



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
Departamento De Ciencias Químicas Y Ambientales

“PREPARACIÓN DE ZEOLITAS NATURALES ECUATORIANAS
INTERCAMBIADAS IÓNICAMENTE CON PLATA Y SUS POSIBLES
APLICACIONES”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

DENIS FABRICIO VIERA REY

DIEGO FRANCISCO SÁNCHEZ URBINA

GUAYAQUIL – ECUADOR

AÑO: 2015

AGRADECIMIENTO

A Dios, mi guía y fortaleza en todo momento. A mis padres David y Mary, que con su trabajo y consejos me dieron un ejemplo de superación, a ellos les estoy eternamente agradecido. A David mi hermano. A mis tías y tíos, a mis familiares, a mis amigos que permitieron que culmine esta etapa de la vida, en especial a mi gran amigo Diego. El más profundo agradecimiento a nuestro director de Tesis, PhD. Haci Baykara, por su guía, sus enseñanzas en el ámbito académico y personal. Al Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales (DCQA) por la ayuda técnica prestada y a todos sus maestros que a lo largo de la carrera supieron guiarme en la formación integral. Un especial agradecimiento a

la Ing. Myriam Santos por su colaboración en la utilización de equipos necesarios para nuestro estudio.

A todo el grupo humano de El Centro de Investigación y Desarrollo en Nanotecnología (CIDNA) en especial al Dr. Mauricio Cornejo y el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y Materiales (LEMAT) que con su ayuda oportuna hicieron posible que este estudio se hiciera realidad, les agradezco por su ayuda y amistad.

Denis F. Viera rey

AGRADECIMIENTO

A Dios ya que sin él no estaría aquí, a mis padres Cecilia y Wilfrido por todos los consejos impartidos durante mi vida y su apoyo incondicional en el transcurso de toda mi vida.

Las palabras no bastan para agradecer a nuestro director de Tesis, PhD. Haci Baykara por su guía y sus enseñanzas a lo largo de la realización de esta tesis.

A mi hermana Carolina por sus acertados consejos, a mis amigos por estar incondicionalmente ahí y en especial a mi amigo Denis.

Al departamento de ciencias químicas (DCQA) por las instalaciones prestadas durante la realización de esta tesis, a las personas quienes conforman el Centro de Investigación y

Desarrollo en Nanotecnología (CIDNA)
en especial al Dr. Mauricio Cornejo y
el Laboratorio de Ensayos
Metrológicos y Materiales (LEMAT)
quienes con su ayuda desinteresada
hicieron posible la realización de esta
tesis.

Diego F. Sánchez Urbina

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis padres David y Mary, a mi hermano David Alexander, a mi familia y a mis amigos que me ayudaron incondicionalmente.

“A la cima no se llega superando a los demás, sino superándote a ti mismo”

Denis F. Viera rey

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis padres Cecilia y Wilfrido, a mi hermana Carolina, a mi familia, a mis amigos, y a todos aquellos quienes me apoyaron, fueron mi mayor motivación.

“Como flores hermosas, con color, pero sin aroma, son las dulces palabras para el que no obra de acuerdo con ellas”

Diego F. Sánchez Urbina

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

MSc. Oswaldo Valle Sánchez
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

PhD. Haci Baykara
DIRECTOR DE TESIS

PhD. Fernando Morante Carballo
VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Trabajo de Graduación, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

Denis F. Viera Rey

Diego F. Sánchez Urbina

RESUMEN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructura nanoporosa, insípido y no tóxico para los seres humanos. Pensando en el aumento de los estándares de calidad en los productos alimenticios por muchos países, las zeolitas pueden ser adaptados en agentes antioxidantes realizando una modificación en su estructura esquelética con un intercambio de cationes con iones de plata (Ag^+), estas propiedades antioxidantes de la zeolita de plata son conocidos por ser antibacterianas, antiviral y antifúngico. Las propiedades antioxidantes de la zeolita de plata serán capaces de ralentizar la oxidación de otras moléculas al detener radicales libres para formar reacciones en cadena perjudicial para las células.

El polietileno es el plástico más popular en el mundo, como un ejemplo, se produjeron 280 millones de toneladas métricas en el año 2011, el polietileno posee esta popularidad debido a sus propiedades de resistencia química y la facilidad de manufactura. El polipropileno es el tercer mayor volumen de poliolefina producida y uno de los principales plásticos en todo el mundo.

El objetivo del presente estudio es preparar y analizar un nuevo material antibacterial, a base de zeolita intercambiada con plata e introducida en la matriz polimérica del polietileno de baja densidad (PEBD) y del polipropileno (PP), que pueda ser utilizado en el posible empaque de alimentos.

Para comenzar el estudio fue necesario revisar bibliografía para conocer propiedades de la zeolita y polímeros, actividad antibacterial de la zeolita cargada o intercambiada con plata, propiedades de compuestos poliméricos antibacteriales, equipos necesarios para elaboración y análisis de los materiales poliméricos.

Primero en la elaboración del material se realizó el procedimiento de intercambio iónico de la zeolita natural ecuatoriana y se analizó el contenido de plata en la zeolita mediante absorción atómica de flama, ya que era necesario confirmar el contenido plata presente en la zeolita para posteriormente elaborar los compuestos poliméricos. A la zeolita intercambiada con plata se analizaron sus propiedades antibacterianas en presencia de la bacteria patógena *Escherichia Coli*.

Los compuestos poliméricos fueron elaborados a 1%, 2% y 3% en peso de zeolita intercambiada en PEBD y PP, así como 1%, 2% y 3% en peso de zeolita natural ecuatoriana en PEBD y PP, estas mezclas se realizaron en el Reómetro de Torsión para mezclado, posteriormente se elaboraron las películas en la prensa con calentamiento.

A los materiales poliméricos elaborados se les realizaron los análisis de Difractometría de Rayos X (XRD), Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido, Análisis Termogravimétricos (TGA) y Análisis Mecánicos.

Los análisis microbiológicos de las propiedades antibacteriales de la zeolita intercambiada con plata mostró que es efectivo contra la bacteria *Escherichia coli*, los análisis termogravimétricos demostraron que la inclusión de las zeolitas naturales y las zeolitas intercambiadas con iones plata en las matrices de PEBD y PP no afectaron de manera negativa a las propiedades térmicas, de igual manera no hubo una variación significativa en las temperaturas iniciales de degradación, por otro lado se pudo observar que se vieron afectadas negativamente las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos con zeolita natural para PP y PEBD, sin embargo, esto no sucedió con los compuestos poliméricos de PP y zeolita intercambiada con iones Plata los cuales mostraron mejorías significativas en sus propiedades mecánicas respecto al PP puro.

ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
TGA-DSC	Analizador Termogravimétrico-Calorimetría de Barrido Diferencial
θ	Ángulo
XRD	Difractometría de Rayos "X"
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
ISO	Organización Internacional de Normalización
Z	Zeolita natural
ZA	Zeolita intercambiada con iones plata
PEBD	Polietileno de baja densidad
PP	Polipropileno
INEC	Instituto Nacional de Estadística y Censos
<i>sen</i>	Seno

VIH	Virus de la Inmunodeficiencia Humana
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
E.U.A.	Estados Unidos de América
LEMAT	Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales
AA	Absorción Atómica
E. Coli	Escherichia Coli
ETD	Everhart-Thornley
TEC	Capacidad de intercambio iónico
P_m	Masa molecular
e_{Al}	Átomos de Aluminio

SIMBOLOGÍA

cm	Centímetros
r^2	Coeficiente de Relación
M	Concentración Molar
°C	Grados Centígrados
g	Gramos
h	Horas
L	Litro
λ	Longitud de Onda
d	Distancia
m	Metro
μm	Micro-metro
mA	Miliamperio
mL	Mililitros
min	Minutos
μL	Microlitros
$\tilde{\nu}$	Número de Onda
g/g	Gramo/gramo
T	Transmitancia
%	Porcentaje

atm	Atmosfera
rpm	Revoluciones por Minuto
ppm	Partes por millón
Th	Theta
kg/m ³	Kilogramo sobre metro cubico
t	tonelada
mg	Miligramo
N	Newton
N/mm ²	Newton sobre milímetro cuadrado
mL/min	Mililitro sobre minuto
meq	miliequivalente
mol	moles
AgNO ₃	Nitrato de Plata
P	Fosforo
Be	Berilio
Ga	Galio
Ge	Germanio
Na	Sodio
K	Potasio
Ag	Plata
Au	Oro
Pd	Paladio

Pt	Platino
AgCl	Cloruro de Plata
CO ₂	Dióxido de Carbono
Si	Silicio
Al	Aluminio
SiO ₄	Silicato
AlO ₄	Alúmina
J/g	Joule sobre gramos
ΔH_f	Calor de fusión

INDICE GENERAL

RESUMEN.....	ix
ABREVIATURAS	xii
SIMBOLOGÍA	xiv
INDICE GENERAL	xvii
INDICE DE TABLAS	xix
INDICE DE ECUACIONES	xxviii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	3
1 INFORMACIÓN GENERAL	4
1.1 Preámbulo.....	4
1.2 Planteamiento del problema	11
1.3 Justificación.....	14
1.4 Objetivos	19
1.5 Metodología Del Proyecto	20
CAPÍTULO 2	21
2 MARCO TEÓRICO.....	22
2.1 Zeolita	22
2.2 Ion Plata.....	26
2.3 La Naturaleza de los Plásticos	28
2.4 Zeolitas con Plata.....	41
2.5 Compuestos Poliméricos con Plata	50
2.6 Compuestos Poliméricos con Zeolita.....	54
2.7 Compuestos Poliméricos con Zeolitas y Plata	59
CAPÍTULO 3	62
3 METODOLOGÍA.....	63
3.1 Materiales y reactivos.....	64
3.2 Descripción de Equipos y Accesorios.....	71

3.3 Tratamiento de la zeolita	94
3.4 Preparación de Materiales Compuestos	100
3.5 Caracterización del Material	105
3.6 Pruebas Microbiológicas	113
CAPÍTULO 4	121
4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	122
4.1 Caracterización de la Zeolita	122
4.2 Caracterización de los Compuestos Poliméricos	139
4.3 Análisis Microbiológicos	166
CAPÍTULO 5	170
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	171
5.1 Conclusiones	171
5.2 Recomendaciones	174
ANEXOS	176
BIBLIOGRAFÍA	256

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Operacionalización de la hipótesis.....	18
Tabla 2.1 Diferentes nombres de marcas para zeolitas con iones de Plata.....	43
Tabla 2.2 Eficacia in vivo de prótesis médicas recubiertas con plata [62].	52
Tabla 3.1 Análisis a realizarse por cada compuesto.....	63
Tabla 3.2 Tamices utilizados.	73
Tabla 3.3 Cantidades de polietileno-zeolita natural elaboradas.	101
Tabla 3.4 Cantidades de polipropileno-zeolita natural elaboradas.....	101
Tabla 3.5 Cantidades de polietileno-zeolita con plata elaboradas.	101
Tabla 3.6 Cantidades de polipropileno-zeolita con plata elaboradas. ...	102
Tabla 4.1 Composición en porcentaje de la zeolita natural ecuatoriana.	122
Tabla 4.2 Porcentaje de Silicio y Aluminio en la Zeolita Natural Ecuatoriana.	124
Tabla 4.3 Composición en porcentaje de la Zeolita Natural Lavada.	126
Tabla 4.4 Composición en porcentaje de la zeolita cargada con plata..	127
Tabla 4.5 Análisis de difracción de rayos X al precipitado de la titulación con ácido clorhídrico, del residuo líquido del intercambio iónico.....	131
Tabla 4.6 Absorbancia y concentración de la curva de calibración.	132
Tabla 4.7 Porcentaje de plata en las muestras de zeolita.	132
Tabla 4.8 Rango de temperatura para la degradación térmica de la zeolita natural (Z) y zeolita intercambiada con iones de plata (ZA).	134
Tabla 4.9 Porcentaje de pérdidas de masa en los diferentes eventos térmicos para la zeolita natural.	135
Tabla 4.10 Porcentaje de pérdidas de masa en los diferentes eventos térmicos para la zeolita intercambiada con plata.	135
Tabla 4.11 Interpretación cualitativa de la zeolita natural ecuatoriana y la zeolita Intercambiada con plata.	139
Tabla 4.12 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polietileno de baja densidad puro.	140
Tabla 4.13 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polipropileno.	141

Tabla 4.14 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polietileno puro con zeolita al 1%, 2% y 3%.	142
Tabla 4. 15 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polietileno puro con zeolita cargada con Plata al 1%, 2% y 3%.	143
Tabla 4.16 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polipropileno puro con zeolita al 1%, 2% y 3%.	144
Tabla 4. 17Composición cualitativa de la muestra polimérica de polipropileno puro con zeolita cargada con Plata al 1%, 2% y 3%.	145
Tabla 4.18 Pérdida de masa de los compuestos poliméricos.	147
Tabla 4.19 Resultados de DSC del PEBD, PP y los compuestos poliméricos.	149
Tabla 4.20 Resultados de Propiedades mecánicas de componentes empleando PEBD como matriz polimérica.....	156
Tabla 4.21 Resultados de Propiedades mecánicas de componentes empleando PP como matriz polimérica.	161

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Importaciones de PEBD por países [4].	6
Figura 1.2 Importaciones de PEBD por año [4].	7
Figura 1.3 Importaciones de PP por países [4].	9
Figura 1.4 Importaciones de PP por año [4].	10
Figura 1.5 Diagrama de fases del estudio.	20
Figura 2.1 Unidades de Silicato y Alúmina.	23
Figura 2. 2 SBUs de diferentes tipos de Zeolitas [16].	24
Figura 2.3 Representación esquemática de varios tipos de estructuras de homopolímero [26].	30
Figura 2.4 Representación esquemática de varios tipos de estructuras de copolímero [26].	31
Figura 2.5 Representaciones esquemáticas de varios tipos de estructuras de copolímero [29].	33
Figura 2.6 Fórmula desarrollada del etileno y del polietileno [32].	36
Figura 2.7 Configuraciones de la cadena de polietileno [32].	38
Figura 2.8 Fórmula desarrollada del propileno y del polipropileno [32].	39
Figura 2.9 Proceso de intercambio catiónico para la zeolita [42].	46
Figura 2.10 Membranas de matriz mixtas [64].	55
Figura 2.11 Polidimetilsiloxano (PDMS) [66].	57
Figura 2.12 Polímero 6FDA-6FpDA-DABA [17].	58
Figura 3.1 Zeolita Natural Ecuatoriana	64
Figura 3.2 Fórmula desarrollada del nitrato de plata AgNO_3 .	65
Figura 3.3 Frasco de nitrato de plata marca HACH	66
Figura 3.4 Equipo Milli-Q dispensador de agua desionizada	67
Figura 3.5 Mortero y pistilo	67
Figura 3.6 Matraz Aforado	68
Figura 3.7 Matraz Erlenmeyer	69
Figura 3.8 Espátula.	69
Figura 3.9 Polietileno de 25 kg	70
Figura 3.10 Polipropileno de 25 kg	71
Figura 3.11 Molino de bolas	72
Figura 3.12 Tamices utilizados para separación por tamaño de partícula	74

Figura 3.13 Equipo de centrifuga Koehler Benchmark 2000	75
Figura 3.14 Balanza analítica digital.	75
Figura 3.15 Mufla.	76
Figura 3.16 Equipo Reómetro de torsión para mezclado	78
Figura 3.17 Difracción del rayo incidente en los planos de la red cristalina.	79
Figura 3.18 Equipo Difractómetro de Rayos X.....	80
Figura 3.19 Partes del espectrómetro.....	83
Figura 3.20 Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier	84
Figura 3.21 Equipo complementario del espectrofotómetro	85
Figura 3.22 Equipo de análisis Termogravimétrico	86
Figura 3.23 Dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica	87
Figura 3.24 Equipo microscopio electrónico de barrido	89
Figura 3.25 Partes principales de la Maquina Universal de Ensayos serie AG-IS MS (Tipo mesa).	91
Figura 3.26 Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Llama.....	92
Figura 3.27 Agar MacConkey	93
Figura 3.28 Molino de minerales	94
Figura 3.29 Equipo Tamizador y tamices.....	95
Figura 3.30 Tubo de centrifuga y separación de fases	96
Figura 3.31 Solución de AgNO_3 0.05 M.....	98
Figura 3.32 Matraz Erlenmeyer recubierto con aluminio.....	99
Figura 3.33 Masas mezcladoras del reómetro y composición poliméricas	103
Figura 3.34 Equipo de presión mecánica con temperatura.....	103
Figura 3.35 Composiciones de PEBD con 3% de Zeolita	104
Figura 3.36 compuestos poliméricos de Zeolita intercambiada con iones plata al 1, 2 y 3% con PEBD y PEBD puro	104
Figura 3.37 Filtración posterior a la digestión de las muestras	106
Figura 3.38 Homogenización de la muestra de zeolita y 10% de ZnO ingresada	107
Figura 3.39 Preparación del porta muestra para medición en el difractómetro de rayos X	108
Figura 3.40 Elaboración de discos para análisis de difracción de rayos X.....	108
Figura 3.41 Discos para análisis en microscopio electrónico de barrido	111

Figura 3.42 Recolección de 2uL de la muestra de agua que contiene la bacteria patogénica E. Coli.....	114
Figura 3.43 Inyección de la muestra de agua en el agar MacConkey...	114
Figura 3.44 Dispersión completas de la muestra de agua depositada en el agar	115
Figura 3.45 Agares con agua contaminada en la incubadora	116
Figura 3.46 Crecimiento de bacterias patogénicas, incluido la E. Coli ..	117
Figura 3.47 Inoculación de la bacteria E. coli en los recipientes estériles	118
Figura 3.48 Recipientes estériles con 50 mL de agua desionizada cada uno	118
Figura 3.49 Tres recipientes conteniendo la bacteria E. coli previamente inoculada y la zeolita a analizar	119
Figura 3.50 Inyección de 2 uL en agares MacConkey de la muestra líquida de los recipientes	120
Figura 4.1 Proceso de Intercambio iónico en la zeolita.....	128
Figura 4.2 Curva de calibración.....	132
Figura 4.3 Gráfico comparativo de máxima carga PEBD – zeolita – plata.	157
Figura 4.4 Gráfico comparativo de máximo esfuerzo PEBD – zeolita – plata.	159
Figura 4.5 Gráfico comparativo de máxima elongación PEBD – zeolita – plata.	160
Figura 4.6 Gráfico comparativo de máxima carga PP – zeolita – plata.	163
Figura 4.7 Gráfico comparativo de máximo esfuerzo PP – zeolita – plata.	164
Figura 4.8 Gráfico comparativo de máxima elongación PP – zeolita – plata.	165
Figura 4.9 Agar MacConkey con el blanco, con zeolita natural y con zeolita intercambiada con plata (vista de izquierda a derecha).....	166
Figura 4.10 Agar MacConkey con la bacteria E. Coli sin ninguna zeolita	167
Figura 4.11 Agar MacConkey con zeolita natural	168
Figura 4.12 Agar MacConkey con zeolita intercambiada con plata.....	168

Figura A.1 Difractograma de Rayos X Cuantitativo de la Zeolita Natural Ecuatoriana (Z).....	178
Figura A.2 Difractograma de Rayos X Cuantitativo de la Zeolita Natural Ecuatoriana lavada (ZW).....	179
Figura A.3 Difractograma de Rayos X Cuantitativo de la Zeolita Natural con iones plata (ZA).	180
Figura A.4 Difractograma de Rayos X Cualitativo del PE.	181
Figura A.5 Difractograma de Rayos X Cualitativo del PP.	182
Figura A.6 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPE1.	183
Figura A.7 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPE2.	184
Figura A.8 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPE3.	185
Figura A.9 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPP1.	186
Figura A.10 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPP2.	187
Figura A.11 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPP3.	188
Figura A.12 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPE1.	189
Figura A.13 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPE2.	190
Figura A.14 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPE3.	191
Figura A.15 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPP1.	192
Figura A.16 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPP2.	193
Figura A.17 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPP3.	194
Figura A.18 Difractograma de Rayos X Cualitativo del precipitado procedente de la titulación del sobrenadante.	195
Figura A.19 Comparación de Difractogramas de Rayos X de Z, ZW Y ZA.	196
Figura A.20 Comparación de Difractogramas de Rayos X de PE, ZPE1, ZPE2 y ZPE3.....	197
Figura A.21 Comparación de Difractogramas de Rayos X de PP, ZPP1, ZPP2 y ZPP3.....	198
Figura A.22 Comparación de Difractogramas de Rayos X de PE, ZAPE1, ZAPE2 y ZAPE3.	199
Figura A.23 Comparación de Difractogramas de Rayos X de PP, ZAPP1, ZAPP2 y ZAPP3.....	200
Figura A.24 Análisis TGA y DSC de la Zeolita natural.	201
Figura A.25 Análisis TGA y DSC de la Zeolita intercambiada con iones Plata.	202
Figura A.26 Análisis TGA y DSC del Polietileno de baja densidad.	203
Figura A.27 Análisis TGA y DSC del Polipropileno.	204

Figura A.28 Análisis TGA y DSC del Polietileno de baja densidad con Zeolita al 1%.	205
Figura A.29 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita al 2%.	206
Figura A.30 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita al 3%.	207
Figura A.31 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita con Plata al 1%.	208
Figura A.32 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita con Plata al 2%.	209
Figura A.33 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita con Plata al 3%.	210
Figura A.34 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita natural al 1%.	211
Figura A.35 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita natural al 2%.	212
Figura A.36 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita natural al 3%.	213
Figura A.37 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita intercambiada con Plata al 1%.	214
Figura A.38 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita intercambiada con Plata al 2%.	215
Figura A.39 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita intercambiada con Plata al 3%.	216
Figura A.40 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja densidad.	217
Figura A.41 Análisis TGA y DSC del Polipropileno.	218
Figura A.42 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja Densidad y Zeolita intercambiada con iones plata al 1%.	219
Figura A.43 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja Densidad y Zeolita intercambiada con iones plata al 2%.	220
Figura A.44 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja Densidad y Zeolita intercambiada con iones plata al 3%.	221
Figura A.45 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita intercambiada con iones plata al 1%.	222
Figura A.46 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita intercambiada con iones plata al 2%.	223
Figura A.47 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita intercambiada con iones plata al 3%.	224

Figura A.48 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja densidad y Zeolita natural al 1%.....	225
Figura A.49 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja densidad y Zeolita natural al 2%.....	226
Figura A.50 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja densidad y Zeolita natural al 3%.....	227
Figura A.51 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita natural al 1%.....	228
Figura A.52 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita natural al 2%.	229
Figura A.53 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita natural al 3%.	230
Figura A.54 Análisis TGA y DSC de la temperatura máxima de degradación de los compuestos de polietileno de baja densidad y zeolita natural.	231
Figura A.55 Análisis TGA y DSC de la temperatura máxima de degradación de los compuestos de polipropileno y zeolita natural.	232
Figura A.56 Análisis TGA y DSC de la temperatura máxima de degradación de los compuestos de polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata.	233
Figura A.57 Análisis TGA y DSC de la temperatura máxima de degradación de los compuestos de polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata.	234
Figura A.58 SEM Fotomicrografía zeolita natural magnificado a 4000x.	235
Figura A.59 SEM Fotomicrografía zeolita natural magnificado a 10000x.	236
Figura A.60 SEM Fotomicrografía zeolita intercambiada con iones plata magnificado a 1000x.	237
Figura A.61 SEM Fotomicrografía zeolita intercambiada con iones plata magnificada a 10000x.	238
Figura A.62 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad magnificado a 4000x.	239
Figura A.63 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad magnificado a 1000x.	240
Figura A.64 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita natural al 1% magnificado a 1000x.....	241

Figura A.65 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita natural al 2% magnificado a 1000x.....	242
Figura A.66 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita natural al 3% magnificado a 1000x.....	243
Figura A.67 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita natural al 1% magnificado a 6000x.	244
Figura A.68 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita natural al 2% magnificado a 1000x.	245
Figura A.69 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita natural al 3% magnificado a 2000x.	246
Figura A.70 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata al 1% magnificado a 1131x.....	247
Figura A.71 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata al 2% magnificado a 10563x.....	248
Figura A.72 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata al 3% magnificado a 10000x.....	249
Figura A.73 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata al 1% magnificado a 100x.....	250
Figura A.74 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata al 2% magnificado a 1000x.....	251
Figura A. 75. SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata al 2% magnificado a 3000x.....	252
Figura A. 76. SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata al 3% magnificado a 1000x.....	253
Figura A.77 Interpretación cualitativa del espectro infrarrojo de la zeolita natural ecuatoriana.....	254
Figura A.78 Interpretación cualitativa del espectro infrarrojo de la zeolita intercambiada con plata.	255

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 3.1 Ley de Bragg.....	79
Ecuación 4.1 Fórmula química de la zeolita mordenita.....	123
Ecuación 4.2 Ecuación para el cálculo de la capacidad de intercambio teórica.	125
Ecuación 4.3 Ecuación química de la titulación entre el nitrato de plata y el titulante el ácido clorhídrico.	129

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas poseen un ordenamiento molecular especial, su estructura se encuentra compuesta por canales y cavidades uniformes, esta característica las distingue de otros materiales inorgánicos. La estructura cristalina de las zeolitas naturales y sus diferentes aplicaciones en las industrias ya sea como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos han sido sujeto de numerosos estudios realizados por varios científicos con el fin de resolver diversos problemas que aquejan a las industrias y de esta manera optimizar procesos y recursos [1].

El tamaño, la forma, los canales, cavidades, su no toxicidad y su habilidad de acoger pequeñas moléculas hacen de las zeolitas naturales un atractivo material para ser utilizado en aplicaciones antibacterianas basándose en la propiedad de intercambio iónico que poseen las zeolitas naturales; en el proceso de intercambio iónico, los cationes típicamente encontrados en la estructura de las zeolitas como el sodio, potasio, y calcio son removidos para insertar los iones de plata en la estructura de la zeolita [1].

La plata como ion tiene un poderoso y amplio efecto antibacteriano que combinado con su baja toxicidad hacia los humanos lo hacen un metal ideal para ser combinado con la zeolita natural y finalmente darle aplicaciones antibacterianas; a pesar de las diferentes

aplicaciones que puedan tener las zeolitas antibacterianas, estas se encuentran limitadas en su uso debido a su presentación en polvo, por lo que incorporar estos compuestos inorgánicos en la matriz polimérica orgánica del PEBD y el PP contribuirá a reforzar las propiedades térmicas y mecánicas de los nuevos compuestos poliméricos [1].

Las películas de PEBD y PP combinadas con zeolitas intercambiadas con iones plata, no tienen solamente aplicaciones médicas si no también pueden jugar un papel importante en el embalaje de productos alimenticios con el fin de preservar por mayor tiempo los alimentos y conservar su calidad.

La inclusión de los iones plata en las zeolitas y posteriormente en las películas plásticas tiene la función de liberar gradualmente los iones de plata en el ambiente reduciendo el riesgo de contaminación por patógenos e inhibiendo el crecimiento de otros microorganismos [1].

CAPÍTULO 1

INFORMACIÓN GENERAL

1 INFORMACIÓN GENERAL

1.1 Preámbulo

Las zeolitas se utilizan a menudo como soportes catalíticos y como adsorbentes para eliminar los contaminantes en el medio ambiente [2], estas propiedades de catálisis y separación están particularmente relacionadas con los cationes adicionales presentes en la estructura esquelética de la zeolita, los cuales compensan la carga negativa de la red de la zeolita. La zeolita al poseer cationes, estos pueden ser intercambiados por otros cationes deseados como se muestra en el presente trabajo que se usa el ión plata como elemento a introducirse en la estructura de la zeolita. Esta zeolita cargada con plata es capaz de adsorber agua y oxígeno que causan la oxidación en alimentos y neutralizar los radicales libres [1].

Estas zeolitas antibacteriales pueden ser introducidas y rellenas en la matriz polimérica del polietileno (PE) y polipropileno (PP) para formar una capa con el objetivo de proteger los productos alimenticios [1].

El polietileno es el plástico más popular en el mundo que posee esta distinción debido a sus propiedades de resistencia química y a su facilidad de fabricación. Tiene una estructura muy simple, el más simple de todos los polímeros comerciales. Una molécula de

polietileno es una larga cadena de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono. Su estructura molecular proporciona la clave de su versatilidad. El uso más común para el polímero de polietileno es como material de empaque, como son las películas, así como para botellas y otros recipientes que pueden ser utilizados en las industrias de alimentos, medicinas, y otras industrias de consumo [3].

En el Ecuador según datos del Banco Central del Ecuador (BCE), las importaciones de polietileno de baja densidad (PEBD) (densidad menor a 0,94, Subpartida andina: 3901100000) alcanzaron 75,464.10 t en el año 2014 desde el mes de Enero a Diciembre. Los diez primeros países de donde se importó a Ecuador la mayor cantidad del polietileno de baja densidad en el año 2014 son: Estados Unidos (32,007.48 t), Brasil (13,761.83 t), República de Corea del Sur (10,103.93 t), Arabia Saudita (7,767.62 t), España (1,651.67 t), Tailandia (1,594.93 t), Qatar (1,578.37 t), China (1,178.32 t), Taiwán (860.38 t), México (853.54 t) (ver figura 1.1) [4].

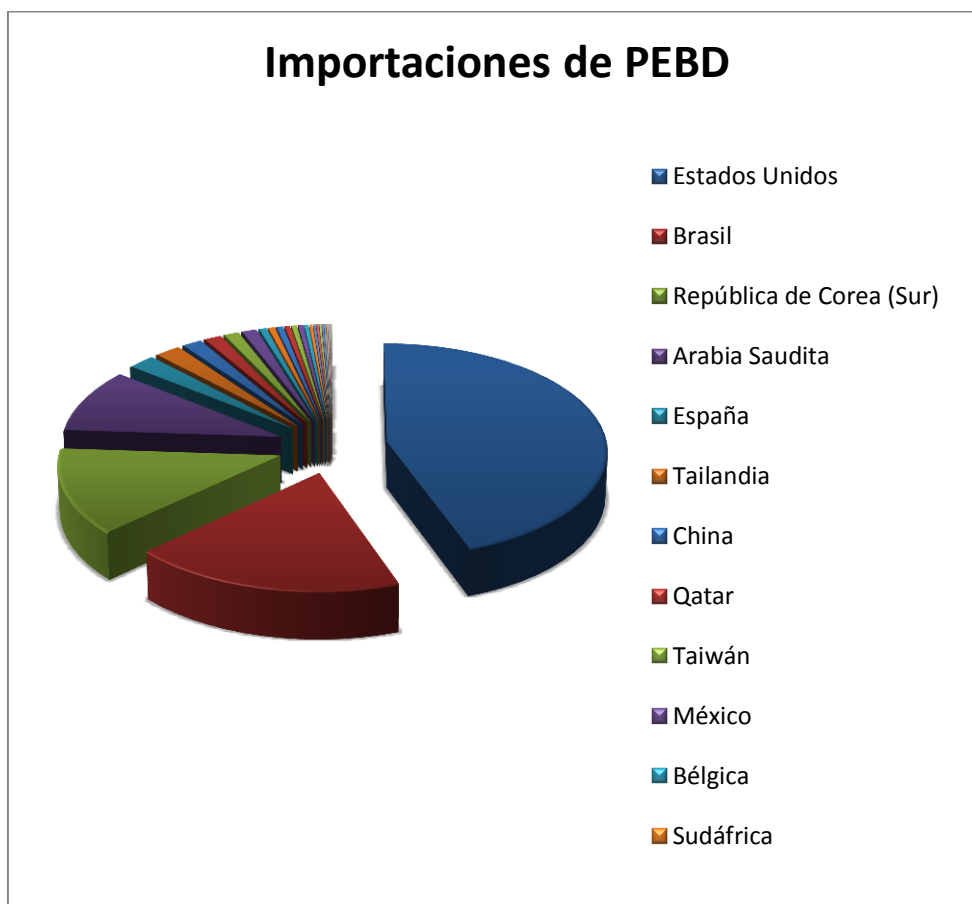


Figura 1.1 Importaciones de PEBD por países [4].

Las importaciones de polietileno de baja densidad han aumentado año a año. Datos desde el año 2003 hasta la actualidad muestran un incremento significativo: año 2003 (37,918.74 t), año 2004 (42,085.37 t), año 2005 (41,036.46 t), año 2006 (46,216.91 t), año 2007 (48,449.93 t), año 2008 (56,787.48 t), año 2009 (64,655.66 t), año 2010 (66,264.24 t), año 2011 (64,692.96 t), año 2012 (66,882.98 t), año 2013 (66,201.66) (ver figura 1.2) [4].

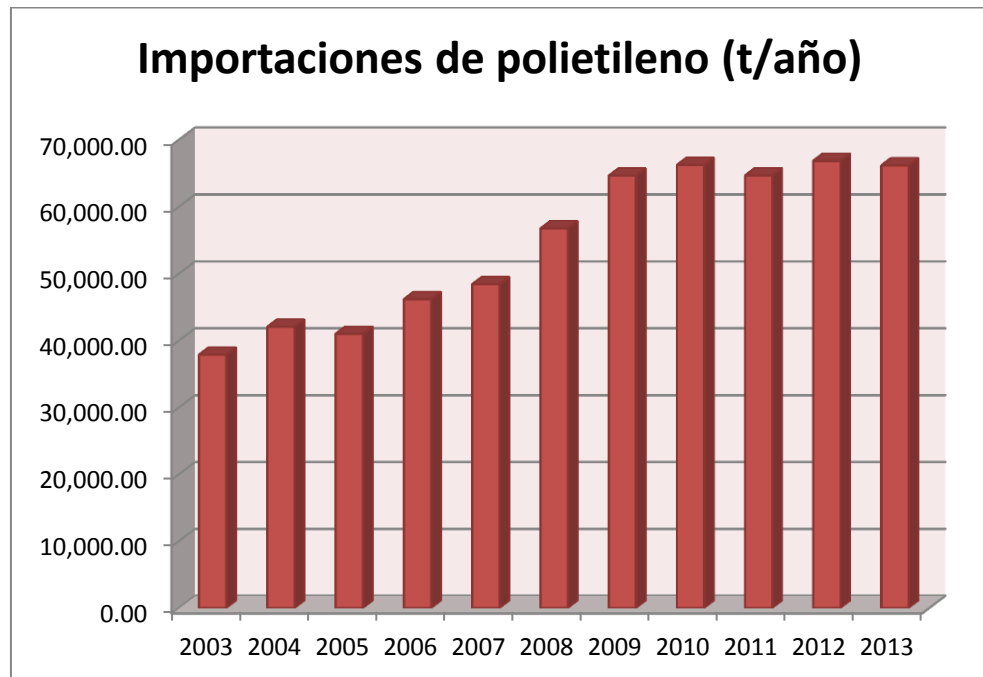


Figura 1.2 Importaciones de PEBD por año [4].

El Polipropileno (PP) puede existir en dos formas posibles. Uno muy similar al Polietileno (PE), pero más rígido y duro llamado isotáctico y difiere del PE por su densidad, punto de reblandecimiento, y la susceptibilidad a agrietamiento por estrés ambiental; el otro se encontró que era amorfo y muy débil.

PP es una poliolefina formada por polimerización de propileno con catalizadores adecuados, en general, de alquil-aluminio y tetracloruro de titanio. Las propiedades del polipropileno varían según el peso molecular, el método de producción, y los copolímeros involucrados. Generalmente el polipropileno ha demostrado ciertas ventajas en la mejora de resistencia, rigidez y capacidad de temperatura más alta

sobre polietileno. El polipropileno se ha aplicado con gran éxito a la formación de las fibras debido a su buena resistencia específica por lo que es el principal uso del polipropileno. El polipropileno también pasa a ser uno de los plásticos más ligeros disponibles con una densidad de 0,905 g/cm³ [3].

En el Ecuador según datos del Banco Central del Ecuador (BCE), las importaciones de polipropileno (Subpartida andina: 3902100000) alcanzaron 57,413.98 t en el año 2014 desde el mes de Enero a Diciembre [4].

Los diez primeros países de donde se importó a Ecuador la mayor cantidad de polipropileno en el año 2014 son: Chile (10,562.10 t), Colombia (10,436.94 t), Brasil (8,784.16 t), India (8,480.23 t), Arabia Saudita (7,121.91 t), República de Corea del Sur (4,856.32 t), Perú (3,960.91 t), Estados Unidos (803.69 t), China (558.65 t), Argentina (500.60 t) (ver figura 1.3) [4].

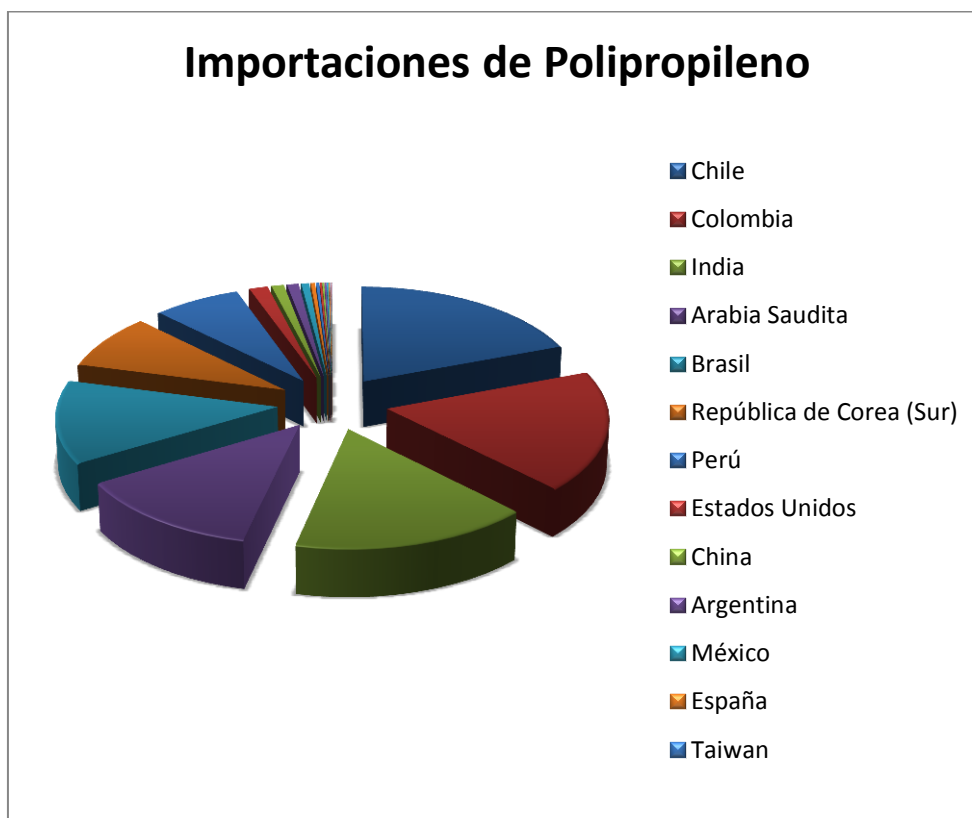


Figura 1.3 Importaciones de PP por países [4].

Las importaciones de polipropileno muestran un crecimiento muy variable año a año. Datos desde el año 2003 hasta la actualidad muestran un ligero incremento: año 2003 (33,590.69 t), año 2004 (44,256.70 t), año 2005 (38,556.64 t), año 2006 (42,618.66 t), año 2007 (36,596.33 t), año 2008 (49,209.23 t), año 2009 (44,318.62 t), año 2010 (50,943.24 t), año 2011 (61,058.21 t), año 2012 (52,577.42 t), año 2013 (53,913.33 t) (ver figura 1.4) [4].

