

Síntesis *in situ* y caracterización de cueros sintéticos de cloruro de polivinilo conteniendo nanopartículas de cobre (NPS Cu/PVC)

A. Guzmán D.¹, R. Salazar R.², L. Verde R.³, J. Arroyo C.¹, R. Pizarro C.⁴

(Recibido 22/10/2016 / Aceptado 5/11/2016)

RESUMEN

En el presente trabajo, se generan nanocompuestos poliméricos antibacteriales, preparándose el PVC (resina en emulsión) como un plastisol. Este se prepara a temperatura ambiente y con propiedades viscoelásticas. La metodología consiste, primero, en dispersar el material mediante pulsos ultrasónicos, conteniendo aditivos plastificantes para el PVC junto al precursor carbonato de cobre y al ácido oleico, obteniendo *in situ* carboxilatos de cobre mediante la reacción con el ácido carboxílico y su posterior reducción con ácido ascórbico dentro de la matriz de PVC y gelificando en laminados para su posterior estudio de tamaño y/o forma de partícula formada en la matriz polimérica. El análisis de una muestra de PVC por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), con ayuda del programa DppMCA 1.0.0.16, logra establecer la importancia del grado de reducción del AA sobre el cobre (+2) en función del tiempo de gelificación, también se hace un análisis de deconvolución de estos espectros con el software PyMca 4.7.4, confirmando la presencia del cobre y otros metales presentes en la muestra debido principalmente a los aditivos; además, resultados por microscopía electrónica de barrido (SEM) revelan que las dimensiones de las NPS Cu varían en un rango de 50 a 250 nm. También se caracterizaron las muestras mediante análisis FTIR, DRX, que arrojan resultados importantes.

Palabras clave:

Synthesis *in-situ* and characterization of synthetic leather of polyvinyl chloride containing copper nanoparticles (NPS Cu / PVC)

ABSTRACT

In this paper, antibacterial polymer nanocomposites were generated, by preparing the PVC (resin emulsion) as plastisol at room temperature and with viscoelastic properties. The methodology consists, first, to disperse the material by ultrasonic pulses containing plasticizers for PVC together with the copper carbonate precursor and oleic acid, obtaining *in-situ* copper carboxylates by reaction with the carboxylic acid and subsequent reduction with Ascorbic Acid (AA) within the PVC matrix and gelling laminate for its further study of size and / or particle shape obtained in the polymer matrix. The analysis of a sample of PVC by the technique of X-ray fluorescence (XRF), using the program DppMCA 1.0.0.16 has succeeded in establishing the importance of degree of reduction of AA on copper (+2) depending on gelation time. Furthermore, deconvolution analysis of these spectra with the software PyMca 4.7.4, confirms the presence of copper and other metals mainly due to additives; Additional results obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM) reveal that the dimensions of the NPsCu vary in a range of 50 to 250 nm. Also samples were characterized by FTIR analysis, DRX, yielding important results.

Abstract:

1 Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales D.A. de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM, aldo.guzman@unmsm.edu.pe
2 Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM, robertsalazarruiz@gmail.com
3 Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM, lizverde_7@hotmail.com
4 Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM, rpizarroc@unmsm.edu.pe

I. INTRODUCCIÓN

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*, *Salmonella enteritidis*, *Influenza A*, entre otros^[1].

Muchos de los agentes antibacterianos o antimicrobianos son capaces de inactivar microorganismos patógenos, tales como bacterias, hongos y virus, pero no todos pueden ser utilizados debido a la presencia de residuos tóxicos en estos productos, que pueden ser letales si son ingeridos por algún ser vivo. Afortunadamente, existen biocidas orgánicos e inorgánicos, empleados en una gran gama de aplicaciones. Uno de estos biocidas inorgánicos es el cobre, que, por su menor costo en relación con la plata, es una alternativa llamativa para la industria biocida.

El cobre, consecuentemente, se ha convertido en el agente biocida y antifouling más utilizado en los últimos años en aplicaciones de instrumental médico, artículos de limpieza, materiales antisépticos, textiles bactericidas, pinturas antifouling, revestimientos intrahospitalarios, recubrimientos de pasamanos en transporte público e incluso ingeniería espacial.

Además, es sabido que el cobre tiene más de un estado de oxidación, cuproso (Cu^{+1}) y cúprico (Cu^{+2}), que tiene una configuración $3d^9$ al haber perdido al electrón de la capa s y a un electrón de la capa d y gracias a la labilidad de los electrones externos de los orbitales $3d$ y $4s$, los niveles de energía se superponen permitiendo al elemento cambiar fácilmente de monovalente a divalente, como se demuestra en la ecuación siguiente:



El equilibrio puede ser fácilmente desplazado en cualquier dirección y la transición requiere un mínimo de energía de activación^[2].

Por otra parte, desde hace muchos años el PVC es el termoplástico más utilizado y difundido en el mundo, debido a su versatilidad y compatibilidad con los aditivos (sustancias que mejoran sus propiedades físicas, mecánicas, térmicas, eléctricas, etc.), proporcionando características específicas al producto final. Estos aditivos, específicos para el PVC, son: estabilizantes, lubricantes, carga, plastificante (del tipo ftalatos, con alta permanencia en el PVC), también existen aditivos secundarios específicos a cada tipo de resina y empleo final del PVC. A estas resinas mezcladas con sus aditivos se les conoce con el nombre de "masters"^[3].

Para comprender el comportamiento de los plastisoles, siendo estos suspensiones de pequeñas partículas de PVC en un plastificante líquido DOP (Di-2-etilhexilftalato), razón por la cual los artículos fabricados con PVC pueden tener propiedades muy diversas, como recubrimientos de cables, películas y láminas, suelos, perfiles y hasta cuero sintético^[4].

Para obtener estos productos se debe poner la mezcla a calentamiento desde la temperatura local hasta 200°C . En este calentamiento, el material es un fluido fundido y al enfriarse se endurece levemente, debido a la adsorción del plastificante por las partículas del polímero, entonces este endurecimiento se debe a la cristalización de un porcentaje del polímero o bien a que se establecen una serie de fuerzas débiles del tipo Van der Waals y puentes de hidrógeno entre segmentos del polímero, directamente o a través del plastificante, obteniendo un gel relativamente débil, a este proceso se le denomina gelificación^[3].

