QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Nanopartículas core-shell de Cobre-Plata (Cu@Ag) como aditivos para la funcionalización de plásticos mediante el proceso de extrusión

Silver-Copper Core-Shell nanoparticles as additives to functionalize plastics through extrusion process

Arroyo Cuyubamba, Juan^{1,2}; Guzmán Duxtan Aldo^{1,3}, Cárcamo Cabrera Henry^{1,4},
Grandez Arias Fernando^{1,5}

¹ Laboratorio de química cuántica y nuevos materiales (LQCNM), D. A. Fisicoquímica, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

² Presidente del Consejo de Transferencia e Innovación (CTI) del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. E-mail: jarroyoc@unmsm.edu.pe

³ Docente del Departamento de Fisicoquímica de la UNMSM, especializado en Química Inorgánica. Consultor técnico de proyectos del FINCyT y FIDECOM. E-mail: aldo.guzman@unmsm.edu.pe

⁴ Estudiante del último ciclo de la carrera de Química de la UNMSM, presidente del grupo de Química Cuántica Computacional (GQCC). E- mail: carcamo.h23@gmail.com

⁵ Bachiller en química de la UNMSM. Participante de proyectos de investigación y desarrollo. E-mail: fgrandez123@gmail.com

Resumen

Hoy en día las nanopartículas tienen un importante rol a nivel mundial en cuanto a la investigación y desarrollo científico e industrial se refiere. Las nanopartículas de cobre y plata forman parte de esta tecnología y tienen diversas aplicaciones debido a sus propiedades químicas y biológicas que exhiben. Por ello, este trabajo presenta una revisión de las propiedades de estos metales al nivel de nanopartícula, siendo de gran interés la propiedad bactericida que presentan, cuyos estudios se centran en el desarrollo de nuevos materiales para los sectores biomédicos y alimentario; por esta razón, se considera que la exposición humana a las nanopartículas de cobre y plata aumentará considerablemente en los próximos años. En adición al tema revisado, se describen los diferentes métodos de síntesis para estas nanopartículas, siendo de gran interés la llamada síntesis "sostenible" donde no se genera ningún contaminante al medio ambiente.

Palabras clave: cobre, plata, nanopartículas, bactericida.

Abstract

Today, nanoparticles have an important role globally in terms of scientific and industrial research and development. The copper and silver nanoparticles are part of this technology and have diverse applications due to their chemical and biological properties. That is why this paper presents a review of the properties of these metals at nanoparticle level, being of great interest the bactericidal property, whose research focuses on the development of new materials for biomedical and food sectors; for this reason it is considered the human exposure to copper and silver nanoparticles will increase significantly in the coming years. In addition to this, we describe the different synthetic methods for these nanoparticles, being of great interest the "green" synthesis where no environment pollution is generated.

Keywords: copper, silver nanoparticles, bactericidal.

Introducción

En los últimos años, como en otras áreas tecnológicas, la nanotecnología ha experimentado un enorme desarrollo debido a la gran cantidad de aplicaciones y al número cada vez creciente de proyectos de investigación que se vienen desarrollando en todo el mundo. La nanotecnología se basa en el desarrollo de materiales de tamaño nanométrico, esto es, materiales con un tamaño del orden de las mil millonésima parte de un metro (10⁻⁹ m). En el estudio de la nanotecnología intervienen la física, química, biología, electrónica y ciencia de materiales.

Las nanopartículas son materiales que presentan propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y químicas y biológicas especiales y distintas a sus análogos macroscópicos (polvos de tamaño micrométrico, bloques, tubos, etc.). Estas propiedades dependen del tamaño, forma y distribución de las nanopartículas. Se suele considerar nanopartículas a los materiales cuyas dimensiones fluctúan entre 1 y 100 nm. Las de mayor tamaño, por ejemplo de 200 nm, pueden exhibir propiedades similares pero con menor intensidad. Por otro lado, las nanopartículas de 1 a 10 nm presentan propiedades diferenciadas y con mayor intensidad. Las nanopartículas se caracterizan por tener una muy alta proporción de área/volumen y sus propiedades están determinadas principalmente por el comportamiento de su superficie y el tamaño molecular. Sus aplicaciones son diversas como materiales simples o como materiales funcionalizados. Estos pueden usarse en cosméticos, en la elaboración de productos farmacéuticos, recubrimientos, catálisis, la electrónica, pinturas, etc.