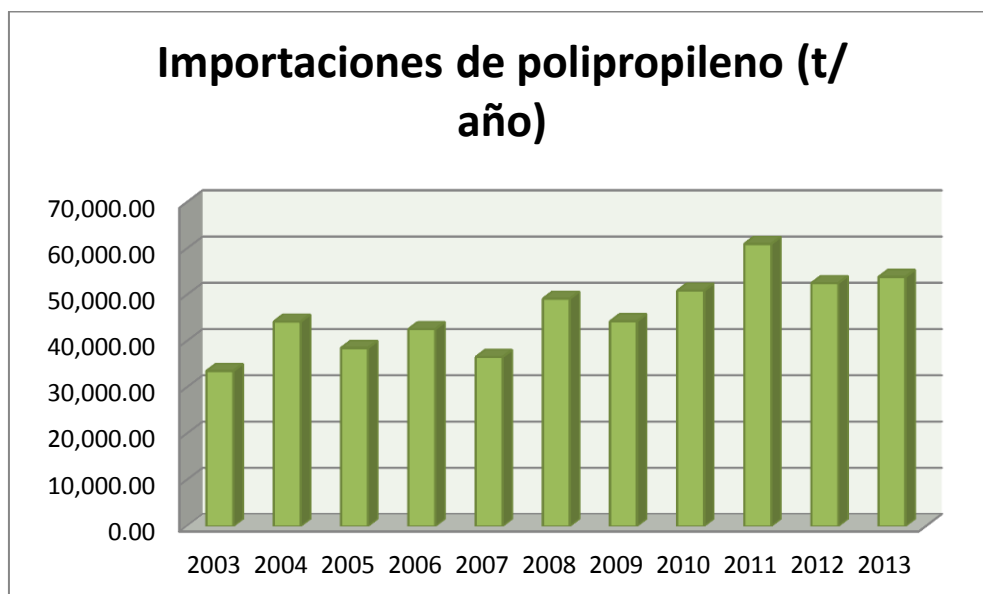


Figura 1.4 Importaciones de PP por año [4].

En 2008 Ecuador importó alrededor de 272 millones de kilos de producción de productos de plástico. Esto le da un índice de consumo per cápita de 21 kg/año, esto acaba de mostrar cómo la industria plástica ecuatoriana puede crecer si la comparamos con Colombia y Chile donde se utilizan alrededor de 42 y 46 kg/año, respectivamente. En los países del primer mundo que tienen una ingesta de 100 kg/año [5].

.En otra perspectiva pensando en el constante crecimiento poblacional y de los desechos sólidos, según el estudio del INEC en el año 2013 un porcentaje de 22,74% de los hogares ecuatorianos clasificaron residuos sólidos, este porcentaje está por debajo de años anteriores, 2010 (25,16%), 2011 (29,85%) y 2012 (31,56%). En el

2013 hubo menos hogares que tuvieron la práctica ambiental de clasificar el plástico, a pesar de eso, en el año 2013 el mayor porcentaje de los hogares clasificó el plástico con un 19,74% [6].

1.2 Planteamiento del problema

Los contaminantes que son motivo de gran preocupación en el mundo actual son los no biodegradables, los cuales duran años en degradarse o se degradan muy lentamente en el medio ambiente natural.

La contaminación del polietileno y polipropileno es un ejemplo de la contaminación no biodegradable ya que persiste en la tierra durante cientos de años afectando generaciones futuras. La contaminación de polietileno es principalmente creado por bolsas de polietileno, jeringa de plástico, envases de plaguicidas y botellas medicinales, por lo que es necesaria una disminución del uso del polietileno para disminuir los desechos sólidos no biodegradables [7].

Con los conocimientos toxicológicos actuales, la utilización del polietileno y polipropileno como material de empaque de alimentos determina que no es tan seguro, esto se debe a su función de

barrera contra la migración de la humedad, luz, oxígeno y otros gases, por lo que este se considera que tiene una propiedad de barrera insuficiente que limita los factores de la vida útil y la estabilidad de los alimentos. Como sabemos, los materiales de empaque pueden ser identificados como una amenaza potencial a la hora de investigar la seguridad del producto por lo que, un material de empaque adecuado deberá elegirse en base a nuestras características de los alimentos a envasar. El uso de un empaque adecuado asegurará una mayor protección y durabilidad durante toda la vida útil del producto [8].

Una imagen negativa en torno a los materiales de empaque poliméricos se debe a un porcentaje relativamente alto de desechos domésticos, esto indica el nivel de consumo de las personas. La base principal de su existencia es la entrega del producto al consumidor, de ahí que los empaques no se pueden ver por separado ni del producto ni del consumidor. La creciente cantidad de empaques en el flujo de residuos, sólo indica el aumento del consumo en la sociedad. La complejidad de los materiales de empaque se debe a las múltiples funciones en la protección del producto y en la seguridad del empaque que deben satisfacer. Justamente en la protección del producto, los materiales de empaque

deben pasar por la distribución, la vida útil y el consumo. Las paredes del empaque también serán un obstáculo y brindarán protección contra la luz, el oxígeno, el agua, los insectos y microorganismos [7].

Históricamente, el esfuerzo para lograr una mayor protección era la fuerza impulsora en el desarrollo de empaques o envases. Generalmente las propiedades del empaque se ajustan a los productos, pero a veces las propiedades del producto son modificados con el fin de permitir un práctico empaquetamiento o envasado [7].

El crecimiento de la sociedad, impulsa al sector alimenticio industrial a proveer de alimentos con una seguridad alimentaria eficaz evitando afectaciones a la salud pública de la población, por ello es necesario la utilización de alternativas o desarrollo en el envasado de productos microbiológicamente seguros.

¿Es posible que los compuestos poliméricos formados a partir de zeolita natural ecuatoriana intercambiada con plata, presenten propiedades antibacteriales para su posible uso como materiales de empaque de alimentos?

Variable Independiente : Compuestos poliméricos de zeolita natural ecuatoriana intercambiada con plata.

Variable Dependiente : Propiedades antibacteriales y uso como materiales de empaque de alimentos.

1.3 Justificación

El empaque antimicrobiano es un sistema que puede matar o inhibir el crecimiento de microorganismos y de este modo extender la vida útil de los productos perecederos [9], en el caso de productos químicos que no son de calidad alimentaria; la única manera de incorporar el producto químico en el sistema de empaque de alimentos es unirlo químicamente a los polímeros de PE y PP [7].

La plata, y sus compuestos con zeolita se utilizan como partículas antimicrobianas, además de películas poliméricas o revestimientos de alguna superficie [10], la plata muestra una fuerte actividad antimicrobiana contra las bacterias, mohos y levaduras. La plata actúa perturbando la permeabilidad de la pared celular, la respiración y la replicación celular [11].

Esta propiedad antibacteriana ha sido pensando en el empackado de alimentos, como sabemos la economía del Ecuador se basa

principalmente en el petróleo y la agricultura, la exportación de alimentos es un gran ingreso para el país, por lo tanto, el producto deberá de ser bien abastecido y protegido. Ecuador es uno de los mayores exportadores de banano en el mundo y los estándares de calidad en los productos alimenticios son cada vez más exigentes en los últimos años por lo que cuando nuestros productos alimenticios son envasados con esta nueva e innovadora película de plástico, la comida estará más protegida contra la oxidación, prolongará su tiempo de vida y no le afectaran las condiciones ambientales.

La mezcla entre zeolitas con iones de plata y PE o PP en películas de plástico también reducirá el consumo de polímeros de PE y PP en películas disminuyendo su producción industrial, dando a las películas una nueva propiedad antibacteriana innovadora con el fin de mantener un ambiente más limpio en el interior de la bolsa de plástico [1].

Los requisitos clave de empaques poliméricos para el envasado de alimentos congelados son: tenacidad a baja temperatura y alta resistencia de adherencia en caliente [7].

El objetivo de este estudio es el desarrollo de películas compuestas por polímeros y zeolitas intercambiadas iónicamente con plata, con potenciales propiedades antibacterianas y antioxidantes para su posible utilización en la conservación de los alimentos con el fin de prolongar la vida útil de los alimentos y disminuir los índices de alimentos descompuestos. Uno de los factores para la descomposición de alimentos es la penetración de oxígeno y vapor de agua, esto sucede cuando estas moléculas se disuelven en la estructura de la película, entonces las moléculas se difunden a través de las capas de la película y, por último, las moléculas se emiten en el lado opuesto [7].

El tema propuesto está orientado hacia la elaboración de zeolitas cargadas con plata con base para posibles materiales de empaque, por lo que esta nueva zeolita con estructura esquelética modificada debe de ser capaz de reducir la velocidad de oxidación de otras moléculas, al detener radicales libres para formar reacciones en cadena, perjudicial para las células. Pensando alrededor del incremento de los estándares de calidad en los productos alimenticios por parte de muchos países, al exportar nuestros productos alimenticios estos empiezan a oxidarse debido a las

condiciones ambientales y factores como el tiempo que toma el transporte y consumo final.

Este estudio abre un campo de investigación en torno al aprovechamiento de nuestra zeolita natural ecuatoriana, diversificando su uso, producción y comercialización, dando un valor agregado o diferencial al que actualmente se realiza. Este trabajo esperamos sirva de ayuda a futuros investigadores para el aporte de la sociedad del conocimiento ecuatoriano.

HIPÓTESIS

Los Compuestos Poliméricos elaborados con base de zeolita natural ecuatoriana intercambiada con plata se utilizarán como un material de empaque con propiedades antibacteriales.

Tabla 1.1 Operacionalización de la hipótesis.

HIPÓTESIS	VARIABLES	LINEAMIENTOS INDICADORES
<p>Los Compuestos Poliméricos elaborados con base de zeolita natural ecuatoriana intercambiada con plata se utilizarán como un material de empaque con propiedades antibacteriales.</p>	<p>Propiedades antibacteriales</p> <p>Uso como materiales de empaque de alimentos</p>	<p>Presencia de plata en la zeolita tratada con plata</p> <p>Efectividad antibacterial contra la bacteria patogénica Escherichia coli</p> <p>Espesor de compuestos poliméricos</p> <p>Análisis Termogravimétricos de los compuestos poliméricos</p> <p>Pruebas mecánicas en comparación con polímero puro</p>

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

- Desarrollar un nuevo material polimérico con propiedades antibacterianas y antioxidantes para el envasado de alimentos.

1.4.1 Objetivos Específicos

- Obtener Ag^+ -zeolita mediante intercambio iónico
- Sintetizar los compuestos de PEBD- Ag^+ -zeolita en forma de películas
- Sintetizar los compuestos de PP- Ag^+ -zeolita en forma de películas
- Caracterizar los materiales desarrollados utilizando los diferentes métodos propuestos
- Determinar las propiedades antibacteriales de la zeolita intercambiada con plata para su uso como posible material de embalaje

1.5 Metodología Del Proyecto

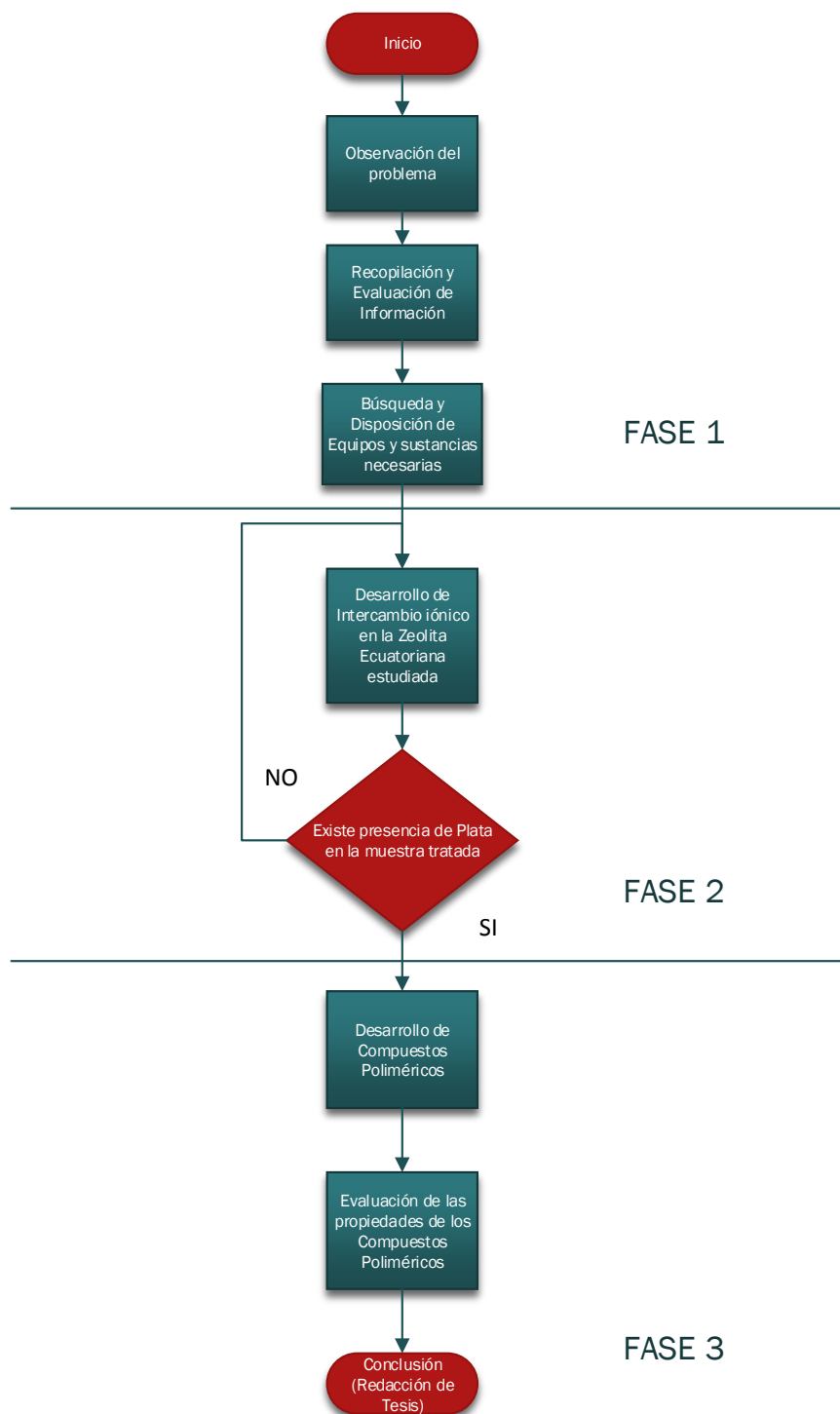


Figura 1.5 Diagrama de fases del estudio.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Zeolita

Las zeolitas se encuentran formadas de compuestos inorgánicos con canales uniformes y cavidades características, las zeolitas son de estructura cristalina aluminosilicato (SiO_4 y AlO_4) basadas en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 , con todos los cuatro oxígenos compartidos por tetraedros adyacentes [12].

Las zeolitas consisten de TO_4 donde T puede representar átomos de Si, Al, y P (los átomos más comunes encontrados en la estructura de la zeolita) pero en algunos casos T también puede representar a los átomos B, Be, Ga, y Ge [13]. La distribución y arreglo de los átomos de Si y Al no puede ser determinada tan fácilmente usando la caracterización convencional esto es debido a lo similar que son sus radios iónicos. Unidades tetraédricas de silicato y alúmina se muestran en la figura 2.1, estos dos compuestos forman la estructura de los aluminosilicatos, donde un átomo de Si puede enlazarse con otro átomo de Si o Al, pero dos átomos de Al no pueden unirse debido a que esto violaría la regla de Lowenstein [14]. Por lo tanto los átomos de Si y Al no siguen un patrón específico al enlazarse entre sí y terminan distribuidos aleatoriamente y de forma desordenada.

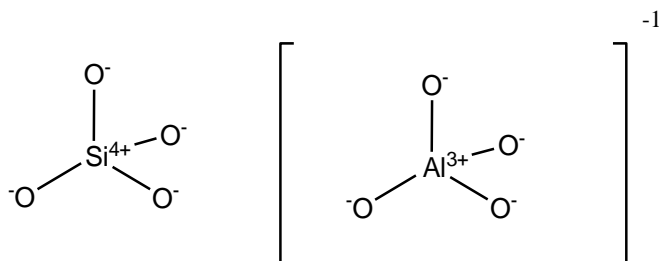


Figura 2.1 Unidades de Silicato y Alúmina.

Fuente: Denis V., Diego S.

Las unidades de silicato en el marco estructural son neutras sin embargo las unidades de alúmina poseen una carga negativa [2]; los cationes que balancean la carga negativa están localizados en los canales de la estructura de la zeolita [13], la cantidad de cationes dentro de las cavidades y canales de la zeolita son directamente proporcionales a sus propiedades catalíticas y su capacidad para el intercambio iónico. Los cationes más comunes encontrados dentro de los canales de la zeolita son el sodio, estroncio, bario, potasio, magnesio y calcio los cuales nos permiten efectuar el intercambio iónico [15].

Al realizar el proceso de intercambio iónico con las zeolitas, los cationes dentro de sus cavidades serán substituidos por otros cationes hasta balancear la carga negativa de su estructura y esta resulte neutra.

Las zeolitas están conformadas por muchas Unidades Secundarias de Construcción (SBUs por sus siglas en inglés) dentro de su estructura por lo que es razonable pensar que las zeolitas están estructuradas por componentes sin fin de capas y cadenas. Con SBUs que contienen hasta 16 átomos coordinados en tetraedros (TO_4) se puede asumir que la estructura de la zeolita está conformada de un solo tipo de SBU. Las SBUs son aquirales [13]. Diferentes SBUs de varias estructuras se muestran en la figura 2.2.

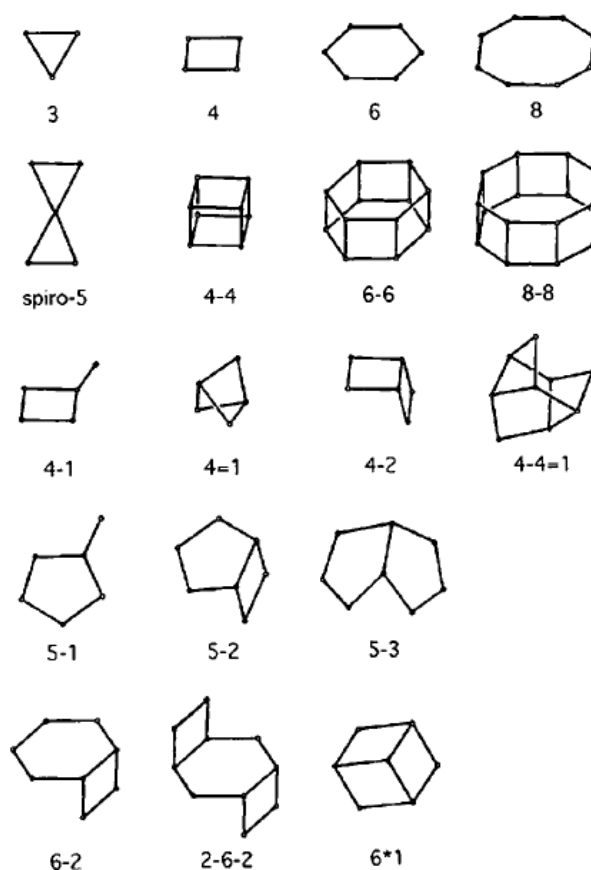


Figura 2. 2 SBUs de diferentes tipos de Zeolitas [16].

Fuente: Denis V., Diego S.

Es importante conocer que las SBUs son solo unidades topológicas de construcción teóricas [13]. Por ejemplo el marco de la estructura del tipo ABW (estructura de zeolita denominada así en honor a sus descubridores Barrer y White) se encuentra formado por las SBUs número 4 y 8 de la figura 2.2.

Las zeolitas consisten también de Unidades de Construcción Periódicas (PBUs por sus siglas en Ingles) las cuales son unidades más pequeñas compuestas de átomos T, aplicando la translación o rotación su estructura puede ser analizada en términos de PBUs [17]. Múltiples cadenas, tubos, capas, y anillos son los principales tipos de estructura en las zeolitas y nos permite identificar y dar una descripción más simple de estas.

Las zeolitas poseen propiedades catalíticas y múltiples usos en la medicina, industria, agricultura, purificación de agua, detergentes, absorbanza, membranas, etc [18]. Al momento con las industrias expandiéndose y la economía creciendo, puede ser imposible para las zeolitas naturales satisfacer las necesidades del mercado para lo que también existen las zeolitas sintéticas.

Las zeolitas sintéticas a diferencia de las zeolitas naturales, poseen alta pureza, los tamaños de sus poros son uniformes, y poseen una mayor capacidad para el intercambio iónico. Las zeolitas naturales

son utilizadas generalmente en áreas de gran demanda y bajos estándares de calidad [13]. Las zeolitas sintéticas son ahora una realidad ya que el número de tipos de zeolita artificial sube a más de cien y lo que básicamente las diferencia la una de la otra es su relación silicio-aluminio [15].

Los usos más comunes para las zeolitas son como soportes catalíticos y adsorbentes para eliminar los contaminantes debido a su estructura y su carácter hidrófilo [2].

2.2 Ion Plata

Hoy en día las enfermedades infecciosas causadas por diferentes bacterias patógenas se mantienen constantemente incrementando debido a la resistencia que han desarrollado estas bacterias patógenas a nuestros antibióticos. Esta es una de las razones por la cual podemos empezar a buscar nuevos agentes antibacteriales como la plata. La plata es considerada como uno de los agentes antibacteriales inorgánicos más antiguos usados por el hombre para luchar contra las infecciones; los iones de plata son usados debido a su poderoso efecto antibacterial, gran estabilidad y considerado poco tóxico para los humanos (No tóxico en mínimas concentraciones) [19,20].

Los microbios no desarrollan resistencia contra la plata a diferencia de los antibióticos convencionales, debido a la actividad de este metal en una amplia gama de objetivos dentro del organismo, el organismo no mutará simultáneamente para protegerse [21].

La no resistencia de los microbios y la no toxicidad en los humanos hacia los iones de plata es una gran ventaja sobre los biocidas convencionales.

Los iones de plata actúan inhibiendo la división celular y ocasionando daños en la envoltura celular bacteriana [22]. Las células bacterianas incrementan su tamaño y empiezan a mostrar aberraciones en su estructura donde finalmente los iones de plata interactuarán con las bases del ADN de la bacteria [23]. Los iones de plata actúan perturbando la permeabilidad de la pared celular, respiración y replicación celular [11].

A pesar de lo poderoso y efectivo de las propiedades de los iones de plata en usos médicos, estas propiedades solo serán efectivas si la plata ya sea recubierta o impregnada es capaz de producir iones libres de plata [1].

La plata y las zeolitas son distribuidas en las matrices poliméricas de Polietileno (PE) y Polipropileno (PP) para que esta actividad antimicrobiana se encuentre presente en este nuevo material compuesto y de esta manera poder incrementar la vida, calidad y

seguridad de los productos que se encuentran en estanterías y de productos alimenticios en general.

Se ha reportado que los iones de plata pueden disminuir su eficiencia antibacterial debido a su interacción con proteínas de la sangre o al enlazarse con iones de cloro presentes en el ambiente y de esta manera formar AgCl [1].

Hoy en día la interacción de nano partículas metálicas con los virus es un campo medico considerado inexplorado, existen estudios con iones de plata donde se muestra la interacción entre nano partículas de plata y el virus del VIH enlazándose a las glicoproteínas del virus y de esta manera inhibiendo que el virus del VIH se enlace a células huéspedes [24].

Por otra parte los iones de plata no son solo útiles en medicina pero también tienen otros campos de aplicación donde combinados con zeolitas forman un nuevo material compuesto con mejores propiedades adsorbentes y características catalíticas, haciendo la estructura de la zeolita más estable y previniendo la dealuminización de las zeolitas a altas temperaturas al momento de regenerarlas [25].

2.3 La Naturaleza de los Plásticos

El conocimiento y el descubrimiento de nuevos plásticos se convirtieron en la investigación de hace alrededor de dos siglos y su

utilidad en varias áreas ha hecho aumentar la demanda de plástico, alrededor de un 5% del total de petróleo extraído en el mundo, es utilizado en la industria del plástico. Las macromoléculas son moléculas muy grandes y pueden ser polímeros naturales o sintéticos [26]. Los polímeros sintéticos son comúnmente de productos derivados del petróleo, que se pueden sintetizar a partir de monómeros y el proceso de unión de estas moléculas se denomina polimerización y el número de estas unidades en la molécula larga que se conoce como el grado de polimerización [27]. El plástico es un polímero orgánico con la misma estructura molecular de cadena larga y la diferencia entre los polímeros es la unidad de repetición a lo largo de la cadena [28]. Comúnmente los términos de plástico y polímero se toman como sinónimos, pero hay una distinción. Polímero viene de la palabra griega "polus" que significa "muchas partes" usadas como un término alternativo para macromolécula y es el material puro que resulta del proceso de polimerización y plástico significa "moldeable" y viene de la palabra griega "plastikos" debido a la capacidad de tomar formas moldeables y toma el nombre de plástico cuando los aditivos están presentes en los polímeros puros. Los homopolímeros están compuestos de un único tipo de unidad de monómero y pueden presentarse en lineales, ramificados, o cadenas reticuladas (ver figura 2.3) [26].

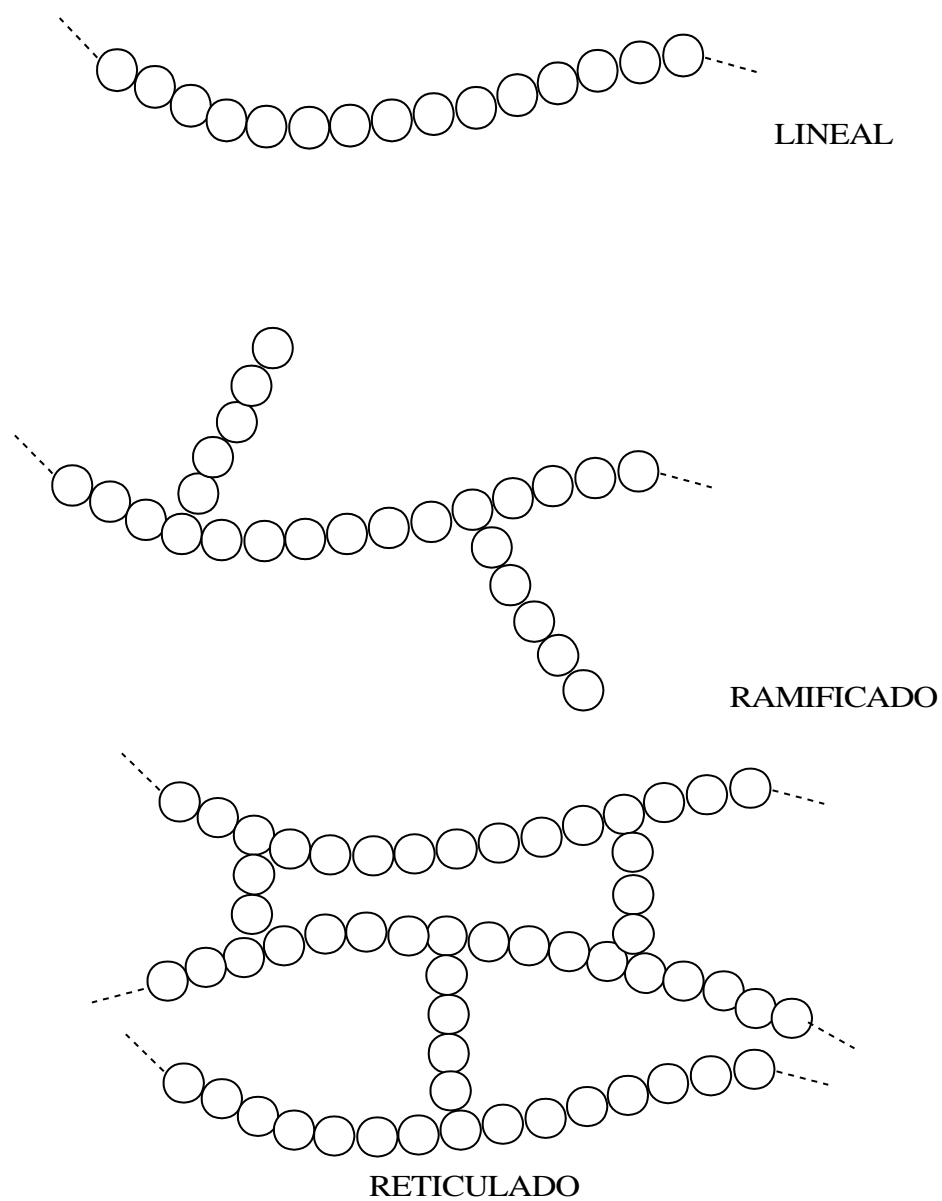


Figura 2.3 Representación esquemática de varios tipos de estructuras de homopolímero [26].

Fuente: Denis V., Diego S.

Los copolímeros están compuestos de dos o más unidades de monómeros y pueden estar conectados en orden aleatorio, alternado, en bloque o injerto (ver figura 2.4).

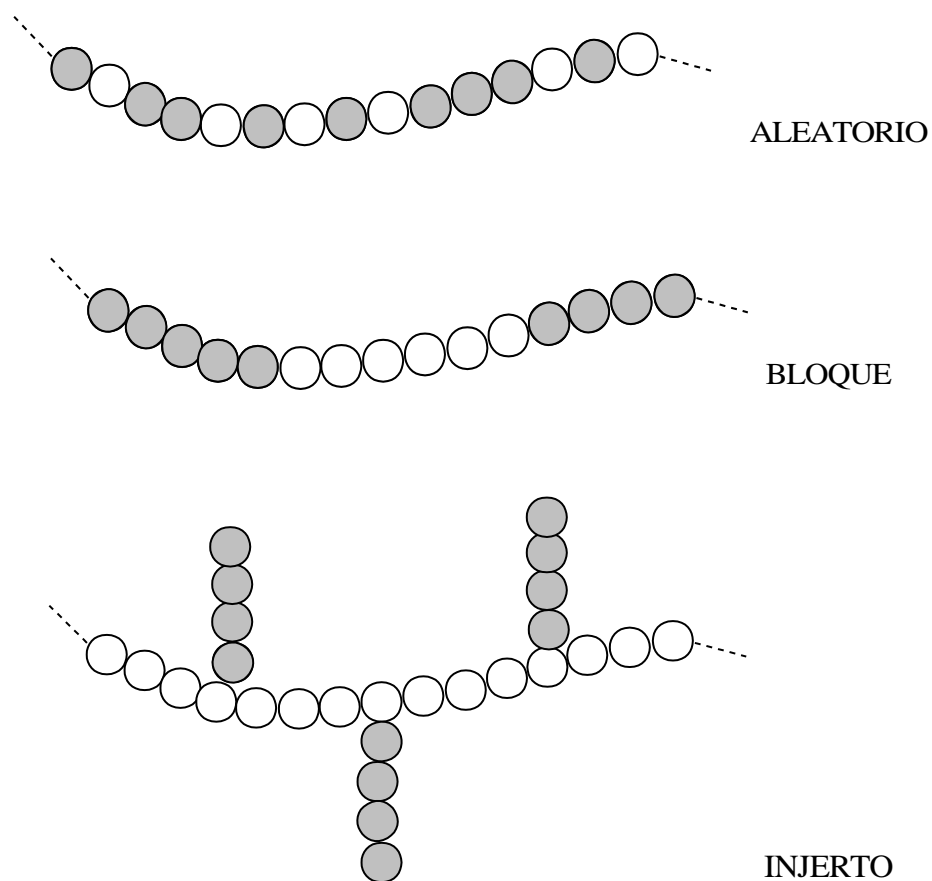


Figura 2.4 Representación esquemática de varios tipos de estructuras de copolímero [26].

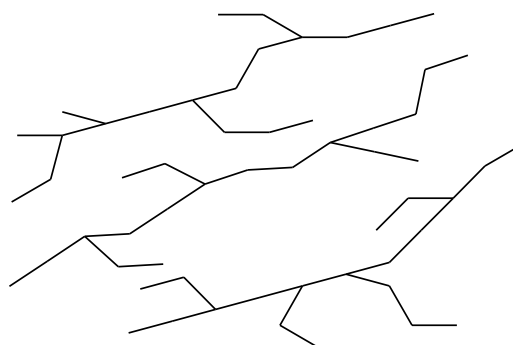
Fuente: Denis V., Diego S.

Los plásticos ofrecen ventajas debido a su versatilidad tales como ligereza, resistencia, resistencia a la corrosión, el color, firmeza, dureza, transparencia, facilidad de procesamiento, etc [29].

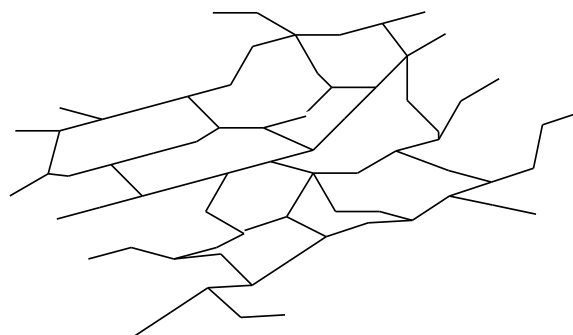
Dependiendo de los requisitos de uso de los plásticos, se pueden clasificar de muchas maneras diferentes, como [29]:

- a) Peso ligero,
- b) Flexible a alta fuerza,
- c) Proporciona estética en empaques,
- d) Resistencia a la degradación en diferentes entornos,
- e) Buena adaptación a los métodos de producción en masa,
- f) Una amplia gama de colores y la apariencia,
- g) Alto impacto y resistencia al desgarro,
- h) Decorativo de estructuras de soporte industrial,
- i) Proceso virgen con plásticos reciclados o solo con plásticos reciclados,
- j) Fácil tomar formas complejas,
- k) Película transpirable para su uso en la horticultura,
- l) Resistencia al calor,
- m) Y demás.

Dependiendo del comportamiento mecánico-térmico del plástico, los polímeros pueden clasificarse en termoplástico y termoestables. En la figura 2.5 un ejemplo de cadenas lineales independientes y de redes altamente reticuladas [29].



Cadenas lineales independientes



Redes altamente reticuladas

Figura 2.5 Representaciones esquemáticas de varios tipos de estructuras de copolímero [29].

Fuente: Denis V., Diego S.

Plástico termoestable se cura o endurece en una forma permanente, el curado es una reacción irreversible y esta reacción se conoce como degradación [30]. La reacción tiene dos pasos, el primer paso consiste en la formación de moléculas de cadena larga, el segundo paso se produce en el moldeo debido a la temperatura o la aplicación de presión [27]. Productos termoestables tienen características como la resistencia a las altas temperaturas, una mayor estabilidad dimensional, resistencia y son tan duros como los termoplásticos. Los termoestables no se derriten cuando se recalienta por esta razón que no son reciclables [29]. Algunos de los termoestables son alquilo, alilo, aminoácidos, bismaleimida (BMI), cianato, epoxi, melamina-formaldehído, compuestos fenólicos, poliésteres, poliamidas, poliuretano, siliconas y urea-formaldehído [26].

2.3.1 Termoplásticos

Los termoplásticos debido a su menor costo y fácil procesamiento son los polímeros más utilizados en la industria. Los termoplásticos tienen una débil fuerzas de Van der Waals entre sus muy largas moléculas de cadena, cuando se calienta el polímero, las fuerzas intramoleculares se debilitan y el polímero tiene una masa fundida suave y flexible, luego cuando el polímero se enfría toma un estado sólido, este proceso se puede repetir indefinidamente, debido a esto,

los termoplásticos son los más utilizados en la industria, ejemplos de termoplásticos son el polipropileno, metacrilato de polimetilo, polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, nylon, acetato de celulosa, acetal y policarbonato [27].

Los termoplásticos se pueden clasificar de acuerdo a la estructura en cristalino o amorfo. Las estructuras cristalinas están en orden, esta estructura cristalina se denomina semicristalina para algunos libros, porque muestra físicamente partes amorfas [27].

Las características típicas de las estructuras amorfas son, amplia gama de ablandamiento, generalmente transparentes, de baja contracción, baja resistencia química, pobre fatiga y deterioro, y las características típicas de las estructuras cristalinas son, punto de fusión definido, generalmente opaco, alta contracción, alta resistencia química, buena fatiga. Ejemplos de termoplásticos amorfos son cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), policarbonato (PC), acrílico (PMMA), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), óxido de polifenileno (PPO) y de los termoplásticos cristalinos son polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), acetal (POM), poliéster (poliéster polietileno tereftalato (PETP), polibutileno tereftalato (PBTP)), fluorocarbonos (politetrafluoroetileno o teflón (PTFE),

perfluoroalcóxido (PFA), propileno etileno fluorinado (FEP) y etileno-tetrafluoroetileno (ETFE)) [27].

El polietileno y el polipropileno son termoplásticos que son muy utilizados como recipientes, bolsas, juguetes, sillas, partes de automóviles, piezas de electrónica y mucho más. Ambos tienen una estructura similar hecha solamente de átomos de carbono e hidrógeno, y es interesante conocer cómo su pequeño monómero puede ser apto para un amplio uso y pueden también reciclarse [31].

2.3.1.1 Polietileno

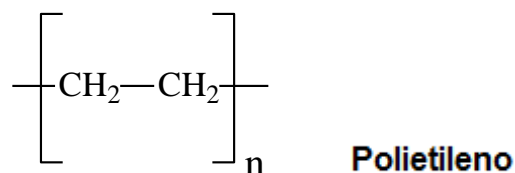
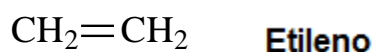


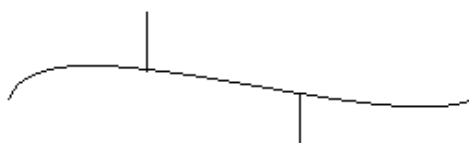
Figura 2.6 Fórmula desarrollada del etileno y del polietileno [32].

Fuente: Denis V., Diego S.

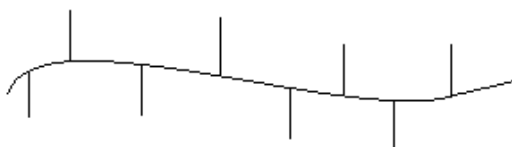
El polietileno (ver figura 2.6) es uno de los plásticos más conocido y más utilizado en el mundo. Su alta dureza, ductilidad, excelente resistencia química, baja permeabilidad al vapor de agua, y muy baja absorción de agua, combinada con la facilidad con la que

puede ser procesada, crea al PE de todos los diferentes grados de densidad, una opción atractiva para una variedad de artículos [32].

El etileno puede ser polimerizado por un número de procesos para producir diferentes variedades de polietileno. Los comercialmente más importantes de estos polímeros son polietileno de baja densidad (PEBD); polietileno de alta densidad (PEAD); y, más recientemente, polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y polietileno de densidad ultra-alta (UHDPE) (ver figura 2.7).



PEAD



PELBD

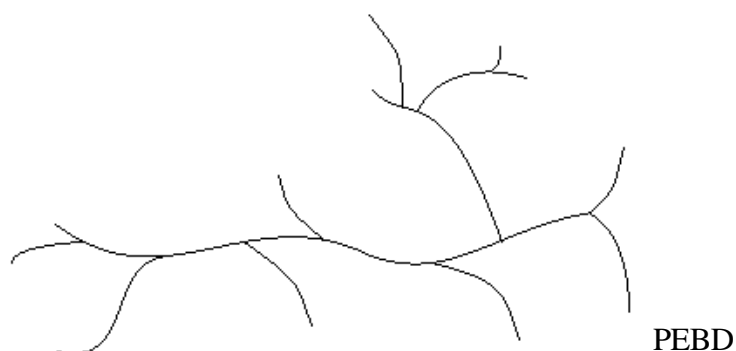


Figura 2.7 Configuraciones de la cadena de polietileno [32].

