE2.12 (1.200 aumentos).	325
Figura 3.26.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE2.12 (5.000 aumentos).	325
Figura 3.27.- Sección longitudinal de la fibra MC/1,00% <i>n</i> Ag/RE2.12 (600 y 2.400 aumentos).	326
Figura 3.28.- Sección transversal de fibra BC/0,25% <i>n</i> Ag/RE3.21 (1.200 aumentos).	327
Figura 3.29.- Sección transversal de tres filamentos de la fibra BC/0,25% <i>n</i> Ag/RE3.21 (5.000 aumentos).	327
Figura 3.30.- Sección longitudinal de la fibra BC/0,25% <i>n</i> Ag/RE3.21 (600 y 2.400 aumentos).	328
Figura 4.1.- Elementos constituyentes de la planta de extrusión de fibras.	352

2. Listado de tablas

Tabla 1.1.- Acabados textiles nanotecnológicos.....	43
Tabla 2.1.- Aplicaciones de las fibras de polipropileno.....	53
Tabla 3.1.- Abundancia de isótopos de la plata.....	54
Tabla 4.1.- Clasificación general de los sistemas de extrusión.....	88
Tabla 5.1.- Polipropileno: MFI en función de la tecnología de procesado.....	105
Tabla 5.2.- Energía superficial de fibras sintéticas.....	106
Tabla 5.3.- Fibras de polipropileno: aditivos.....	107
Tabla 1.1.- Polipropileno MOPLEN HP 561 S: propiedades físicas, mecánicas y térmicas. ...	133
Tabla 1.2.- Ficha técnica del producto AgPURE Wax 5.1.....	134
Tabla 1.3.- Ficha técnica del lote 1838 del producto S2-30.....	135
Tabla 1.4.- Ficha técnica del lote 1886 del producto S2-30.....	135
Tabla 1.5.- Ficha técnica del lote 1859 del producto S2-30.....	136
Tabla 1.6.- Ficha técnica del lote 1881 del producto S2-80.....	136
Tabla 1.7.- Ficha técnica del producto AG-M-03-NP.40.....	137
Tabla 1.8.- Ficha técnica del producto AG-M-03-NPC.40.....	138
Tabla 1.9.- Ficha técnica del producto AG-M-025M-NP.100N.....	139
Tabla 1.10.- Ficha técnica del producto PPgMA.....	140
Tabla 1.11.- Ficha técnica del producto SLIP ANTIBLOCK 93006.....	140
Tabla 1.12.- Ficha técnica del producto POSS MS 0825.....	140
Tabla 1.13.- Ficha técnica del producto Fasavin CF 64.....	141
Tabla 2.1.- Características técnicas del dosificador DDW-MD1-MT-1(2)[3].....	143
Tabla 2.2.- Características técnicas del dosificador DDW-MD2[3]-DDSR20-10Q[20].....	144
Tabla 2.3.- Especificaciones técnicas del motor de la extrusora ZSK 18 MegaLab.....	145
Tabla 2.4.- Especificaciones técnicas del sistema de peletizado.....	147
Tabla 2.5.- Características técnicas del equipo de microinyección babyplast 6/6.....	152
Tabla 2.6.- Características técnicas del equipo Celex Inlab.....	153
Tabla 3.1.- Perfil de temperatura utilizado en la extrusora ZSK 18 MegaLab durante la operación de compounding.....	154
Tabla 3.2.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata AgPURE Wax 5.1.....	155
Tabla 3.3.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30.....	156
Tabla 3.4.- Condiciones de procesado de sistemas polirpopileno-nanoplata S2-80.....	157
Tabla 3.5.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40.....	158