Entre los distintos tipos de nanopartículas, las metálicas han sido objeto de muchos estudios debido a sus interesantes propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y sus aplicaciones en catálisis^{1, 2}, óptica³, electrónica⁴, optoelectrónica⁵, almacenamiento de información⁶, sensores biológicos⁷ y moleculares⁸, y la espectroscopía Raman de superficie mejorada, (SERS, Surface-Enhanced Raman Scattering)⁹. Este tipo de nanopartículas presentan una propiedad denominada resonancia de plasmón superficial, que consiste básicamente en oscilaciones colectivas de electrones restringi-

dos en pequeños volúmenes metálicos. En las nanopartículas de oro, plata y cobre, la interacción con la luz ultravioleta causa un fuerte efecto de plasmón superficial observable como un pico de absorción en la espectroscopia UV-Vis.

Actualmente, en la industria se vienen desarrollando diversos materiales con propiedades diferenciadas. Estos materiales pueden ser completamente nuevos en composición o ser el resultado de la funcionalización de materiales ya conocidos, con aditivos que les confieran las propiedades específicas que se deseen. En ese sentido, las nanopartículas metálicas, en especial las de cobre y plata, tienen un alto potencial como aditivos funcionalizadores de diversos materiales plásticos, cerámicos, etc. En el caso de los plásticos, la funcionalización mediante la generación in situ de nanopartículas metálicas en la matriz plástica, en especial nanopartículas core-shell de cobre plata (Cu@Ag), podría significar un gran avance tecnológico debido a la versatilidad y capacidad de producción de este proceso.

Por otro lado, la resina de Tereftalato de Polietileno (PET) es usada por la industria textil como una fibra sintética y contribuyen a la producción de diversas prendas de vestir, tales como: sombreros, polos, camisas, mandiles, entre otros. Una de las razones por la cual esta fibra es muy atractiva para la industria textil es que ofrece una mejor resistencia a las arrugas en comparación con otras fibras textiles, tales como el algodón, además de ello, el poliéster puede ser tejido junto con fibras naturales, creando una mezcla con la combinación de materiales. Esta fibra también es usada como aislante térmico en las casas, siendo que el relleno de fibra de PET, evita intercambios de calor y frío a través de las paredes de los edificios. También se usan de rellenos de cojines y almohadas. Estas fibras son elaboradas mediante métodos de extrusión en filamentos de la masa fundida, utilizando extrusoras de diferentes diseños.

El proceso de extrusión consiste en alimentar la extrusora con pellets del polímero a extruir, por medio de una tolva en un extremo de la máquina, el cual es arrastrado por el husillo de la extrusora y fundido, el polímero fundido es obligado a pasar a través de la boquilla por medio

del empuje generado por la acción giratoria del husillo que gira concéntricamente en un cámara a temperaturas controladas del cañón, con una separación milimétrica entre ambos elementos. Utilizando este proceso se realizan investigaciones para elaborar fibras con propiedades diferenciadas para mejorar sus propiedades, gracias a la incorporación de otro material en su estructura para formar compositos¹⁰, propiedades como mayor durabilidad¹¹, resistencia al fuego¹², anticorrosivo¹³, entre otros. La incorporación de material nanoparticulado a la estructura de esta fibra utilizando la técnica de extrusión mediante masterbatch le da a este material propiedades únicas como lo es la propiedad de ser bactericidas al incorporar iones de plata^[5], nanocobre^[6,7], en su estructura.

Por las consideraciones mencionadas y dado que varios proyectos de I+D+i en este campo se ha ido forjando en la Facultad de Química e Ingeniería Química de nuestra universidad, el presente artículo tiene la finalidad de informar de una manera breve y clara las potencialidades de las nanopartículas core-shell de cobre-plata (Cu@Ag) como aditivos para la funcionalización de plásticos procesados mediante extrusión y motivar a su desarrollo en este fascinante campo de la ciencia de los materiales.