Fuente: Denis V., Diego S.

El primer polímero de etileno comercial (1939) fue el de baja densidad, polietileno de baja-cristalinidad (ramificado) (PEBD), que es el más grande de los termoplásticos producidos en Estados Unidos de América, PEBD es producido por polimerización en masa por radicales libres usando trazas de oxígeno o peróxido (benzoilo o de dietilo) y a veces compuestos hidroperóxido y compuestos azo (Derivados de diazeno, $R-N=N-R'$) como iniciadores. Para obtener un producto de alto peso molecular, impurezas tales como el hidrógeno y el acetileno, que actúan como agentes de transferencia de cadena, se deben retirar escrupulosamente del monómero [33].

2.3.1.2 Polipropileno

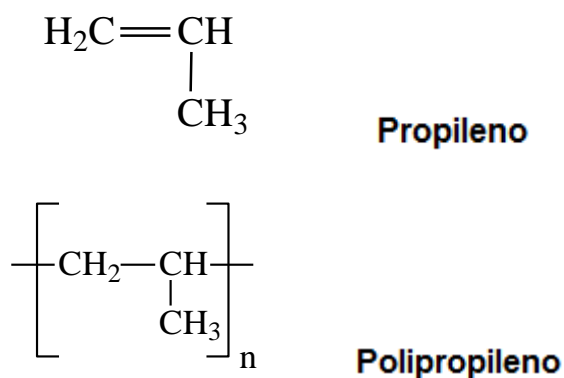


Figura 2.8 Fórmula desarrollada del propileno y del polipropileno [32].

Fuente: Denis V., Diego S.

El polipropileno es un polímero versátil que se utiliza en las aplicaciones desde películas hasta fibras con una demanda mundial de más de 21 millones de libras. Es similar al polietileno en la estructura (ver figura 2.8), a excepción de la sustitución de un grupo hidrógeno con un grupo metilo en uno de los carbonos. Superficialmente este cambio parece trivial, pero este reemplazo ahora cambia la simetría de la cadena polimérica. Esto permite la preparación de estereoisómeros, es decir, cadenas sindiotácticos, isotácticos, y cadenas atácticos. El polipropileno (PP) se sintetiza mediante la polimerización de propileno, un monómero derivado

de productos derivados del petróleo a través de una reacción química [32].

Aunque, en muchos aspectos, el polipropileno es similar al polietileno, ya que ambos están saturados, difieren en algunas propiedades significativas. El polipropileno isotáctico es más duro y tiene un punto de ablandamiento más alto que el polietileno, por lo que se utiliza cuando se requieren materiales de rigidez más elevados. El polipropileno es menos resistente a la degradación, particularmente la oxidación a alta temperatura, que el polietileno, pero tiene el mejor estrés ambiental y resistencia a la fisuración [32].

El polipropileno es el tercer mayor volumen de poliolefina (polímero elaborado a través de polimerización de olefinas) y una de las principales de plásticos en todo el mundo. El plástico comercial fue introducido por primera vez en 1957. El polipropileno se obtiene mediante la polimerización de gas propileno de alta pureza recuperado de corrientes de gas de craqueos en las plantas de olefinas y refinerías de petróleo. La reacción de polimerización es un proceso de baja presión que utiliza los catalizadores de Ziegler-Natta (alquilos de aluminio y haluros de

titanio). El catalizador puede ser suspendido en una mezcla de hidrocarburos para facilitar la transferencia de calor. La reacción se lleva a cabo en reactores por lotes o continuos que operan a temperaturas entre 50 y 80 °C y presiones que se encuentran en el intervalo de 5 a 25 atm [33].

2.4 Zeolitas con Plata

Como se explicó anteriormente las zeolitas están formadas por compuestos inorgánicos y su estructura posee cavidades y canales capaces de acoger varios tipos de cationes, estas características son esenciales para la formación de zeolitas con iones de plata [1].

Las zeolitas con iones de plata se consiguen realizando un intercambio iónico con el objetivo de reemplazar los diferentes cationes de las cavidades y canales con iones de plata. Después de realizar el intercambio iónico las zeolitas almacenarán en sus canales y cavidades iones activos de plata, de esta manera transformando las zeolitas naturales en zeolitas antibacteriales, debido a las propiedades del ion plata [1].

Las zeolitas son insípidas y no tóxicas para el ser humano por lo cual son un buen lugar para almacenar los iones de plata para su

posterior liberación de manera regulada, y de esta manera llevar a cabo sus aplicaciones antibacteriales [1].

Las zeolitas con iones de plata tienen diferentes aplicaciones en las industrias proporcionando protección antibacterial a equipos médicos, filtros de carbón y textiles [34].




Las zeolitas con iones de plata son de gran efectividad cuando liberan sus iones de plata en un entorno patogénico [35].

Aun no es muy bien comprendido como las zeolitas con iones de plata actúan en las bacterias pero hasta el momento se han sugerido dos métodos: La elución de los iones de plata desde la zeolita en el medio ambiente permitiendo la atracción electrostática entre la carga positiva del ion de plata y la carga negativa de la membrana celular causando la ruptura de la misma en la bacteria [36,37].

La producción de Especies Reactivas de Oxígeno (ROS por sus siglas en inglés) es estimulada por los iones de plata en la estructura de las zeolitas, pero esto solo sucederá en condiciones aeróbicas [38]. Se cree que los efectos ocasionados por el ROS son similares al efecto de esterilización por ozono [39].

Hoy en día los investigadores continúan utilizando zeolitas con iones de plata por lo cual se han convertido en un material comercial el cual puede ser fácilmente comprado desde el internet, la tabla 2.1 muestra tres diferentes compañías alrededor del mundo que proveen zeolitas con iones de plata.

Tabla 2.1 Diferentes nombres de marcas para zeolitas con iones de Plata.

Origen	Nombre de Marca
E.U.A.	Sigma-Aldrich 
E.U.A.	American Elements 
Japón	 Zeomic

A pesar de que las zeolitas con iones de plata no son nuevas aún no se han explorado en totalidad sus características. Estudios realizados por Ferreira L. y demás en [40] confirman la actividad antimicrobiana en zeolitas con iones de plata; ellos han demostrado una excelente actividad microbiana en concentraciones mínimas inhibitorias (MIC

por sus siglas en inglés) contra las bacterias y las levaduras, la actividad antimicrobiana de las zeolitas intercambiadas con iones plata son directamente proporcionales al porcentaje de iones de plata dentro de los canales y cavidades de la zeolita después de realizado el proceso de intercambio iónico.

La zeolita intercambiada con iones de plata ya tiene varios usos en Japón donde combinados con algunos materiales es usado como aditivo, recubrimiento, etc [1]. Esta zeolita antimicrobiana es seguramente el futuro en la higiene de diferentes productos en la industria.

Inoue Y. y demás en [21] confirman la actividad bactericida de este compuesto poniéndola en contacto con agua desionizada y *Escherichia coli* en condiciones aireadas donde el oxígeno fue vital, o si no las zeolitas intercambiadas con iones de plata debían activar el oxígeno disuelto para producir oxígeno singlete, superóxido, y peróxido de hidrógeno [18].

El rendimiento de las zeolitas intercambiadas con iones plata depende del tamaño de las partículas, de la dispersión de los iones Plata en la superficie exterior de la zeolita y sus microporos [37].

Cuando la zeolita natural interactuó con E. Coli, los resultados mostraron que este organismo usaba la zeolita para una reproducción más rápida [37].

Estudios realizados sobre la reutilización de estos biocidas se realizaron primero lavándolos y luego sometidos al hidrogeno como agente reductor para luego caracterizarlos, donde no se observó una diferencia significativa entre ambas muestras [37].

Con el objetivo de proveer propiedades antimicrobianas a los catéteres vasculares centrales (CVC), las zeolitas con iones plata fueron impregnadas en los CVC con la intención de disminuir las infecciones en el corriente sanguíneo relacionadas a la colonización de bacterias en los CVC [41].

Khare M., y demás en [41] aplicaron su estudio de zeolitas intercambiadas con plata en seres humanos en la unidad de cuidados intensivos para adultos con el apoyo del Servicio Nacional de Salud del Reino Unido; este estudio prueba la no toxicidad de las zeolitas intercambiadas con plata para los humanos ya que ningún paciente fue diagnosticado con Argiria o necrosis hepática debida a las mínimas concentraciones de plata en el catéter [41].

El intercambio iónico es utilizado en muchas industrias tales como la química, petroquímica, alimenticia, etc. La figura 2.9 muestra el proceso de intercambio iónico donde los cationes de sodio de la estructura de la zeolita son reemplazados por iones de plata de la solución de nitrato de plata, para formar la zeolita antibacteriana y nitrato de sodio [42].

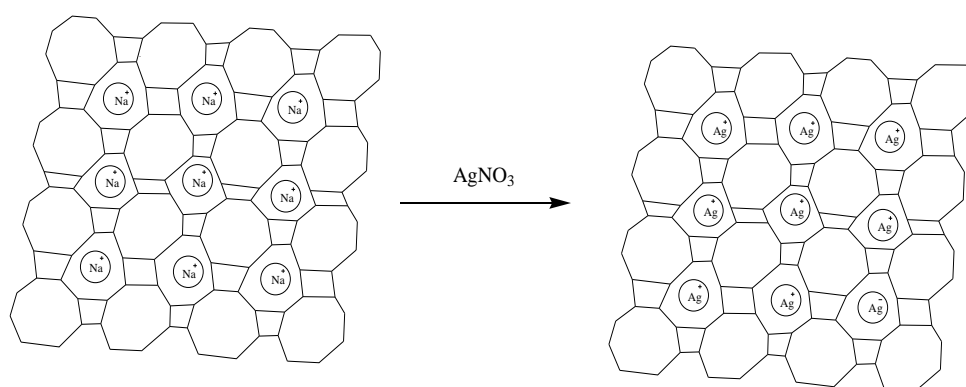


Figura 2.9 Proceso de intercambio catiónico para la zeolita [42].

Fuente: Denis V., Diego S.

Hasta ahora, solo hemos mencionado las propiedades de las zeolitas para el intercambio iónico pero esta no es su única propiedad que podemos usar para agregarle más características. Las zeolitas tienen las propiedades de adsorber sustancias, los estudios realizados en [43] mezclan las zeolitas con iones plata y ácido peracético (PAA) para dar a las zeolitas un doble efecto antimicrobiano.

Un intercambio iónico fue realizado para dotar de iones plata a las zeolitas luego el PAA fue adsorbido en los microporos de la zeolita para incrementar la actividad bactericida, el PAA posee incluso mayor actividad antimicrobiana que los iones de plata, su estudio muestra que ambos componentes pueden ser agregados a la zeolita sin afectar su estructura cristalina [43]. Se cree que el PAA es capaz de incluso remover organismos tolerantes a los iones de plata y prevenir un rebrote microbiano [43].

A pesar de la conocida eficacia antimicrobiana de las zeolitas intercambiadas con iones plata, estas también tienen otras propiedades de las que podemos tomar ventajas como sus propiedades catalíticas. Ha sido comprobado que estas especies catiónicas de plata juegan un rol importante en la activación del metano, y también como catalizadores en la formación del propileno. Se sabe que el tratamiento térmico al vacío de las zeolitas intercambiadas con iones plata promueve la autorreducción de iones Ag^+ a plata metálica. La plata metálica luego reacciona con los iones de plata para producir grupos catiónicos de plata [44].

La oxidación catalítica usa dos tipos de catalizadores: óxidos metálicos y metales nobles (Au, Ag, Pd, Pt), su elección depende de

la naturaleza de las corrientes gaseosas a tratar y de la existencia de contaminantes [45-49]. Los estudios han revelado que el catalizador $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ logra oxidar completamente los compuestos orgánicos volátiles (COV) en agua y CO_2 [50]. Se cree que los COV se propagan en la superficie de alúmina y reacciona en las cavidades y canales de la zeolita donde los iones plata están localizados, esto sucede a altas temperaturas [50]. Los problemas relacionados a las zeolitas con iones plata cuando son usadas como catalizadores radican en su propiedad para adsorber agua del vapor y la atmosfera, esta adsorción competitiva entre moléculas orgánicas y de agua disminuirá la actividad catalítica de las zeolitas con iones Plata [51, 52].

La propiedad de la zeolita para el intercambio iónico resulta en una mejor distribución metálica, esto en conjunto con el tamaño y forma de la zeolita la hace ideal para ser usada como catalizador en varias reacciones [49, 53]. Es importante mencionar que la actividad catalítica de la zeolita depende del metal usado para el intercambio iónico, en este caso la plata como un metal activo para el intercambio es perfecto, la actividad catalítica de las zeolitas intercambiadas con plata también depende de las características de los poros, acidez, e hidrofobicidad [49].

Regresando a la actividad antimicrobiana de la plata, se conoce que los iones de plata son capaces de matar más de 650 tipos de virus, hongos y bacterias [49]. Las zeolitas son la matriz de soporte de los iones de plata, donde bajo condiciones ideales, los cationes de plata migraran a la superficie externa de la zeolita saliendo a través de sus canales y precipitándose como nanopartículas de metal [54].

Las zeolitas intercambiadas con iones plata son habitualmente usadas en la industria de la medicina, más específico en el sector dental, los acondicionadores de tejido son comúnmente usados para tratar tejidos heridos en las estructuras dentales los cuales son fácilmente vulnerables a colonización por microorganismos [55,56] por lo que la incorporación de plata en la zeolita y en los acondicionadores de tejido es crítico para una actividad antimicrobiana de larga duración.

Estudios realizados en [57] han demostrado efectos antimicrobianos en las bacterias causantes de la infección respiratoria nosocomial, los estudios sobre la actividad antimicrobiana de las zeolitas con iones plata a largo plazo en acondicionadores de tejido sugieren que para que el efecto antimicrobiano sea efectivo y logre prevenir la

colonización de bacterias y hongos este debe de ser aplicado al menos cuatro semanas antes donde no se han comprobado efectos dañino en los tejidos [57].

Sin embargo la exposición a largo término a la plata puede llevar a desarrollar argiria y destrucción de la micro flora oral [52].

2.5 Compuestos Poliméricos con Plata

Los compuestos de polímeros con plata pueden ser divididos en dos tipos de materiales: recubrimiento con plata y plata impregnada; el recubrimiento de plata en el polímero es normalmente usado para tomar ventaja de la actividad antimicrobiana en lugares donde la colonización de bacterias es más propensa.

La impregnación de plata en la matriz polimérica se realiza en la etapa de la producción y también es un método común aplicado para obtener compuestos antimicrobianos para superar la menor adhesión y la falta de uniformidad del recubrimiento con plata [1].

Para impregnar la plata se lleva un proceso al vacío el cual generara iones de plata, los inyecta dentro de la sub superficie del polímero con gran actividad bactericida contra los *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, y *Candida albicans* [58].

Los polímeros de recubrimiento con plata mostrarán actividad antimicrobiana con éxito tan pronto como su compuesto comience a

liberar iones de plata en concentraciones mínimas; estas concentraciones no deben exceder la dosis de 10 mg/L de plata debido a que niveles mayores son tóxicos y pueden producir argiria, una enfermedad que su principal síntoma es cuando la piel se vuelve de color azul, el único método práctico de reducir al mínimo su desfiguración cosmética es mantenerse alejado de la luz del sol [59].

Schierholz, y demás estudiaron cómo disminuir la colonización de bacterias en los catéteres en los que se contaron las colonias y se calcularon las bacterias adheridas por segmentos de catéter [60].

Los iones de plata demostraron sus propiedades antibacterianas de este estudio, sin embargo, si se analizan en condiciones in vivo sus propiedades antimicrobianas se verán afectadas debido a la albúmina en la sangre [60]. Un mol de albúmina en la sangre se unirá a tres moles de iones de plata que afectan lo cual afectaran las propiedades antibacterianas de plata [61].

Hoy en día las prótesis médicas son necesarias para la salud, y las personas que las utilizan son vulnerables a las infecciones que son relacionadas con estas prótesis, esta es la principal razón para elaborar prótesis con plata, con el objetivo de reducir estas

infecciones, la tabla 2.2 muestra la eficacia in vivo de prótesis médicas recubiertas con plata [62].

Tabla 2.2 Eficacia in vivo de prótesis médicas recubiertas con plata [62].

Tipo de prótesis	Eficacia en animales	Eficacia en humanos
Catéteres en la vejiga recubiertas con plata.	Desconocida	Controversial
Catéteres en la vejiga recubiertas con hidrogel de plata.	Desconocida	Moderadamente eficaz
Catéteres venosos centrales colocados con quelados de plata	Desconocida	Eficaz a corto tiempo
Catéteres venosos centrales recubiertos con plata.	Desconocida	Ineficaz
Catéteres venosos centrales con iontonforético de plata	Eficaz	Desconocida
Catéteres venosos centrales recubiertos con sulfiadicina-clorhexidina y plata	Eficaz	Moderadamente eficaz a corto plazo
Catéteres venosos centrales recubiertos con sulfadiacina de plata	Ineficaz	Desconocida
Catéteres venosos recubiertos con cloruro de benzalconio-plata	Desconocida	Desconocida
Catéteres Peritoneales recubiertos con plata.	Eficaz	Desconocida
Catéteres Peritoneales equipados con un anillo de plata.	Desconocida	Ineficaz

Las prótesis recubiertas con plata tienen resultados prometedores *in vitro*, pero aún no han demostrado ser resistentes a las infecciones en la mayoría de los estudios. Darouiche atribuyó estos resultados a la mínima liberación de plata de las superficies con recubrimiento de plata y las limitaciones para la toxicidad de plata. Una ventaja de una mínima liberación de plata en la superficie antibacteriana es la duración a largo plazo del recubrimiento de plata en la superficie, y la desventaja más común es la incapacidad para generar zonas de inhibición en la superficie recubierta, se necesitan estas zonas de inhibición para evitar la adherencia de bacterias [62].

Para probar las propiedades antibacterianas de la plata, lo primero que tenemos que hacer son dos pruebas a una colonización de bacterias específicas, la primera prueba será a las bacterias de colonización en presencia de compuestos de polímeros de plata y la segunda prueba a las bacterias de colonización en presencia de la película de polímero; estas dos pruebas se realizan para confirmar que la plata le da al polímero las propiedades antibacterianas y que el polímero por sí mismo no tiene actividad antimicrobiana.

Al probar un antiséptico en condiciones "*in vitro*" es muy importante neutralizarlo, debido a la actividad residual de plata, que puede dar

lugar a factores falsos de alta reducción, para neutralizarlo se utiliza suero de caballo (5%); se ha demostrado que el suero de caballo neutraliza la concentración de plata hasta 0,8 ppm [58].

Wang, J., y demás modificaron el Polietileno de tereftalato (PET) incorporando plata en su superficie mediante el método filtro catódico de arco en vacío (FCVA). No hay estudios sobre la capa de plata depositada en el PET con la técnica FCVA. Se las arreglaron para crear una capa de 4-5 micras de plata en la superficie de PET. Como era de esperarse, las propiedades bactericidas de la plata disminuyeron la formación de colonias de *Staphylococcus epidermidis* (SE) ; Esto fue probado "in vitro" y los resultados mostraron que la adhesión de SE en el PET disminuyó en un 75% debido a la capa de plata en el material de PET, esta capa de plata tenía una velocidad de liberación de iones de plata 0,12 $\mu\text{g/mL}$ desde la superficie en dos horas [63].

2.6 Compuestos Poliméricos con Zeolita

El conocimiento acerca de la estructura de la zeolita nos da una idea del comportamiento cuando zeolitas se introducen en la matriz de polímeros. El material compuesto de zeolita-polímero se utiliza comúnmente como membranas en la industria química y

petroquímica, estas membranas de matriz mixta (MMM) combinan las propiedades de separación de gases, alta selectividad y tamaño intermolecular de zeolitas con la procesabilidad fácil y de bajo costo de polímeros en una membrana [64].

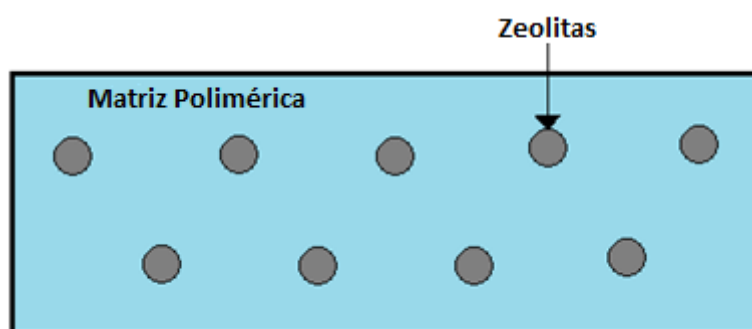


Figura 2.10 Membranas de matriz mixtas [64].

Fuente: Denis V., Diego S.

Las membranas están conformados en el sistema sólido-sólido con una fase inorgánica dispersada en una matriz de polímero (ver figura 2.10); el material inorgánico puede ser poroso o no poroso, si es poroso las MMMs tienen la capacidad para la separación de gases y como tamiz molecular, que tiene una alta permeabilidad y selectividad y si es no porosa la difusión de moléculas disminuye [64].

Para la separación de líquido y gas existen investigaciones como es el de preparación y caracterización de un material compuesto de

poliuretano (PU)-SAPO-5 (zeolita), el SAPO-5 es un nanocristal sintético que se sintetiza usando sílice (82,62% de SiO_2) como fuente de silicio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ como fuente de aluminio, H_3PO_4 como fuente de fósforo, trietilamina (TEA) como agente de plantilla, SAPO-5 se llevó a cabo mediante cristalización hidrotérmica. Resultados de la adición de los cristales SAPO-5 en la matriz polimérica del PU, concluyeron, que una buena dispersión de la zeolita en la matriz de polímero es importante y no se puede obtener una buena dispersión con pequeñas partículas de zeolitas. La membrana tuvo un aumento de la densidad y un refuerzo en la estructura debido a la adición del SAPO-5 que actúa como un agente de reticulante. Las membranas pueden dar la selectividad y la permeabilidad para una separación de gas satisfactoria en aplicaciones industriales si se selecciona el material compuesto de zeolita-polímero correcta [65].

Hay varios trabajos de investigación en torno a este enfoque, uno de los primeros estudiados fue la investigación de las membranas de matriz mixta en 1970, cuando la zeolita 5A se rellena en un polidimetilsiloxano. Otra investigación fue el estudio del efecto del tamaño de partícula de zeolita en el rendimiento de las membranas de matriz mixta de silicalita-polidimetilsiloxano (PDMS) (ver figura 2.11) en dos cargas diferentes de zeolita, donde se utilizó silicalita

como zeolita insertándola en la matriz polimérica de PDMS, silicalita es una sílice puro y tiene propiedades hidrofóbicas, en este estudio las propiedades de separación se caracterizaron por mediciones de permeabilidad para gases de O₂, N₂ y CO₂, la permeabilidad a través de silicalita-PDMS compuesto depende del tamaño de partícula de los cristales de silicalita, con una carga de zeolita mayor, hay una variación de la permeabilidad y cambios en el tamaño de partícula, sin embargo, la selectividad parece no verse afectados por estos cambios [66].

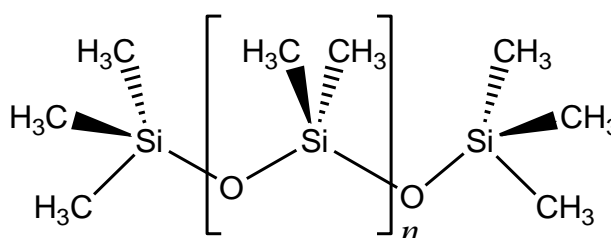


Figura 2.11 Polidimetilsiloxano (PDMS) [66].

Fuente: Denis V., Diego S.

Estudios previos alrededor materiales vítreos compuestos de polímero-zeolita muestran los intentos de mejorar la adhesión entre el polímero y zeolita empleando diferentes agentes de acoplamiento de silano (hidruro de silicio) resultante con una adhesión exitosa, aunque, la permeabilidad fue menor y la selectividad no cambiaron en comparación con el polímero puro [67].

Otro estudio, es la fabricación y caracterización de membranas de matriz mixta (MMM) de poliimida-zeolita L para separaciones de gases, la cual es compuesta de zeolita L dispersada en una poliimida 6FDA-6FpDA-DABA (ver figura 2.12) con grupos de ácido carboxílico en la cadena principal de la poliimida. Las permeabilidades de oxígeno, nitrógeno y metano a través de las membranas de matriz mixtas aumentaron con las altas solubilidades en la zeolita L, contrariamente a, los gases He y CO₂ que disminuyeron [17].

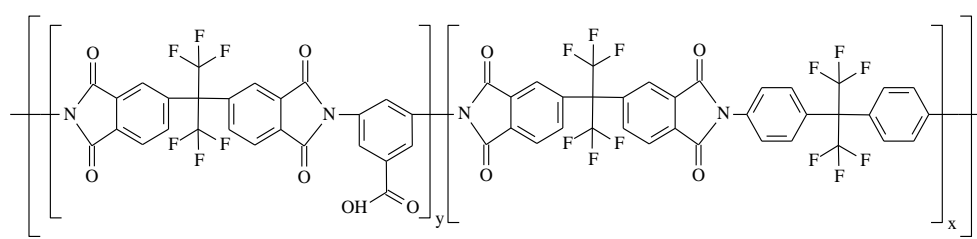


Figura 2.12 Polímero 6FDA-6FpDA-DABA [17].

Fuente: Denis V., Diego S.

Diferentes propiedades de los materiales compuestos por polímero-zeolitas hacen de este un producto versátil con aplicaciones en una amplia gama de industrias y existen investigaciones en torno a la modificación de la permeabilidad del vapor de agua de los polímeros. Uno de los materiales comunes utilizados para el envasado es el polietileno de baja densidad (PEBD). El PEBD se utiliza para prevenir la degradación de los productos por su baja permeabilidad al vapor

de agua, permeable al oxígeno, dióxido de carbono, etileno, debido a esto, se utiliza en el envasado de alimentos como barrera para proteger de la permeabilidad del agua [32].

El vapor de agua contenido en el envase puede ser por la operación de lavado o debido al contenido de humedad del alimento. Compuestos Zeolitas-PEBD presenta menos permeabilidad de vapor de agua en comparación con películas de PEBD normales, este comportamiento puede atribuirse a la disminución del espacio estructural en la matriz polimérica del PEBD y la capacidad de la zeolita para la adsorción de moléculas de agua [1].

2.7 Compuestos Poliméricos con Zeolitas y Plata

El concepto de materiales compuestos Ag^+ -Zeolitas-Polímero es una combinación de muchas propiedades, de iones de plata conocido como un agente antibacteriano, de la capacidad de las zeolitas para absorber las moléculas de agua así como la capacidad para el intercambio de iones y la utilidad de los polímeros en la actualidad debido a, el bajo costo de producción y varias propiedades como la resistencia, dureza, etc [1].

Los polímeros como el poliuretano (PU) y caucho de silicona se utilizan comúnmente en aplicaciones biomédicas como tubos, catéteres, etc. Algunos estudios han demostrado la relación entre las infecciones y estos tubos que están conectados al cuerpo (invasivo) especialmente urinaria, venoso central y catéteres de traqueotomía. Y por esta razón, hay varios estudios de preparación, caracterización y análisis de las propiedades antimicrobianas de Ag^+ cargadas en compuestos zeolita-polímero [13]. Kamisoglu, Kübra en su investigación de síntesis de materiales compuestos por zeolita-polímero para aplicaciones biológicas muestra paso a paso la preparación, caracterización de la PU- Ag^+ -zeolita y la prueba microbiológica de Ag^+ -zeolita, prueba antibacteriana en medio líquido mostró propiedades antibacterianas efectivas contra *Escherichia coli* a una concentración de 500 ppm [1].

Otros materiales compuestos como polipropileno (PP)- Ag^+ -zeolita se estudiaron para analizar propiedades antibacterianas, así, los estudios experimentales demostraron que a baja concentración de plata la degradación es lenta, sin embargo, a alta concentración de plata aumenta la velocidad de degradación más que en el PP puro, las óptimas condiciones obtenidas para la película de material compuesto PP- Ag^+ -zeolita estaban en el rango de 2-4 %(g/g) de

zeolita tratada con 4,36 mg de Ag^+ /g de zeolita. Con un contenido de zeolita más alto, la película se vuelve frágil y con altas concentraciones de Ag^+ , la película se convierte descolorida [1].

Anteriormente se ha mencionado la importancia del polietileno sobre la conservación de los alimentos y la calidad, motivados por las innovaciones para la inhibición de contaminantes microbiológicos en los alimentos, en un estudio se muestra la preparación de películas antimicrobianas a base de plata (Ag) intercambio iónico con la zeolita Y. La zeolita Y es un tipo de zeolita sintética, la prueba antimicrobiana de la Ag^+ -zeolita se ensayó frente a *Escherichia coli* por el método de concentración inhibitoria mínima (CIM). El estudio determinó que la cantidad de inserción de Ag^+ -zeolita en la película no cambió la degradación térmica de la película. La morfología de zeolita Y pura y la morfología en la zeolita Y con 5% de plata no cambia por la inserción de plata en la estructura [21].

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3 METODOLOGÍA

En el presente trabajo de tesis se presentan diferentes análisis con el fin de caracterizar los compuestos poliméricos elaborados, así como la comparación con polímeros puros y sus materias primas, por ello a continuación se detallan las muestras preparadas (ver tabla 3.1):

Tabla 3.1 Análisis a realizarse por cada compuesto.

ANÁLISIS REALIZADOS							
N°	Compuestos Elaborados	Muestras				Pruebas	
		Codigos	XRD	TGA	FTIR	SEM	Mecánicas
1	Zeolita	Z	ZX	ZT	ZF	ZS	√
2	Zeolita Lavada	ZW	ZWX				
3	Zeolita- Ag	ZA	ZAX	ZAT	ZAF	ZAS	√
4	Polietileno	PE	PEX	PET		PES	√
5	Polipropileno	PP	PPX	PPT		PPS	√
6	Zeolita-Ag-Polietileno 1%	ZAPE1	ZAPEX1	ZAPET1		ZAPES1	√
7	Zeolita-Ag-Polietileno 2%	ZAPE2	ZAPEX2	ZAPET2		ZAPES2	√
8	Zeolita-Ag-Polietileno 3%	ZAPE3	ZAPEX3	ZAPET3		ZAPES3	√
9	Zeolita-Ag-Polipropileno 1%	ZAPP1	ZAPPX1	ZAPPT1		ZAPPS1	√
10	Zeolita-Ag-Polipropileno 2%	ZAPP2	ZAPPX2	ZAPPT2		ZAPPS2	√
11	Zeolita-Ag-Polipropileno 3%	ZAPP3	ZAPPX3	ZAPPT3		ZAPPS3	√
12	Zeolita Polietileno 1%	ZPE1	ZPEX1	ZPET1		ZPES1	√
13	Zeolita Polietileno 2%	ZPE2	ZPEX2	ZPET2		ZPES2	√
14	Zeolita Polietileno 3%	ZPE3	ZPEX3	ZPET3		ZPES3	√
15	Zeolita Polipropileno 1%	ZPP1	ZPPX1	ZPPT1		ZPPS1	√

3.1 Materiales y reactivos

A continuación se detallan los materiales y reactivos empleados para la preparación de los compuestos poliméricos cargados con zeolita y plata:

Zeolita

La zeolita natural Ecuatoriana (ver figura 3.1) fue obtenida en la empresa CALMOSACORP, donde se obtuvo una cantidad de 25 kg de zeolita.



Figura 3.1 Zeolita Natural Ecuatoriana

Fuente: Denis V., Diego S.

Entre las propiedades de la zeolita seleccionada, presenta un color café claro, en el Anexo A (Figura A.24), se puede observar el análisis termogravimétrico en el cual se puede obtener la humedad en la

superficie de la zeolita y la humedad dentro de la red cristalina de la misma.

Nitrato de Plata

Un compuesto muy importante es el nitrato de plata, que es una sal inorgánica mixta (ver figura 3.2), utilizado aquí posteriormente en el intercambio iónico, se utilizó un frasco de AgNO_3 de marca HACH de 113g (ver figura 3.3), son cristales incoloros que poseen un peso molecular de 169.87 g/mol y el número C.A.S (Chemical Abstracts Service) es 7761-88-8.

Para la manipulación del nitrato de plata se debe considerar tener cuidado y utilizar equipos de protección personal como guantes, mascarilla y gafas de laboratorio ya que provoca quemaduras en la piel, irritación de las vías respiratorias, irritación de la piel e irritación de los ojos

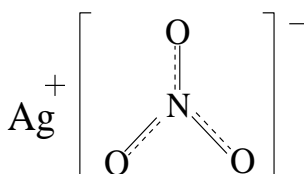


Figura 3.2 Fórmula desarrollada del nitrato de plata AgNO_3

Fuente: Denis V., Diego S.



Figura 3.3 Frasco de nitrato de plata marca HACH

Fuente: Denis V., Diego S.

Agua desionizada

El agua desionizada es aquella que se le ha eliminado todas las sales además de los cationes, calcio, magnesio, sodio, hierro, entre otros. Esta agua ha sido tratada mediante un proceso de intercambio iónico para poder eliminar estos iones. Se dispone de agua desionizada (ver figura 3.4) ya que será utilizada para preparar la solución de nitrato de plata y los lavados posteriores, por el motivo que queremos evitar cualquier precipitación o reacción.



Figura 3.4 Equipo Milli-Q dispensador de agua desionizada

Fuente: Laboratorio de Aguas, DCQA.

Mortero y pistilo

Su función principal es el de mezclar sustancias y reducir el tamaño de partícula (pulverizado), es de cerámica, resistente al golpe, con una superficie lisa evitando contaminaciones con anteriores usos (ver figura 3.5), debe ser correctamente lavado y secado para su utilización.



Figura 3.5 Mortero y pistilo

Fuente: Denis V., Diego S.

Matraz Aforado

Este material es utilizado para medir con exactitud un volumen definido de líquido (ver figura 3.6), el cual posee una marca de aforo que indica que al llegar a enrasar con el líquido se llega a obtener el volumen indicado del matraz, este material fue utilizado para la preparación de soluciones de nitrato de plata en el proceso de intercambio iónico.



Figura 3.6 Matraz Aforado

Fuente: Denis V., Diego S.

Matraz Erlenmeyer

El matraz de Erlenmeyer (ver figura 3.7) es empleado ampliamente en laboratorios químicos, es de material de vidrio, utilizándolo para agitación y calentamiento controlado por largas horas y entre otras, en este caso se utilizó el matraz para la agitación por 24 horas en el proceso de intercambio iónico.

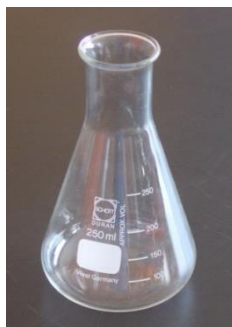


Figura 3.7 Matraz Erlenmeyer

Fuente: Denis V., Diego S.

Espátula

La espátula empleada es de material metálico (ver figura 3.8), aplicada en el manejo de pequeñas cantidades de sustancias en estado sólido, es de fácil limpieza, evitando así contaminación entre muestras.

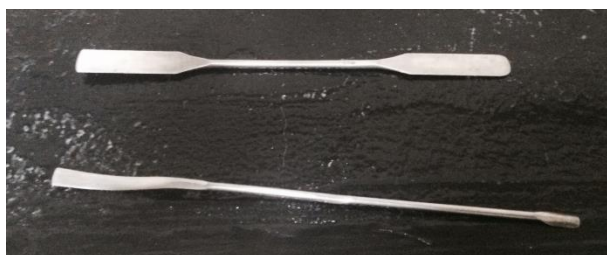


Figura 3.8 Espátula.

Fuente: Denis V., Diego S.

Polímeros: Polietileno de Baja Densidad y Polipropileno

Los polímeros utilizados fueron PEBD y PP, se consiguieron sacos de 25 kg de cada uno, para poder realizar las diferentes mezclas detalladas posteriormente.

El polietileno de baja densidad utilizado fue de marca REPSOL (ver figura 3.9) y de modelo de resina PEBD ALCUDIA PE046/A de presentación 25 kg, posee un índice de fluidez de 2 g/10 min una densidad de 921 kg/m^3 , se recomienda trabajar con temperaturas de fundido entre 150-180°C.



Figura 3.9 Polietileno de 25 kg

Fuente: Denis V., Diego S.

El polipropileno de marca PROPILCO (ver figura 3.10) (Polipropileno del Caribe S.A), es un homopolímero polipropileno, son resinas de

color blanco con un peso específico aproximado entre $0,9 \text{ g/cm}^3$ y $0,91 \text{ g/cm}^3$, se recomienda operar bajo una temperatura de fusión entre 160°C y 170°C , este homopolímero posee cadenas de propileno puras polimerizadas las cuales pueden ser clasificadas como atáctico, isotáctico y sindiotáctico.



Figura 3.10 Polipropileno de 25 kg

Fuente: Denis V., Diego S.

3.2 Descripción de Equipos y Accesorios

Molino de Bolas

El molino de bolas (ver figura 3.11) es un recipiente en el cual se depositan bolas de acero (SAE 52100) y muestras de tierras o piedras minerales con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula, mediante el choque de las bolas de acero con la muestra ingresada

en el molino que gira alrededor de su eje horizontal como se muestra en la figura 3.11.

El equipo utilizado se encuentra ubicado en la Facultad de Ingeniería de Ciencias de la tierra (FICT) de la ESPOL en laboratorio de Mineralogía.



Figura 3.11 Molino de bolas

Fuente: Laboratorio de Mineralogía, FICT-ESPOL.

Tamiz

El tamiz tiene un gran y amplio uso, cumpliendo una función importante en diferentes propósitos industriales, laboratorio, científicos, etc.

Es un separador físico por granulometría (tamaño de partícula) de muestras ingresadas, existen varios tipos de tamices con diferentes aberturas estandarizadas.

Los tamices utilizados en este trabajo de tesis (ver figura 3.12), fueron los tamices U.S.A Standard testing Sieve A.S.T.M.E-11 Specification, con un tamaño de mesh que se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Tamices utilizados.

Tamices A.S.T.M.E-11		
Tamaño Mesh	Tamaño (milímetros/micrones)	Tamaño (pulgadas)
14	1.4 mm	0.0555
30	600um	0.0236
50	300um	0.0118
100	150um	0.0059
140	106um	0.0042
200	75um	0.0029
325	45 um	0.0018



Figura 3.12 Tamices utilizados para separación por tamaño de partícula

Fuente: Laboratorio de servicios generales, FCNM-ESPOL.

Centrifugadora

La centrifugadora utilizada fue de modelo Benchmark 2000 de marca Koehler (ver figura 3.13), se encuentra ubicada en la Facultad de Ciencias Químicas y Naturales, en el laboratorio de hidrocarburos. Este equipo cumple con la función de acelerar la decantación o la sedimentación de fases según su densidad, este equipo pone en movimiento rotacional muestras, las cuales al final por la acción de la fuerza centrífuga se puede separar las fases.

Las muestras se centrifugaron por un periodo de 10 minutos a 1000 RPM en los tubos de centrifuga.



Figura 3.13 Equipo de centrifuga Kochler Benchmark 2000

Fuente: Laboratorio de hidrocarburos, FCNM-ESPOL.