Entonces, con el fin de dotar de nuevas funcionalidades a los polímeros, en los últimos años, se ha estudiado el proceso de aditivación de diferentes nanopartículas, metálicas y no metálicas, sobre los sustratos poliméricos, como el poliuretano (PU) y el policloruro de vinilo (PVC).

Hasta el momento, en la mayoría de las in-

investigaciones que se han venido realizando en el campo de los nanocompuestos poliméricos, se utilizan sistemas convencionales para la incorporación de cargas, pigmentos o aditivos. Sin embargo, esta tarea no resulta fácil cuando se trata de matrices poliméricas debido a la baja afinidad química entre ambos componentes (PVC-Cu). Por eso, el presente trabajo plantea como hecho relevante la utilización de un material afín con el PVC, de manera tal que el precursor de cobre (sal carbonato) está dentro de los aditivos que se emplean en la formulación del PVC a escala industrial, además de gelificar los plastisoles en forma de laminados y corroborar la obtención de nanopartículas de cobre. En síntesis, trataremos de acoplar el carbonato de cobre a la formulación de los plastisoles de PVC [5], logrando una síntesis *in situ*, según la Figura 1.

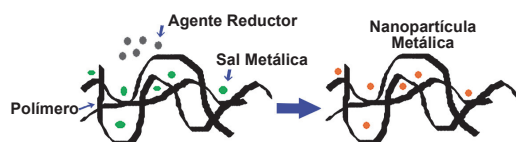


Figura 1. Síntesis *in situ* de nanopartículas metálicas en medio polimérico.

Para ello sintetizamos a manera de surfactante, un carboxilato metálico a partir de un ácido graso genérico como R-COOH, aquel donde R es la cadena hidrocarbonatada que identifica a un ácido en particular. Figura N°2.

Entonces, un carboxilato metálico (M-COOH) es el producto de la reacción entre un ácido orgánico y un ión metálico (no alcalinos), siendo estos insolubles en agua.

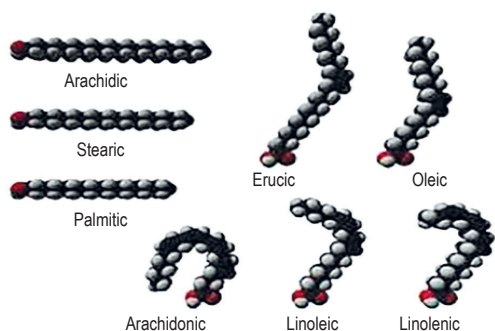


Figura 2. Representaciones en tres dimensiones de varios ácidos orgánicos.

Nos interesan, entonces, los carboxilatos que se producen por la reacción entre ácido oleico y el cobre (II) Figura 3. En este trabajo se empleará el ácido oleico como agente surfactante para la mejor dispersión del cobre y para la formación de un carboxilato de Cu(II), también llamado oleato cúprico, entre otros (nuestro pseudoprecursor)^[6], y facilitar la síntesis de NPS Cu.

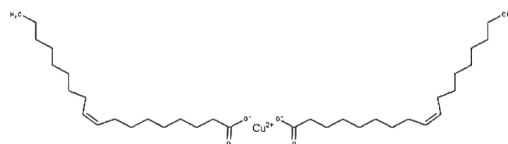
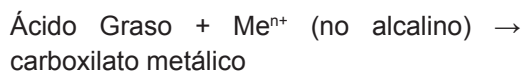


Figura 3. Complejo oleato cúprico^[7]

Para lograr el propósito general de síntesis, hacemos uso del método más importante para la síntesis de nanopartículas de cobre: la reducción química. En esta técnica, la sal de cobre es tratada por agentes reductores, como polioles, borohidruro de sodio, hidracina, ácido ascórbico, hipofosfato; además de ellos, se utiliza como agente estabilizante o "capping" al polietilenglicol y polivinilpirrolidona. Algunas de las reacciones de reducción pueden desarrollarse a temperatura ambiente. Un desarrollo de las NPS de Cu fue sintetizado por reducción química de los iones de cobre en solución acuosa a temperatura ambiente y aire^[8]. Otro logro es el trabajo de Dankovich, al realizar la reducción *in situ* de cobre en presencia de ácido ascórbico sobre papel^[9].

Las propiedades antioxidantes de ácido ascórbico provienen de su capacidad de eliminar los radicales libres y las moléculas reactivas de oxígeno, (Ec. 1). Se agrega también el esquema de reacción del ácido ascórbico con el ión Cu^{2+} ^[5]. Figura 4.

De acuerdo con los análisis reportados, el PVP actúa como agente polimérico y controlador de tamaño (Ec. 2 y Ec. 3), creando así el compuesto complejo $[\text{Cu}^{2+}\text{-PVP}]$. Se dificultan los núcleos de agregación a tra-

vés de los grupos polares, que distribuyen uniformemente las partículas de cobre en toda la superficie estructural, con enlaces de coordinación^[10]. Figura 5.

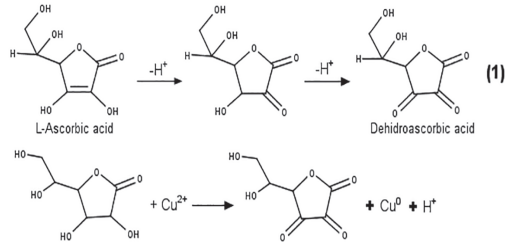


Figura 4. Ecuación y esquema de reacción de AA con Cu^{2+} .

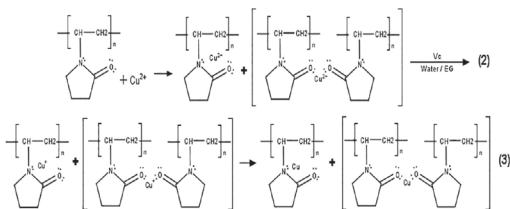


Figura 5. Ecuación de formación de complejo $[\text{Cu}^{2+}\text{-PVP}]$ y esquema de desaglomeración del Cu.