Nanopartículas de plata

Desde la antigüedad la plata ha sido utilizada en medicamentos por sus efectos antibacterianos. Cuando la plata se encuentra en tamaños nanométricos las propiedades bactericidas aumentan considerablemente y además emergen nuevas e interesantes propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y químicas. Estas propiedades hacen que las nanopartículas de plata tengan un alto potencial de aplicación en diversas áreas tecnológicas. Actualmente, los trabajos de investigación que se vienen desarrollando con la plata todavía están enfocados principalmente en el aprovechamiento de sus propiedades bactericidas. El efecto bactericida de las nanopartículas de plata se basa en el hecho de que el aumento de la relación área/volumen del metal de tamaño nanométrico, también incrementa la capacidad de anclaje y el efecto oligodinámico que tiene sobre las agentes microbianos, que permite que la plata sea un potente bactericida. La explicación más difundida sobre la actividad bactericida de las nanopartículas de plata sostiene que éstas se anclan en la pared celular de las bacterias para luego penetrarlas y causar cambios estructurales en la membrana celular, como cambios en la permeabilidad de la misma, que luego deviene en la muerte del organismo.

Entre las nanopartículas de metales nobles, las de plata tienen, actualmente, una mayor demanda para su aplicación en la industria de la electrónica, en catálisis, en recubrimientos y como aditivos para la elaboración de productos con propiedades bactericidas (plásticos, textiles, jabones, lavadoras, etc.). Sus propiedades ópticas también las hacen ideales para su aplicación en la espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS). También son usadas como sensores moleculares, biológicos y en el transporte eficiente de fármacos. Siendo la aplicación más común, la elaboración de productos antimicrobianos, ya sea por recubrimientos o por la funcionalización de algún material (hidrogel, plástico, etc.).

En cuanto a la síntesis de nanopartículas de plata, se tiene que en los últimos años (2009-2014) la mayor tendencia ha sido la utilización de métodos ambientalmente "sostenibles". Estos métodos utilizan extractos de plantas o bacterias (que comúnmente se denomina biosíntesis), como formas de reducción alternativa a las convencionales, que usan reductores orgánicos o inorgánicos, para la obtención de nanopartículas de plata. En menor número se pueden encontrar trabajos en los que se exploran variaciones de métodos establecidos desde hace años, tales como la síntesis fotoquímica, ablación laser, la síntesis por microemulsión, la síntesis asistida por microondas, la síntesis sonoquímica, la electrosíntesis, la síntesis radiolítica gamma y los métodos de coprecipitación comunes. Aunque la tendencia a usar este tipo de métodos ha crecido mucho, los métodos de reducción química siguen siendo las más versátiles.

Figura 1



Pruebas bacteriológicas de las nanopartículas de plata.

Nanopartículas de cobre

El cobre en la antigüedad fue utilizado en la fabricación de diversos utensilios por las diferentes civilizaciones como son la fabricación de estatuillas, crisoles, armas de guerra, entre otros. En la actualidad, el cobre, como metal, viene siendo utilizado en la industria eléctrica para la fabricación de conductores eléctricos, siendo este el mayor uso de este metal debido a su elevada conductividad eléctrica y de calor, así como su resistencia a la corrosión, su maleabilidad y ductilidad. Todas estas propiedades y usos del cobre son muy conocidas pero al reducir el tamaño de este metal, hasta el nivel de nanopartícula, adquiere nuevas propiedades como son sus propiedades bactericidas, fungicidas y acaricidas, encontrando así nuevos usos para este metal como es en la fabricación de productos que presenten estas nuevas propiedades: envases, ropa, calzado, material médico, entre otros.

En la actualidad se vienen desarrollando diversos estudios de las nuevas propiedades de las nanopartículas de cobre, uno de los cuales están orientados a lograr su estabilidad, puesto que las nanopartículas de cobre, se aglomeran rápidamente entre sí o son muy sensibles al oxígeno del medio ambiente perdiendo así sus propiedades bactericidas. Los métodos de estabilidad encontrados pueden ser efectivos pero resultan ser muy contaminantes al medio ambiente por los tipos de reactivos utilizados, por ello siguen siendo motivo de investigación de otras alternativas. En cuanto a la síntesis de las nanopartículas de cobre metálicas, los métodos más sencillos son los que utilizan el proceso sol-gel, y con el apoyo de radiación microondas. Sin embargo, esos métodos utilizan reactivos contaminantes para la estabilización de las nanopartículas, por ello, se sigue estudiando la posibilidad de sintetizar

estas nanopartículas utilizando un método "sostenible", que no genere contaminación al medio ambiente.

Figura 2



Microorganismos presentes en los colchones los cuales pueden ser eliminados por las nanopartículas de cobre.