Balanza Analítica Digital

Este equipo fue utilizado a lo largo de toda la preparación de los compuestos poliméricos, para las diferentes mediciones de masa requeridas. Este equipo se encontraba calibrado y operativo para su uso (ver figura 3.14).



Figura 3.14 Balanza analítica digital.

Fuente: Laboratorio de hidrocarburos, FCNM-ESPOL.

Mufla

Este equipo en su interior permite tener una temperatura deseada y controlada, con plataformas para poder colocar recipientes y con silica gel para la absorción de humedad en su interior. Este equipo fue utilizado para el tratamiento de la zeolita en su intercambio iónico, así como la elaboración de los compuestos poliméricos. La mufla utilizada es de marca Memmert (ver figura 3.15) y se encuentra ubicada en el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT), en la Facultad Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción (FIMCP).



Figura 3.15 Mufla.

Fuente: LEMAT-ESPOL.

Reómetro de Torsión para Mezclado

El reómetro utilizado es de marca Brabender, serie 30/50 EHT (ver figura 3.16), el principio de funcionalidad es el mezclado de muestras por medio de dos masas mezcladoras y el uso de temperatura. En este trabajo fue utilizado para las mezclas de 1, 2 y 3% de Z en PE y PP, y de 1,2 y 3% de ZA en PE y PP, cada mezcla debe pesar menos de 40 g para el ingreso a la cámara de mezclado y se mezcló cada composición por un periodo de 10 minutos. Después de cada uso hay que realizar la correcta limpieza de la cámara de mezclado así como sus superficies y masas de mezclado para evitar contaminación para un posterior uso. Dentro de las seguridades que se deben considerar es el uso de guantes resistentes al calor por contacto.



Figura 3.16 Equipo Reómetro de torsión para mezclado

Fuente: LEMAT-ESPOL.

Difractómetro de Rayos X (DRX)

El difractómetro de rayos X es un equipo que permite medir los ángulos y las intensidades de las ondas difractadas que ocurren por rayos incidentes en una muestra. Esta medición de los ángulos e intensidades (ver figura 3.17) difieren dependiendo de los tipos de muestras que se estén analizando que podrían ser minerales, polímeros, proteínas, etc.

Este método permite identificar cualitativamente y cuantitativamente, el contenido y porcentaje presentes en la muestra, mediante la Ley de Bragg y el uso de una base de datos existente (ver ecuación 3.1).

W. L. Bragg estableció que” Para un haz monocromático de rayos X, de longitud de onda λ , habrá solo ciertos valores de incidencia θ , determinados por la distancia d entre los planos del cristal, a los cuales ocurrirá difracción, de acuerdo a la relación:”

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Ecuación 3.1 Ley de Bragg.

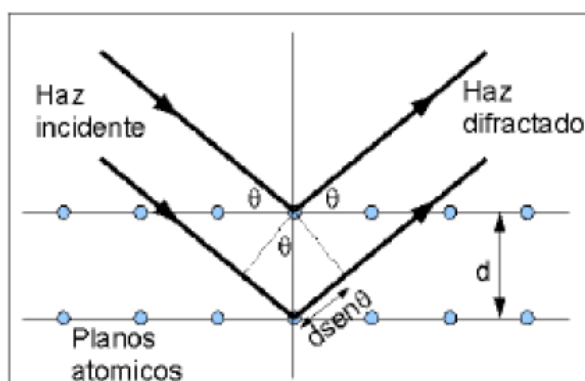


Figura 3.17 Difracción del rayo incidente en los planos de la red cristalina.

Fuente: Manual difracción rayos X.

En este trabajo se utilizó el difractor de rayos X de marca Panalytical y modelo X'pert PRO (Serie 12NC943003040601) (ver figura 3.18) para la medición de las fases cristalinas de las muestras.



Figura 3.18 Equipo Difractómetro de Rayos X

Fuente: CIDNA-ESPOL.

Los accesorios y parámetros que se utilizó para la operación del equipo de difracción se detallan a continuación:

Instrumento: Xcelerator Spinner

Configuraciones del Instrumento

Difractómetro

➤ Posiciones

- 2Theta : 5.006°
- Offset : 0.000°
- Omega : 2.503°
- Phi : 0.0°

➤ Goniómetro

- Resolution= Normal (0.001°)
- Plataforma de la muestra : Reflexión-Transmisión Spinner PW3064
 - Modo de muestra : Reflexión
 - Movimiento : Sin movimiento
- Rayos X
 - Generador : MPPC
 - Tensión : 40 kV
 - Corriente : 45 mA
 - Tubo de Rayos X: PW3373/00 Cu LFF DK 400456
 - Obturador
 - Enfoque : Enfoque lineal
 - Puerto : 1

Incident Beam Optics

- Trayectoria del haz incidente
 - Radio : 240.00 mm
 - Despegue del ángulo : 6.000
- Prefix module fixed divergence slir
 - Desplazamiento : 0.00
 - Filtro : Níquel
 - Salerslirsoller : 0.04 rad

- Máscara : Máscara fija de 10 mm(MPPD/MRD)
- Atenuador de haz : Ninguno

Diffracted Beam Optics

- Haz difractado path. 1
 - Número de elemento óptico 1
 - Radio : 240.00 mm
 - Desplazamiento : 0.000
 - Longitud de onda utilizada : Kalpha1 (1.5405980A)

El equipo de Difracción de Rayos X está ubicado en el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción (FIMCP).

FT-IR

Un espectro IR se obtiene al aplicar radiación a través de la muestra analizada ya sea esta sólida, líquida, películas entre otros y determinar qué cantidad de esta radiación incidente ha sido absorbida. A continuación en la figura 3.19 se muestra un esquema de los implementos de un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier.

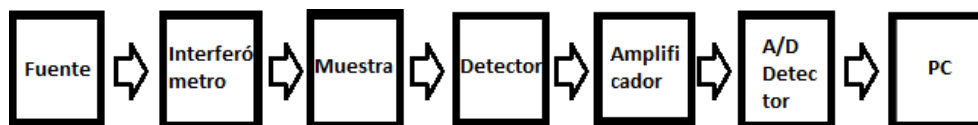


Figura 3.19 Partes del espectrómetro

Fuente: Denis V., Diego S.

El interferómetro permite la modulación de la radiación que es dependiente a la longitud de onda, la fuente de radiación debe aportar una mayor intensidad en la longitud de onda en estudio. El detector es el encargado de convertir la señal óptica en una señal eléctrica de fácil medición y poder mediante equipos electrónicos amplificarlos y digitalizar las señales.

La frecuencia de vibración de las moléculas de la muestra guarda relación con la energía particular a la que aparece cada pico en un espectro.

Los espectros vibracionales moleculares son consideradas propiedades físicas únicas por lo cual cada muestra tiene una huella dactilar propia.

Un espectro típico muestra el %T (transmitancia) frente al número de ondas que se muestra en cm^{-1} ($1/\lambda$ el cual es proporcional a la frecuencia y a la energía en consecuencia $E = h\nu$).

El equipo utilizado para los análisis es el Thermo Scientific Nicolet iS 10 FT-IR (ver figura 3.20), ubicado en el laboratorio de Espectrofotometría del Departamento de Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas.



Figura 3.20 Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier

Fuente: Laboratorio de espectrofotometría-ESPOL.

El propósito de este equipo complementario es eliminar humedad presente en el espectrofotómetro (ver figura 3.21) y evitar mediciones de absorbancia erróneas y daños del equipo.



Figura 3.21 Equipo complementario del espectrofotómetro

Fuente: Laboratorio de espectrofotometría-ESPOL.

Analizador Termogravimétrico

La Figura 3.22 nos muestra el analizador termogravimétrico el cual proporciona la medición simultánea del cambio de peso y el flujo de calor diferencial en la misma muestra desde los 40 °C hasta los 1500°C, el analizador termogravimétrico utilizado en esta tesis es de marca TA instruments modelo SDT-Q600.



Figura 3.22 Equipo de análisis Termogravimétrico

Fuente: LEMAT-ESPOL.

La calorimetría diferencial de barrido o DSC por sus siglas en inglés mide el flujo de calor en un material en función de la temperatura o el tiempo, en un ambiente controlado utilizando un gas de purga como el Nitrógeno el cual evitará la oxidación de la muestra u otras reacciones indeseadas. Esto nos permitirá identificar picos energéticos endotérmicos y exotérmicos, producidos por el cambio de temperatura.

El equipo consiste en una termocupla de platino la cual se encuentra conectada a una balanza de gran exactitud donde se colocan entre 18-20 mg del espécimen a analizar en copas de cerámica dentro del horno.

Dispositivo de Recubrimiento por Pulverización Catódica

El dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica se muestra en la Figura 3.23 el cual es un pulverizador catódico magnetrón compacto y revestidor por descarga luminiscente, diseñado principalmente para depositar recubrimientos metálicos conductores en las muestras para su posterior análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM).



Figura 3.23 Dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica

Fuente: LEMAT-ESPOL.

El espesor de la deposición de metal es determinante por el operador y varía entre 1-20 nanómetros, el dispositivo de recubrimiento por

pulverización catódica utilizado en esta tesis es de marca Quorum Technologies modelo SC7620.

El dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica opera a un potencial fijo entre 800 y 1200 voltios DC dependiendo de la corriente del plasma. Se aplica una corriente de alto voltaje entre el cátodo y el ánodo que están al potencial de tierra. Un interbloqueo de presión asegura que la corriente de alto voltaje no sea activada hasta que la presión en la cámara de vacío se reduzca a 10^{-1} mbar o menos. Para proporcionar un medio para la ionización de la muestra se libera Argón en la cámara de vacío.

Los electrones emitidos por el cátodo, se concentran en las cercanías del objetivo por el campo magnético, estos colisionan con las moléculas de gas, produciendo iones positivos (debido a la emisión de electrones secundarios). Los iones positivos atraídos por el potencial negativo del cátodo, bombardean el objetivo, causando la erosión del mismo.

Un brillo de descarga de gas centrado sobre el cátodo es visible al realizar esta prueba.

Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido que se muestra en la Figura 3.24 nos permite obtener imágenes de la superficie del material, el cual combinado con el análisis elemental permitirá determinar las diferentes propiedades del material y sus composiciones, el microscopio electrónico de barrido utilizado en esta tesis previa inducción es de marca FEI y modelo Inspect S50.



Figura 3.24 Equipo microscopio electrónico de barrido

Fuente: LEMAT-ESPOL.

El microscopio electrónico de barrido escanea a través de la muestra un haz de electrones, simultáneamente los electrones de la muestra son recolectados, amplificados y visualizados en la pantalla de la computadora.

El microscopio electrónico de barrido se encuentra compuesto de varios componentes: Pistola de electrones, sistema de desmagnificación, unidad de escaneo, unidad de enfoque, y la unidad de detección.

El haz de electrones escanea de izquierda a derecha desde 442 hasta 3094 líneas, los electrones interactúan con los átomos de la muestra produciendo distintos tipos de señales que revelan la composición y otras características de la muestra.

Maquina Universal de Ensayos

La máquina universal de ensayos es un equipo utilizado para analizar las propiedades mecánicas de tracción de diferentes materiales existentes y nuevos materiales en desarrollo. El funcionamiento del equipo se basa en la aplicación de un esfuerzo axial de tracción creciente a una probeta normalizada hasta rotura de la probeta. Posee dos agarraderas, una inferior que permanece fija y una superior que durante el ensayo se mueve hacia arriba, estas agarraderas fijan la probeta y aplica a ella un esfuerzo axial, esta fuerza y elongación de la probeta es medida por un software llamado TRAPEZIUM X, que grafica una curva en la cual se analiza el comportamiento mecánico del material estudiado.

Este equipo es de marca Shimadzu y modelo AUTOGRAPH serie AG-IS MS (ver figura 3.25) y está ubicada en el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT).

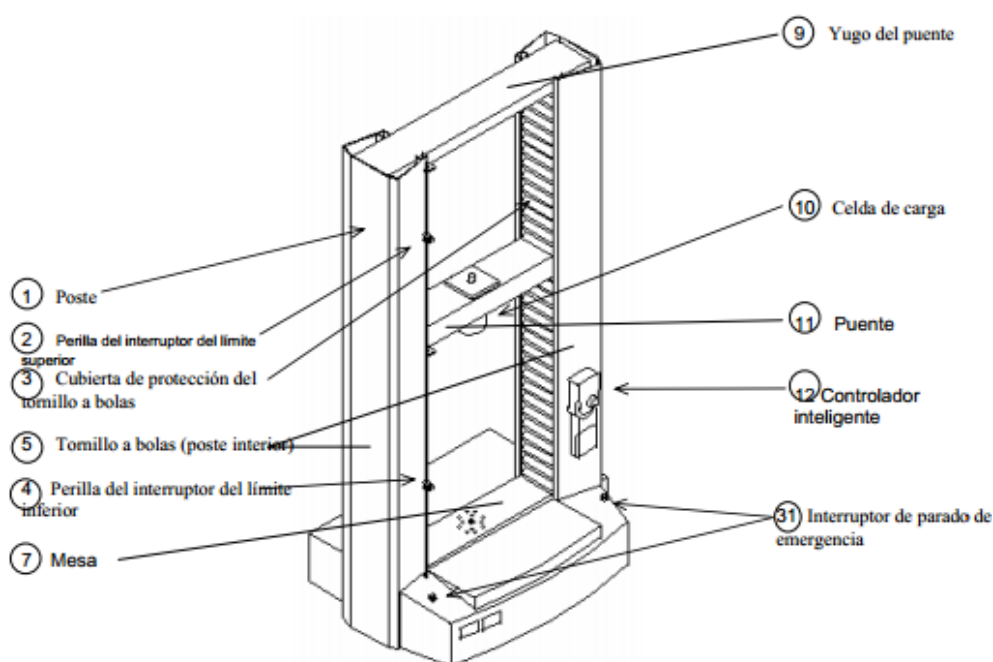


Figura 3.25 Partes principales de la Máquina Universal de Ensayos serie AG-IS MS (Tipo mesa).

Fuente: Manual de Autograph AG-IS MS

Espectrómetro de Absorción Atómica

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica analítica con la capacidad de detectar y determinar cuantitativamente la gran mayoría de elementos de la tabla periódica. Este método se basa en

la medición de especies atómicas debido a la absorción a una particular longitud de onda.

La técnica utilizada es la absorción atómica con llama, el cual nebuliza la muestra y posteriormente lo disemina en forma de aerosol a una llama presente dentro del equipo que está compuesta de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno. El espectrofotómetro utilizado fue de marca Thermo Scientific, modelo AA iCE 3500 (ver figura 3.26) ubicado en el Laboratorio de Espectrometría del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas.



Figura 3.26 Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Llama

Fuente: Laboratorio de espectrofotometría-ESPOL.

Agar MacConkey

El agar MacConkey (ver figura 3.27) es un medio que permite el crecimiento de microorganismos entéricos, posee lactosa en el medio que permite diferenciar de los microorganismos fermentadores de los no fermentadores debido al cambio de color de la colonia que se torna de color rosado para bacterias fermentadoras tal como la *Escherichia coli* e incolora para bacterias lactosa negativa. Este medio es inhibitorio de cocos Gram positivos por lo tanto no es útil para cultivo ni para recuperación de microorganismos Gram positivos.

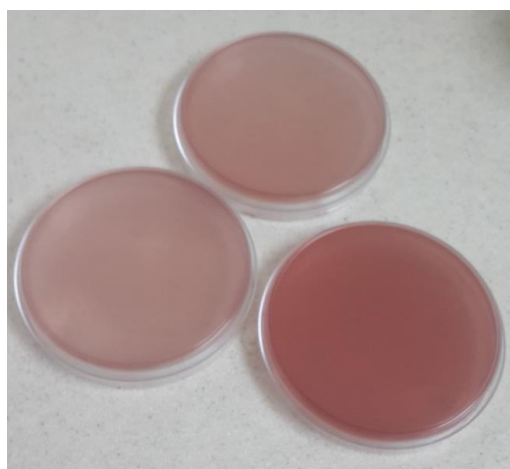


Figura 3.27 Agar MacConkey

Fuente: Denis V., Diego S.

3.3 Tratamiento de la zeolita

La zeolita natural ecuatoriana fue tratada con el objetivo de disminuir su tamaño de partícula mediante la utilización de un molino de minerales (ver figura 3.28) y luego en el molino de bolas en la cual se ingresó una cantidad total de 25 kg de zeolita natural, dividiendo la cantidad en tres moliendas, para un mayor contacto de las bolas de acero con la zeolita, las bolas impactan el material por medio del movimiento rotacional sobre el eje horizontal del molino para así reducir a lo mínimo su tamaño. Cada molienda tuvo una duración de 8 horas.



Figura 3.28 Molino de minerales

Fuente: Laboratorio de minerales-ESPOL.

Se procedió a tamizar la muestra molida con el objetivo de obtener cantidades de partículas de máximo 45 μm de tamaño, obtenido mediante la utilización de un tamiz TYLER Standard screen 1910 de

malla N°325 (ver figura 3.29), el objetivo de tamizarlo es para poder utilizar la zeolita para la preparación de los compuestos poliméricos y para poder caracterizar la zeolita.



Figura 3.29 Equipo Tamizador y tamices

Fuente: Laboratorio de servicios generales-DCQA.

Limpieza de la zeolita

Las muestras de zeolita fueron lavadas mediante la incorporación de agua desionizada, para eliminar algún contenido orgánico soluble y posteriormente al lavado, fueron separadas por medio de centrifugación, ver figura 3.30.



Figura 3.30 Tubo de centrifuga y separación de fases

Fuente: Denis V., Diego S.

Luego de realizar la separación física se desecha el sobrenadante y se procedió a secar la muestra sólida obtenida, en la estufa a 80°C por un periodo de 24 horas, luego de estar seca la muestra fue retirada y depositada en envases de polipropileno para proteger las muestras de la absorción de humedad del ambiente debido a que la zeolita es higroscópica.

Cálculo de la Capacidad de Intercambio Iónico

La capacidad de intercambio iónico en las zeolitas está muy relacionada con los espacios dentro de las cavidades de las zeolitas con la disponibilidad de poseer iones (cationes), en donde estos cationes proporcionan el balance iónico de la estructura esquelética de la zeolita. Como las zeolitas son aluminosilicatos nanoporosos, la relación entre contenido de Si y de Al influye en la capacidad de intercambio iónico, los SiO_4 son estructuras neutras mientras que los AlO_4 son estructuras con carga negativa y es aquí donde existen cationes que neutralizan la carga eléctrica.

Por lo tanto para poder tener datos teóricos aproximados de la capacidad de intercambio iónico de la zeolita natural utilizada, se realizó un análisis cuantitativo de difracción de rayos X (DRX), con el objetivo de tener los porcentajes de zeolita presentes y que tipo de zeolita posee, teniendo estos datos podemos conocer su estructura química y poder calcular la cantidad de plata (Ag) potencialmente intercambiada por gramo de zeolita natural. El difractograma de la zeolita natural (106um) se muestra en el Anexo A (Figura A.1).

Intercambio Iónico

Primeramente se preparó la solución de nitrato de plata (AgNO_3) a una concentración de 0.05 M, para ello se procedió a pesar (AgNO_3) sólido, se colocó esta cantidad en un matraz aforado y se enrasa con agua desionizada para preparar la concentración de la solución (ver figura 3.31).



Figura 3.31 Solución de AgNO_3 0.05 M

Fuente: Denis V., Diego S.

La relación de mezcla para el intercambio iónico fue para cada 1 gramo de muestra de zeolita se adicionó 25 mL de solución de (AgNO_3) al 0.05 M. La mezcla fue agitada por 24 horas cubierta de la luz solar (ver figura 3.32).



Figura 3.32 Matraz Erlenmeyer recubierto con aluminio

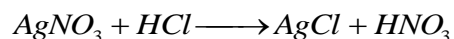
Fuente: Denis V., Diego S.

Al terminar el procedimiento de intercambio iónico se procedió a separar las fases mediante centrifugación; posterior a esto se realizó repetidas lavadas y separaciones con el objetivo de remover el exceso de (AgNO_3) .

Al final se procedió a secar la muestra en la estufa a 60°C por un tiempo de 24 horas, se recogió las muestras en un envase plástico para evitar la absorción de humedad ambiental de las muestras.

El sobrenadante de las sucesivas lavadas se recogió en un matraz Erlenmeyer y posterior a ello se realizó una titulación del sobrenadante con ácido clorhídrico (6M).

Se observa una precipitación que se rige a la siguiente ecuación química:



Se pesó un filtro vacío, posterior a ello se procedió a filtrar la solución con el precipitado, luego se secó en una estufa a 40°C, y se pesó el filtro posterior de haberse secado por un día. Se anota la cantidad de AgCl precipitado.

3.4 Preparación de Materiales Compuestos

Con el objetivo de preparar películas de PE y PP compuestos de zeolita con plata se realizaron ciertos procedimientos detallados a continuación:

Elaboración de Películas de PE-Zeolita, PP-Zeolita, PE-Ag⁺-Zeolita y PP-Ag⁺-Zeolita

Estas películas fueron elaboradas solamente utilizando los pellets del polímero, zeolita natural ecuatoriana y la zeolita cargada con plata, (ver tabla 3.3 – tabla 3.6):

Tabla 3.3 Cantidades de polietileno-zeolita natural elaboradas.

	Zeolita Natural (g)	Polietileno (g)
PE-Zeolita 1%	0.4	39.6
PE-Zeolita 2%	0.8	39.2
PE-Zeolita 3%	1.2	38.8

Tabla 3.4 Cantidades de polipropileno-zeolita natural elaboradas.

	Zeolita Natural (g)	Polipropileno (g)
PP-Zeolita 1%	0.4	39.6
PP-Zeolita 2%	0.8	39.2
PP-Zeolita 3%	1.2	38.8

Tabla 3.5 Cantidades de polietileno-zeolita con plata elaboradas.

	Zeolita con Plata (g)	Polietileno (g)
PE-Ag ⁺ -Zeolita 1%	0.4	39.6
PE-Ag ⁺ -Zeolita 2%	0.8	39.2
PE-Ag ⁺ -Zeolita 3%	1.2	38.8

Tabla 3.6 Cantidades de polipropileno-zeolita con plata elaboradas.

	Zeolita con Plata (g)	Polipropileno (g)
PP-Ag ⁺ -Zeolita 1%	0.4	39.6
PP-Ag ⁺ -Zeolita 2%	0.8	39.2
PP-Ag ⁺ -Zeolita 3%	1.2	38.8

Estas composiciones fueron introducidas dentro del reómetro de torsión para mezclado por un periodo de 10 minutos a una temperatura determinada dependiendo del tipo de polímero empleado (ver figura 3.33), para el polietileno se fijaron temperaturas alrededor de 150°C para las tres secciones, medidas mediante termocuplas del reómetro y para las mezclas con el polipropileno se fijaron temperaturas alrededor de 170°C.



Figura 3.33 Masas mezcladoras del reómetro y composición poliméricas

Fuente: LEMAT-ESPOL.

Luego de tener las mezclas de los compuestos poliméricos se procedió a utilizar un equipo de presión mecánica con temperatura (ver figura 3.34), en el cual se elaboraron las películas poliméricas, además de las muestras para los diferentes análisis aplicados a estos compuestos (ver figura 3.35).



Figura 3.34 Equipo de presión mecánica con temperatura

Fuente: LEMAT-ESPOL.

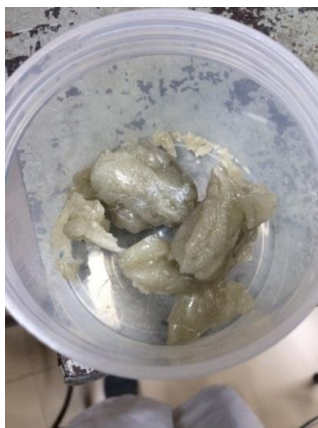


Figura 3.35 Composiciones de PEBD con 3% de Zeolita

Fuente: Denis V., Diego S.

La figura 3.36 muestra los compuestos poliméricos de Zeolita intercambiada con iones plata al 1, 2 y 3% con PEBD de igual manera muestra la película del PEBD puro, la diferencia entre cada una de estas es que a mayor porcentaje de Zeolita intercambiada con iones plata más oscura es la película.



Figura 3.36 compuestos poliméricos de Zeolita intercambiada con iones plata al 1, 2 y 3% con PEBD y PEBD puro

Fuente: Denis V., Diego S.

3.5 Caracterización del Material

Espectroscopia de absorción atómica (AA)

Poder determinar el contenido de plata es uno de los análisis químicos que se realizan para determinar que mediante el proceso de intercambio iónico que fue expuesta la zeolita (Z), es necesario saber qué cantidad de plata poseen en la estructura de la zeolita, para ello se realizó el análisis instrumental de absorción atómica de atomización con flama en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Debido a que las muestras ensayadas estuvieron granuladas, se tuvo que seguir un protocolo de digestión de las muestras, para que pudiéramos obtener nuestro analito que en nuestro caso es la plata diluido para ser leído en el equipo, el protocolo que se siguió fue el siguiente:

Protocolo de digestión y lectura de la muestra

1. Se pesaron 5 g de muestra en un vaso de precipitación de teflón
2. Se añadieron 10 mL de agua destilada con el fin de humedecer la muestra
3. Se adicionaron 20 mL de HCl concentrado la muestra

4. Se calentó por 10 minutos hasta que salieran humos blancos
5. Posteriormente se adicionó 10 mL de HNO_3 y 2 mL de HClO_4 , se lleva a sequedad.
6. Se enfrió por unos minutos y se adicionó 30 mL de agua destilada y se somete a calentamiento, se deja por tres minutos a partir que empieza a hervir
7. Se enfrió la muestra y se filtró (ver figura 3.37), aforando posteriormente en un matraz a 100 mL con agua destilada.

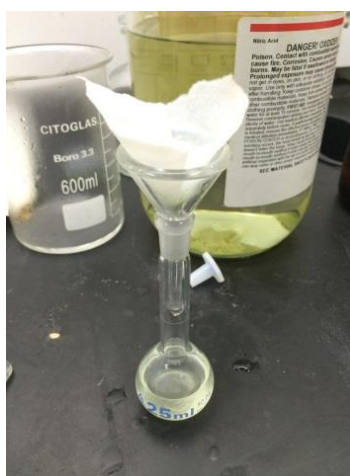


Figura 3.37 Filtración posterior a la digestión de las muestras

Fuente: Denis V., Diego S.

Difractometría de Rayos X (XRD)

Se analizaron muestras de zeolita ecuatoriana natural, zeolita ecuatoriana natural lavada y zeolita con plata, para lo cual se siguió

el procedimiento para la preparación de las muestras para obtener un análisis cualitativo como cuantitativo de las mismas.

Se pesó alrededor de 600 mg de cada muestra a analizar, a la cual se añadió 10% de ZnO del peso de la zeolita pesada, esta mezcla se depositó en el mortero y se procedió a homogenizar con la ayuda del pistilo, ver figura 3.38.



Figura 3.38 Homogenización de la muestra de zeolita y 10% de ZnO ingresada

Fuente: Denis V., Diego S.

Posterior a esto se preparó el porta muestras donde se depositó y se compactó las muestras a analizarse (ver figura 3.39), se colocó el porta muestras en el Difractómetro de Rayos X (Panalytical, modelo: X'pert Pro).



Figura 3.39 Preparación del porta muestra para medición en el difractómetro de rayos X

Fuente: Denis V., Diego S.

Los compuestos poliméricos se analizaron en el difractómetro de rayos X, para ello se elaboraron discos para medición en el difractómetro de Rayos X, ver figura 3.40.



Figura 3.40 Elaboración de discos para análisis de difracción de rayos X

Fuente: Denis V., Diego S.

Con la ayuda del software X'pert Data Collector se obtuvieron los difractogramas mostrados en el Anexo A.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

A todas las muestras de zeolita, zeolita intercambiada iónicamente con plata, PEBD, PP y sus diferentes compuestos poliméricos mezclados con zeolita se les realizó el ensayo termogravimétrico.

La preparación de las muestras de la zeolita así como de los diferentes compuestos poliméricos se centró en la molienda y tamizado de la zeolita donde se llegó a tener un tamaño máximo de 45 micras para las partículas.

Para empezar el análisis se programó el intervalo de temperaturas en el computador, para este caso se analizó desde 40 hasta 1000 °C, con una rampa de 10 °C/min, todo esto en un ambiente inerte donde se utilizó un flujo de nitrógeno de 50 mL/min.

En la balanza dentro del analizador termogravimétrico (figura 3.22) se utilizó dos crisoles de alúmina, uno de blanco y otro para depositar la muestra.

El crisol de porta muestra fue limpiado con acetona y a su vez sometido a secado usando un mechero bunsen. Una vez seco el crisol porta muestra, el mismo se colocó en el analizador termogravimétrico donde se taró el peso del porta muestra y el crisol del blanco.

El crisol porta muestra fue retirado del analizador termogravimétrico para poder pesar 20 mg de muestra en la balanza analítica Shimadzu AX200.

Posteriormente, el crisol porta muestra se volvió a colocar dentro del analizador termogravimétrico, luego se abrió la válvula de nitrógeno a un flujo de 50 mL/min, para tener un ambiente inerte dentro del equipo.

Al momento de finalizar el análisis, se cerró la válvula de nitrógeno y se esperó a que la temperatura descienda a 40 °C para retirar el crisol, este ensayo puede durar alrededor de tres horas.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Para el uso del microscopio electrónico de barrido (Figura 3.24) necesitamos preparar nuestras muestras, a la zeolita se la coloca en un porta muestra circular donde previamente se colocó un adhesivo y

30 μL de cemento carbón conductor utilizando una micro pipeta todo esto con el fin de que la muestra no se desprende (ver Figura 3.41).



Figura 3.41 Discos para análisis en microscopio electrónico de barrido

Fuente: Denis V., Diego S.

Existen materiales conductores y no conductores, en nuestro caso ninguna de nuestras muestras es conductora por lo que necesitarán un recubrimiento de Platino en el dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica, al hacer esto obtendremos imágenes con menor astigmatismo, y mejor resolución ya que la luz no se acumulará en las partes no conductoras de la muestra.

Para operar el dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica se comienza cerrando las válvulas escape y ventilación del equipo; elegimos el tiempo que durará el recubrimiento por pulverización catódica, en este caso es de 120 segundos, se abrió la válvula de

argón para de esta manera obtener una atmosfera inerte, luego se encendió la bomba de vacío.

En el momento en que la presión alcanza el valor de 0.1 bar, abrimos la válvula escape hasta alcanzar las presiones entre 1-0.5 bar. Al alcanzar estas presiones, se cierra la válvula de escape nuevamente y esperamos llegar a una presión 0.08 bar, para empezar el recubrimiento. Para comenzar con el recubrimiento, se abre lentamente la válvula de escape y cuando se incrementa la presión se presiona el botón de farfulla y esperamos alcanzar una corriente eléctrica de 18 mA para presionar el botón de inicio.

Una vez con las muestras ya recubiertas con Platino, estas fueron sometidas al ensayo en el Microscopio Electrónico de Barrido con diferentes magnificaciones de 1000x, 2000x y 4000x, y en algunos casos hasta 10000x utilizando un spot: 2.5 y voltaje 15 KV en alto vacío.

FT-IR

Para el análisis de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (Figura 3.20), se analizaron todas las muestras de zeolita, para ello se colocaron en el espectrómetro infrarrojo por

transformada de Fourier y con la ayuda del software OMNIC se obtuvieron los diferentes espectros.

Las muestras se manipularon con guantes para evitar adherencia de humedad por contacto directo y se analizaron muestras en polvo y las películas poliméricas elaboradas.

3.6 Pruebas Microbiológicas

Para poder comprobar el efecto antibacterial de la zeolita cargada con plata (ZA), se realizó análisis microbiológicos utilizando la bacteria *Escherichia coli* como microorganismo de estudio.

La bacteria *Escherichia coli* está clasificada como bacilos grandes, gram negativos, aerobios o anaerobios facultativos, móviles, que poseen fimbrias además pertenece al grupo de las enterobacterias, donde existen cepas oportunistas y cepas patógenas.

Para este análisis microbiológico se realizó una prueba en medio líquido que se detalla a continuación.



Figura 3.42 Recolección de 2µL de la muestra de agua que contiene la bacteria patogénica E. Coli

Fuente: Denis V., Diego S.



Figura 3.43 Inyección de la muestra de agua en el agar MacConkey

Fuente: Denis V., Diego S.

A partir de una muestra de agua que posiblemente contiene la bacteria *E. coli* se tomaron 2 uL de esta (ver figura 3.42) y fueron colocadas mediante una micropipeta (ver figura 3.43) y dispersadas con una espátula Drigalski en dos agares MacConkey selectivo de bacterias entéricas Gram Negativas para bacterias fermentadoras y no fermentadoras de lactosa (ver figura 3.44), las colonias de bacterias de *E. Coli* crecieron en el agar por un periodo de un día a una temperatura de 37°C en una incubadora (ver figura 3.45).

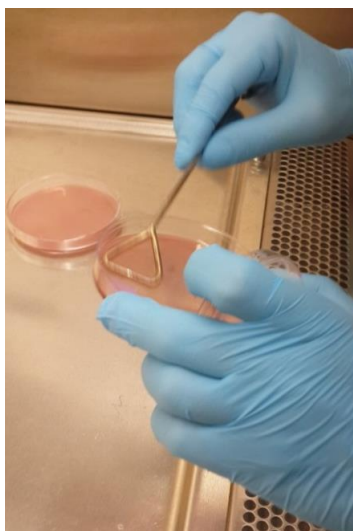


Figura 3.44 Dispersión completas de la muestra de agua depositada en el agar

Fuente: Denis V., Diego S.



Figura 3.45 Agares con agua contaminada en la incubadora

Fuente: Denis V., Diego S.

Luego de este periodo las colonias de bacterias crecieron (ver figura 3.46) y la bacteria de *E. coli* fue inoculada mediante una asa de inoculación de aro (ver figura 3.47) y disuelta en 50 mL de agua desionizada (ver figura 3.48), las bacterias de *E. Coli* en el agar MacConkey son de color rojo con halo turbio.



Figura 3.46 Crecimiento de bacterias patogénicas, incluido la E. Coli

Fuente: Denis V., Diego S.

Se inocula la bacteria en 3 frascos estériles, con 50 mL de agua desionizada. Todos los envases, pipetas, agares e implementos son estériles o son expuestos a llama del mechero de alcohol, todas las transferencias se realizaron en una cabina de flujo laminar.

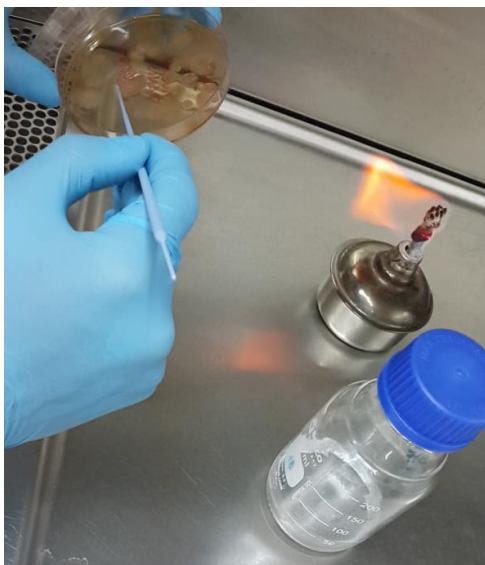


Figura 3.47 Inoculación de la bacteria *E. coli* en los recipientes estériles

Fuente: Denis V., Diego S.



Figura 3.48 Recipientes estériles con 50 mL de agua desionizada cada uno

Fuente: Denis V., Diego S.

Todos estos procedimientos son realizados bajo condiciones plenamente asépticas.

Luego de proceder a inocular la bacteria en los tres frascos que contienen el agua desionizada, se ajusta una concentración de 500 ppm de zeolita natural (Z) en un frasco y de zeolita intercambiada con plata (ZA) en otro frasco, dejando un frasco como blanco de crecimiento normal de la bacteria *E. coli*.

Como son pocos miligramos que se añaden en los dos frascos las zeolitas Z y ZA se dispersan completamente dejando un mínimo de residuo.



Figura 3.49 Tres recipientes conteniendo la bacteria *E. coli* previamente inoculada y la zeolita a analizar

Fuente: Denis V., Diego S.

A los tres frascos se aplicó las mismas condiciones de temperatura a 37°C por un periodo de 24 horas en una incubadora, ver figura 3.49.

Las muestras de los frascos después de 24 horas de incubación se retiran y se procede a recoger 2uL de cada uno y colocarlo en agares Mac Conkey, ver figura 3.50.

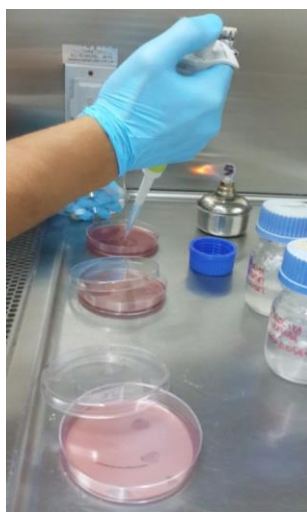


Figura 3.50 Inyección de 2 uL en agares MacConkey de la muestra líquida de los recipientes

Fuente: Denis V., Diego S.

Estos agares se colocan nuevamente a incubación por un periodo de 24 horas y 37°C.

Al final de este procedimiento se debe analizar cualitativamente la efectividad antibacterial de la zeolita natural y zeolita intercambiada con plata comparándola con el blanco donde se produce el crecimiento normal de la bacteria *E. coli*.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Caracterización de la Zeolita

Análisis XRD

La zeolita natural Ecuatoriana fue analizada en sus componentes, dando un difractograma característico mostrado en el Anexo A (Figura A.1), a continuación en la tabla 4.1 se muestran los porcentajes correspondientes a sus componentes:

Tabla 4.1 Composición en porcentaje de la zeolita natural ecuatoriana.

Compuesto en Z	Porcentaje (%)
Mordenita	57.6
Cuarzo	41.7
Amorfo	0.6

Analizando los picos característicos de la zeolita natural podemos observar y determinar picos referentes a mordenita, cuarzo y un porcentaje de amorfo (o también conocida como no cristalino) de 0.6%. El cuarzo posee picos característicos alrededor de 20.831, 26.616 ($^{\circ}2\theta$), el cuarzo de fórmula química SiO_2 se encuentra junto a los aluminosilicatos de forma natural. También se observa un tipo de zeolita llamada mordenita, el cual muestra la mayor intensidad de picos alrededor de 9.788, 22.275, 25.608, 27.713 ($^{\circ}2\theta$), esta

mordenita representa el 57.6% de la composición de la zeolita natural y es la encargada de proveer de estructuras de aluminosilicatos el cual posee la siguiente fórmula química:



Ecuación 4.1 Fórmula química de la zeolita mordenita.

De esta fórmula química (ver Ecuación 4.1) se pudo calcular y obtener porcentajes aproximados de Silicio y Aluminio detallado a continuación:

Partiendo del análisis cuantitativo de difracción de rayos X de la zeolita natural mostrada en el Anexo A (Figura A.1), la cual tiene un 57.6% de mordenita, se toma una base de cálculo de 1g de zeolita natural, donde por gramo de zeolita existen 0,576g de mordenita aproximadamente.

$$1\text{g}(\text{Zeolita.}) * (0,576) = 0,576\text{g}(\text{Mordenita})$$

Como conocemos el peso molecular de los elementos de la fórmula química de la mordenita se puede realizar los siguientes cálculos aproximados de composición de estos elementos en la zeolita natural, la masa molecular de la Mordenita es de 844,91g/mol.