Para corroborar la presencia de cobre en nuestros gelificados, empleamos la técnica la fluorescencia de rayos X (XRF), la cual se usa ampliamente para estudios de nanocompuestos y componentes metálicos en una muestra, este análisis posee muchas ventajas porque permite hacer el análisis no destructivo de una muestra, con buenos límites de detección, con rapidez, precisión, y además la muestra no necesita preparación alguna.

Esta técnica se puede considerar como un simple proceso de tres pasos que suceden a nivel atómico:

1. Los rayos-X incidentes golpean a un electrón que se encuentra en un orbital que rodea el núcleo de cierto metal de la muestra.
2. En el orbital se produce un “agujero”, lo que hace inestable al átomo.

3. Para establecer el equilibrio, los electrones de energías más altas de los orbitales externos caen hacia el “agujero”. Por lo tanto, el estado final es de menor energía, la energía remanente se libera en forma de energía XRF. Figura 6.

La diferencia de energías entre electrones expulsados y los que lo reemplazan es característica de cada átomo del elemento irradiado; por lo tanto, las energías de emisión son específicas, es por esto que esta técnica es eficaz para análisis de composición de los materiales.

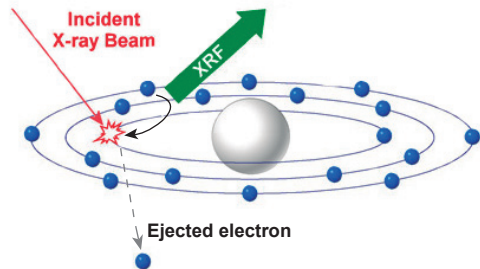


Figura 6. Esquema simple de la fluorescencia de rayos X. (www.horiba.com)

Para el tratamiento de los datos espectrales de XRF, se emplea el software de libre acceso “PyMca 4.7.1”, donde, con la integración de la intensidad de los datos espectrales en regiones de interés (ROI) y la realización de análisis multivariable, se puede hacer un análisis detallado del espectro de la muestra trabajada. El software es versátil porque se pueden configurar los parámetros de ajuste que intervienen durante el análisis de la muestra, tal como la geometría de trabajo (rayo incidente y rayo detectado), los efectos de la matriz y del material atenuador presente entre el equipo y la muestra^[11]. El análisis de deconvolución puede ser lineal o no lineal; en este último, la resolución de los picos se ajusta para un óptimo resultado.

Por otro lado, pocas publicaciones describen los efectos de los polímeros en las curvas de difracción de rayos-X, debido a que normalmente los polímeros poseen

cierto orden de “cristalinidad” para describir el grado del orden dentro del mismo^[12]. Es así que existen dos fases, la cristalina y la amorfa, las cuales se presentan en varios polímeros, incluido el PVC.

Estudios realizados en estos temas indican que existen mecanismos para la formación de nanocristales. Se menciona en un ejemplo que, en ciertas condiciones, las fases se separan y se asocian a un sistema “espinoidal”^[13], donde aparecen dos regiones, una donde se agrupan las laminillas en porciones para poder cristalizar y la otra que es la parte amorfa del polímero (ver Figura 7).

Steinhart, en el año 2008, analizó que la cristalización polimérica empieza en forma de cristales laminares que se pliegan y están orientadas de manera perpendicular a la cadena, espaciadas a una distancia casi regular entre ellas^[14].

Más adelante, corroboraremos la presencia de un porcentaje de cristalización en la muestra gelificada.

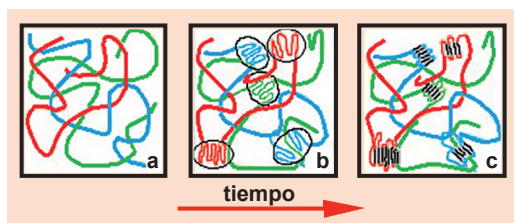


Figura 7. Representación esquemática de un proceso de nucleación cristalina (c) desde un estado desordenado (a) precedido por una descomposición “espinoidal” (b).

Actualmente, para detectar estas formaciones, se recurren a técnicas específicas, empleando wide-angle X-ray diffraction (WAXD) y Small-Angle X-Ray Scattering (SALS) [15], que son herramientas complementarias para estudiar las estructuras en la escala de longitud de red cristalina a la estructura supramolecular.

Estudios de DRX, realizados en muestras de PVC muestra que, a temperaturas ma-

yores de 180°C, la desaparición de un estado cristalino no conduce a un estado completamente amorfo. Experimentalmente se interpreta la existencia de un estado intermedio que persiste hasta los 200°C, que al enfriarse pasa a ser de estado cristalino nuevamente^[16]. Justamente, empleando esta técnica WAXD y la ecuación de Scherrer, se estima un tamaño medio de cristal de 41 Å para las direcciones hkl= 200 y 010^[17]. Otros estudios concluyen que el estado de cristalización del PVC llega a alcanzar los valores del 10 al 30%^[18].

Además, las medidas simples de una muestra de PVC definen los parámetros de una celda unidad ortorrómbica con parámetros $a=10.24$ Å, $b=5.24$ Å y $c=5.08$ Å. Se hace un análisis de los perfiles de difracción WAXD para muestras de PVC, donde se indica la presencia de pequeños cristales y una fase mesomórfica. Estos perfiles poseen reflexiones por los planos 2 0 0 y 1 0 0 y la obvia presencia de una reflexión a $2\theta=21^\circ$, indicando la presencia de una estructura diferente a la teórica celda unidad ortorrómbica^[19]. También se observó que, en los perfiles de difracción para un PVC de tipo comercial a 180°C, hay mayor contribución de la fracción mesomórfica.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. Materiales y reactivos

- Sulfato de cobre (Merck).
- Carbonato de sodio (Fermont).
- Etanol absoluto (Puriquim Reagent)
- Papel indicador pH 0.1-14 Tiras PANPE-HA CJ/200.
- Ácido oleico (técnico).
- Polivinilpirrolidona (PVP = 40 000 g/mol, Sigma Aldrich).
- Resina en emulsión de PVC (Ecolvin G68, Mexichem).

- DOP Di-2etilhexilftalato (ESBO Chemical Company).
- Estabilizante líquido (Lx-410 Chemical Company).
- Ácido L-ascórbico (AA, C₆H₈O₆, Merck).
- Solvente N°3 (aguarrás mineral).
- Dado aplicador para plastisol.
- Papel siliconado.