Nanopartículas Core Shell de plata y cobre (Cu@Ag)

Desde hace varios años, la síntesis de nanopartículas de oro y plata ha atraído la atención de muchos investigadores, ya que ambos metales nobles poseen excelentes propiedades ópticas y eléctricas. Además de ello, presentan una buena resistencia a la corrosión, por lo cual su preparación se realiza más fácilmente que con otros metales que tienden a oxidarse durante y después de la síntesis. Por otro lado, el cobre tiene propiedades ópticas, térmicas y eléctricas comparables con las del oro y la plata, siendo inconveniente, el hecho de que las nanopartículas de cobre se oxidan durante el proceso de síntesis. Sin embargo, la síntesis de nanopartículas de oro resulta muy costosa en comparación con las de plata y cobre, por lo cual es más conveniente estudiar estos dos metales. A pesar de que la mayoría de circuitos electrónicos impresos están hechos de oro y plata, las nanopartículas bimetálicas tipo aleación o core shell de cobre y plata, se presentan como una alternativa factible para la elaboración de aplicaciones diversas como la elaboración de tintas conductoras aplicables en la electrónica im-

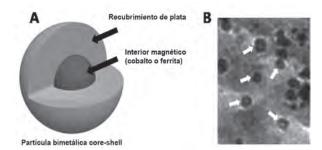
Las nanopartículas de cobre no se pueden usar directamente para la elaboración de tintas conductoras debido a que se oxidan fácilmente. Sin embargo, si estas (cobre como core) se recubren con una delgada capa de plata (shell), pueden

permanecer estables por mucho tiempo y presentan mejor conductividad que las nanopartículas de cobre estabilizadas con polímeros, carbono o silica. Esta combinación reduce el costo de producción de este tipo de tintas ya que solo se usa una pequeña capa de plata para recubrir el cobre.

Aunque la principal aplicación de las nanopartículas Cu@Ag es la fabricación de tintas conductoras, hay trabajos que demuestran un efecto sinérgico de las propiedades antimicrobiales de ambos metales, lo cual hace que tengan un alto potencial como agentes antimicrobiales con aplicación en recubrimientos, funcionalización de diversos polímeros, textiles, etc.

La principal técnica para la síntesis de nanopartículas Cu@Ag es la de electroless plating, que consiste en dos pasos: la preparación de las nanopartículas de cobre y la deposición espontanea de las nanopartículas de plata, mediante la agregación desde una solución de precursor de plata. Este método se basa en la diferencia de potenciales de reducción de ambos metales y siendo que el potencial de reducción de la plata es mayor, por lo cual en presencia de cobre metálico, los iones de plata son reducidos y reemplazan a los átomos superficiales de cobre que se oxidan y pasan a la solución.

Figura 3



Nanopartículas bimetálicas

El Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales (LQCNM) del Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química e Ing. Química, viene desarrollando nanopartículas de cobre recubiertas con plata (Cu@Ag), altamente estables frente a la oxidación y la agregación, y con baja dispersión de tamaños. Debido a que el principal inconveniente en la producción y uso de nanopartículas de cobre es prevenir su oxidación espontá-

nea y en años recientes se han realizado esfuerzos teórico-experimentales para explicar la reactividad exhibida por este metal y sus superficies. La aplicación de técnicas de síntesis química permite la formación de una red molecular (por esterificación) mediante el uso del método Pechini con un precursor y un reductor carboxílico, su combinación con el método Poliol y el uso de PVP (polivinilpirrolidona) como agente estabilizante producen nanopartículas core shell altamente estables y con una baja dispersión de tamaños. Por lo tanto, las nanopartículas de cobre recubiertas con plata (Cu@Ag) obtenidas de precursores tipo carboxilato, serán altamente estables frente a la oxidación y tendrán una capacidad bactericida sinérgica que cubrirá los espectros de las NPs de Ag y de Cu. La deposición de la plata sobre las NPs de Cu se dará por una reacción de transmetalación que ocurrirá de manera espontánea debido al mayor potencial de reducción de la plata (0.80 eV) con respecto al cobre (0.34 eV), genera un intercambio metálico en el que el cobre (0) se oxidará y la plata se reducirá a plata (0), depositándose sobre la superficie de las NPs de cobre y formando una capa estable.