Porcentaje de Silicio:

$$0,576g(Mordenita) \times \frac{mol(Mordenita)}{844,91g(Mordenita)} \times \frac{(28,0855) \times (10)g(Si)}{1mol(Mordenita)} =$$

$$g(Si) = 1,91 \times 10^{-1}$$

$$\left[\frac{1,91 \times 10^{-1} g(Si)}{1g(Zeolita)} \times 100 \right] = 19,15\%(Si)$$

Porcentaje de Aluminio:

$$0,576g(Mordenita) \times \frac{mol(Mordenita)}{844,91g(Mordenita)} \times \frac{(26,9815) \times (2)g(Al)}{1mol(Mordenita)} =$$

$$g(Al) = 3,68 \times 10^{-2}$$

$$\left[\frac{3,68 \times 10^{-2} g(Al)}{1g(Zeolita)} \times 100 \right] = 3,68\%(Al)$$

Tabla 4.2 Porcentaje de Silicio y Aluminio en la Zeolita Natural Ecuatoriana.

Compuesto en Z	Porcentaje (%)
Silicio (Si)	19.15
Aluminio (Al)	3.68

Por cada gramo de zeolita natural hay 19.15% de Silicio (estructura estable y posee balance de sus electrones) y tenemos 3.68% de aluminio (ver tabla 4.2), que dentro de la estructura esquelética de la zeolita necesita ser balanceada por cationes para dar estabilidad a la estructura, por lo tanto en este estudio asumimos lo siguiente, basándonos en el contenido de aluminio se calculará la capacidad de intercambio teórica (ver Ecuación 4.2) tomando como base que cada átomo de aluminio crea una posición de intercambio [68]:

$$TEC = \frac{e_{Al} \cdot 1000}{P_m} \cdot 100$$

Ecuación 4.2 Ecuación para el cálculo de la capacidad de intercambio teórica.

En fórmula se define e_{Al} como los átomos de aluminio en la fórmula de la mordenita (equivalentes/mol), P_m es la masa molecular (g/mol), se multiplica por 1000 para expresar el resultado en meq y por 100 para referir el resultado a 100g de zeolita, por lo tanto nos quedaría así:

$$TEC = \frac{2 \cdot 1000}{844,91} \cdot 100$$

$$TEC = 236,71 \frac{meq}{100g(zeolita)}$$

$$236,71 \frac{meq}{100g(zeolita)} \cdot \frac{1eq}{1000meq} \cdot \frac{1eq(Ag)}{3eq(Al)} \cdot \frac{1mol(Ag)}{1eq(Ag)} = 7,89 \times 10^{-4} mol(Ag)$$

$$7,89 \times 10^{-4} mol(Ag) \cdot \frac{1mol(AgNO_3)}{1mol(Ag)} \cdot \frac{169,87g(AgNO_3)}{1mol(AgNO_3)} = 0,134g(AgNO_3)$$

La capacidad de intercambio teórico nos dice que la mordenita tiene una capacidad de intercambio iónico de $236,71 \frac{meq}{100g(zeolita)}$.

Se añadirá un exceso de nitrato de plata para el procedimiento de intercambio iónico con una solución de 0,05 [M].

La zeolita natural lavada se analizó por difracción de rayos x dando los siguientes porcentajes de su composición, en la tabla 4.3:

Tabla 4.3 Composición en porcentaje de la Zeolita Natural Lavada.

Compuesto en ZW	Porcentaje (%)
Mordenita	54.1
Cuarzo	44.8
Amorfo	1.1

Se observan picos característicos alrededor de 20.831, 26.616 ($^{\circ}2\theta$) referentes a Cuarzo, picos de mordenita alrededor de 9.755, 22.312, 25.585 ($^{\circ}2\theta$), picos de zincita alrededor de 31.763, 34.409, 36.250 ($^{\circ}2\theta$).

Como podemos observar no se presenta mayor diferencia en la composición entre la zeolita natural y la zeolita lavada, ya que solo fue lavada con agua desionizada y secada con el fin de eliminar impurezas, esta no tuvo un tratamiento extra.

La zeolita natural tratada con la solución de nitrato de plata AgNO_3 fue analizada por difracción dando los siguientes porcentajes de composición en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Composición en porcentaje de la zeolita cargada con plata.

Compuesto ZA	Porcentaje (%)
Mordenita	43.3
Cuarzo	38.7
Zincita	10
Amorfo	8.1

Se observan picos característicos alrededor de 20.799, 26.591 ($^{\circ}2\theta$) referentes a Cuarzo, picos de mordenita alrededor de 9.737, 22.326, 25.620 ($^{\circ}2\theta$).

Es necesario aclarar que no existe una variación de la estructura cristalina de la zeolita natural con la estructura de la zeolita intercambiada con plata, ya que solo se efectúa el intercambio

catiónico y sus estructuras permanecen iguales, a continuación se muestra en la figura 4.1 como se rige el intercambio iónico:

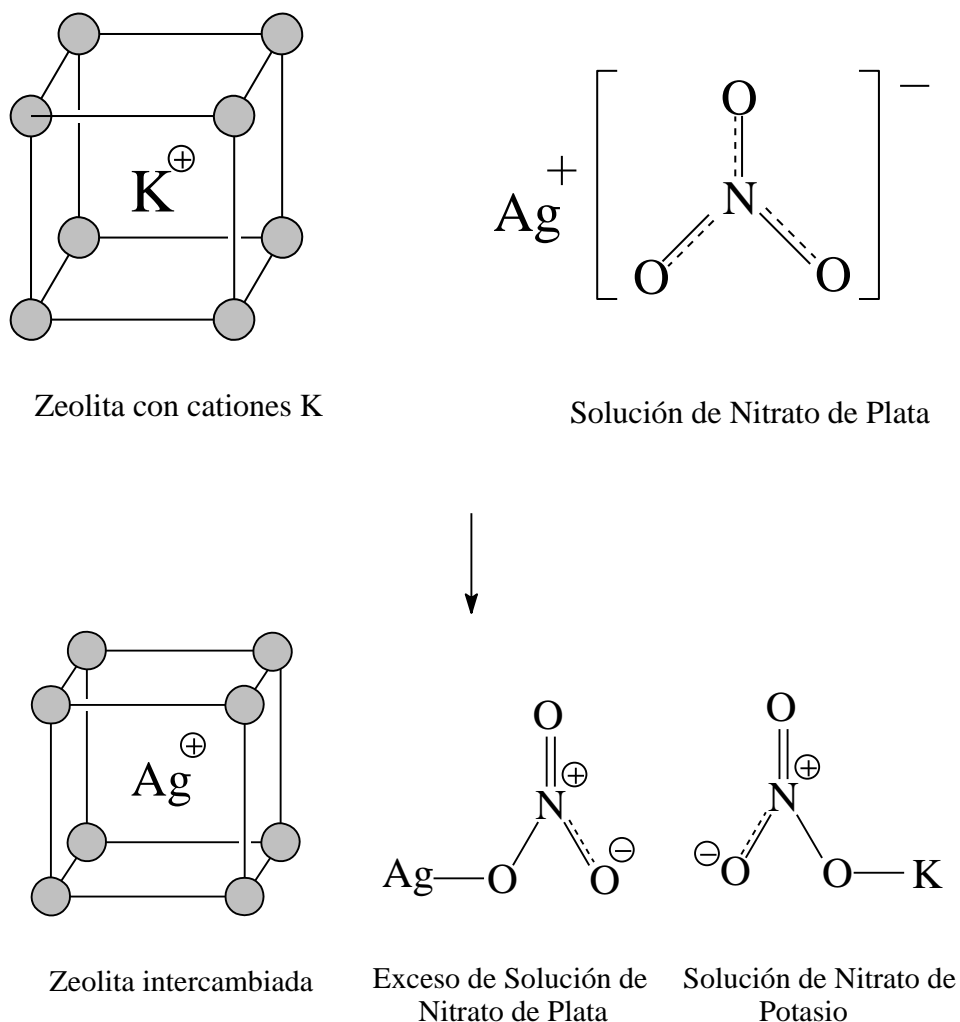


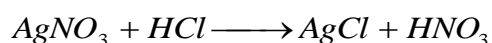
Figura 4.1 Proceso de Intercambio iónico en la zeolita.

Fuente: Denis V., Diego S.

Dentro de la estructura esquelética de la zeolita intercambiada se encuentra los iones plata y en el medio líquido está el exceso de

nitrate de plata y la solución de nitrato de potasio, los cuales son eliminados con las sucesivas lavadas con agua desionizada (ver figura 4.1), la presencia de nitrato de plata y el nitrato de potasio en estado acuoso forman una sal metal nitrato binario monovalente llamado potasio nitrato de plata ($KAg(NO_3)_2$), que debe ser eliminado también con las sucesivas lavadas [69].

En el proceso de intercambio iónico se realizaron sucesivas lavadas con agua desionizada a la zeolita intercambiada, este residuo líquido fue titulado con una solución de ácido clorhídrico al 0.5 [M], la reacción que sigue a esta titulación es la mostrada en la ecuación 4.3.



Ecuación 4.3 Ecuación química de la titulación entre el nitrato de plata y el titulante el ácido clorhídrico.

Posterior a esto se filtró y se secó el precipitado por ocho horas en una estufa, luego se pesó la cantidad del precipitado seco dando un resultado de 0,1854 gramos de AgCl. Por estequiometría de la ecuación química podemos deducir lo siguiente:

$$0,1854g(AgCl) \cdot \frac{1mol(AgCl)}{143,32g(AgCl)} \cdot \frac{1mol(AgNO_3)}{1mol(AgCl)} \cdot \frac{169,87g(AgNO_3)}{1mol(AgNO_3)} = 0,2197g(AgNO_3)$$

Mediante la ecuación química de la reacción obtuvimos 0,2197g de AgNO_3 , que en términos de cantidad de Plata (Ag) es de 0,1395 como se muestra a continuación:

$$0,2197\text{g}(\text{AgNO}_3) \cdot \frac{1\text{mol}(\text{AgNO}_3)}{169,87\text{g}(\text{AgNO}_3)} \cdot \frac{1\text{mol}(\text{Ag})}{1\text{mol}(\text{AgNO}_3)} \cdot \frac{107,8683\text{g}(\text{Ag})}{1\text{mol}(\text{Ag})} = 0,1395\text{g}(\text{Ag})$$

La cantidad inicial de plata (Ag) ingresada como nitrato de plata es el siguiente:

$$0,2317\text{g}(\text{AgNO}_3) \cdot \frac{1\text{mol}(\text{AgNO}_3)}{169,87\text{g}(\text{AgNO}_3)} \cdot \frac{1\text{mol}(\text{Ag})}{1\text{mol}(\text{AgNO}_3)} \cdot \frac{107,8683\text{g}(\text{Ag})}{1\text{mol}(\text{Ag})} = 0,1471\text{g}(\text{Ag})$$

Esto indica que en el residuo líquido del lavado existía aproximadamente 0,1395g de Ag, a diferencia con la cantidad utilizada en el intercambio iónico inicial que fue de 0,1471g de Ag, por lo tanto existe una cantidad de $7,6 \times 10^{-3}$ de Ag que corresponde al intercambio iónico y a pérdidas de Ag. Este valor es un aproximado por el motivo que intervienen muchos factores que la hacen poco precisa. El porcentaje es de 5,17% como se muestra:

$$\%(\text{Ag})_{\text{utilizada}} = \frac{(0,1471 - 0,1395)\text{g}(\text{Ag})}{0,1471\text{g}(\text{Ag})} \cdot 100 = 5,17\%$$

Este valor es muy cercano al porcentaje de presencia de plata (Ag) en la zeolita intercambiada realizado por absorción atómica.

A continuación se muestra los picos característicos del residuo precipitado seco en la tabla 4.5, donde se puede determinar la composición e cada uno, ver Anexo A (Figura A.18).

Tabla 4.5 Análisis de difracción de rayos X al precipitado de la titulación con ácido clorhídrico, del residuo líquido del intercambio iónico.

(°2Th)	Precipitación (AgCl)
27.844	AgCl
32.259	AgCl
46.259	AgCl
54.847	AgCl
57.511	AgCl
67.826	AgCl
74.482	AgCl
76.773	AgCl
85,709	AgCl
92.215	AgCl

En el Anexo A (figura A.19) se puede observar gráficamente los picos correspondientes a Z, ZW y a ZA.

Intercambio Iónico

La tabla 4.7 nos muestra los resultados de los análisis de absorción atómica para la determinación de plata en las muestras Z y ZA,

confirmando la incorporación de iones plata en la estructura de la zeolita natural con una concentración del 4,37%.

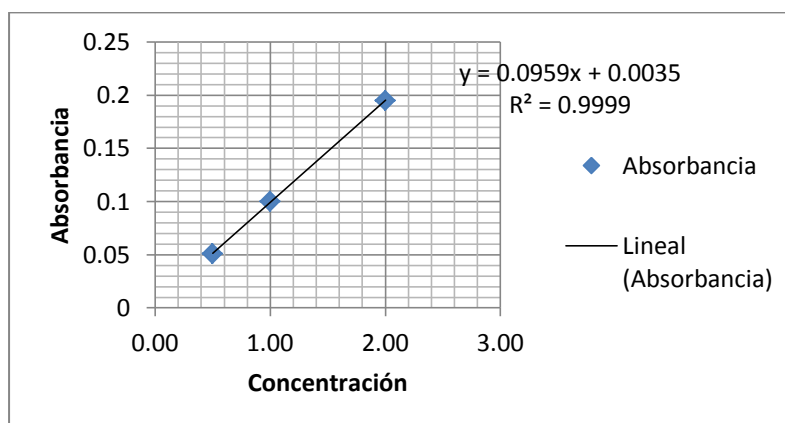


Figura 4.2 Curva de calibración.

Tabla 4.6 Absorbancia y concentración de la curva de calibración.

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0,50	0,051
1,00	0,100
2,00	0,195

Tabla 4.7 Porcentaje de plata en las muestras de zeolita.

Muestra	Determinación	Resultados
Z	Plata	0,0004%
ZA	Plata	4,37%

Análisis Termogravimétrico

Con los análisis termogravimétricos se lograron determinar los diferentes rangos de temperatura en los que ocurren varios de los eventos por descomposición térmica de la zeolita natural y la zeolita intercambiada con plata al ser sometidas a este tipo de ensayo.

Existen seis eventos importantes en la descomposición térmica de la zeolita los cuales se detallan a continuación: 40-100°C ocurre la pérdida de agua libre, entre 100-200°C sucede la evaporación de agua de poros, entre 200-300°C sucede la evaporación de agua cristalina, entre 300-450°C tiene lugar la deshidroxilación, entre 450-750°C ocurre la descarbonatación y finalmente 750-1000°C la estabilización [70]. La tabla 4.8 nos muestra los rangos de temperatura en los que estos eventos ocurrieron para la zeolita natural y la zeolita intercambiada con iones plata, estos eventos fueron detectados debido a los cambios en las curvas de la derivada de la masa con respecto a la temperatura.

Tabla 4.8 Rango de temperatura para la degradación térmica de la zeolita natural (Z) y zeolita intercambiada con iones de plata (ZA).

Evento	Rango de Temperatura Z (°C)	Rango de Temperatura ZA (°C)
Perdida de agua libre	40-138.36°C	40-113.85°C
Evaporación del agua de poros	138.36-219.72°C	113.85-198.92°C
Evaporación de agua cristalina	219.72-325.59°C	198.92-344.50°C
Deshidroxilación	325.59-547.71°C	344.50-543.01°C
Descarbonatación	547.71-762.30°C	543.01-760.43°C
Estabilización	762.30-1000°C	760.43-1000°C

La tabla 4.9 nos muestra la pérdida de masa en los diferentes eventos por los que atravesó la zeolita natural hasta llegar a los 1000°C, dejando al final del análisis un residuo del 85,02% atribuido a compuestos inorgánicos presentes en la zeolita, los resultados de estos análisis se pueden observar en el Anexo A (Figura A. 24).

Tabla 4.9 Porcentaje de pérdidas de masa en los diferentes eventos térmicos para la zeolita natural.

	40- 113 °C	113- 198 °C	198- 344 °C	344- 543 °C	547- 762 °C	762- 1000 °C	Total
ZT	6,25%	2,41%	1,45%	2,15%	1,93%	0,72%	14,91%

La tabla 4.10 nos muestra la pérdida de masa en los diferentes eventos por los que atravesó la zeolita intercambiada con iones plata hasta llegar a los 1000°C donde nos deja un residuo del 86,3% atribuido a compuestos inorgánicos presentes en la zeolita, los resultados de estos análisis se pueden observar en el Anexo A (Figura A.25) las tablas nos muestran una pequeña mejoría en los rangos de descomposición de la zeolita intercambiada con iones plata dándole así mejores propiedades térmicas que la zeolita natural.

Tabla 4.10 Porcentaje de pérdidas de masa en los diferentes eventos térmicos para la zeolita intercambiada con plata.

	40- 113 °C	113- 138 °C	138- 219 °C	300- 450 °C	450- 750 °C	750- 1000 °C	Total
ZAT	4,93%	2,87%	1,94%	1,96%	1,29%	0,71%	13,7%

La no presencia de nitrato de plata es comprobada por los análisis de TGA, ver Anexo A (Figura A. 25), la desnitrificación ocurre alrededor

de los 500°C y es identificada mediante un pico pronunciado en la derivada de la masa con respecto a la temperatura el cual no se observa en el Anexo A (Figura A. 25) [71].

Los procesos de evaporación de agua, deshidroxilación, y descarbonatación son reacciones que absorben energía, es decir son reacciones endotérmicas, a pesar de esto pueden existir reacciones exotérmicas netamente atribuidas a la recristalización y reorganización de las moléculas en la etapa de estabilización de la muestra [70].

La evaporación de agua libre se debe a la pérdida de masa por evaporación por agua presente en la superficie mientras que la evaporación de agua cristalina se debe al proceso de evaporación de agua dentro de la estructura cristalina de la zeolita, esta es una propiedad que tiene la zeolita natural, esta puede ganar o perder agua sin afectar su estructura [72].

La deshidroxilación es la pérdida de los iones hidroxilo OH^- de la estructura de la zeolita provocando un reordenamiento estructural irreversible y la pérdida de masa en el proceso de deshidroxilación es totalmente independiente de la humedad inicial de la zeolita [73].

Morfología

Las imágenes de la zeolita natural, ver Anexo A (Figura A. 58), y la zeolita intercambiada con iones plata, Anexo A (Figura A. 60) tomadas por el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), ambas muestras tienen un tamaño menor a 75 μm ; las micrografías SEM muestran una morfología típica de la zeolita mordenita [40], confirmando que la cristalinidad de la zeolita se mantuvo aun después del intercambio iónico y su estructura no fue afectada, lo cual coincide con los resultados de los análisis FT-IR y los análisis de difracción de rayos X.

Ambas muestras no mostraron una forma geométrica definida sin embargo son partículas que al ser observadas tienen una tendencia a tener una forma redonda u ovalada, además partículas amorfas unidas a los cristales se pueden presenciar en la zeolita natural y la zeolita intercambiada con iones plata, de igual la presencia de amorfos en ambas muestras ha sido determinada por el análisis de difracción de rayos X.

El detector utilizado en el microscopio electrónico de barrido utiliza el detector ETD (Everhart-Thornley detector por sus siglas en inglés) el cual es un detector de electrones retrodispersados por lo que según Wong et. al. [49], utilizando este detector las zonas brillantes

demuestran regiones ricas en plata mientras que las zonas oscuras son regiones de zeolita, lo cual es comprobado en este estudio ya que las Figuras A.58 y A.59 del Anexo A solo presentan regiones oscuras mientras que en las Figuras A.60 y A.61 del Anexo A las regiones brillantes son varias.

Análisis FT-IR

Se realizó espectroscopia por infrarrojo con el fin de caracterizar la zeolita natural ecuatoriana y zeolita intercambiada con plata, además de asegurar que la zeolita natural no contenga compuestos orgánicos que interfieran en el intercambio iónico. Los espectros IR de estas zeolitas se muestra en el Anexo A (Figura A.77 y A.78) y a continuación en la tabla 4.11 donde se muestran los valores de número de onda de las vibraciones estructurales de estos aluminosilicatos.

Tabla 4.11 Interpretación cualitativa de la zeolita natural ecuatoriana y la zeolita Intercambiada con plata.

	Zeolita Natural	Zeolita-Plata	Vibración
Número de Onda (cm⁻¹)(v)	690,49	693,23	Estiramiento Simétrico (Si-O-Si y Al-O-Si)
	785,63	786,33	Estiramiento Simétrico (Si-O-Si)
	1028,62	1026,36	Estiramiento Asimétrico (Al/Si-O-Si)
	1451,32	-	Estiramiento de Carbonatos (O-C-O)
	1637,50	1629,64	Flexión (H-O-H, agua libre)
	3393,88	3374,78	Estiramiento (O-H)

Se pueden observar que el análisis no muestra ningún valor de número de onda referente a compuestos orgánicos, y que el tratamiento de intercambio iónico no modifica la base estructural de la zeolita natural [68, 70].

4.2 Caracterización de los Compuestos Poliméricos

Análisis XRD

Los compuestos poliméricos se analizaron mediante difracción de Rayos X y se pudo obtener difractogramas mostrados en el Anexo

A (Figura A.4 – Figura A.17), a continuación se describen cualitativamente cada uno de ellos.

Tabla 4.12 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polietileno de baja densidad puro.

Compuesto en muestra de PEBD
Polietileno
Parafina

Analizando los picos característicos de la tabla 4.12 de la muestra de PEBD podemos observar y determinar picos referentes a polietileno y parafina. El polietileno posee picos característicos alrededor de 22.026 y 24.425 ($^{\circ}$ 2Th), la parafina muestra picos muy cercanos en 20.985, 37.864, 42.407 y 53.883 ($^{\circ}$ 2Th), esta muestra es de polietileno puro con presencia de aditivos que ayudan a cumplir parámetros establecidos, el parámetro más común y necesario es el índice de fluidez ya que dependiendo de este el polímero puede ser utilizado para diferentes fines.

Los picos característicos en la tabla 4.13 de la película de polipropileno se observan alrededor de 14.196, 17.268, 19.161, 21.834, 22.568, 26.188, 29.383 y 43.399 ($^{\circ}$ 2Th) de los cuales los picos 14.196, 17.268, 19.161 y 26.188 corresponden únicamente al polipropileno isotáctico $(C_2H_6)_x$ y los demás corresponden a parafina

$(CH_2)_x$ y polipropileno $(C_2H_6)_x$ las cuales muestran un pico combinado de ambos.

Tabla 4.13 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polipropileno.

Composición
Polipropileno Isotáctico
Parafina

A continuación se muestra los compuestos poliméricos elaborados mediante introducción en la matriz polimérica del polietileno, ZPE1, ZPE2, ZPE3 (mezclas de PE y zeolita natural a diferentes porcentajes 1, 2 y 3 %) (Ver tabla 4.14).

Tabla 4.14 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polietileno puro con zeolita al 1%, 2% y 3%.

Compuesto ZPE1 (°2Th)	Compuesto ZPE2 (°2Th)	Compuesto ZPE3 (°2Th)	Composición
19.247	19.656	.	Polietileno
21.535	22.015	21.978	Polietileno y Parafina
23.771	24.330	24.260	Parafina
30.095	27.206	30.402	Parafina
36.124	36.824	36.463	Polietileno y Parafina
39.782	-	-	Polietileno y Parafina
42.987	-	-	Polietileno y Parafina
52.974	47.321	47.121	Polietileno
54.663	53.505	53.330	Polietileno

Los picos característicos del polietileno $(C_2H_4)_n$ se observan alrededor de 21, 24, 36, 47, 53 (°2Th) y la parafina $(CH_2)_x$ muestra picos característicos alrededor de 21, 24, 30 y 36 (°2Th).

Estos resultados guardan una relación entre sí, la estructura cristalina de estas composiciones no varían al aumentar la carga de zeolita natural ingresada ya que son concentraciones muy bajas (ver

tabla 4.14). Y en el Anexo A (figura A.20) se puede observar los difractogramas comparativos de PE, ZPE1, ZPE2 y ZPE3.

A continuación se muestra las tablas referentes a las composiciones de polietileno puro y zeolita intercambiada con plata elaboradas a diferentes porcentajes, al 1%, 2% y 3% de zeolita (ver tabla 4.15).

Tabla 4. 15 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polietileno puro con zeolita cargada con Plata al 1%, 2% y 3%.

Compuesto ZAPE1 (°2Th)	Compuesto ZAPE2 (°2Th)	Compuesto ZAPE3 (°2Th)	Composición
21.964	21.649	21.922	Polietileno y Parafina
24.306	24.082	24.280	Polietileno y Parafina
29.677	30.229	29.167	Parafina
36.676	36.436	36.656	Polietileno y Parafina
47.252	39.886	40.289	Polietileno
53.271	53.132	53.536	Polietileno

El polietileno $(C_2H_4)_n$ muestra picos característicos alrededor de 21, 24, 36 y 53 ($^{\circ}2Th$) y la parafina $(CH_2)_x$ muestra picos característicos alrededor de 21, 24, 29, 36, 40 ($^{\circ}2Th$). En comparación del polietileno puro (PE) y de ZAPE1, ZAPE2, ZAPE3 los picos característicos

tienen un comportamiento similar y no se ve modificado con las cargas introducidas debido a su baja concentración, el polietileno y parafina se ven juntos en algunos picos las fórmulas son: polietileno $(C_2H_4)_n$ y la parafina $(CH_2)_x$. En el Anexo A (figura A.22) se observa los difractogramas comparativos de PE, ZAPE1, ZAPE2 y ZAPE3.

Las tablas a continuación son de los compuestos poliméricos elaborados ZPP1, ZPP2 y ZPP3 (Polipropileno puro con cargas de zeolita natural al 1%, 2%, y 3%) (Ver tabla 4.16).

Tabla 4.16 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polipropileno puro con zeolita al 1%, 2% y 3%.

Compuesto ZPP1 (°2Th)	Compuesto ZPP2 (°2Th)	Compuesto ZPP3 (°2Th)	Composición
14.410	14.323	14.353	Polipropileno
17.283	17.127	17.262	Polipropileno
19.005	18.820	18.955	Polipropileno
21.678	21.459	21.633	Polipropileno y Parafina
22.371	22.132	22.327	Polipropileno y Parafina
25.907	25.733	25.895	Polipropileno
29.183	29.151	39.162	Polipropileno y Parafina
43.122	42.815	43.079	Parafina

El polipropileno muestra picos característicos alrededor de 14, 17,18, 21, 22, 25 ($^{\circ}2\text{Th}$) con fórmula típica $(\text{C}_3\text{H}_6)_x$ es un polipropileno isotáctico. Entre los picos característicos de ZPP1, ZPP2 y ZPP3 no se ven variaciones significativas al aumentar la carga de zeolita natural ingresada. Los picos característicos de la parafina $(\text{CH}_2)_x$ se muestran alrededor de 21, 22, 39 y 43 ($^{\circ}2\text{Th}$). En el Anexo A (figura A.21) se observa los difractogramas comparativos de PP, ZPP1, ZPP2 y ZPP3.

En las tablas a continuación se muestra los compuestos poliméricos elaborados ZAPP1, ZAPP2, ZAPP3 (Polipropileno puro cargado con zeolita intercambiada con plata al 1%, 2% y 3%) (Ver tabla 4.17).

Tabla 4. 17 Composición cualitativa de la muestra polimérica de polipropileno puro con zeolita cargada con Plata al 1%, 2% y 3%.

Compuesto ZAPP1 ($^{\circ}2\text{Th}$)	Compuesto	Compuesto	Composición
	ZAPP2 ($^{\circ}2\text{Th}$)	ZAPP3 ($^{\circ}2\text{Th}$)	
14.364	14.376	14.343	Polipropileno
17.216	17.446	17.172	Polipropileno
18.924	18.954	18.831	Polipropileno
21.645	21.765	21.395	Polipropileno y Parafina
22.311	22.488	22.110	Polipropileno y Parafina

25.878	26.111	25.795	Polipropileno
29.029	29.248	28.820	Polipropileno y Parafina
33.016	-	34.523	Polipropileno
42.991	43.376	42.903	Parafina

Los picos característicos observados del polipropileno (C_3H_6)_x están alrededor de 14, 17, 18, 21, 22, 25, 28 y 34 ($^{\circ}2\theta$) y los picos característicos de la parafina (CH_2)_x se observan alrededor de 21, 22, 28, 42 ($^{\circ}2\theta$), entre los compuestos poliméricos ZAPP1, ZAPP2 y ZAPP3 se observan picos similares y no se observan variaciones al aumentar la carga de zeolita intercambiada. En el Anexo A (figura A.23) se observa los difractogramas comparativos de PP, ZAPP1, ZAPP2 y ZAPP3.

Análisis Termogravimétrico

Los análisis Termogravimétricos realizados en el TGA son de gran ayuda para analizar el comportamiento, la estabilidad y por último la degradación térmica de nuestros compuestos poliméricos, además con ayuda del DSC determinamos temperatura máxima de degradación de térmica, temperaturas de fusión y energía requerida para ambos procesos en nuestros compuestos poliméricos [74].

Tabla 4.18 Pérdida de masa de los compuestos poliméricos.

Muestra	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Pérdida de masa total (mg)	Pérdida de masa %	Residuo %
PET	19,827	0	19,8270	100,00	0,00
PPT	19,584	0	19,5840	100,00	0,00
ZPET1	20,167	0,1535	20,0135	99,24	0,76
ZPET2	17,626	0,2719	17,3541	98,46	1,54
ZPET3	18,88	0,4461	18,4339	97,64	2,36
ZAPET1	11,929	0,2366	11,6924	98,02	1,98
ZAPET2	12,884	0,1744	12,7096	98,65	1,35
ZAPET3	22,264	0,4483	21,8157	97,99	2,01
ZPPT1	7,534	0,08335	7,4507	98,89	1,11
ZPPT2	18,863	0,4791	18,3839	97,46	2,54
ZPPT3	15,381	0,5024	14,8786	96,73	3,27
ZAPPT1	22,96	0,02932	22,9307	99,87	0,13
ZAPPT2	19,709	0,2031	19,5059	98,97	1,03
ZAPPT3	18,731	0,3676	18,3634	98,04	1,96

La tabla 4.18 nos muestra la pérdida de masa en el análisis térmico hasta llegar a los 1000°C de igual manera se pueden ver los resultados en el Anexo A (Figura A. 26 – Figura A. 57).

En la tabla 4.18 se muestran los resultados para el PEBD y el PP, en ambos casos no existe residuo de masa al final del análisis, esto es debido a que son polímeros orgánicos y se descomponen a menores temperaturas.

La tabla 4.18 de igual manera nos muestra la pérdida de masa para los compuestos poliméricos con zeolita natural y zeolita

intercambiada con iones plata, según los resultados la tendencia para estos compuestos poliméricos al ser sometidos a este análisis y perder masa es siempre dejar un mayor residuo mientras el contenido de zeolita ya sea natural o intercambiada con iones plata sea mayor, es decir a mayor porcentaje de zeolita natural o zeolita intercambiada con iones plata en el compuesto polimérico entonces tendremos un menor porcentaje de pérdida de masa al finalizar el análisis térmico; este residuo de masa se atribuye netamente a compuestos inorgánicos presentes en la zeolita natural y la zeolita intercambiada con iones plata.

Esto se cumple para todos los compuestos poliméricos con excepción del polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata al 2% (ZAPET2) el cual tiene un mayor porcentaje de pérdida de masa que el compuesto polimérico del polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata al 1% (ZAPET1) después del análisis, esto puede ser debido a la distribución de zeolita intercambiada con iones plata en la matriz polimérica, es decir que es muy probable que la muestra ZAPET2 analizada en el TGA haya tenido menor porcentaje de Zeolita intercambiada con iones plata que la muestra ZAPET1 debido a la no homogeneidad al realizar la mezcla entre PEBD y zeolita intercambiada con iones plata.

Tabla 4.19 Resultados de DSC del PEBD, PP y los compuestos poliméricos.

Código	Temperatura de fusión (°C)	ΔH_f (J/g)	Temperatura inicial de degradación térmica (°C)	Temperatura máxima de degradación térmica (°C)	ΔH_d (J/g)
PET	133,8	37,52	428,78	469,27	385,2
PPT	191,84	66,71	342,71	448,4	592,5
ZPET1	137,22	42,56	428,4	472,24	315,1
ZPET2	135,56	32,64	429,26	467,42	405,8
ZPET3	133,58	34,93	399,09	473,13	460,7
ZAPET1	134,51	34,86	427,17	466,84	615,2
ZAPET2	135,04	29,01	417,46	469,4	427,5
ZAPET3	135,23	41	432,57	472,98	298,6
ZPPT1	179,71	245,4	378,83	429,17	748,8
ZPPT2	183,35	60,37	406,05	448,31	345,5
ZPPT3	182,81	43,07	353,65	440,68	466,5
ZAPPT1	185,35	46,71	407,86	437,43	342,6
ZAPPT2	185,25	47,49	406,74	439,27	150,4
ZAPPT3	184,21	52,17	403,29	447,71	288,4

La tabla 4.19 nos muestra los resultados de los dos procesos, la temperatura de fusión de los polímeros puros y de los compuestos poliméricos así mismo los calores de fusión (ΔH_f) los cuales fueron analizados utilizando la curva de flujo de calor para cada muestra, de igual manera podemos observar las temperaturas inicial y máxima de degradación y la cantidad de energía requerida para degradar los polímeros puros y sus diferentes compuestos.

Para las temperaturas de fusión tomamos como base la temperatura de fusión del polímero puro, en el caso del PEBD su temperatura de fusión es de 133,8°C y la de sus compuestos con zeolita natural y zeolita intercambiada con iones plata no difiere mucho de la temperatura de fusión del PEBD puro, es decir no existen diferencias significativas y muestran estabilidad térmica en este proceso en relación al PEBD; para los calores de fusión del PEBD y sus compuestos poliméricos podemos observar que todos necesitan menor energía que el PEBD con excepción de las muestras ZPET1 y ZAPET3.

En cuanto al PP puro, todos los compuestos poliméricos a base de este muestran una menor temperatura de fusión pero no es un cambio muy significativo en la temperatura de fusión al compararlo con el PP puro, sin embargo el compuesto ZPPT1 es el más alejado de la temperatura de fusión del PP ya que su temperatura de fusión es 12,13°C menos que la del PP puro; para los calores de fusión del PP y sus compuestos poliméricos podemos observar que todos necesitan menor energía con excepción de la muestra ZPPT1 la cual necesita 4 veces más energía que el PP puro por lo que podemos concluir que esta muestra no mostro estabilidad térmica en este proceso.

Al analizar las temperaturas de degradación para el PEBD y sus compuestos poliméricos con zeolita natural podemos decir que para la temperatura inicial de degradación existe una variación significativa con respecto al PEBD puro donde la muestra ZPET3 reporto una temperatura inicial de degradación es 29,69°C menos que la del PEBD puro y tiene la cantidad de energía para degradar la muestra más alta, podemos decir que este compuesto es el más inestable térmicamente de los compuestos poliméricos entre Zeolita natural y PEBD; respecto a las temperaturas máximas de degradación térmica no existe un cambio significativo con relación al PEBD puro sin embargo la muestra ZPET3 mostró mayor temperatura máxima de degradación; en cuanto a la energía necesaria para degradar las muestras podemos observar siempre un incremento constante de energía requerida en J/g al adicionar mayor porcentaje de zeolita al PEBD puro.

Analizando las temperaturas de degradación para el PEBD y sus compuestos poliméricos con zeolita intercambiada con iones Plata podemos decir que para la temperatura inicial de degradación no existe una variación significativa con respecto al PEBD puro sin embargo la muestra ZAPET3 es aquella con mayor temperatura inicial de degradación es 432,57°C y menor cantidad de energía requerida para degradar la muestra, podemos decir que este

compuesto es el más estable térmicamente de estos compuestos poliméricos; respecto a las temperaturas máximas de degradación térmica no existe un cambio significativo con relación al PEBD puro sin embargo la muestra ZAPET3 mostró mayor temperatura de degradación y la tendencia nos muestra que al agregar mayor porcentaje de zeolita intercambiada con iones plata los compuestos poliméricos tendrán una mayor temperatura máxima de degradación térmica; en cuanto a la energía necesaria para degradar las muestras podemos observar cada vez una menor cantidad de energía requerida en J/g al adicionar mayor porcentaje de zeolita intercambiada con iones plata en la matriz del PEBD puro.

Al analizar las temperaturas de degradación para el PP y sus compuestos poliméricos con zeolita natural podemos decir que para la temperatura inicial de degradación sí existe una variación significativa con respecto al PP puro, las muestras ZPPT1 y ZPPT2 tienen una mayor temperatura inicial de degradación térmica no obstante la muestra ZPPT3 es la excepción ya que su temperatura inicial de degradación es muy cercana a la del PP puro sin tener un cambio significativo; respecto a las temperaturas máximas de degradación térmica no existe un cambio significativo con relación al PP puro sin embargo la muestra ZPPT1 mostró la menor temperatura estando $19,23^{\circ}\text{C}$ por debajo de la temperatura máxima de

degradación del PP puro; en cuanto a la energía necesaria para degradar las muestras podemos observar que son muy variables y no existe una tendencia que las muestras sigan.

Analizando las temperaturas de degradación para el PP y sus compuestos poliméricos con zeolita intercambiada con iones Plata podemos decir que para la temperatura inicial de degradación si existe una variación significativa con respecto al PP puro todas las muestras en su temperatura inicial de degradación tienen más de 60°C de diferencia con la muestra de PP puro, es decir resisten una mayor temperatura y son más estables térmicamente; respecto a las temperaturas máximas de degradación térmica no existe un cambio significativo con relación al PP puro sin embargo la muestra ZPPT1 mostró menor temperatura máxima de degradación 10,97°C por debajo de la muestra de PP puro; en cuanto a la energía necesaria para degradar las muestras podemos observar que no existe una tendencia a seguir y que los resultados son variables sin embargo todos los compuestos de PP y zeolita intercambiada con iones plata muestran una menor cantidad de energía requerida en J/g en comparación al PP puro.

Morfología

Las micrografías de los diferentes compuestos poliméricos se muestran en el Anexo A (Figura A.62 – Figura A.76) en algunas regiones de los compuestos poliméricos podemos observar partículas aglomeradas atribuidas a la zeolita natural y zeolita intercambiada con iones plata.

Podemos observar que en las imágenes existen vacíos atribuidos a la distribución de las zeolitas en la matriz polimérica sin embargo también existen imágenes donde se muestra un contacto cercano entre la zeolita y la matriz polimérica, la aglomeración de partículas de zeolita es el resultado de una pobre mezcla de los compuestos más no de una incompatibilidad en ambos materiales [1].

En el estudio realizado por Pehlivan et al. [10] la incorporación de la zeolita natural en la matriz polimérica, él demostró en las micrografías formación de vacíos y una no uniforme distribución de zeolita en la matriz polimérica. Otro punto importante es la disminución de las propiedades mecánicas relacionadas al tamaño de 45 micrómetros de la zeolita. Los cristales más grandes promueven la formación de vacíos.

La ausencia de vacíos en las figuras representadas por el compuesto entre zeolita intercambiada con iones plata y polipropileno examinadas en este estudio muestran que existe una interacción entre la superficie de las zeolitas con iones plata y la matriz de PP. Esto de igual manera se puede comprobar ya que las propiedades mecánicas de este compuesto mejoran con respecto al PP puro.