Tabla 3.6.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-03-NPC.40.	159
Tabla 3.7.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata S2-30 optimizados.	160
Tabla 3.8.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-025M- NP.100N optimizados.....	161
Tabla 3.9.- Condiciones de procesado de sistemas polipropileno-nanoplata AG-M-025M- NP.100N previo al proceso de hilatura por fusión.....	163
Tabla 3.10.- Condiciones experimentales de extrusión de hilos multifilamento monocomponente.....	164
Tabla 3.11.- Variación de relaciones de estirado utilizada durante el estudio de extrusión de hilos multifilamento monocomponente.....	165
Tabla 3.12.- Listado de fibras polipropileno-nanoplata tipo monocomponente.	166
Tabla 3.13.- Condiciones experimentales de extrusión de la fibra BC/0,25%Ag/RE3.21.	167
Tabla 3.14.- Condiciones experimentales de estirado de la fibra BC/0,25%Ag/RE3.21.	168
Tabla 4.1.- Características del equipo DSC Mettler-Toledo 821.	171
Tabla 4.2.- Condiciones de ensayo utilizadas en la Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC) en los ensayos dinámicos.	172
Tabla 4.3.- Condiciones de caracterización XRD sobre materiales polipropileno-nanoplata... 175	
Tabla 4.4.- Características del equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	179
Tabla 4.5.- Características principales del microscopio electrónico FEI Quanta 200.....	183
Tabla 4.6.- Norma JIS Z 2801:2006. Criterios de evaluación de propiedades antibacterianas	184
Tabla 4.7.- Grados de reactividad para el ensayo por contacto directo.	191
Tabla 4.8.- Criterios de valoración de actividad antifúngica.	193
Tabla 1.1.- Resumen del estudio de caracterización de sistemas PP-nanoplata mediante DSC.	205
Tabla 1.2.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgPure.	210
Tabla 1.3.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgS2-30.....	212
Tabla 1.4.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgS2-80.....	215
Tabla 1.5.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgPVP.	217
Tabla 1.6.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP-AgOLE.	219
Tabla 1.7.- Resumen del estudio de caracterización de sistemas PP-nanoplata mediante XRD.	220
Tabla 1.8.- Actividad antibacteriana de la muestra PP/(2%)S2-30/350 frente a la especie <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.....	236
Tabla 1.9.- Actividad antibacteriana de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-30/500 frente a la especie <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006	236

Tabla 1.10.- Actividad antibacteriana de la muestra PP/(2%)S2-80/350 frente a la especie <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.....	237
Tabla 1.11.- Actividad antibacteriana de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)S2-80/500 frente a la especie <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.	237
Tabla 1.12.- Actividad antibacteriana de la muestra PP/(2%)AgPVP/350 frente a la especie <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.....	238
Tabla 1.13.- Actividad antibacteriana de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)AgPVP/500 frente a la especie <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.	239
Tabla 1.14.- Actividad antibacteriana de la muestra PP/(2%)AgOLE/350 frente a la especie <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.....	239
Tabla 1.15.- Actividad antibacteriana de la muestra PP-(2%)PPgMA/(1%)AgOLE/500 frente a la especie <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.	239
Tabla 1.16.- Estudio comparativo de sistemas polipropileno-nanoplata.	243
Tabla 2.1.- Datos térmicos obtenidos mediante DSC de las mezclas PP/SLIP/AgS2-30.	249
Tabla 2.2.- Datos térmicos obtenidos mediante DSC de las mezclas PP/POSS/AgS2-30.	250
Tabla 2.3.- Datos térmicos obtenidos mediante DSC de las mezclas PP/SLIP/AgPVP.....	252
Tabla 2.4.- Datos térmicos obtenidos mediante DSC de las mezclas PP/POSS/AgPVP.	254
Tabla 2.5.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP/SLIP/AgS2-30.	257
Tabla 2.6.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP/POSS/AgS2-30.	260
Tabla 2.7.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP/SLIP/AgPVP.....	262
Tabla 2.8.- Tamaño medio de partícula para las mezclas PP/POSS/AgPVP.	264
Tabla 2.9.- Actividad antibacteriana de las muestras polipropileno-nanoplata S2-30 frente a las especies <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.	285
Tabla 2.10.- Actividad antibacteriana de la muestra polipropileno-nanoplata AG-M-03-NP.40 frente a las especies <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 y <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 en base a la norma JIS Z 2801:2006.	285
Tabla 2.11.- Norma JIS L 1902:2002. Criterios de evaluación de propiedades antibacterianas.	286
Tabla 2.12.- Estudio comparativo de sistemas polipropileno-nanoplata.	289
Tabla 2.13.- Composición y condiciones de proceso para el desarrollo de la mezcla polipropileno-nanoplata seleccionada para el desarrollo de fibras mediante tecnología de hilatura por fusión.....	291
Tabla 3.1.- Masa lineal de hilos polipropileno-nanoplata.....	294