El estudio consistió también en evaluar el poder bactericida de dos tipos de nanopartículas de cobre recubiertas de plata denominadas Cu@Ag-3 y Cu@Ag-4, sintetizadas y caracterizadas en el Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales (LQCNM). Estos nanomateriales fueron sintetizados aplicando una modificación del método Pechini, empleando como agente reductor suave, el ácido ascórbico (AA) enmarcado dentro de la denominada química sostenible. El desarrollo metodológico de evaluación microbiológica consistió en la aplicación de los dos tipos de nanopartículas de Cu@Ag impregnado sobre discos de papel filtro Whatman N° 5 apilados de a cuatro en posición vertical de 5.5 mm de diámetro, de acuerdo al método Kyrbi-Bauer modificado, a las cuales se agregaron volúmenes de 10, 20, 40 μL de las nanopartículas Cu@Ag y otro de 40μL como blanco para enfrentarlas a Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853 y Staphylococcus aureus ATCC 25923. El resultado cualitativo evidenció alta sensibilidad bacteriana proporcional al volumen utilizado para ambas sustancias Cu@Ag. El blanco generó halos de inhibición equiparable con el volumen de 20µL. Mediante el método de macrodilución se determinó que la concentración mínima inhibitoria (CMI) y concentración mínima bactericida (CMB) de la cepa ATCC 25923 fue de $4.25\mu g/mL$. Para la cepa ATCC 27853 la CMB fue de 4.25µg/mL y la CMI de 2.125µg/mL. Las nanopartículas Cu@Ag-3 y Cu@Ag-4 no mostraron diferencia entre ellas con respecto a su efecto microbiológico. La cepa Gram (-) ATCC 27853 demostró ser más sensible que la Gram (+) ATCC 25923. Por espectrofotometría UV-Vis se evaluó durante 7 horas la cinética de muerte de las cepas ATCC incubadas a 37°C en agitación a 220 rpm durante 72 horas, previamente reactivadas en caldo BHI (brain heart infusión). La banda de absorción a 600 nm reveló que la población bacteriana decae a las 3 y 7 horas. Las curvas no mostraron diferencia alguna entre el Cu@Ag-3 y Cu@Ag-4. A las 24, 48 y 72 horas de realizado la cinética, los cultivos fueron sembrados en agar BHI e incubadas a 37°C por 24 horas. Los resultados evidenciaron el alto poder bactericida de las nanopartículas de Cu@Ag evaluadas.

Todos los trabajos de investigación y desarrollo realizados en el LQCNM son autoría de los investigadores, con derechos plenamente reconocidos por propiedad intelectual y registrados ante el INDECOPI.

Extrusión y nanopartículas Cu@Ag

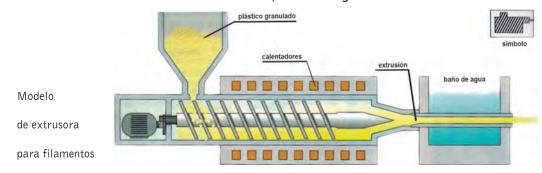
La extrusión es un proceso mediante el cual un material (comúnmente un termoplástico) es forzado a atravesar una boquilla para producir un artículo de sección transversal constante y, en principio, de longitud indefinida. Además de los plásticos, muchos otros materiales se procesan mediante extrusión, como los metales, cerámicas o alimentos, obteniéndose productos muy variados. Para tal efecto se utiliza una máqui-

na llamada extrusora que consiste de un sistema de alimentación del material, un sistema de fusión-plastificación del mismo, el sistema de bombeo y presurización, que habitualmente generará también un efecto de mezclado y finalmente, el dispositivo para dar lugar al conformado del material fundido. El sistema de alimentación más habitual es una tolva, en la que el material a procesar se alimenta en forma de polvo o granza. El dispositivo de fusión-plastificación, bombeo y mezclado está constituido por un tornillo de Arquímedes que gira en el interior de un cilindro calentado, generalmente mediante resistencias eléctricas. En la parte del cilindro más alejada de la tolva de alimentación se acopla un cabezal cuya boquilla de salida tiene el diseño adecuado para que tenga lugar el conformado del producto.

En este proceso pueden fabricarse plásticos funcionalizados mediante la preparación in situ de nanopartículas de cobre o plata, las cuales al quedar atrapadas en la matriz plástica, le confieren al material propiedades antimicrobianas. De esta manera, con la extrusión se pueden preparar desde perfiles con diversas formas hasta fibras textiles con actividad antimicrobial, que le provee un valor agregado a materiales de uso común como el polietileno o el polipropileno.