Las partículas de zeolita se vieron en su mayoría enterradas debajo de una fina capa de PEBD y PP. Esto puede a su vez disminuir las propiedades antibacterianas ya que existiría una menor interacción de los iones de plata dentro de la zeolita con el exterior sin embargo que se encuentren debajo de la capa de PEBD o PP ayuda a prevenir que las zeolitas se desprendan fácilmente del polímero y no puedan efectuar su aplicación correctamente.

Pruebas Mecánicas

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo mediante la norma ASTM D-882. Debido a que se utilizó el método de “Hot Pressure” (presión en caliente) para la elaboración de las probetas, éstas tendrían un comportamiento isotrópico. Lo contrario sucede en el caso de las probetas que se obtienen a partir del proceso de extrusión por

soplado de acuerdo al estudio llevado a cabo por Rodríguez R. et al. [75].

Las probetas con matriz polimérica de polietileno de baja densidad y con matriz polimérica de polipropileno tuvieron 474,3 μm y 508,6 μm de espesor, respectivamente (contemplando todas sus mezclas). En orden para conocer los efectos en las propiedades mecánicas a causa del contenido de zeolita y zeolita activada con átomos de plata, se pudieron determinar varios parámetros tales como Máxima carga, Máximo esfuerzo y Máxima elongación. Los resultados para cada una de los parámetros respecto a las propiedades mecánicas contemplando la matriz de PEBD y la matriz de PP se los puede observar en las tablas 4.20, y 4.21 respectivamente.

Tabla 4.20 Resultados de Propiedades mecánicas de componentes empleando PEBD como matriz polimérica.

PROPIEDADES MECÁNICAS - MATRIZ PEBD			
CÓDIGO	MÁXIMA CARGA (N)	MÁXIMO ESFUERZO (N/mm²)	MÁXIMA DEFORMACIÓN (%)
PE	34,64	6,29	55,62
ZPE1	20,77	3,86	17,32
ZPE2	11,47	2,36	5,71
ZPE3	34,73	4,68	16,98
ZAPE1	30,61	4,20	15,94
ZAPE2	37,75	5,90	42,79
ZAPE3	28,64	5,09	28,95

En cuanto a los resultados de máxima carga se obtuvieron valores muy interesantes (Ver figura 4.3). Las láminas que contenían en su composición zeolita al 1% y 2% (ZPE1 y ZPE2) mostraron una gran disminución en comparación al PEBD puro (PE en la figura). Esto puede deberse a una mala adhesión interfacial de la fase inorgánica y la matriz polimérica [64]. Para el caso de la composición al 3% (ZPE3) se observó un incremento de la máxima carga hasta casi el mismo valor de PE. Este comportamiento se le puede atribuir al espesor de las probetas (580 μm) las cuales fueron mayores a las de ZPE1 y ZPE2 (420 μm y 380 μm), también puede deberse a una mejor adhesión en comparación a las otras láminas.

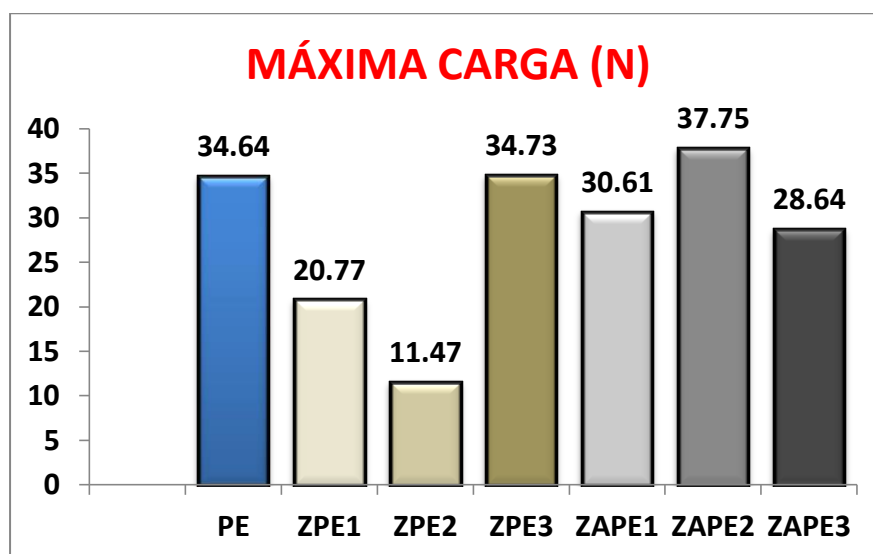


Figura 4.3 Gráfico comparativo de máxima carga PEBD – zeolita – plata.

La tendencia es mejor en el caso de las láminas que contienen en su estructura zeolita y plata. Tal como se observa en la figura 4.3, el valor obtenido para ZAPE2 es el mejor en comparación a ZAPE1 y ZAPE 3. Estos dos últimos están por debajo del valor referencial de PE (PEBD) que es de 34,64 N. En cambio ZAPE2 llegó a un valor de 37,75 N. Es decir que incrementó un 9% la máxima carga. Esto puede deberse a una mejor adhesión interfacial causada por la presencia de los átomos de plata ya que es el componente adicional en comparación a ZPE1, ZPE2 y ZPE3 (sin átomos de plata y valores más bajos de máxima carga).

El máximo esfuerzo mostró un comportamiento casi similar a los resultados de máxima carga y esto es lógico debido a que estos valores están relacionados entre sí (ver Figura 4.4). Sin embargo, respecto a las muestras con zeolita sin átomos de plata se registraron valores menores al PEBD siendo ZPE3 el mejor en comparación a ZPE1 y ZPE2. Respecto a las muestras con zeolita y átomos de plata en su estructura, el mejor entre ellos correspondió a ZAPE2 ($5,90 \text{ N/mm}^2$) que incluso es mayor que las muestras sin átomos de plata pero menor al resultado de PE (PEBD) el cual fue de $6,29 \text{ N/mm}^2$.

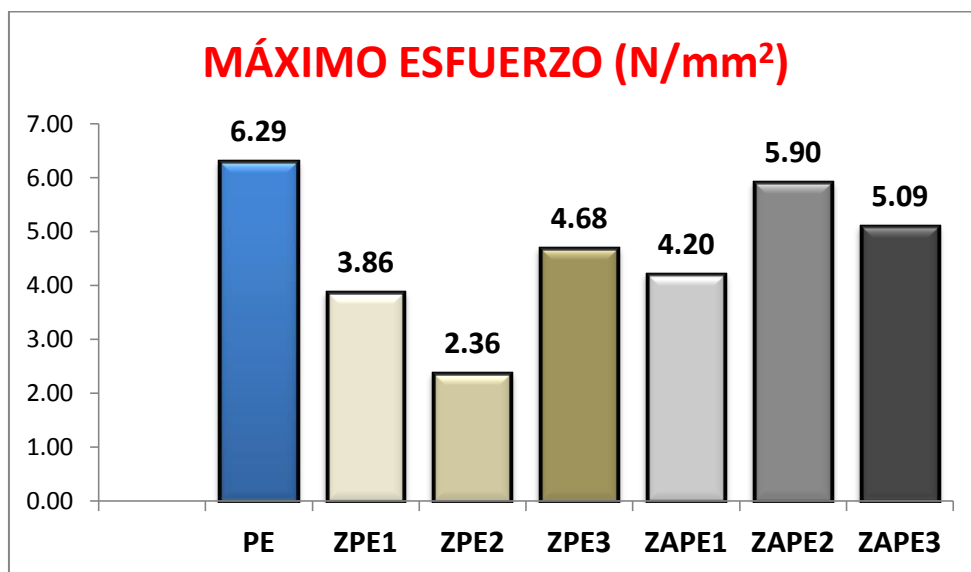


Figura 4.4 Gráfico comparativo de máximo esfuerzo PEBD – zeolita – plata.

Las razones de este comportamiento, de por qué son mejores los resultados de las láminas de PEBD con zeolita y plata, se puede deber únicamente a tal componente adicional: plata.

El porcentaje de elongación de las láminas elaboradas por el método de presión en caliente son menores en relación a las probetas elaboradas por el método de extrusión por soplado. Los porcentajes bajos son típicos de composites (compuestos poliméricos) [75].

En la figura 4.5 se pueden observar los resultados de la máxima deformación de las probetas con matriz de PEBD (PE obtuvo 55,62%). Nuevamente se puede apreciar que los valores correspondientes a las probetas con zeolita y átomos de plata son mayores que aquellas probetas con zeolita sin plata. El mejor de estos resultados se le atribuye otra vez al ZAPE2 con un valor de 42,79%.

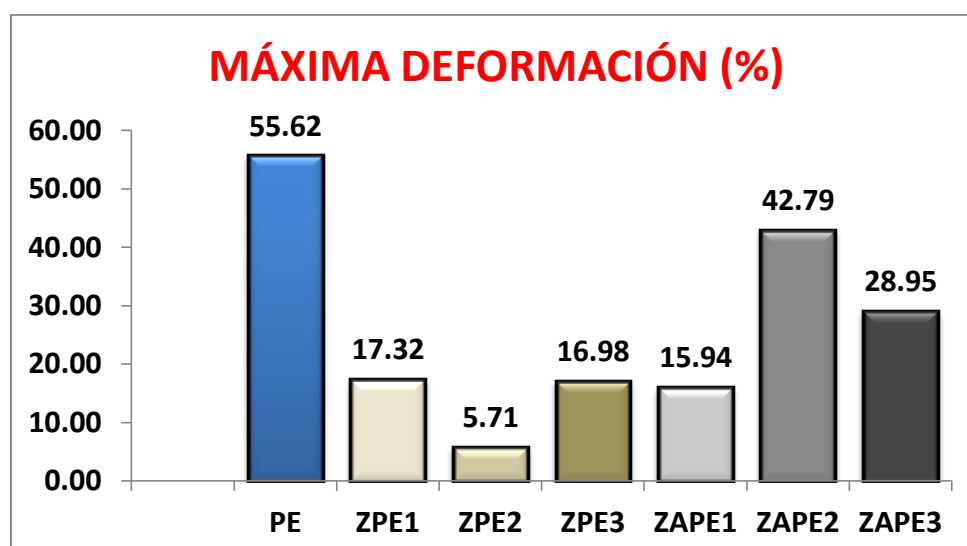


Figura 4.5 Gráfico comparativo de máxima elongación PEBD – zeolita – plata.

Es bien conocido que la adición de nano-partículas (en este estudio zeolita y plata) es un método eficaz para ofrecer funcionalidad y mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los materiales

poliméricos. Esta afirmación brinda soporte del por qué los resultados han sido mejores para ZAPE2 [76].

Respecto a los resultados de propiedades mecánicas obtenidos empleando polipropileno (PP) como matriz polimérica se muestran en la tabla 4.21.

Tabla 4.21 Resultados de Propiedades mecánicas de componentes empleando PP como matriz polimérica.

PROPIEDADES MECÁNICAS			
CÓDIGO	MÁXIMA CARGA (N)	MÁXIMO ESFUERZO (N/mm²)	MÁXIMA DEFORMACIÓN (%)
PP	82,87	13,49	1,73
ZPP1	40,87	7,98	2,43
ZPP2	17,66	3,28	1,86
ZPP3	15,55	2,02	0,82
ZAPP1	196,11	25,11	6,31
ZAPP2	122,94	16,85	3,62
ZAPP3	98,92	16,10	3,30

En un estudio realizado por Bastani D. et al., se cree que a medida que se aumentaba el contenido de carga, algunas partículas eran propensas a formar agregados, lo que da como resultado una compatibilidad más débil entre la matriz de polímero y las partículas de carga, lo que podría reducir la resistencia a la tracción de las láminas de material compuesto. Esto podría relacionarse con los resultados obtenidos en la tabla 4.20 [64].

Los resultados de máxima carga se pueden apreciar en la figura 4.6. Los valores de las muestras con zeolita (ZPP1, ZPP2 Y ZPP3) mostraron una tendencia decreciente con respecto al valor del polipropileno puro (PP). Es decir que a mayor contenido de zeolita se obtuvo menor valor de máxima carga. Este efecto se puede atribuir a la pobre adhesión interfacial, tal como se pudo observar en las muestras con PEBD como matriz (ZPE1 Y ZPE2). Sin embargo, se pudieron ver resultados muy alentadores para las muestras con zeolita y plata (ZAPP1, ZAPP2 y ZAPP3). Todos los valores obtenidos superan al valor de PP referencial de 82,87 N y cuyo valor máximo corresponde a ZAPP1 con 196,11 N. Entonces nuevamente se podría decir que los átomos de plata influyen en el comportamiento del material, porque a pesar que mostraron una tendencia decreciente conforme aumentaba la cantidad de zeolita, los valores fueron altos.

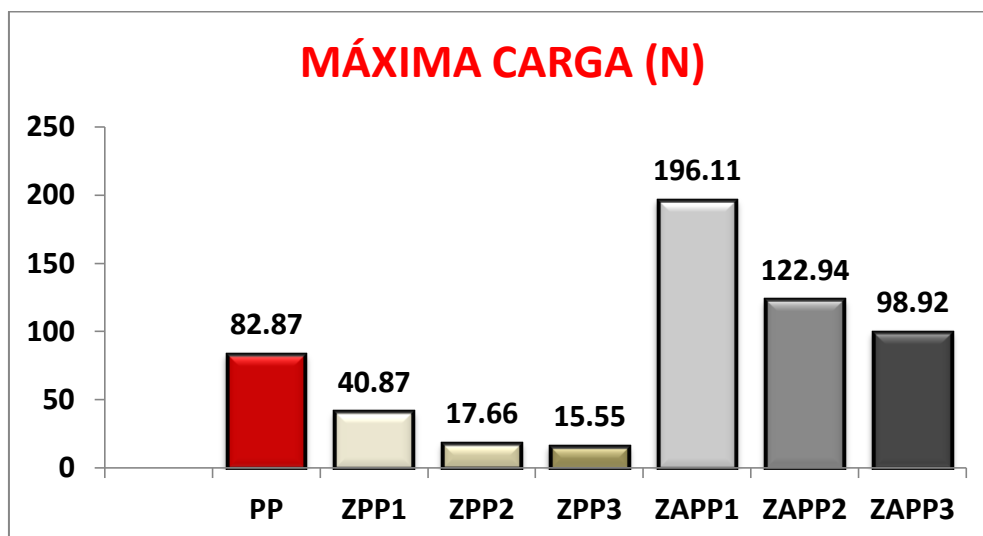


Figura 4.6 Gráfico comparativo de máxima carga PP – zeolita – plata.

En el estudio de Bastani D. et al., se cree que cuando se usan componentes inorgánicos como rellenos en la matriz polimérica, se mejora la cristalinidad del material, lo cual podría mejorar las propiedades mecánicas de las láminas [64].

Los resultados que se pueden observar en la Figura 4.7 corresponden al máximo esfuerzo. El PP obtuvo $13,49 \text{ N/mm}^2$. Los valores correspondientes a las muestras con zeolita y las muestras con zeolita y plata mostraron el mismo comportamiento en cuanto a la máxima carga. Es decir, una tendencia decreciente conforme incrementa la cantidad de zeolita, pero un evidente y alentador

incremento de los resultados debido a la presencia de átomos de plata en los materiales.

El máximo valor entre las muestras con zeolita (ZPP1) es de 7,98 N/mm² el cual es menor al referencial. Respecto a las muestras con zeolita y plata (ZAPP1) se registró un valor máximo de 25,11 N/mm². Se podría decir que los átomos de plata aportaron con un 86,13% de incremento en esta propiedad.

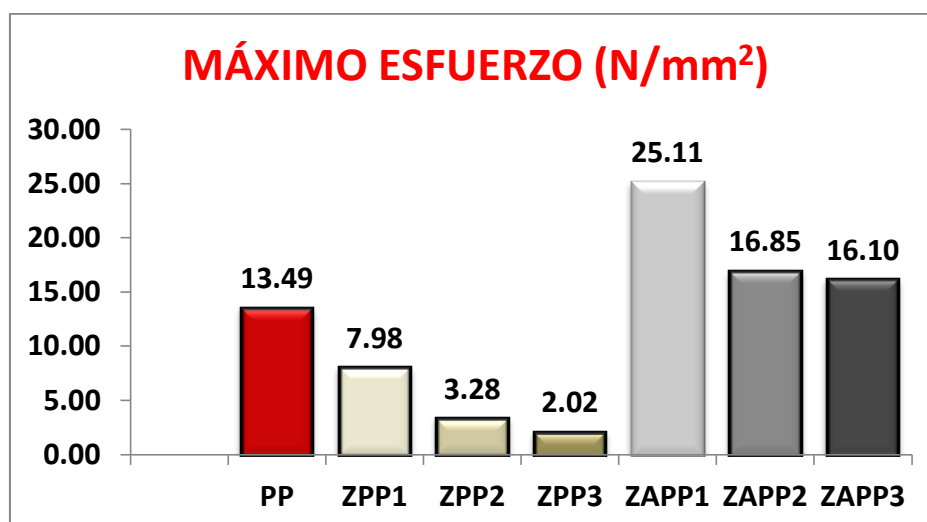


Figura 4.7 Gráfico comparativo de máximo esfuerzo PP – zeolita – plata.

De acuerdo al estudio llevado a cabo por Pehlivan H. et al., se realizaron láminas de PP con zeolita y plata bajo la técnica de extrusión. De acuerdo a sus resultados el PP puro mostró una elongación máxima del 389% [10].

En este estudio se obtuvieron valores por debajo a los obtenidos por Pehlivan (PP: 1,73%). Ver figura 4.8. Esto se puede atribuir a que se empleó el método de presión en caliente. Sin embargo, se registró un incremento para las muestras con zeolita en donde ZPP1 alcanzó un valor máximo de 2,43% y de ahí en adelante (ZPP2 y ZPP3) hubo una tendencia decreciente.

Se pudo observar que todos los valores de aquellas muestras con zeolita y plata superaron al resultado de PP puro. El máximo valor registrado alcanzó el 6,31% correspondiente a ZAPP1.

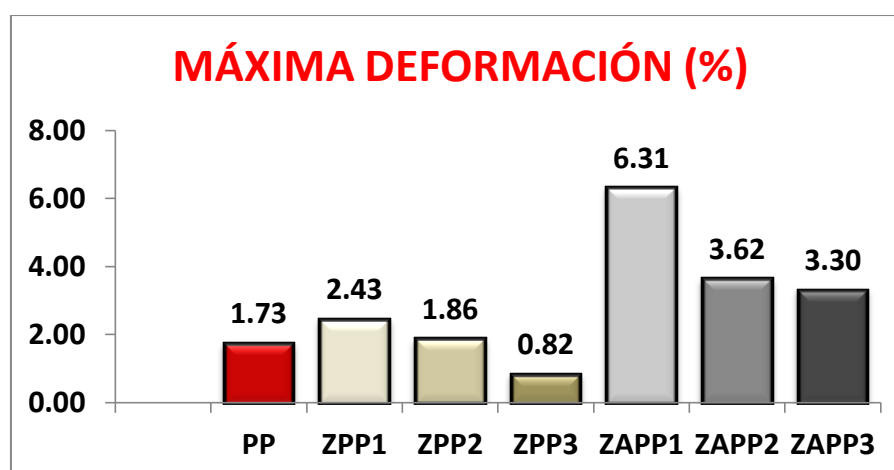


Figura 4.8 Gráfico comparativo de máxima elongación PP – zeolita – plata.

Los átomos de plata a pesar de aportar al material con beneficios antibacteriales, también aporta positivamente en sus propiedades mecánicas.

4.3 Análisis Microbiológicos

El estudio microbiológico de las zeolitas cargadas con plata y su actividad antibacterial se analizaron en un medio líquido conteniendo la bacteria patogénica más común, *Escherichia coli*.

Se analizaron tres tipos de medios, el primer medio solo contenía el blanco donde se observa el crecimiento normal de la bacteria patogénica, el segundo medio contenía la zeolita natural (que contiene cationes Na^+ , K^+ , etc) y la bacteria patogénica, y el tercer medio contenía zeolita intercambiada con plata (esta zeolita contiene cationes Ag^+) y la bacteria patogénica (ver figura 4.9). La cantidad de zeolita usada en los análisis fue mantenida para todas las muestras en 500 mg de zeolita / L solución (500 ppm).



Figura 4.9 Agar MacConkey con el blanco, con zeolita natural y con zeolita intercambiada con plata (vista de izquierda a derecha)

Fuente: Denis V., Diego S.

Los resultados obtenidos luego de realizar todas las etapas del análisis microbiológico, se muestran a continuación.

En el agar del blanco, la bacteria patogénica *E. Coli* creció normalmente a lo largo de todo el agar, como se muestra en la figura 4.10 a continuación.



Figura 4.10 Agar MacConkey con la bacteria *E. Coli* sin ninguna zeolita

Fuente: Denis V., Diego S.

En el agar de la zeolita natural se observa un ligero crecimiento microbiológico de unidades formadoras de colonias, como podemos observar en la figura 4.11.



Figura 4.11 Agar MacConkey con zeolita natural

Fuente: Denis V., Diego S.

En el agar de la zeolita intercambiada con plata no se observa ningún crecimiento microbiológico, ver figura 4.12.



Figura 4.12 Agar MacConkey con zeolita intercambiada con plata

Fuente: Denis V., Diego S.

Podemos definir que el efecto de los cationes Na^+ y K^+ presentes en la zeolita natural en presencia de la bacteria *E. Coli*, no posee propiedades antibacteriales ya que se pueden observar pequeñas áreas con crecimiento de la bacteria patogénica, esto está en concordancia al estudio hecho por Kamisoglu [1]. Por otra parte observamos que en el agar donde se utilizó la zeolita intercambiada con plata no existió ningún crecimiento de colonias de la *E. Coli*, este resultado asegura la actividad antibacterial de la zeolita intercambiada con plata (ZA) contra la *E. Coli* comprobado en varios estudios donde se conoce la efectividad de los iones Ag^+ en estructuras de zeolitas [77].

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y

RECOMENDACIONES

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- Se prepararon exitosamente los compuestos poliméricos de polietileno de baja densidad y polipropileno, con zeolita natural (45 micrómetros) y zeolita intercambiada con iones plata (45 micrómetros) medidos en tamices estandarizados, empleando la técnica de presión en caliente.
- Se establecieron seis intervalos de análisis termogravimétricos para la zeolita natural: 40-138.36°C que representa a la evaporación del agua libre donde hubo una pérdida de masa del 6.245%, 138.36-219.72°C indica la evaporación del agua de los poros donde hubo una pérdida de masa del 2.411%, 219.72-325.59°C indica la pérdida de agua cristalina donde hubo una pérdida de masa del 1.448%, 325.59-547.71°C es la deshidroxilación donde hubo una pérdida de masa del 2.145%, 547.71-762.30°C es la descarbonatación donde hubo una pérdida de masa del 1.927%, y 762.30-1000°C es un rango de estabilización donde hubo una pérdida de masa del 0.7184% quedando un residuo del 85.10% atribuido a compuestos inorgánicos, según podemos observar en la figura A.24.
- Se establecieron seis intervalos de análisis termogravimétricos para la zeolita intercambiada con iones plata: 40-113.85°C que

representa a la evaporación del agua libre donde hubo una pérdida de masa del 4.927%, 113.85-198.92°C indica la evaporación del agua de los poros donde hubo una pérdida de masa del 2.874%, 198.92-344.5°C indica la pérdida de agua cristalina donde hubo una pérdida de masa del 1.938%, 344.5-543.01°C es la deshidroxilación donde hubo una pérdida de masa del 1.961%, 543.01-760.43°C es la descarbonatación donde hubo una pérdida de masa del 1.290%, y 760.43-1000°C es un rango de estabilización donde hubo una pérdida de masa del 0.7061% teniendo como residuo final el 86.29% de masa atribuido a compuestos inorgánicos, según podemos observar en la figura A.25.

- Para la pérdida de masa los compuestos poliméricos de PP y PEBD con zeolita natural y zeolita intercambiada con iones plata se puede establecer que a mayor porcentaje de zeolita natural y zeolita intercambiada con iones plata dentro de la matriz polimérica de PP y PEBD mayor fue el residuo y menor fue la pérdida de masa al final de los análisis termogravimétricos esto es atribuido a los compuestos inorgánicos presentes en la zeolita ensayada, como se observa en la tabla 4.18.
- Los átomos de plata incidieron positivamente en las películas de PP mejorando de esta manera sus propiedades mecánicas: la máxima carga, máximo esfuerzo y máxima deformación (ver tabla 4.21),

esto concuerda con estudios anteriores como el de Kamisoglu donde se atribuye esta mejoría al tamaño de los cristales de la zeolita y su cristalinidad al momento de llenar la matriz polimérica.

- Los átomos de plata incidieron negativamente en las propiedades mecánicas de las películas del PEBD disminuyendo su capacidad de carga, esfuerzo y deformación (ver tabla 4.20), esto concuerda con estudios anteriores como el de Kamisoglu donde se atribuye esto a que es un compuesto inorgánico incorporado en la matriz polimérica de un compuesto orgánico.
- Las zeolitas naturales incidieron negativamente en las propiedades mecánicas de las películas de PEBD y PP (ver tabla 4.20 y 4.21) disminuyendo su capacidad de carga, esfuerzo y deformación esto concuerda con estudios anteriores como el de Kamisoglu donde se atribuye esto a que es un compuesto inorgánico incorporado en la matriz polimérica de un compuesto orgánico.
- Los análisis termogravimétricos de los nuevos compuestos poliméricos indicaron resultados muy similares al PEBD y al PP demostrando de esta manera que la adición de zeolitas naturales y zeolitas intercambiadas con iones plata no afectan las propiedades térmicas del PEBD y PP (ver tabla 4.19).
- Los análisis microbiológicos mostraron un efecto antibacterial positivo en la zeolita intercambiada con plata, en presencia de la

bacteria *Escherichia Coli* a bajas concentraciones (500 ppm) en medio líquido, como se muestra en la figura 4.12. A una misma concentración de 500 ppm de zeolita natural en medio líquido, el crecimiento normal de la bacteria se desarrolló con un limitado crecimiento donde se observa una unidad formadora de colonia (ver figura 4.11).

5.2 Recomendaciones

- Debido a las mejorías significativas en las propiedades mecánicas de los compuestos de PP y zeolita intercambiada con iones plata se recomienda realizar otro estudio de las propiedades mecánicas de las zeolitas intercambiadas con iones plata y otros termoplásticos como el Poliuretano o el Polietilentereftalato.
- Se recomienda realizar como estudio complementario la preparación de compuestos de PEBD y PP con zeolita natural y zeolita intercambiada con iones plata por el método de extrusión de soplado, con el fin de comparar los resultados con este estudio.
- Con este estudio de las propiedades antibacteriales de la zeolita intercambiada con plata se recomienda realizar estudios enfocados a elaboración de diferentes materiales, no solo en películas, sino también en materiales poliméricos en el cual la superficie de estos estén en contacto directo en hogares u hospitales.

- Se sugiere realizar pruebas de estos materiales para diferentes usos, así como la efectividad antibacterial en contra de diferentes bacterias patógenas.
- Ensayar con zeolitas sintéticas y comparar el resultado microbiológico y de sus propiedades físico químicas, con el de la zeolita natural ecuatoriana.
- Comprobar la efectividad de las películas antibacteriales preparadas en el presente trabajo, utilizándolas como material de empaque de diferentes alimentos con un alto riesgo de contaminación microbiológica.

ANEXOS

ANEXO A

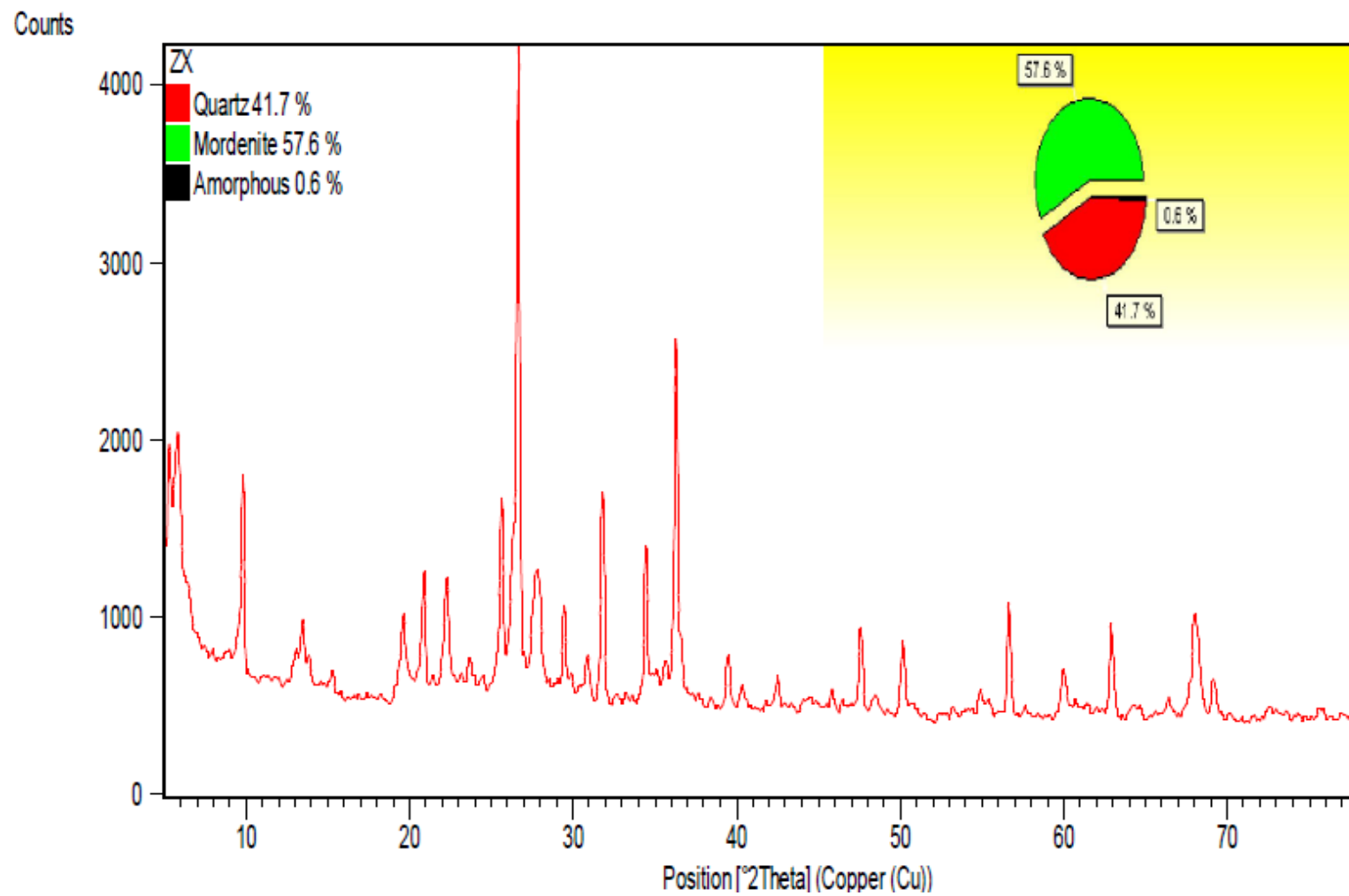


Figura A.1 Difractograma de Rayos X Cuantitativo de la Zeolita Natural Ecuatoriana (Z).

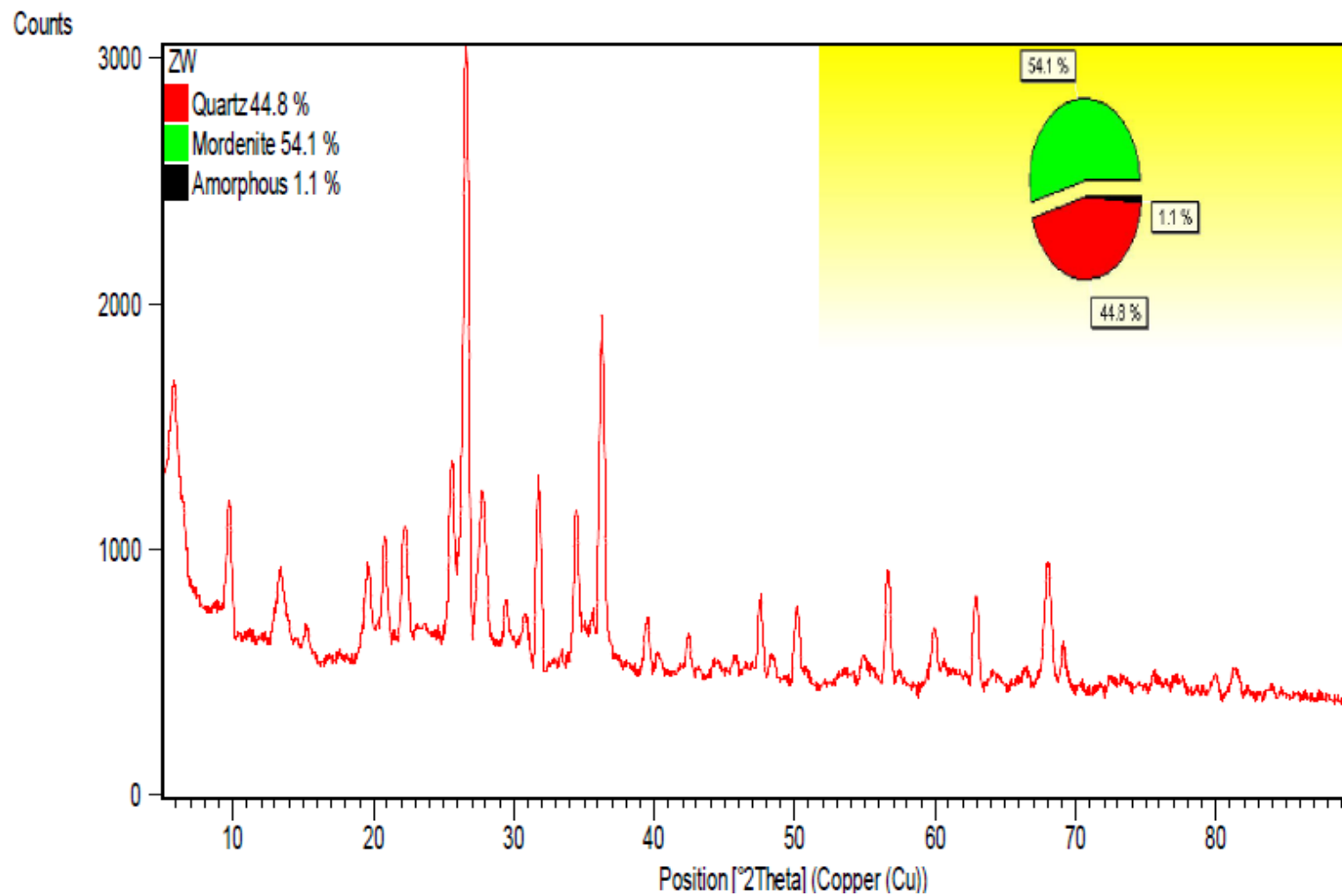


Figura A.2 Difractograma de Rayos X Cuantitativo de la Zeolita Natural Ecuatoriana lavada (ZW).

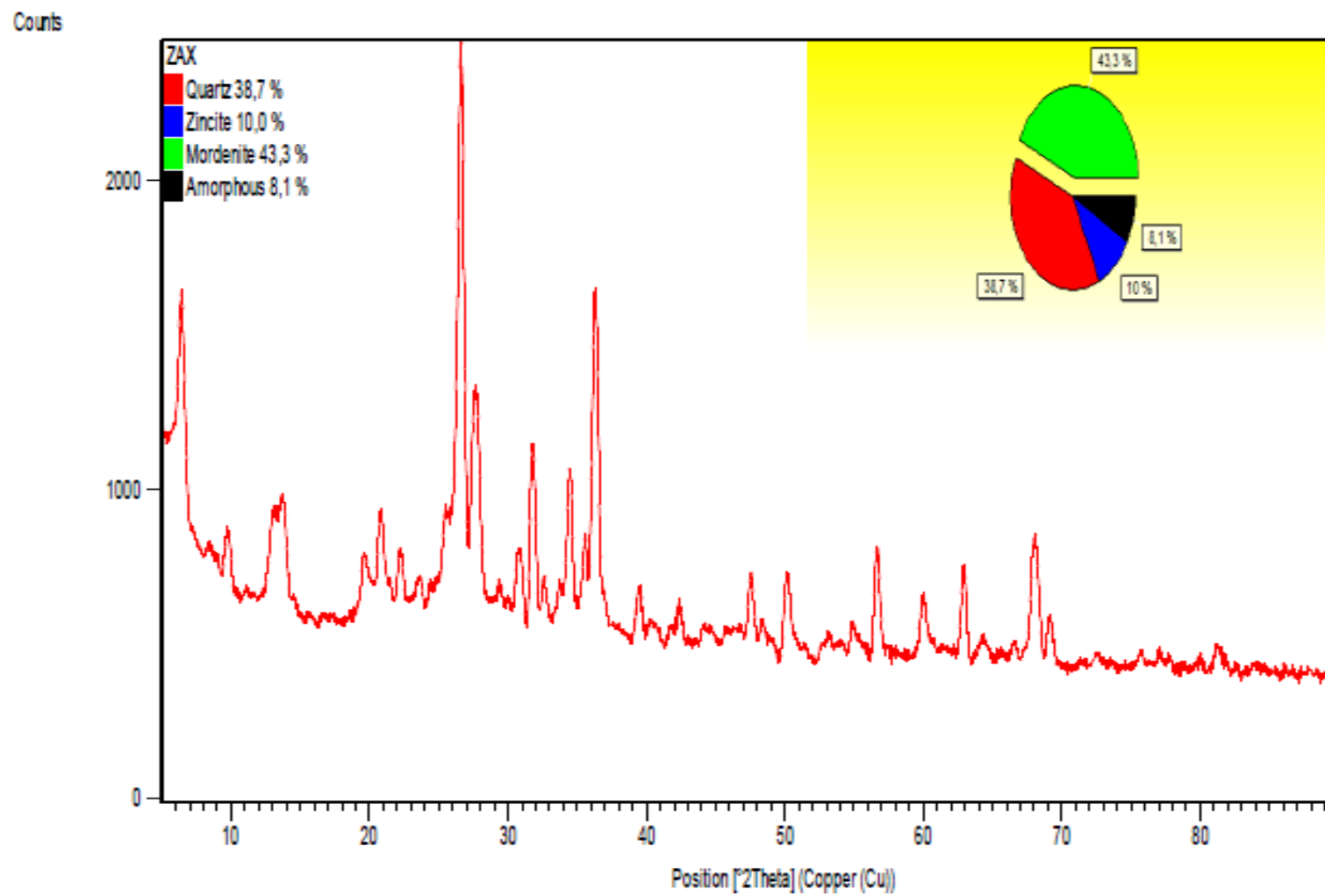


Figura A.3 Difractograma de Rayos X Cuantitativo de la Zeolita Natural con iones plata (ZA).