2. Equipos

- Equipo de ultrasonido de 20 KHz de 600 W modelo GE600 con punta ultrasónica CV17.
- Agitador mecánico (1200 RPM) y sistema de vacío.
- Solubilizador de Cowles.
- Bomba de vacío de 0.5 HP de potencia.
- Estufa.
- Equipo por fluorescencia de rayos X en energía dispersiva (FRX-ED).
- Difractómetro BRUKER, modelo D8-Focus, detector PSD Lynxeye.
- Espectrofotómetro Infrarrojo IRAffinity-1S marca Shimadzu.
- Microscopio electrónico de barrido (MEB) FEI INSPECT S50.

3. Método

Preparación del precursor de Cu

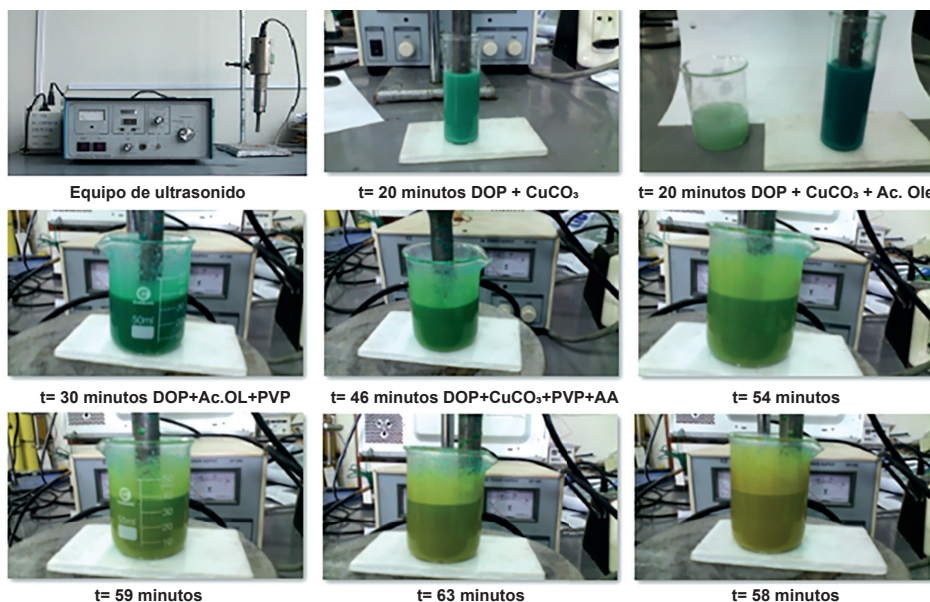
El precursor se sintetizó en el laboratorio, mediante reacción entre Na₂CO₃ y CuSO₄·5H₂O por dilución, mezclado con agitación constante en caliente, filtrado, lavado con agua caliente (40°C) y etanol absoluto, formando carbonato básico de cobre, que será usado para formar el complejo oleato cúprico (Cu[II]). Se caracterizó vía DR-X.

Dispersión del precursor junto con el plastificante DOP y el ácido oleico vía U.S.

La metodología de preparación de estas mezclas se llevó a cabo mediante pulsos ultrasónicos (Ultrasonic Processor), con el fin de mejorar la homogeneidad y dispersión de los elementos que se suman al PVC. Se usó DOP añadiendo sobre este y se procedió al pulsado por 20 minutos. A continuación se agregó ácido oleico y se sonicó por 20 minutos más; los complejos carboxílicos de cobre (II) fueron obtenidos así (ESQUEMA N°1), se empleó ahora polivinilpirrolidona (PVP) como un agente dispersante que se sonicó junto a la mezcla anterior por 30 minutos, dando una solución de color verde oscuro, se agregó ácido L-ascórbico (MERCK) como agente reductor^[5], de modo que resultó la relación molar [Cu/AA]=2, y se siguió pulsando por otros 280 minutos más. Se observó que se llevó a cabo la reducción parcial del cobre, por el color que adopta esta solución (ámbar). La formulación del plastisol se presenta en la Tabla 1. Para tal efecto, nuestro trabajo está en función de la temperatura, la cual mantuvimos por debajo de 80°C para evitar la oxidación del cobre. Se observan las cantidades indicadas.

Tabla 1. Insumos y cantidades empleadas.

Insumo	Cantidad
Policloruro de vinilo (PVC)	50
D.O.P.	25
Estabilizante Lx-410	1
Solvente N°3	1
Carbonato básico de Cu (PM:221.12)	2
Ácido Oleico	5
Polivinilpirrolidona (PVP 40 KD)	5
Ácido ascórbico (AA)	2
Cu (%)	1
Plastificación	50
[AA/Cu] (mol)	2



Esquema 1. Dispersión de componentes por ultrasonido, manteniendo $T < 80^{\circ}\text{C}$.

Preparación del plastisol

Luego de esta previa dispersión, esta se agrega a un recipiente de mezclado que contiene el estabilizante (LX-410 Ba-Cd-Zn) y el solvente N°3 (aguarrás mineral). Las mezclas de estos líquidos de baja viscosidad se elaboran con un mezclador de inmersión (solubilizador de Cowles).

Se mezcla el PVC en un mezclador mecánico, variando la velocidad hasta 480 rpm, dejando mezclar por un tiempo hasta que la mezcla se homogenice (Figura 8). Debido a la agitación permanente, la pasta presenta burbujas de aire que están ocluidas en la masa. Se procede con el “desairado” de la pasta de PVC. Esto se logra con una línea SCHLENK con la cual se hace vacío (-0.86 bar) y se establece el tiempo de desairado.

Gelificación del plastisol

Se logran gelificar láminas del plastisol, agregando la mezcla de PVC ya mezclado y desairado con los componentes sobre un papel siliconado especial y se dispersa mediante un dado aplicador, el cual posee una ranura en la parte inferior de aplicación. La Figura 9 muestra de manera simple cómo

se empleó el aplicador para formar laminados de plastisol sobre papel siliconado y luego ser llevados a la estufa para proceder al gelificado.