Tabla 3.2.- Propiedades mecánicas de hilos de polipropileno aditivados con un 0,00% en peso de nanoplata.....	295
Tabla 3.3.- Propiedades mecánicas de hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanoplata.....	297
Tabla 3.4.- Propiedades mecánicas de hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanoplata.....	299
Tabla 3.5.- Propiedades mecánicas de hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanoplata.....	301
Tabla 3.6.- Propiedades mecánicas del hilo BC/0,25%nAg/RE3.21.	303
Tabla 3.7.- Parámetros térmicos DSC de los hilos de polipropileno no aditivados procesados a diferentes relaciones de estirado.	308
Tabla 3.8.- Parámetros térmicos DSC de los hilos de polipropileno aditivados con un 0,25% en peso de nanoplata procesados a diferentes relaciones de estirado.	309
Tabla 3.9. Parámetros térmicos DSC de los hilos de polipropileno aditivados con un 0,50% en peso de nanoplata procesados a diferentes relaciones de estirado.	311
Tabla 3.10. Parámetros térmicos DSC los hilos de polipropileno aditivados con un 1,00% en peso de nanoplata procesados a diferentes relaciones de estirado.	313
Tabla 3.11. Parámetros térmicos DSC del hilo bicomponente BC/0,25%nAg/RE3.21.	314
Tabla 3.12.- Resultados de la cuantificación de plata en hilos de polipropileno-nanoplata.	316
Tabla 3.13.- Contenido de plata extraíble en hilos polipropileno-nanoplata.	317
Tabla 3.14.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,00%nAg/RE2.12.....	330
Tabla 3.15.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,25%nAg/RE2.12.....	330
Tabla 3.16.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,50%nAg/RE2.12.....	331
Tabla 3.17.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/1,00%nAg/RE2.12.....	331
Tabla 3.18.- Estudio de citotoxicidad de la muestra BC/0,25%nAg/RE3.21.	331
Tabla 3.19.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,00%nAg/RE2.12 lavada.	332
Tabla 3.20.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,25%nAg/RE2.12 lavada.	333
Tabla 3.21.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/0,50%nAg/RE2.12 lavada.	333
Tabla 3.22.- Estudio de citotoxicidad de la muestra MC/1,00%nAg/RE2.12 lavada.	333
Tabla 3.23.- Estudio de citotoxicidad de la muestra BC/0,25%nAg/RE3.21 lavada.....	334
Tabla 3.24.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,00%nAg/RE2.12.	335
Tabla 3.25.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,25%nAg/RE2.12.	336
Tabla 3.26.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,50%nAg/RE2.12.	336
Tabla 3.27.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/1,00%nAg/RE2.12.	337
Tabla 3.28.- Actividad antibacteriana de la muestra BC/0,25%nAg/RE3.21.	338
Tabla 3.29.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,00%nAg/RE2.12 lavada.....	338
Tabla 3.30.- Actividad antibacteriana de la muestra MC/0,25%nAg/RE2.12 lavada.....	339
Tabla 3.31.- Actividad antifúngica de la muestra MC/0,00%nAg/RE2.12 lavada.	342

Tabla 3.32.- Actividad antifúngica de la muestra MC/0,25%Ag/RE2.12 lavada.	343
Tabla 3.33.- Actividad antifúngica de la muestra MC/0,50%Ag/RE2.12 lavada.	344
Tabla 3.34.- Actividad antifúngica de la muestra MC/1,00%Ag/RE2.12 lavada.	345
Tabla 3.35.- Actividad antifúngica de la muestra BC/0,25%Ag/RE3.21 lavada.....	346
Tabla 4.1.-Consumos de materia prima para la unidad de producción propuesta.	351
Tabla 4.2.- Coste de producto por amortización de equipamiento.	354
Tabla 4.3.- Coste de fabricación de hilo de polipropileno aditivado con nanoplata.	358
Tabla 4.4.- Costes de las materias primas empleadas en el desarrollo de mezclas polipropileno-nanoplata (actualizado en diciembre de 2011).	359
Tabla 4.5.- Escandallo de costes de mezclas polipropileno-nanoplata en función de su composición porcentual.....	359
Tabla 4.6.- Escandallo de costes de mezclas polipropileno-nanoplata atendiendo a su composición porcentual y al proceso productivo.	360
Tabla 4.7.- Coste de fabricación de diferentes prototipos de hilo polipropileno-nanoplata.	362