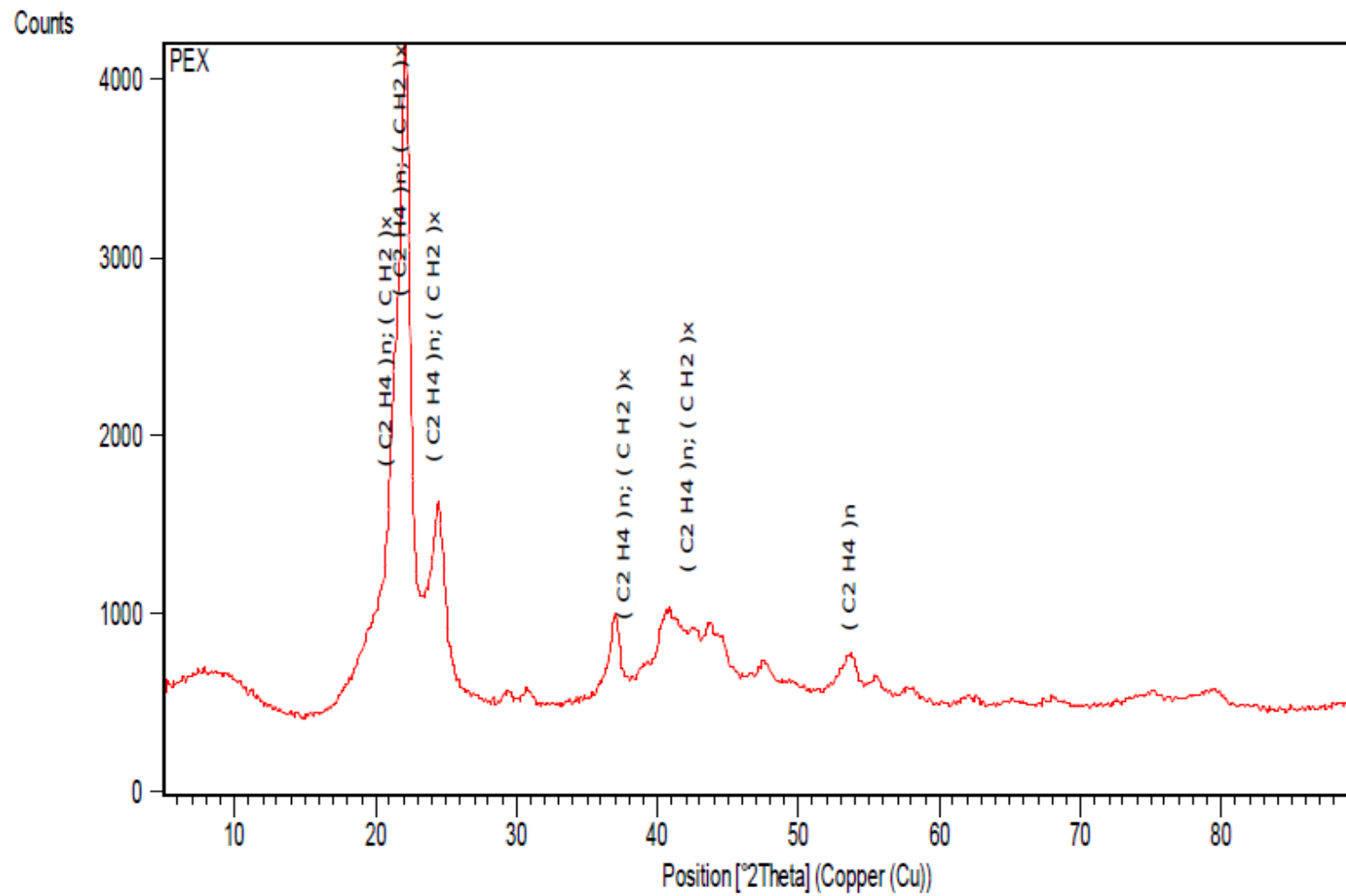


Figura A.4 Difractograma de Rayos X Cualitativo del PE.

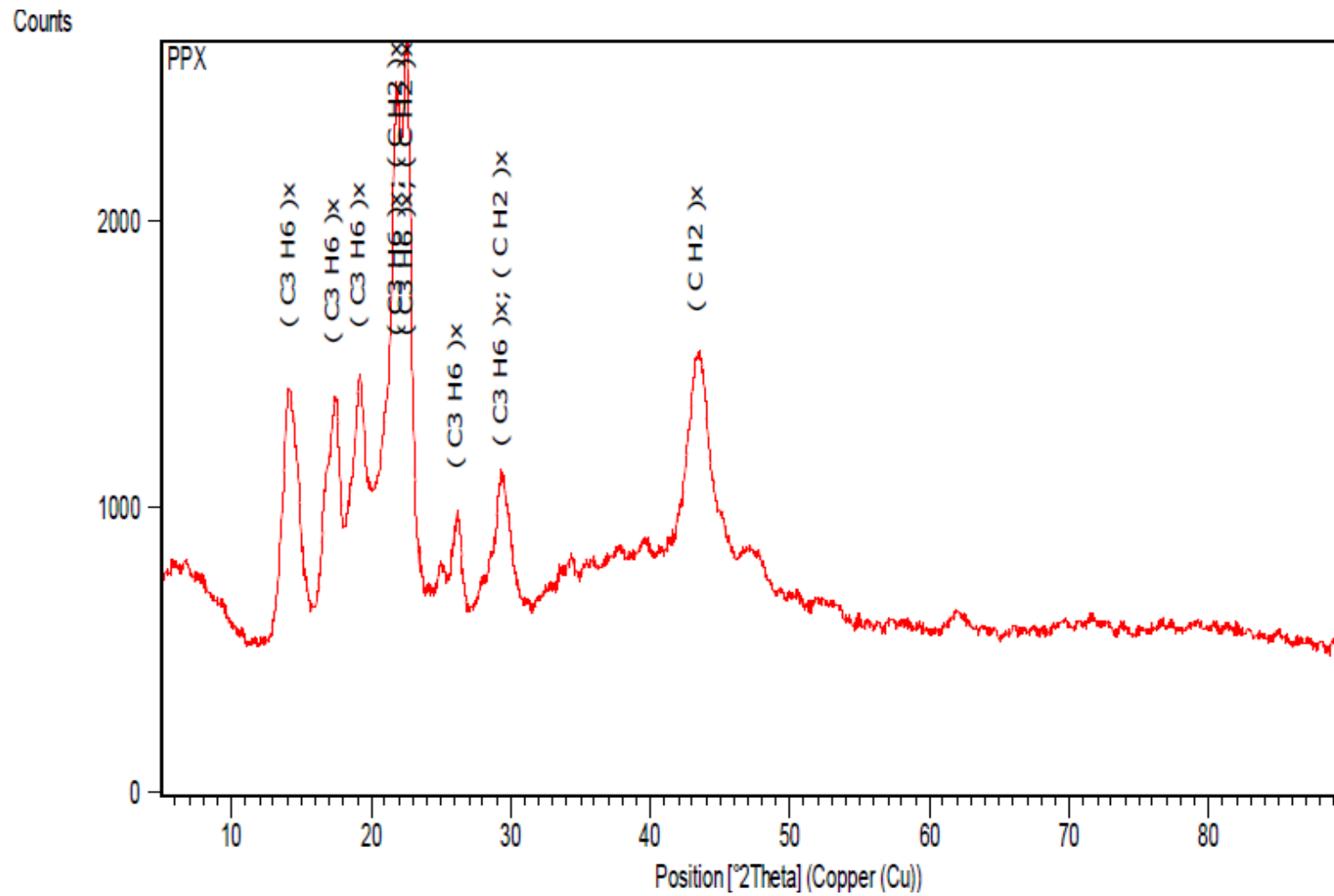


Figura A.5 Difractograma de Rayos X Cualitativo del PP.

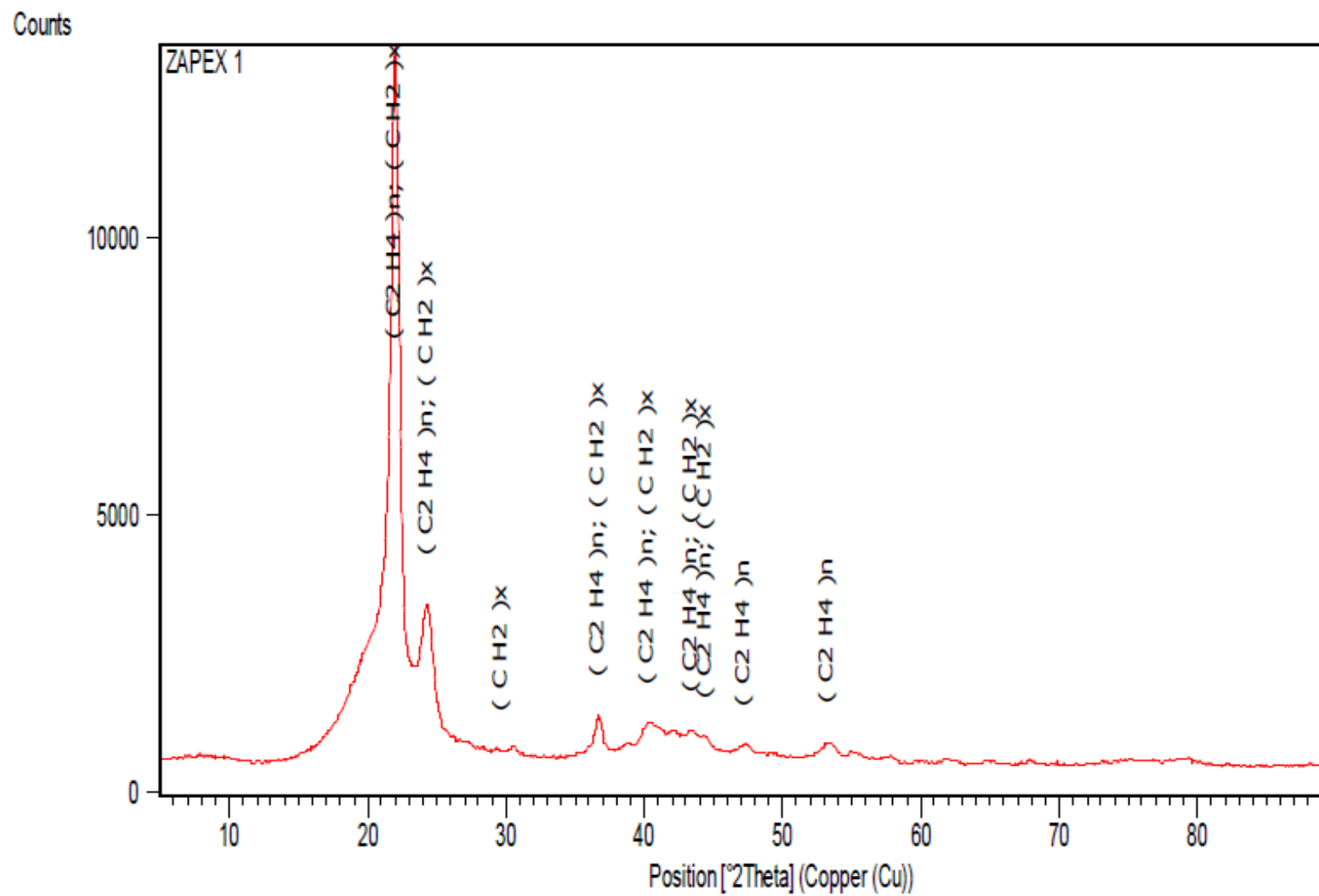


Figura A.6 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPE1.

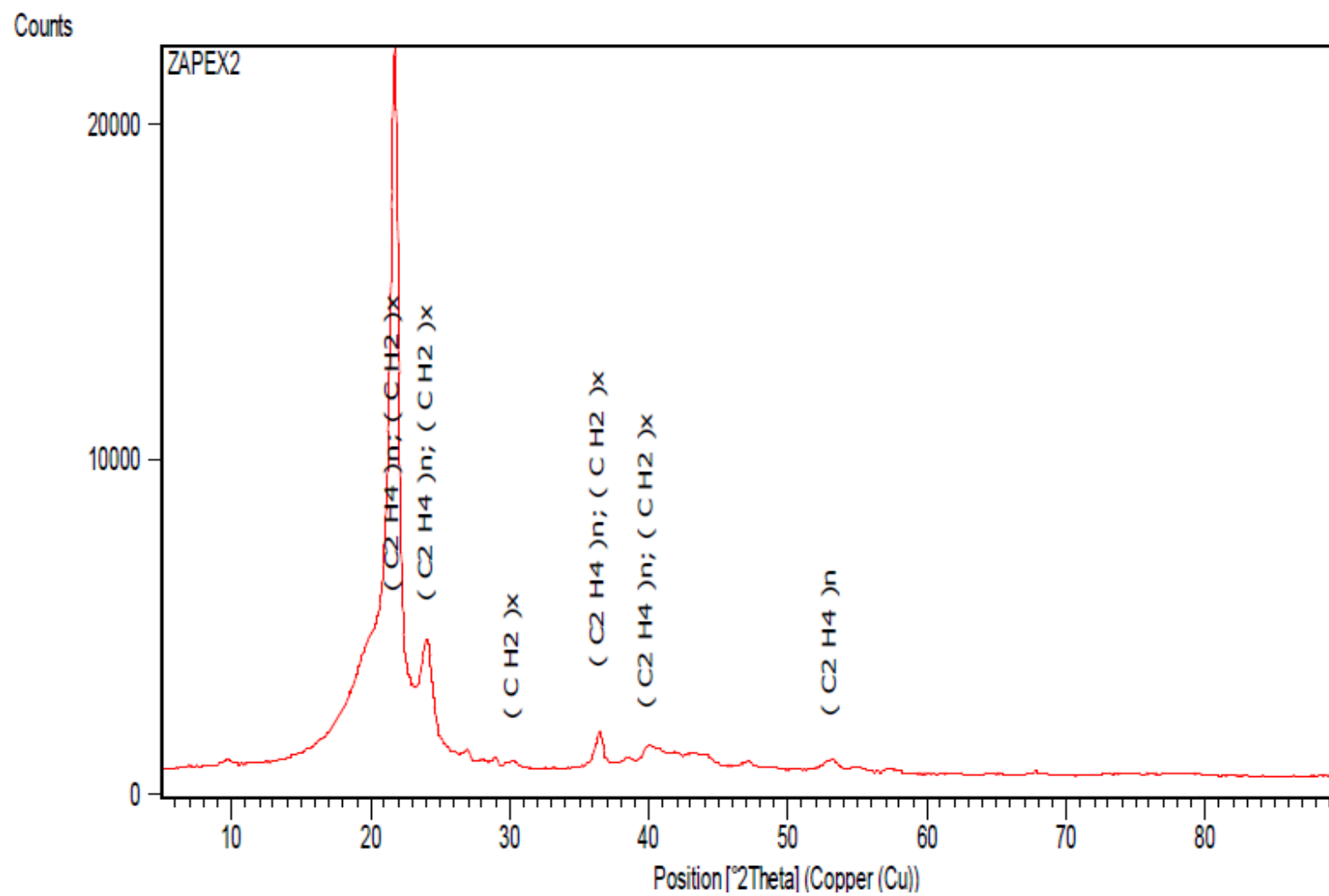


Figura A.7 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPE2.

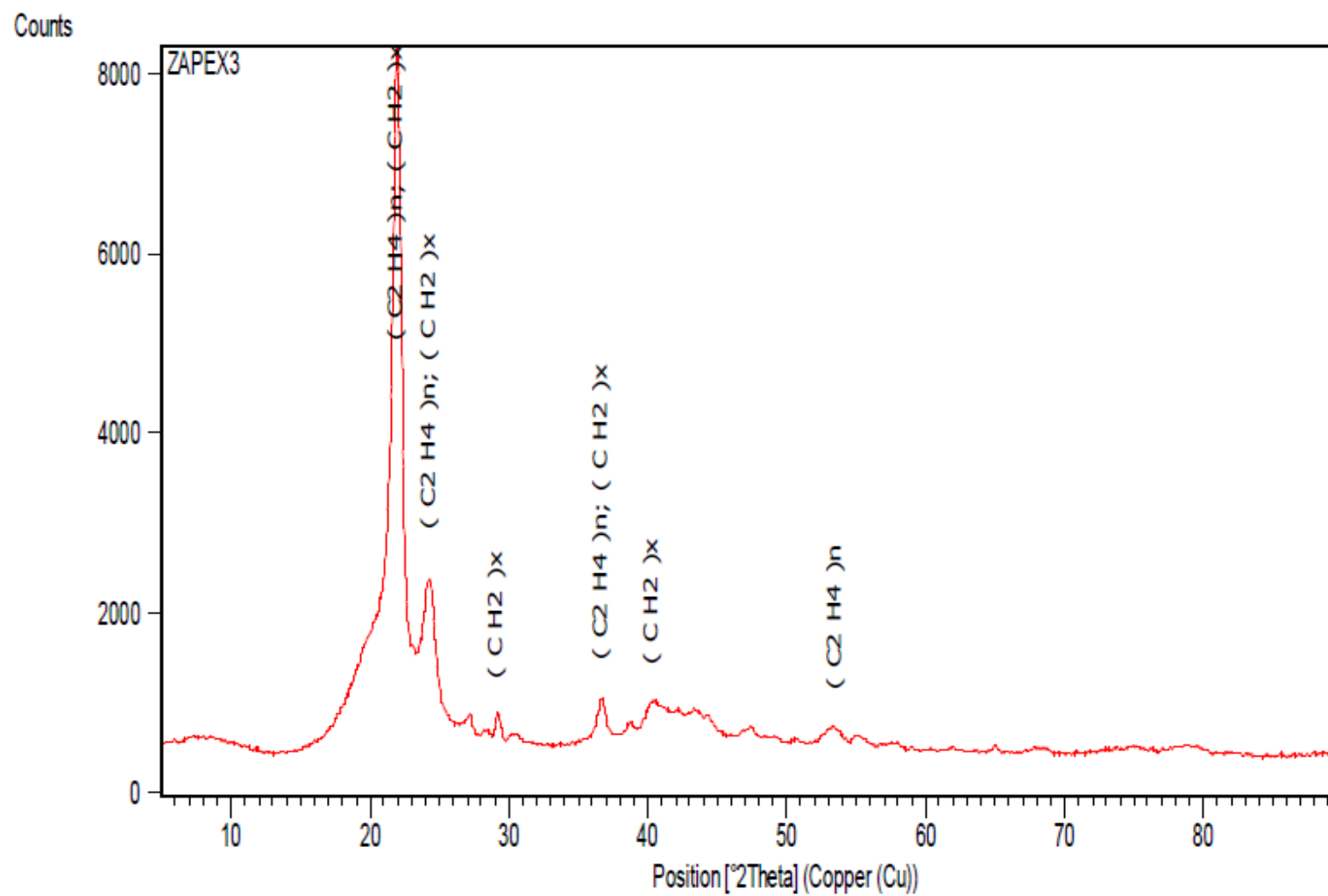


Figura A.8 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPE3.

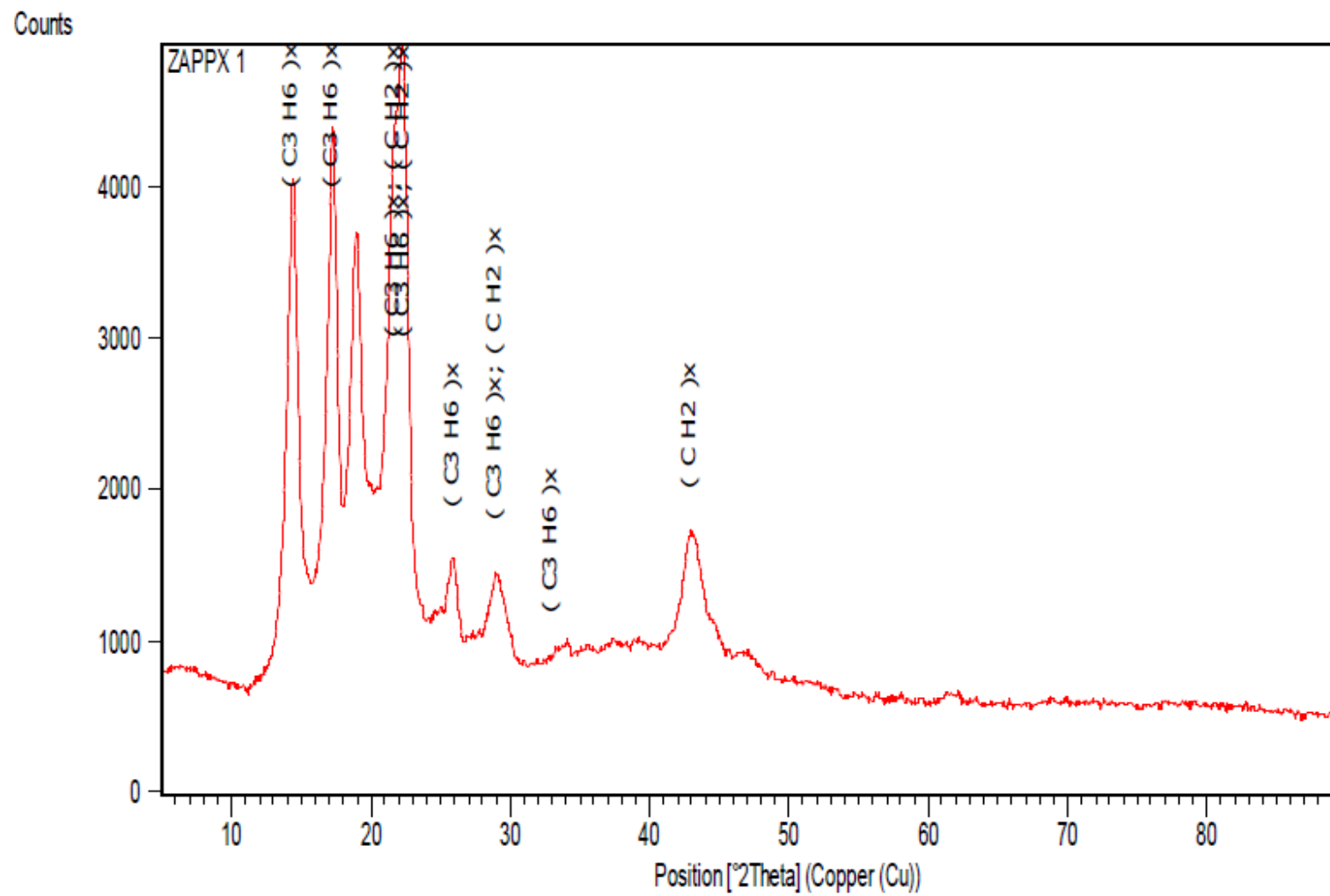


Figura A.9 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPP1.

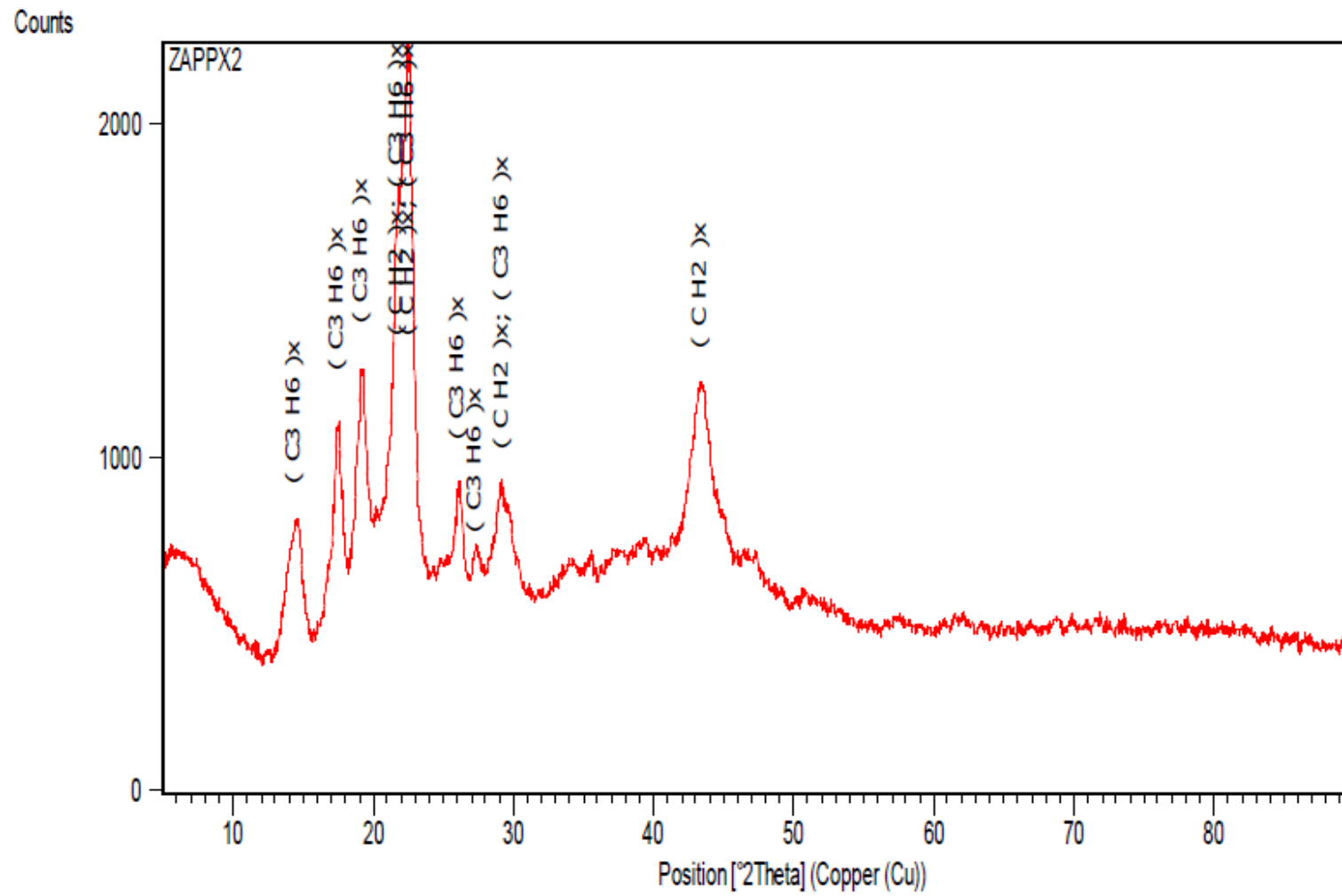


Figura A.10 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPP2.

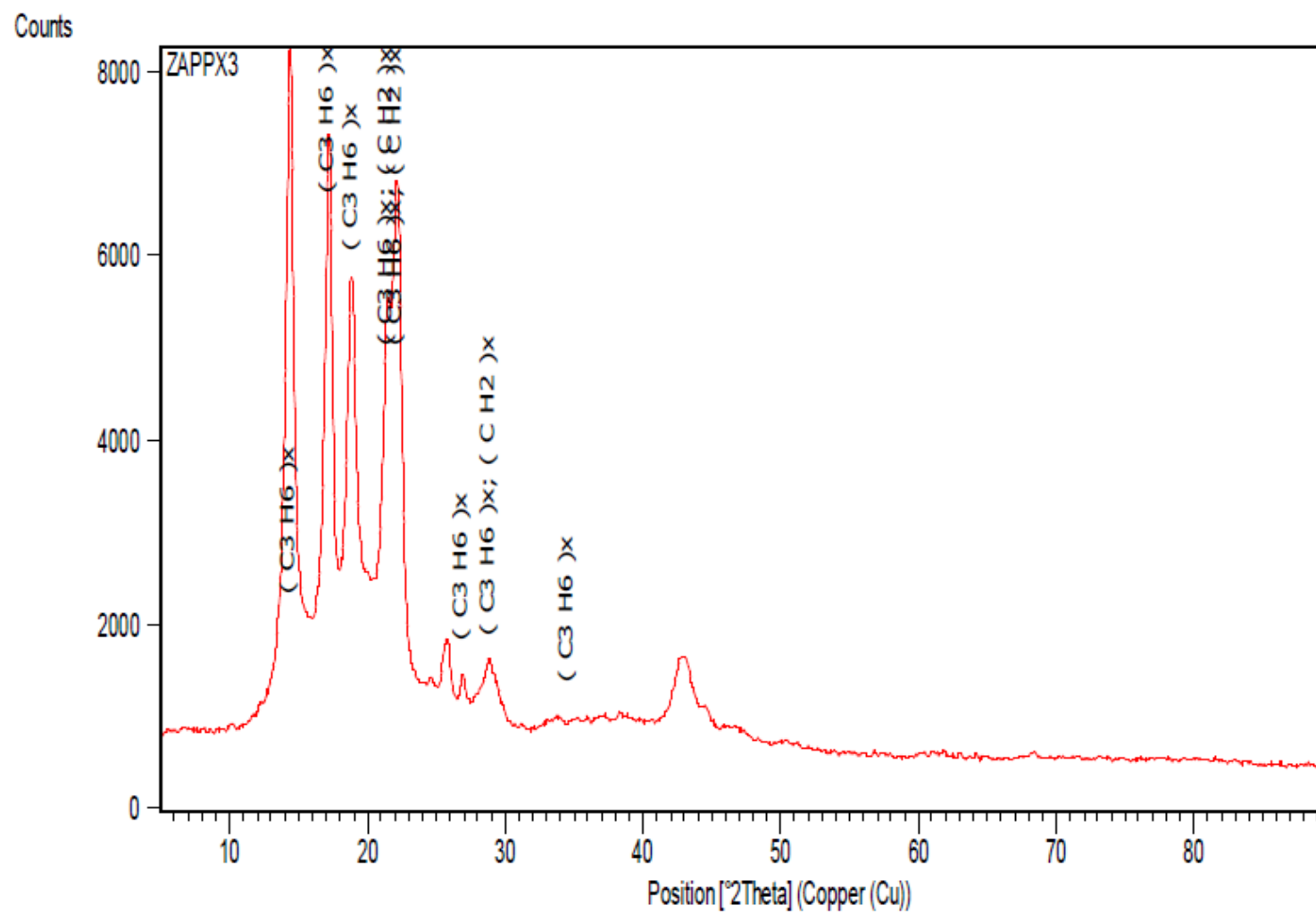


Figura A.11 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZAPP3.

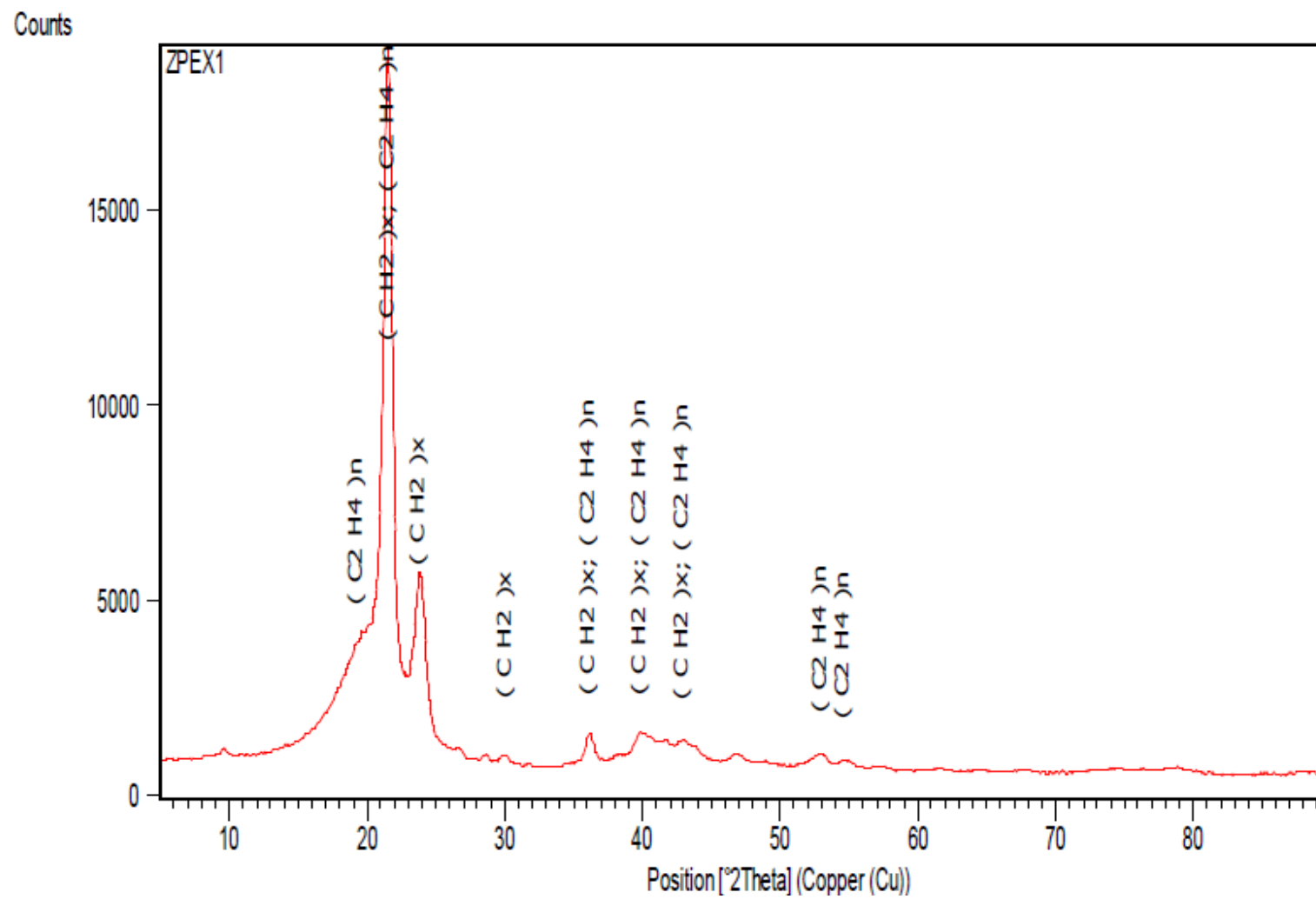


Figura A.12 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPE1.

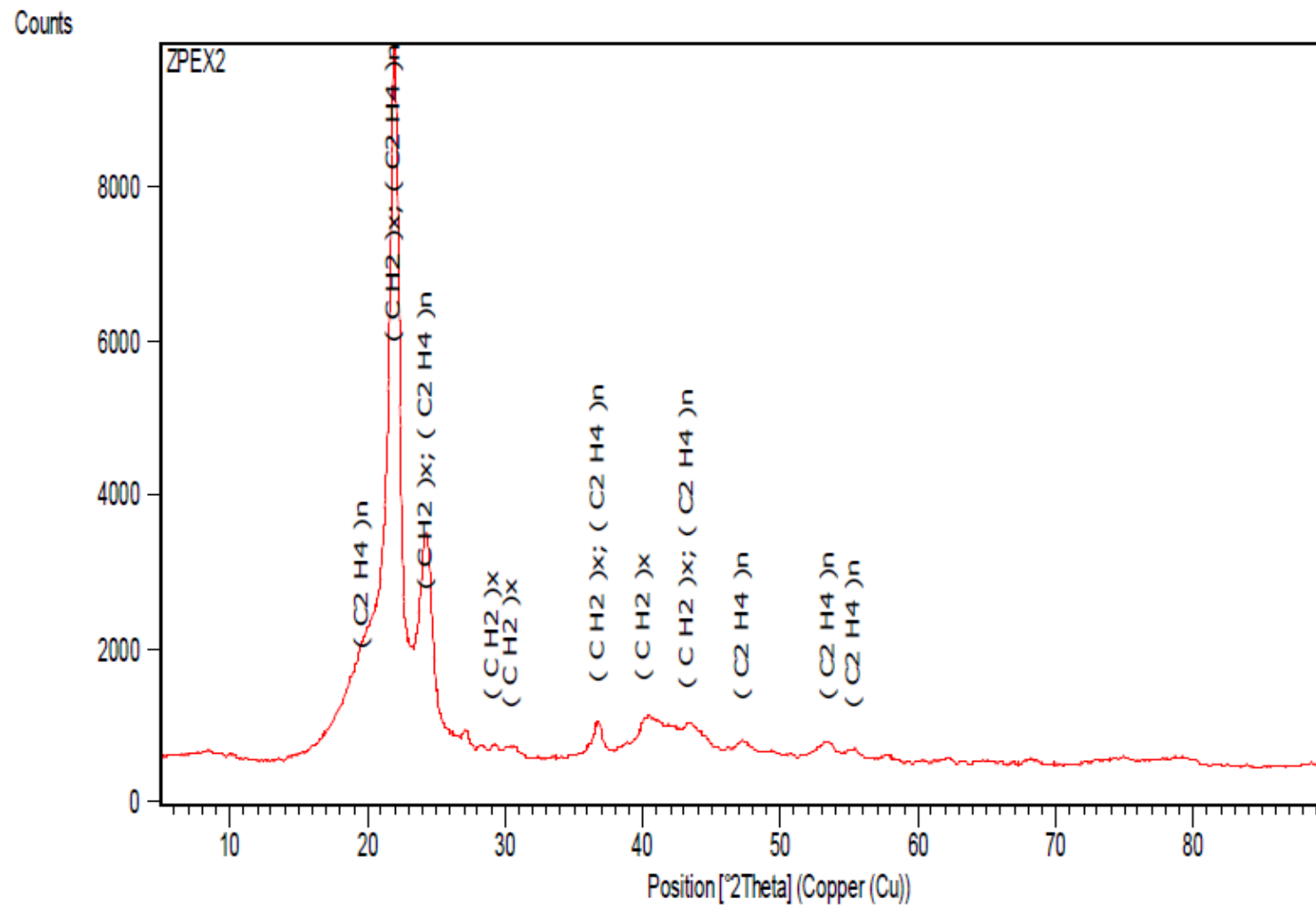


Figura A.13 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPE2.

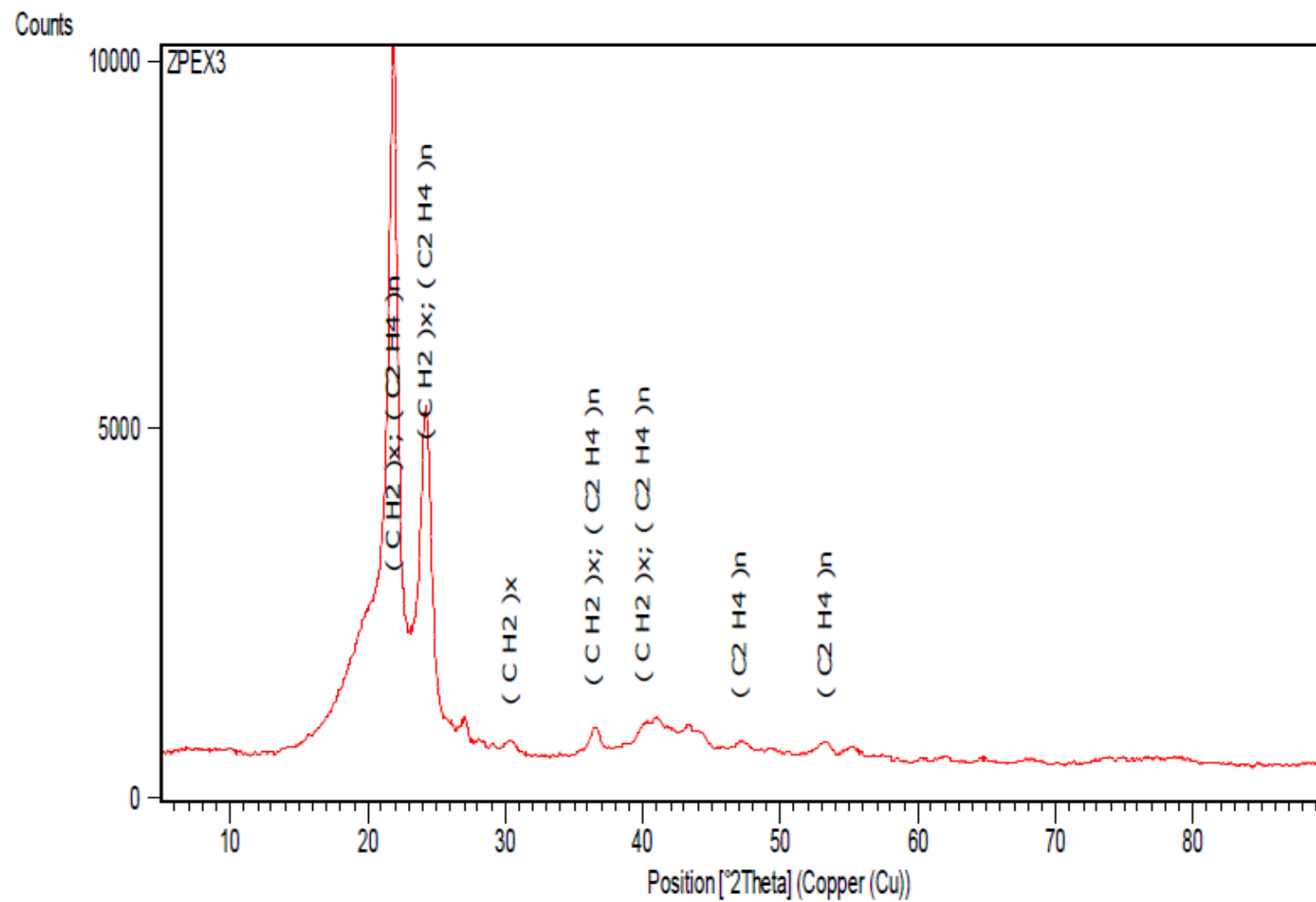


Figura A.14 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPE3.