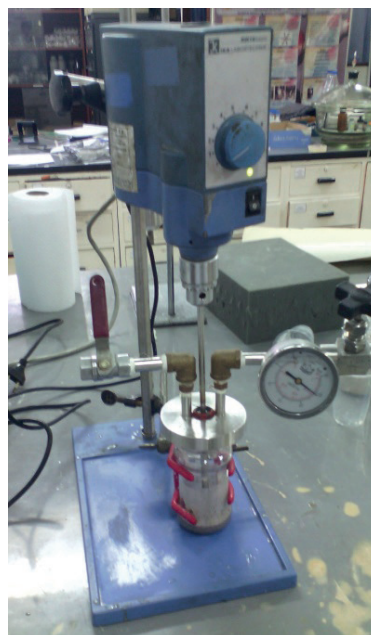


Figura 8. Mezclador eléctrico con sistema de vacío.

La muestra de PVC es gelificada a 200°C por 2 minutos y se muestra en la Figura 10. Nótese el enfriamiento rápido de la muestra de PVC.

Para observar el grado de reducción del cobre en la muestra se procedió a gelificar otras a la misma temperatura, pero por tiempos diferentes, de 0.5, 1, 2, 5 y 3 minutos, evidenciando la reducción del cobre por la coloración resultante. Las muestras fueron comparadas mediante análisis FRX-ED con las mismas características para las muestras anteriores. Figura 11.

Los resultados confirmarán que el tiempo de gelificación es un elemento clave para lograr la reducción completa del compuesto de cobre formado, aumentando este a medida que aumenta el tiempo de curado, y así poder reformular, mejorar, determinar o discriminar etapas del procedimiento para la formación de las NPS Cu.

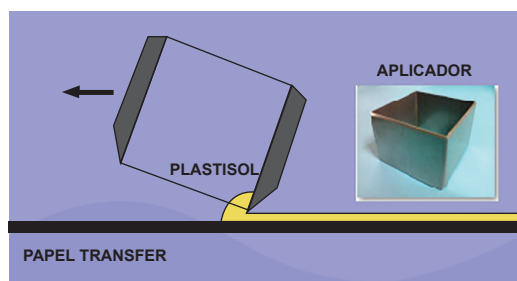


Figura 9. Aplicación del plastisol sobre el papel siliconado.

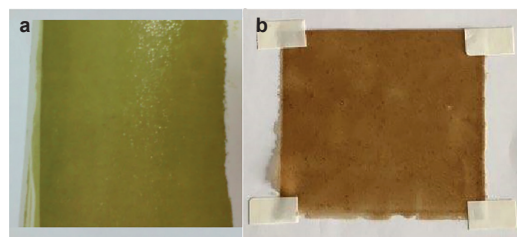


Figura 10. Muestra previa gelificación de PVC (a) y muestra gelificada de PVC (b) por un tiempo de dos minutos a 200°C, evidenciando la formación de NPS de Cu, ya que a estas condiciones no se degrada el PVC.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fluorescencia de rayos X (FRX)

Se utilizó un espectrómetro de rayos X con un analizador multicanal Amptek, con tubo de rayos X con ánodo de Ag y fuente

de voltaje Eclipse III Amptek con rango de evaluación de 0-30 KeV y de intensidad 15 μ A, el espectro resultante se observó con el programa específico DppMCA (Digital Adquisition Software) Versión 1.0.0.16, con previa calibración empleando una probeta de acero inoxidable (SS316). Los análisis de los datos espectrales se analizaron con el programa PyMca versión 4.7.4.

La región de análisis fue de 3.5 - 10.83 Kev, con parámetros de ajuste: Chi Square 2.6572 y Last Chi square 0.345%.

Las características del espectrómetro de rayos X se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos específicos del analizador Amptek.

XRF-FP parameters	Valor
Incidence Angle	67.5°
Take-Off Angle	67.5°
Alpha Angle	0°
Scatter Angle	135°
Tube-to-sample	339 mm
Sample-to-detector	159 mm

Tabla 3. Cuantificación de la energía de emisión del cobre (PyMca)

Energies of X-ray emission lines		
Line	Energy (KeV)	Rate
L ₁ M ₅	1.095	0.00148
KL ₂	8.028	0.29913
KL ₃	8.048	0.58282
KM ₂	8.905	0.03989
KM ₃	8.905	0.07816

El programa usa por defecto una base de datos incorporada con las energías correspondientes a cada elemento, donde se encuentran las energías de emisión de las capas K, L, M. La tabla anterior (Tabla 3) muestra que la energía de emisión del cobre está cuantificada a 8.028, 8.048 y 8.90

Kev, con sus respectivas líneas de emisión características^[20].

En la Figura 11, se analizan los espectros FRX de una muestra respecto al grado de reducción del cobre con respecto al tiempo de gelificación. Con el visualizador gráfico de OriginPro 2015, se ha tomado la región de energía característica donde aparecen dos picos de cobre (8.04 y 8.90 Kev). Estos fueron estudiados para tiempos de 0.5, 1, 2 y 3 minutos, estableciendo el tiempo de gelificación óptimo entre 2 y 3 minutos para futuros trabajos, ya que se desea evitar la degradación del PVC y en tiempos breves la reducción es mínima.

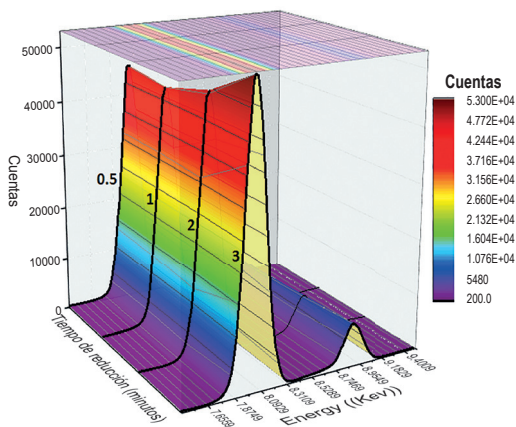


Figura 11. Análisis de la muestra de PVC-Cu a diferente tiempo de gelificación.

En la Figura 12, se observa el espectro de FRX para una muestra de PVC-NPS Cu. Se determina la presencia de metales y no metales en la muestra, por energías de dispersión características de cada metal, se observan los picos preponderantes del cloro (componente del PVC) y del cobre metálico; además, más adelante se determinan los picos de Ba, Cd, Zn procedentes del estabilizante del PVC; además del Fe, Ni, Zn y Cr muy poco representativos.