Actualmente, ya se han publicado trabajos en los que se funcionalizan polímeros con nanopartículas de cobre o plata, la generación in situ de nanopartículas durante el proceso de extrusión es algo que no ha sido muy estudiado pero que tiene un gran potencial para la fabricación de plásticos funcionalizados a gran escala. En ese sentido, la utilización de nanopartículas Cu@Ag le daría un valor agregado aun mayor a los plásticos debido a que su espectro bacteriológico cubriría el de las nanopartículas de cobre y plata.

Figura 4



Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Vicerrectorado de Investigación de la UNMSM, al departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Química e Ing. Química de la UNMSM, a la Facultad de Biología de la UNMSM. Al área de Difracción de Rayos X de la Facultad de Física de la UNMSM.

Referencias bibliográficas

- Schauermann Swetlana, Nilius Niklas, Shaikhutdinov Shamil y Hans-Joachim Freund.
 2013 "Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis". En: New Mechanistic Insights. Acc Chem; Vol 46, N° 8:1673-81.
- 2.-Hvolbækbritt, Janssenston V. W., Clausenbjerne S., Falsighanne, Christensenclaus H. y Nørskovjens k. 2007 "Catalytic activity of Aunanoparticles." En: Nano TodayVol. 2, N° 4, p. 14-18.
- 3.-Ashish Agarwal 2010 "Optical Properties and Application of Metallic Nanoparticles and their Assembled Superstructures". Tesis Doctoral. Universidad de Michigan.
- 4.- Ko, Seung H., Park, Inkyu, Pan, Heng, Grigoropoulos, Costas P., Pisano, Albert P., Luscombe, Christine K., & FRÉCHET, Jean M. J. 2007 "Direct Nanoimprinting of Metal Nanoparticles for Nanoscale Electronics Fabrication". En: Nano Lett. Vol. 7, N° 7, 1869-1877.
- 5.-XueMei, ShenHuajun, ZhuJinfeng, KimSeongku, Lilu, Yuzhibin, Peiqibing y Wangkang L. 2011 "Absorption and transport enhancement by Ag nanoparticle plasmonics for organic optoelectronics". En: Electronics, Communications and Photonics Conference (SIECPC), Saudi International (pp. 1-3). IEEE.
- 6.- Tanasem., Zhu J.-G., Liuc., Shuklan., Klemmert. J., Wellerd. y Laughlind. E. 2007 "Structure Optimization of FePt Nanoparticles of Various Sizes for Magnetic Data Storage".

- En: Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 38, N° 4, p. 798-810.
- 7.-Doria Gonçalo, Conde João, Veigas Bruno, Giestas Leticia, Almeida Carina, Assunção Maria, Rosa João y Baptista Pedro V.
 - 2012 "Noble Metal Nanoparticles for Biosensing Applications". En: Sensors Vol. 12, 1657-1687.
- 8.- Aslan Kadir, Zhang Jian, Lakowicz Joseph R. y Geddes Chris D. 2004 "Saccharide Sensing Using Gold and Silver Nanoparticles-A Review". En: Journal of Fluorescence, Vol. 14, N°. 4.
- 9.- Nuntawong Noppadon, Horprathum Mati, Eiamchai Pitak y Wong-Ek Krongkamol. 2010 "Surface-enhanced Raman scattering substrate of silver nanoparticles depositing on AAO template fabricated by magnetron sputtering". En: Vacuum Vol. 84, N° 12, p. 1415-1418.
- Pfaendner, Rudolf; Homann, Kurt y Herbst, Heinz 1998 "Mezclas de poliéster/policarbonato con propiedades mejoradas". ES 2 112 063 T3.
- 11.-Boucher Virgine, Roos Alexandra; Duquesne Sophie; Bourbigot Serge; Maynie Laure; Cavalier Karine; SY Didier y Lacroix Marc 2009 "Procede de Preparation Dún Materiau Polymere Transparent Comprenant un Polycarbonate Thermoplastique Et Des Nanoparticules Minerales", FR 2925060-A1.
- 12.- Nippon Steel Chemical Co, 2003 "Method of preparation of plastic fire-resistant" WO 03020486 A.
- 13.- Bing Xue, Yinshan Jiangy Darui Liu 2011 "Preparation and Characterization of a Novel Anticorrosion Material: Cu/LLDPE Nanocomposites". En: Materials Transactions Vol. 52, N° 1, pp.: 96-101.