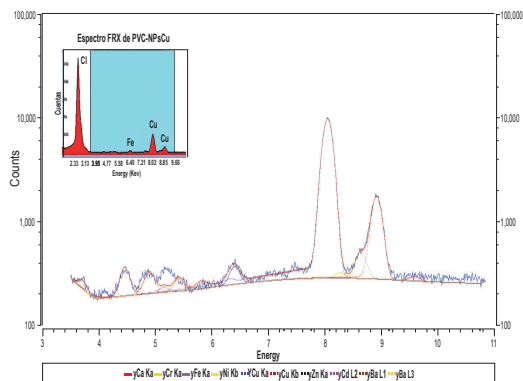


Figura 12. Espectro FRX de la muestra de PVC conteniendo NPS Cu.

Aquí hacemos presente que del análisis espectral por medio del software PyMca, se obtiene la información de los elementos que conforman la muestra de PVC, tanto de los aditivos propios como de las nanopartículas formadas. Se hace presente que no se toma todo el rango espectral, no analizaremos el pico concerniente a la energía de cloro; además, debido a la energía de emisión del equipo, no se está detectando elementos como carbono y oxígeno, aquí no se estudiarán por su baja relevancia para nuestros análisis. En la Figura 13, se toma una porción del espectro para mayor claridad. En esta zona, mediante las deconvoluciones respectivas se determina el aporte energético de los átomos referentes al estabilizante metálico del PVC (LX-410 Zn-Ba-Cd), entre otros elementos traza que componen el PVC y/o de los reactivos empleados, refiriéndose al calcio, cromo y hierro, específicamente.

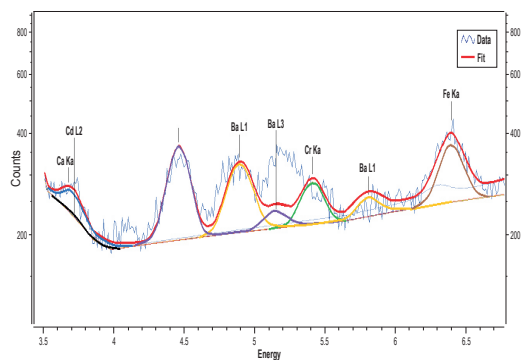


Figura 13. Determinación de elementos que componen los aditivos del PVC.

La Figura 14 muestra la zona de mayor importancia para nuestro estudio, pues aquí viene a tallar el espectro relativo a las energías de emisión del cobre. Se observan bandas acopladas en las zonas de energías correspondientes de la capa K_a ($KL_2 = 8.028$ y $KL_3 = 8.048$ Kev) y la capa K_b ($KM_2 = 8.905$ y $KM_3 = 8.905$ Kev), aunque el análisis más exhaustivo y detallado para este elemento deberán reportar picos de contribución propio empleando equipos de mayor precisión. Aun así, los reportes obtenidos por ahora son de gran ayuda. Aportes de otros metales como el níquel y Zn (propio del estabilizante), se confirman mediante el análisis con el software mencionado.

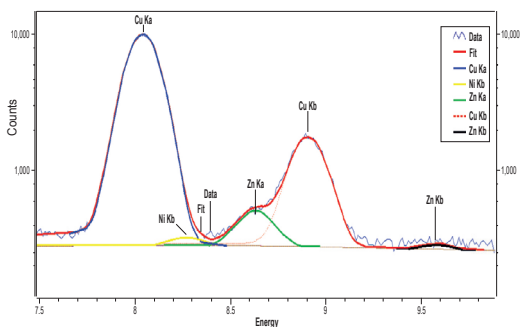


Figura 14. Determinación de cobre en la muestra de PVC analizada.

Espectroscopía FTIR

La Figura 15 muestra el espectro de infrarrojo (FTIR) del PVC conteniendo NPS Cu (0) comparado con una base de datos. Se observa una pequeña banda de absorción a 1581 cm^{-1} , se asigna este valor para la vibración de tensión del doble enlace $C = C$, formado por la dehidrocloración del polímero debido a la degradación por temperatura; además, se reconocen las bandas de absorción para el PVC muy similares a lo que reporta Stromberg^[21]. Otras bandas de absorción características son: 694 cm^{-1} para el estiramiento $C-Cl$, 833 cm^{-1} para el estiramiento de la cadena, 1257 cm^{-1} para la flexión $C-H$ en el plano, 1336 cm^{-1} flexión $C-H$ fuera del plano (hombro), 1427

cm^{-1} flexión en el plano del CH_2 , 2854 cm^{-1} estiramiento CH_2 estiramiento simétrico en plano, entre otros. Esta información revela que esta metodología para síntesis de las NPS Cu no interfieren en las propiedades viscoelásticas del polímero, ya que las temperaturas del experimento no son suficientes para alcanzar la degradación de los grupos funcionales, ya que la formulación propuesta es óptima. En el caso del PVC, la temperatura Flash Point es de $390\text{ }^\circ\text{C}$ según hojas de seguridad para el PVC en emulsión.

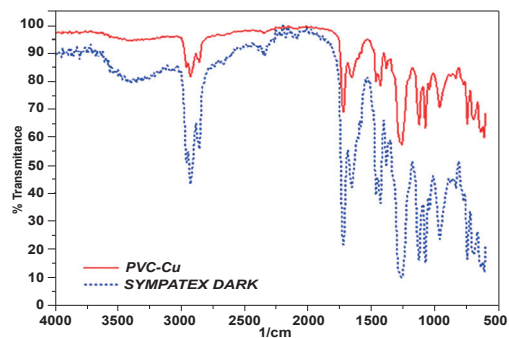


Figura 15. Espectro infrarrojo por ATR del nanocompuesto PVC-Cu, comparado con espectro SYMPATEX DARK de la base espectral NICODOM IR Polymers con un 85,80% de probabilidad.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y la dispersión de las NPS Cu en la matriz de PVC fueron evaluadas con el microscopio MEB FEI INSPECT S50, operado a 30kv, sonda de corriente de hasta $2\text{ }\mu\text{A}$, continuamente ajustable y con una resolución hasta 3 nm trabajando a alto vacío.

Siguiendo la reducción del cobre por el ácido ascórbico, las imágenes MEB muestran la dispersión y el tamaño de las nanopartículas dispersas en el PVC. Se observa una buena dispersión de las partículas de diferentes diámetros debido a estabilización previa por parte del ácido oleico y el PVP (Figura 16 a); y en lo que respecta al tamaño, se observa pocos aglomerados de partículas pequeñas de cobre (Figura 16 a, b). El tamaño de las partículas obtenidas varía de 50 a 250 nm de

diámetro, con un tamaño promedio de 152 nm (Figura 16 c). Una densidad de pico EDS confirma la formación de cobre en la matriz polimérica al observar una intensidad a 8.04 Kev, típica energía para la línea Ka de Cu, que es consistente con resultados de DRX más adelante.

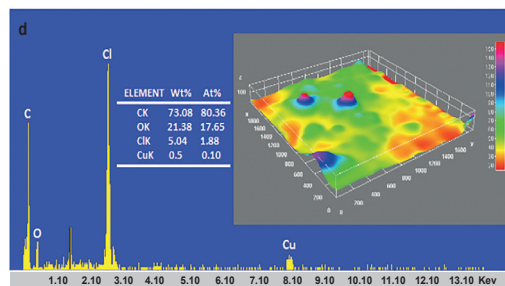
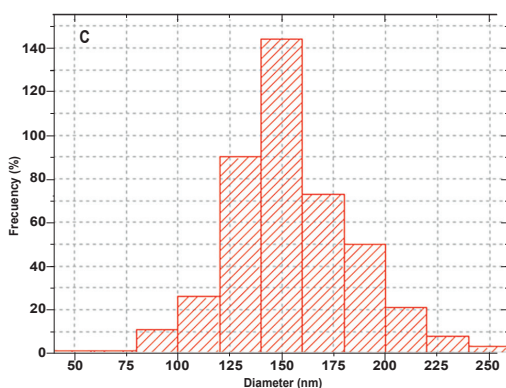
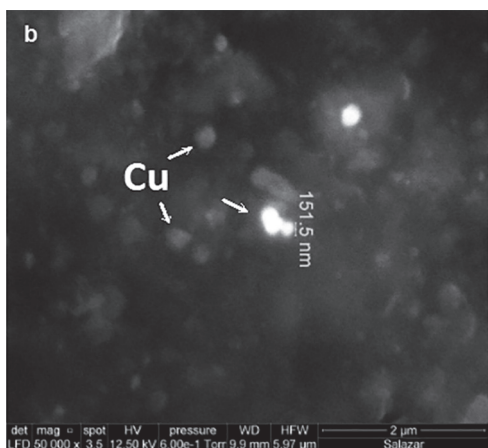
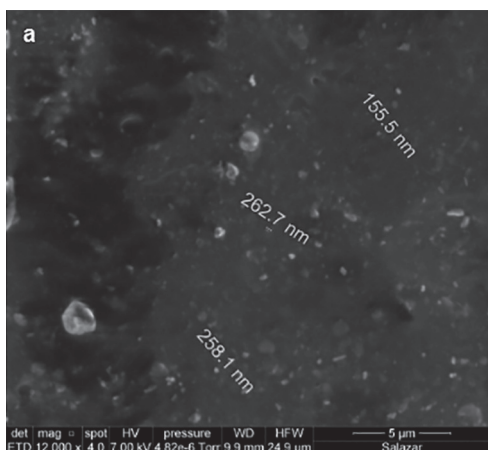


Figura 16. Caracterización de nanopartículas de cobre en la matriz polimérica de PVC: (a) 5µm y (b) 2 µm de magnificación. (c) Muestra el histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas por tratamiento de imagen. (d) Muestra el espectro EDS de nuestro nanocompuesto y una vista superficial del área estudiada.

Difracción de rayos X (DRX)

La determinación de las fases de cobre en los laminados de 5cmx5cmx10µm fue analizada en un difractómetro marca Bruker, modelo D8-Focus, detector PSD Lynxeye, fuente de radiación Cu K_α con una longitud de radiación de rayos-X de 1.5406 Å, en un barrido 2θ de 4-80, paso 0.02 grados. El difractograma de la Figura 14 corresponde a la muestra PVC/NPS Cu (0) y se observa un porcentaje de cristalización, con ángulos homólogos semejantes a los reportados por (Guerrero et al. 1990) para ángulos inferiores a 34.36°. Incluso estos datos presentan una variabilidad en función del tipo de resina de PVC utilizado, modo de preparación de la muestra, temperatura de trabajo, entre otras variables, y delimitan un grado de cristalización para muestras de la misma matriz de PVC entre 10 y 30% (Chartoff et al. 1981).

Además, en el difractograma de la Figura N°17, se observan dos picos característicos de las señales del cobre(0), aun cuando los picos característicos de una señal patrón del cobre (0) indican planos cristalinos correspondientes a las reflexiones de Bragg (HKL) de (111), (200) y (220) con ángulos de difracción 2(θ)= 43.37°, 50.53° y 74.12°, el difractograma del composite desarrolla ángulos de difracción 2(θ)= 42.50° y 51.30° con desviaciones de estas señales de 0.87° y 0.77°, respectivamente. Esto coincide con la presencia de cobre (0) obtenido mediante la técnica de reducción química. Cabe

mencionar que el estudio correspondiente de las desviaciones de estas señales no es el objetivo en este trabajo.

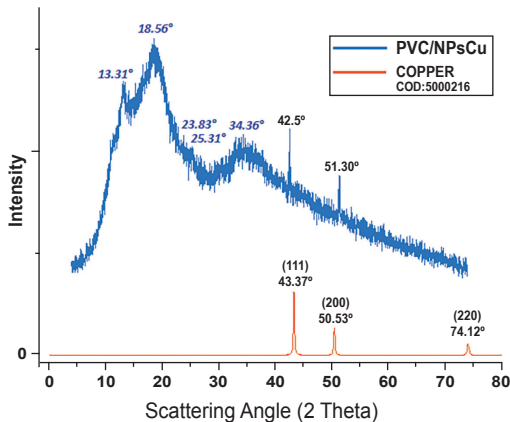


Figura 17. Patrón de difracción de la muestra obtenida de NPS Cu/PVC y patrón de difracción de Cu(0).

IV. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar los laminados de PVC/NPS Cu con el método y las secuencias mostradas, logrando emplear CuCO_3 como un agregado al PVC, ya que no es problema para la matriz y, al emplear este, estamos eligiendo un precursor mucho más accesible en términos económicos, además de su fácil preparación y eficacia para nuestros requerimientos.

La formulación que empleamos presenta un buen balance general de aditivo y, en lo que respecta al ácido ascórbico, este logra la reducción del cobre, evidenciándose primero en el cambio de color del plastisol al ser tratado térmicamente y análisis posteriores corroboraron la presencia del Cu (0).

El tiempo de gelificación es un factor importante para lograr la reducción completa del compuesto carboxilato de cobre formado.

Las micrografías SEM nos dan un panorama global acerca de la distribución de tamaño de nuestras nanopartículas sintetizadas. No se pudo observar de manera más detallada la morfología de las NPS debido a la degradación del PVC a las condiciones sometidas.

La información por FTIR demuestra que la metodología de síntesis de NPS Cu(0) no induce a la degradación del PVC y el análisis de difracción de rayos X nos muestra también la presencia de la fase de cobre (0) en la muestra de PVC, con los picos característicos.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al FINCYT por la financiación a través del Proyecto N°135-FINCYT-IB-2013y al Instituto Tecnológico de la Producción del Ministerio de la Producción por la provisión de sus laboratorios para la parte experimental.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ProCobre. Cobre: Salud, Medio Ambiente y Nuevas Tecnologías [publicación en internet]; 2014, [accesado el 15 de mayo del 2015]. Disponible en: <http://procobre.org>
- [2] Delgado Vargas K. A. Estudio de la obtención de compósitos con propiedades antimicrobiales y antifouling formados por una matriz polimérica y nanopartículas a base de cobre. [Tesis Doctoral] Ing. Química, Universidad de Chile, Dpto. Ciencia de los materiales; 2013.
- [3] Beltrán Rico María I., Los procesos de gelificación y descomposición de los plastisoles de PVC por FTIR y TG. Análisis de la influencia del tipo de resina plastificante, composición y otras variables. [Tesis Doctoral] Ing. Química, Universidad de Alicante, Dpto. Ing. Química;1995.
- [4] Titow W.V. PVC Technology [Internet]. Dordrecht: Springer Netherlands; 1984 [cited 2016 Sep 16]. Available from: <http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3107313>
- [5] Guzmán A., Arroyo J., Verde L. & Ren-

- gifo J. Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles/Polyvinyl Chloride (Cu NPs/PVC) Nanocomposites. *Procedia Materials Science*. 2015; 9, 298–304. <http://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.038>
- [6] Galán Cerillo Juan J., Síntesis y caracterización de carboxilatos metálicos, Departamento de Ingeniería Química EPSEVG.
- [7] PubChem [base de datos en línea]. Copper Oleate, CID:6436661. [acceso 24 de junio del 2015]. Disponible en: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6436661#section=2D-Structure>
- [8] Mao A., Ding M., Jin X., Gu X., Cai C., Xin C. & Zhang T. Direct, rapid synthesis of water-dispersed copper nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties. *Journal of Molecular Structure*. 2015; 1079, 396–401. <http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.09.003>
- [9] Dankovich T.A., Smith J.A. Incorporation of copper nanoparticles into paper for point-of-use water purification. *Water Res*. 2014 Oct; 63:245–51.
- [10] Yu W., Xie H., Chen L., Li Y. & Zhang C. Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colloids in Polar Solvents. *Nanoscale Research Letters*. 2009; 4(5), 465-470. <http://doi.org/10.1007/s11671-009-9264-3>
- [11] Cotte M., Fabris T., Agostini G., Motta Meira D., De Viguerie L., Solé V.A. Watching Kinetic Studies as Chemical Maps Using Open-Source Software. *Anal Chem*. 2016 Jun 21;88(12):6154-60
- [12] Morales Méndez J.E. Introducción a la ciencia y tecnología de los plásticos. México: Trillas; 2010
- [13] Ania F., Baltá-Calleja J. Fluctuaciones de densidad como precursoras de cristalización en polímeros mediante dispersión de rayos X en tiempo real utilizando radiación sincrotrón. *Rev Esp Fís*. 2003 Marzo-Abril; 17(2):40-42
- [14] Steinhart M. Supramolecular Organization of Polymeric Materials in Nanoporous Hard Templates. In: Shimizu T, editor. *Self-Assembled Nanomaterials II* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2008 [cited 2016 Sep 15]. p. 123–87. Available from: http://link.springer.com/10.1007/12_2008_142
- [15] Piorkowska E., Rutledge G.C., editors. *Handbook of polymer crystallization*. Hoboken, New Jersey: Wiley; 2013. 481 p.15.
- [16] Guerrero S.J., Meader D., Keller A. Structure changes in PVC at high temperatures as determined from X-ray diffractometer curves. *J Macromol Sci Part B*. 1981 Sep; 20(2):185-98.
- [17] Summers J.W. The nature of poly (vinyl chloride) crystallinity-the microdomain structure. *J Vinyl Addit Technol*. 1981 Jun;3(2):107-10.
- [18] Chartoff R.P., Lo T.S., Harrell E.R., Roe R.J. Infrared spectral changes with crystallization in poly(vinylchloride): Correlations with X-ray and density data. *J Macromol Sci Part B*. 1981 Oct;20(3):287-303.
- [19] Guerrero S.J., Veloso H., Randon E. On the analysis of wide-angle X-ray diffraction curves of poly(vinyl chloride) samples. *Polymer*. 1990 Sep;31(9):1615-22.
- [20] Jenkins R., Gould R.W., Gedcke D. *Quantitative x-ray spectrometry*. 2nd ed. New York: M. Dekker; 1995. 484 p. (Practical spectroscopy).
- [21] Stromberg R., Straus S. and Achhammer, B. (1958). Infrared spectra of thermally degraded poly(vinyl-chloride). *J. RES. NATL. BUR. STAN.*, 60(2), p.147.