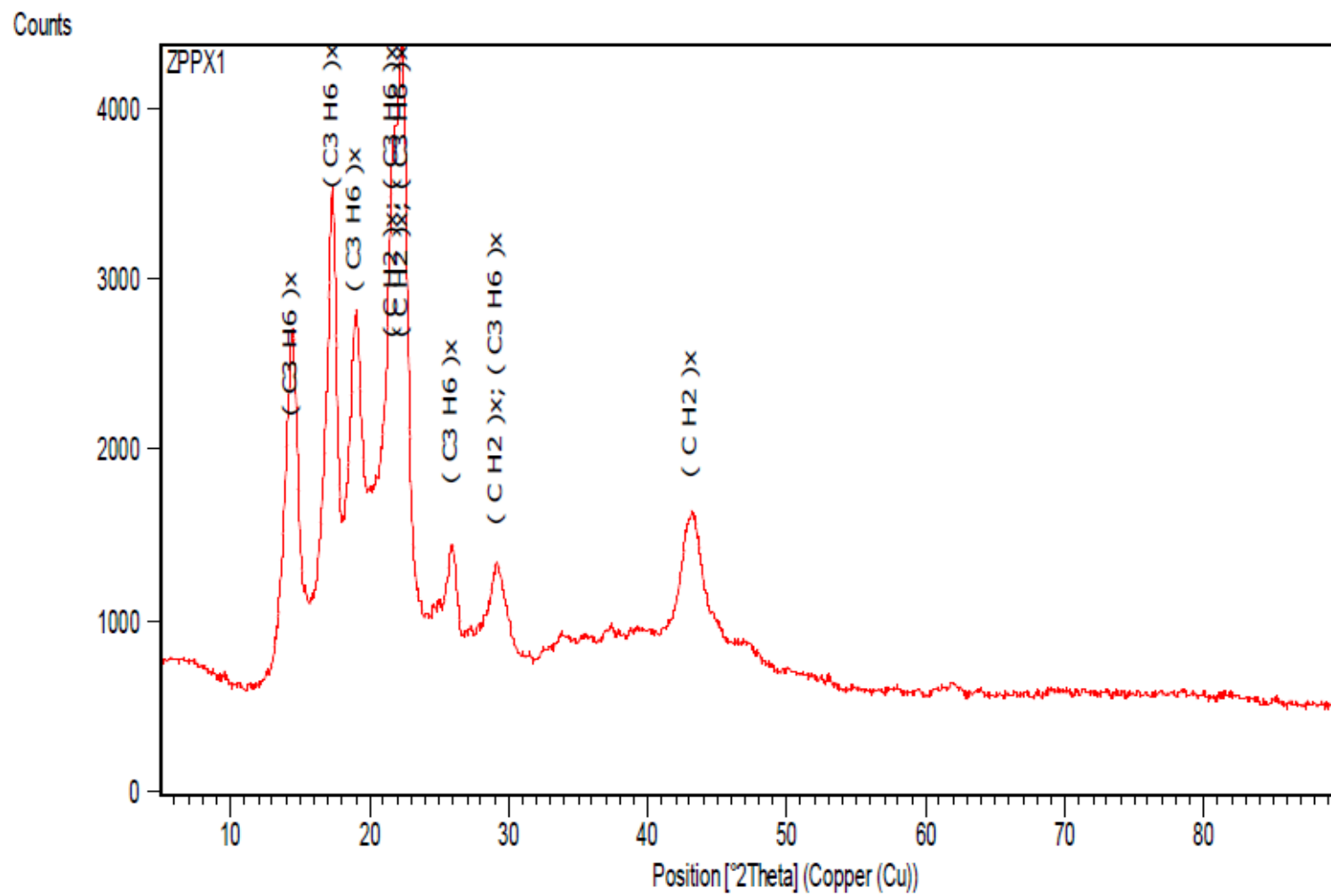


Figura A.15 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPP1.

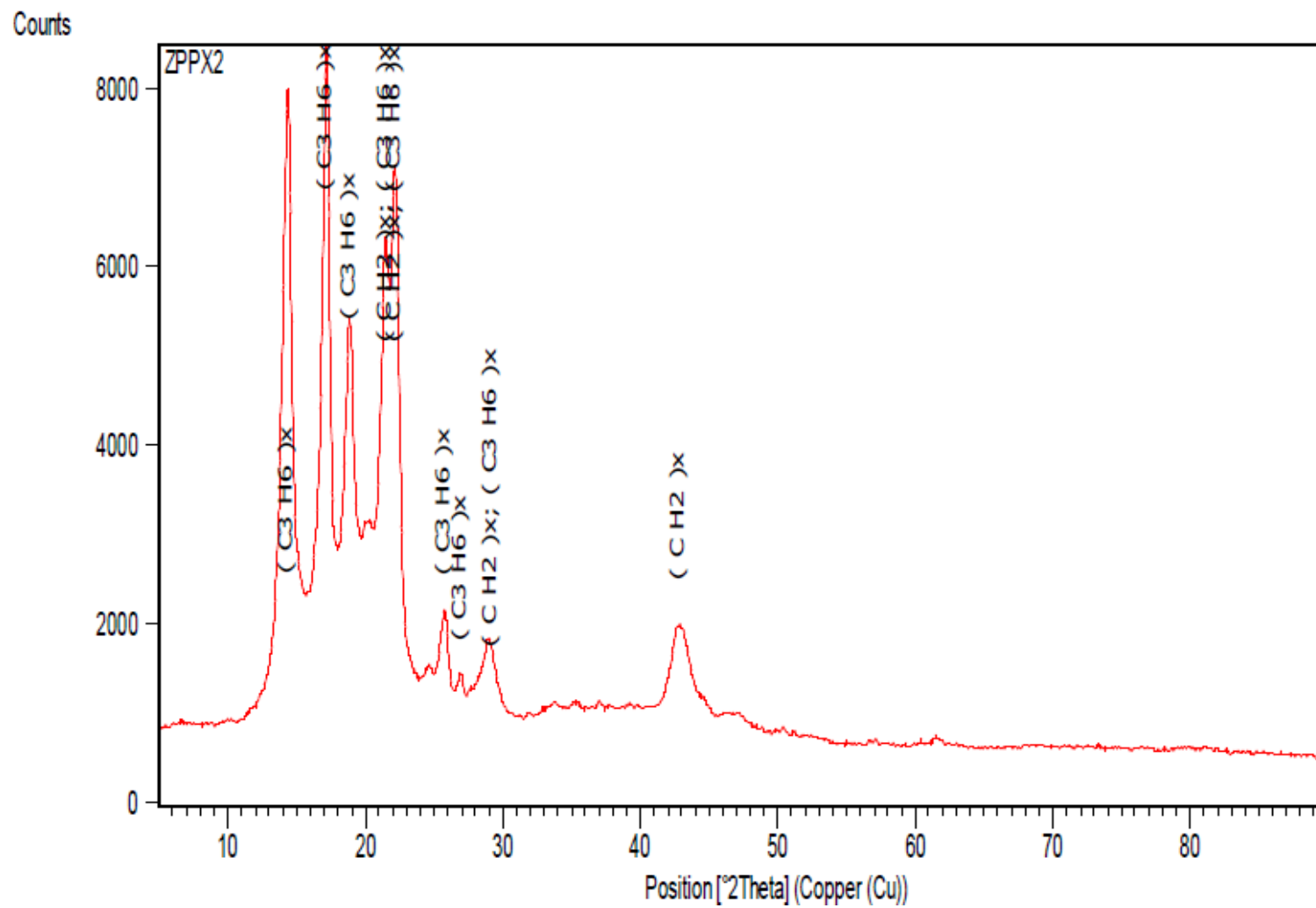


Figura A.16 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPP2.

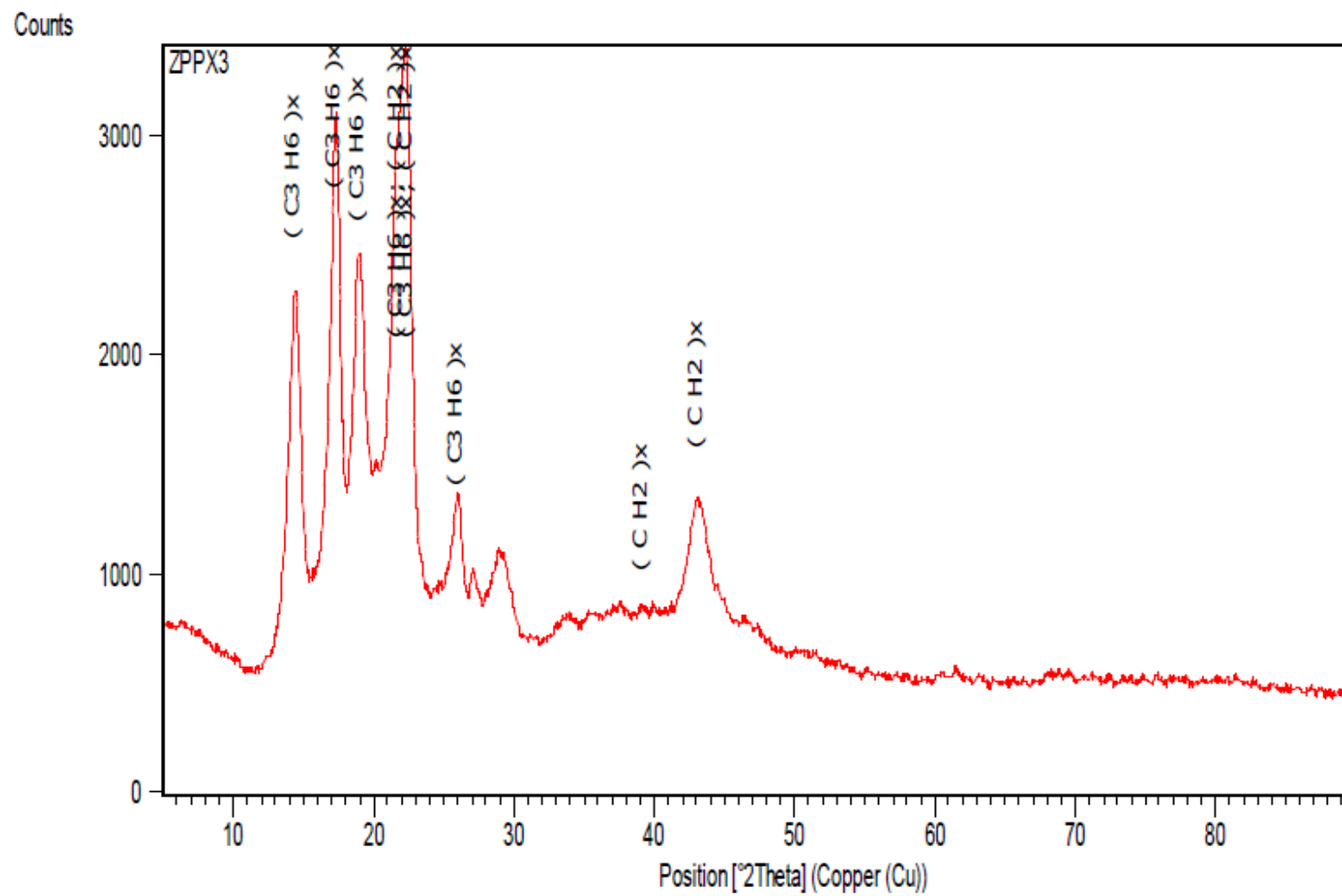


Figura A.17 Difractograma de Rayos X Cualitativo del ZPP3.

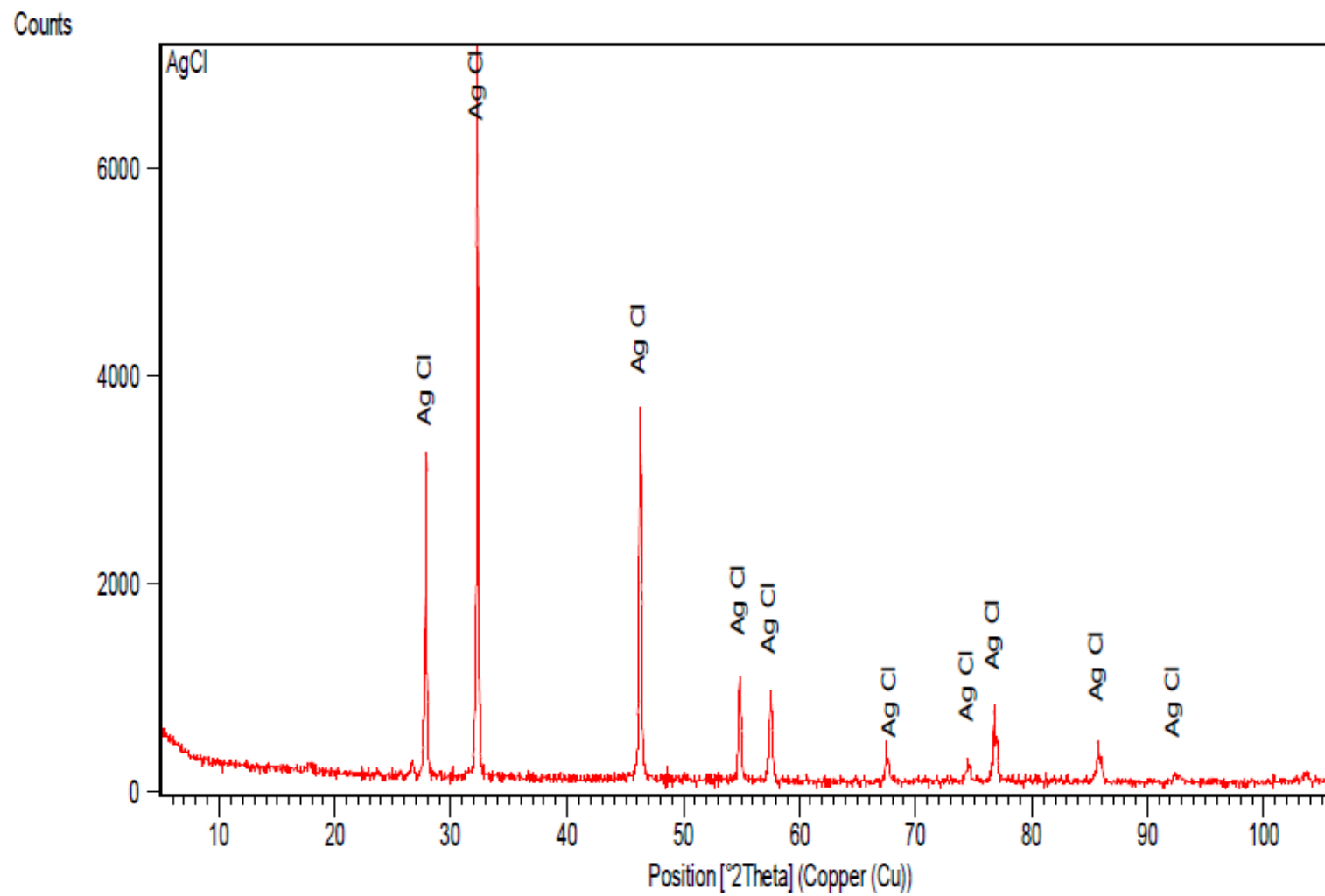


Figura A.18 Difractograma de Rayos X Cualitativo del precipitado procedente de la titulación del sobrenadante.

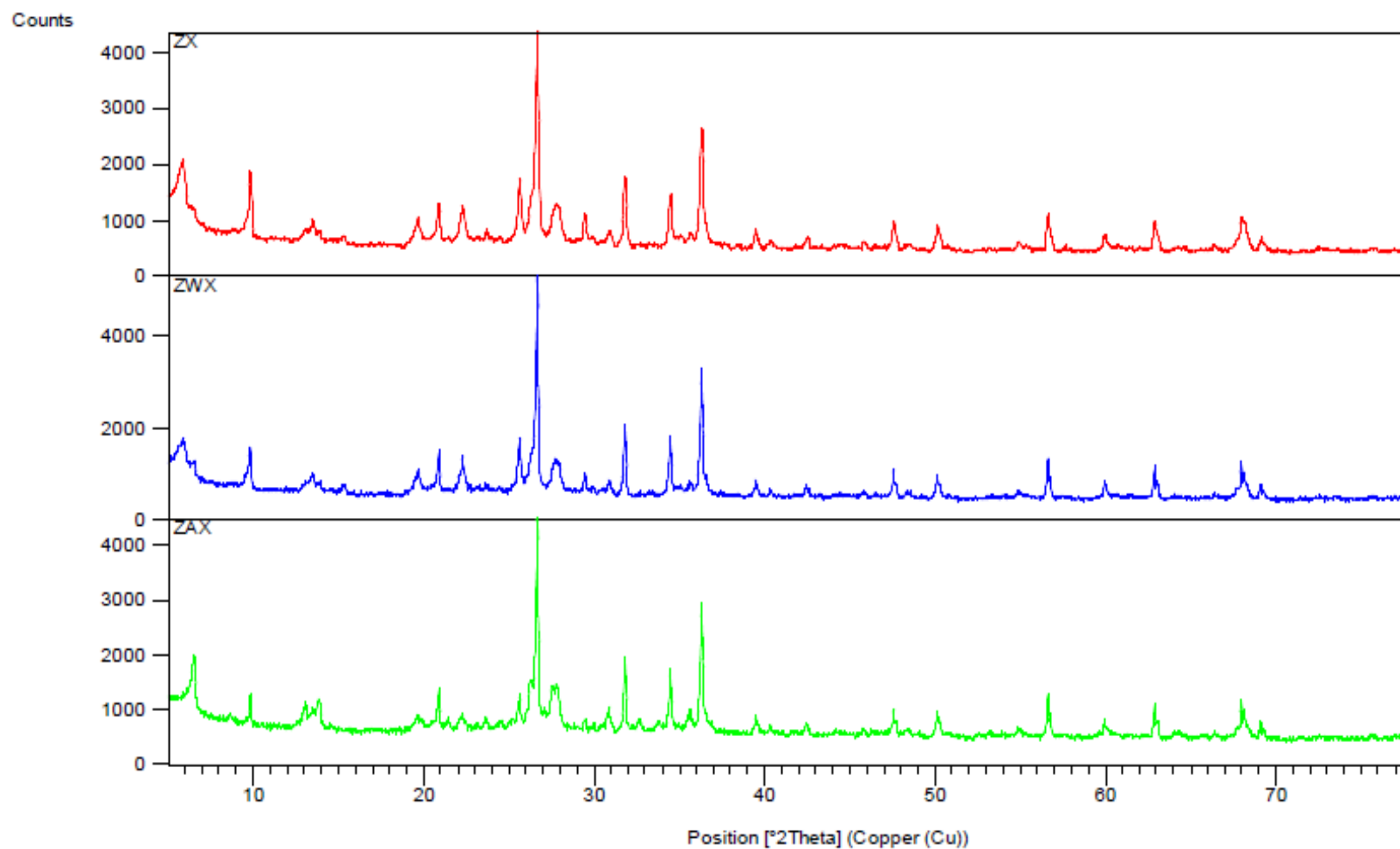


Figura A.19 Comparación de Difractogramas de Rayos X de Z, ZW Y ZA.

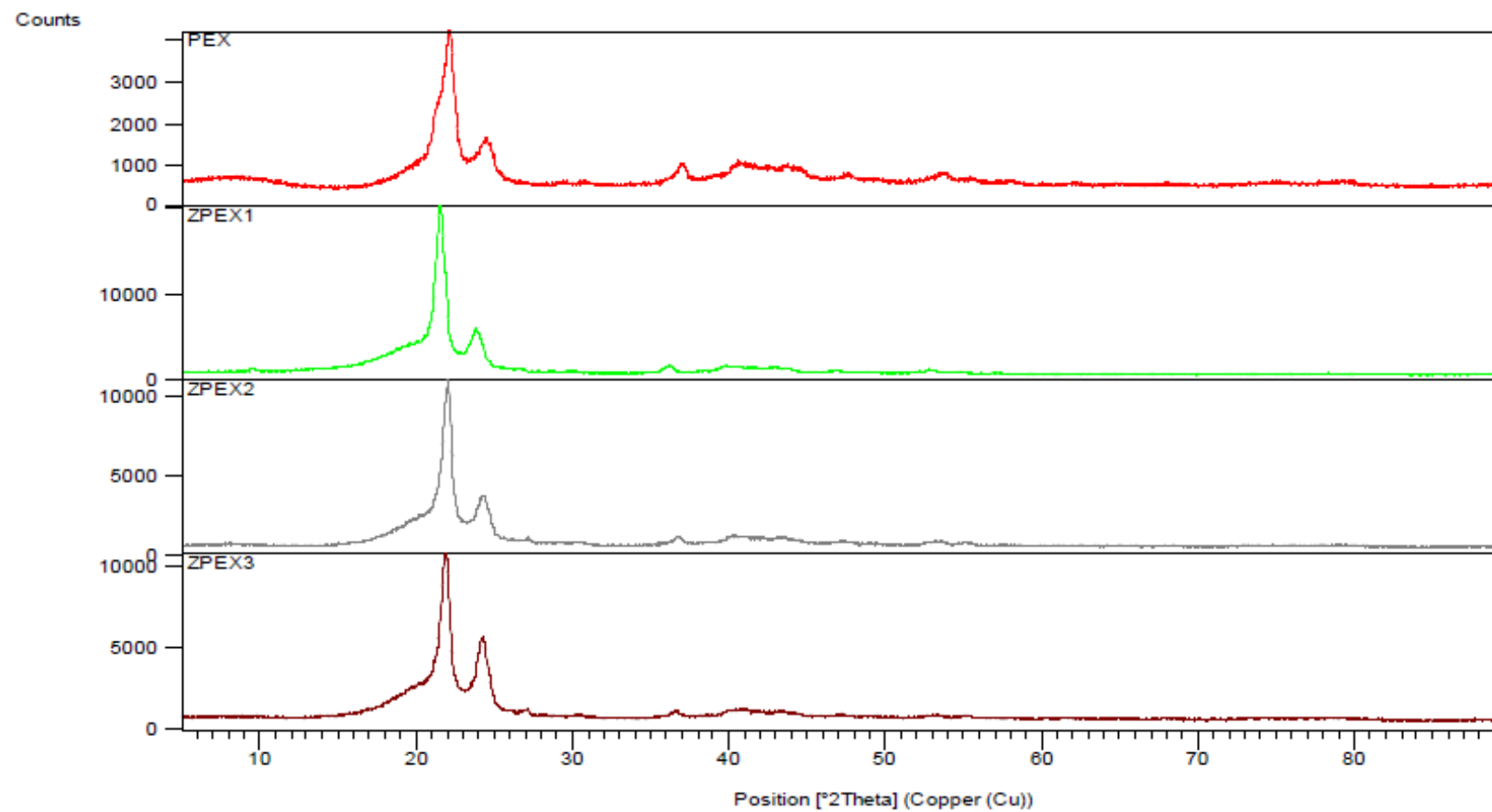


Figura A.20 Comparación de Difractogramas de Rayos X de PE, ZPE1, ZPE2 y ZPE3.

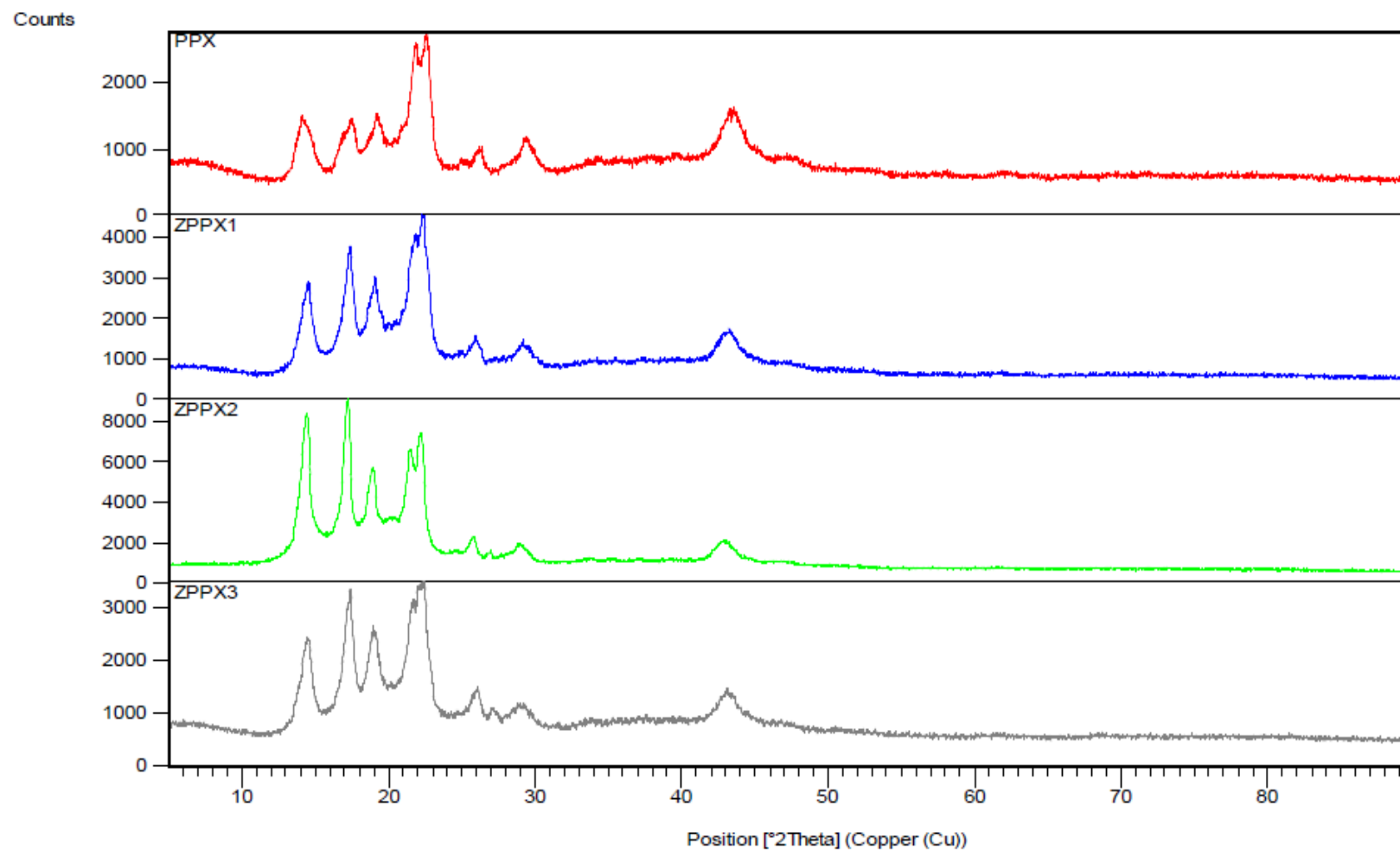


Figura A.21 Comparación de Difractogramas de Rayos X de PP, ZPP1, ZPP2 y ZPP3.

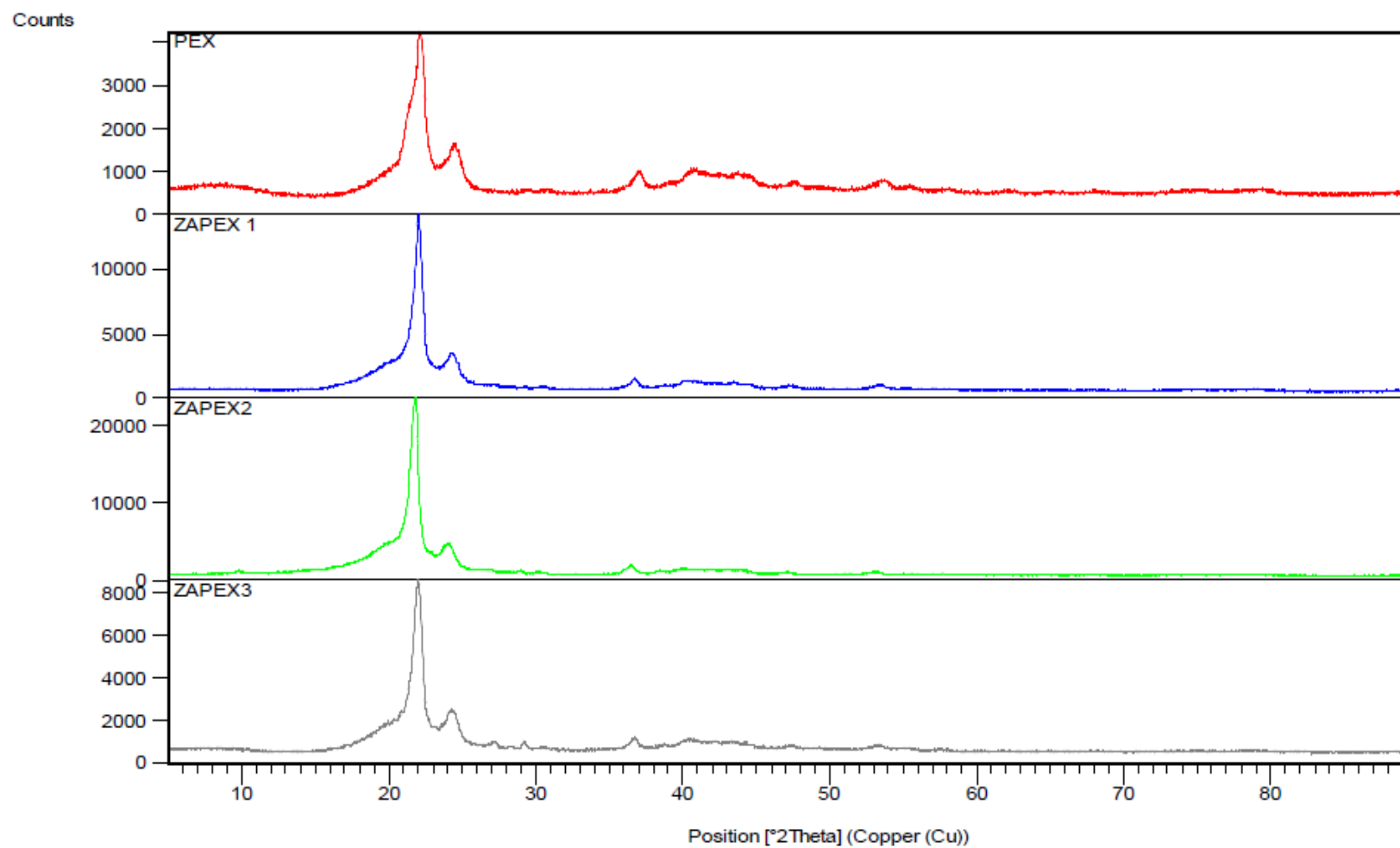


Figura A.22 Comparación de Difractogramas de Rayos X de PE, ZAPE1, ZAPE2 y ZAPE3.

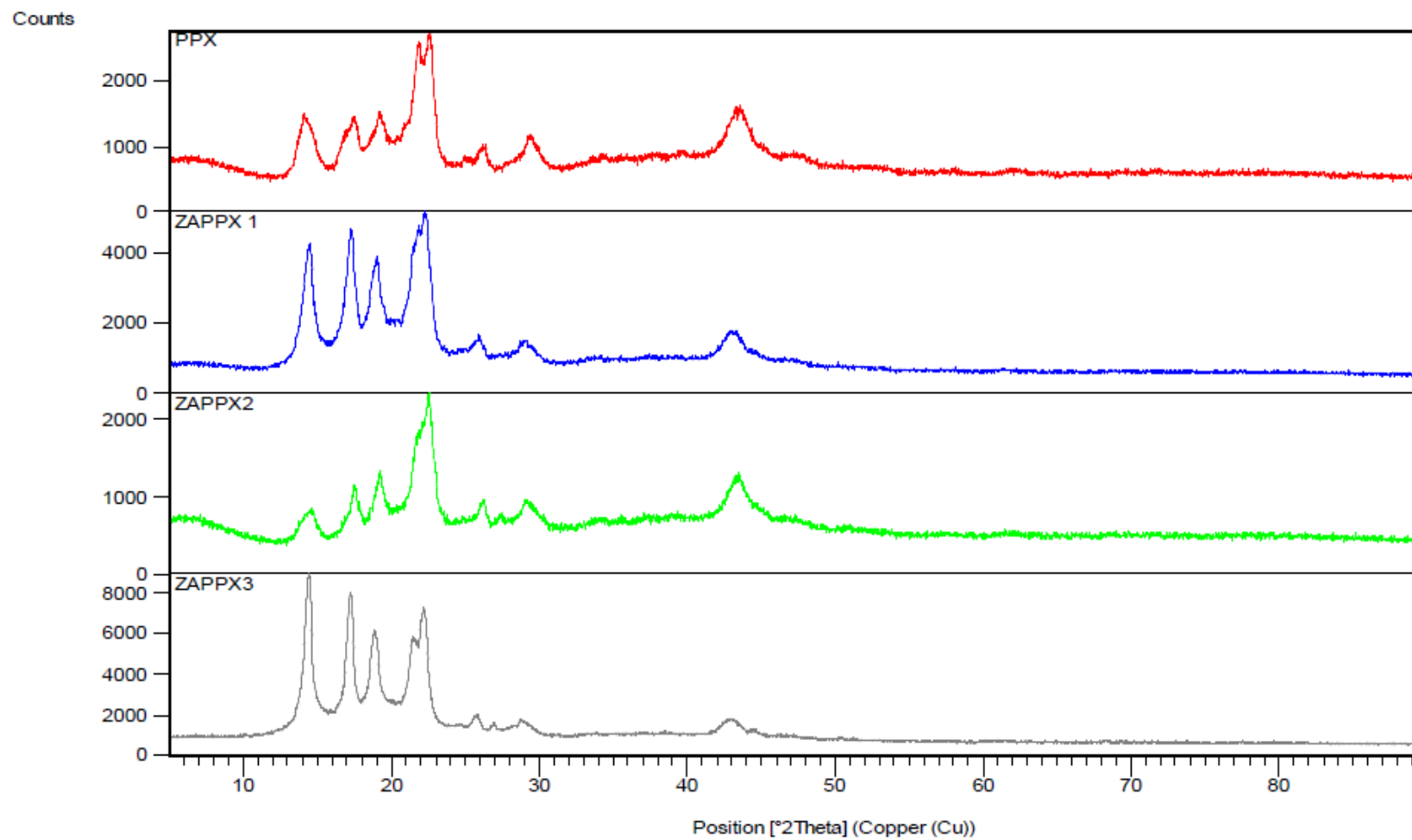


Figura A.23 Comparación de Difractogramas de Rayos X de PP, ZAPP1, ZAPP2 y ZAPP3.

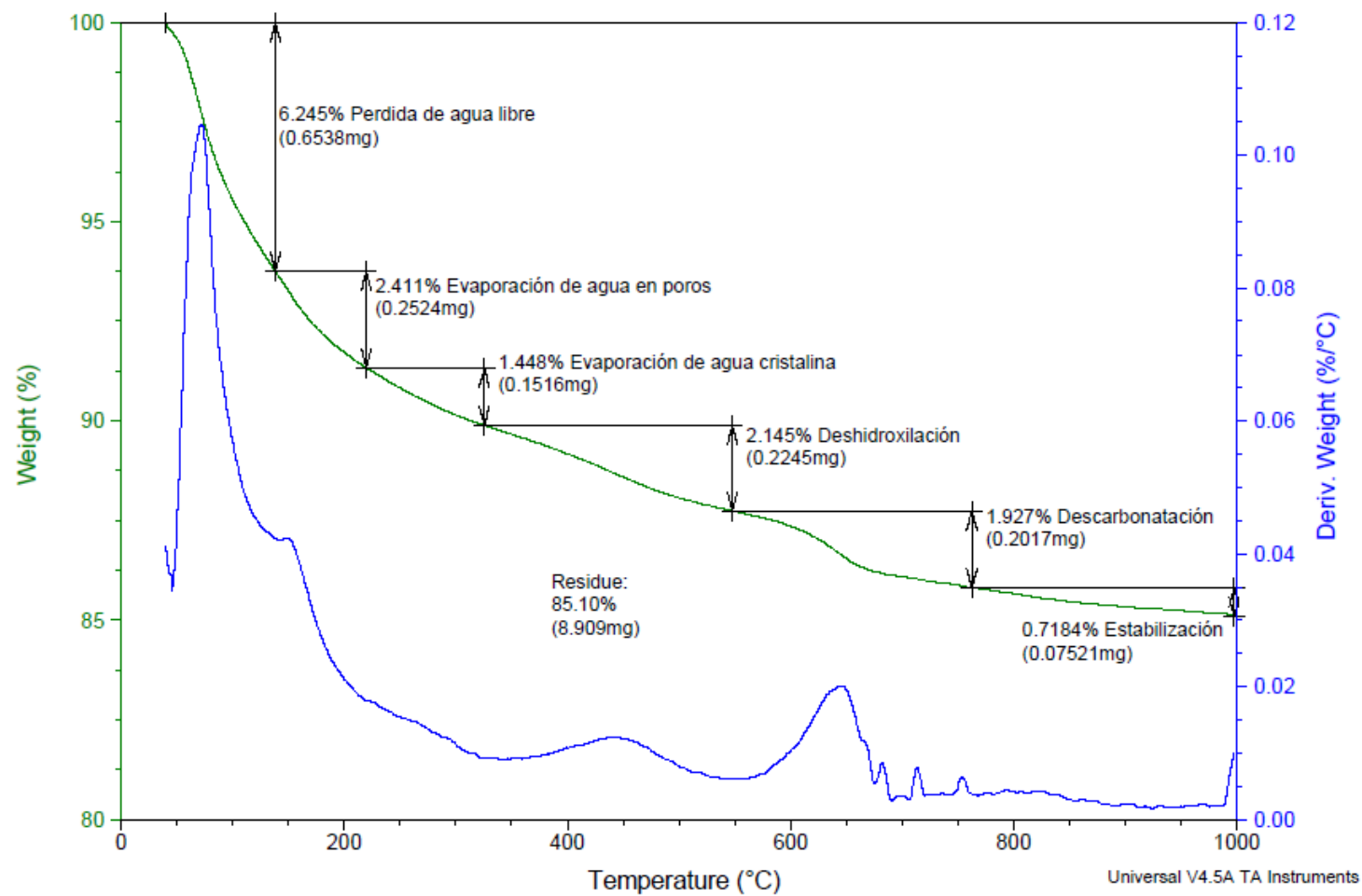


Figura A.24 Análisis TGA y DSC de la Zeolita natural.

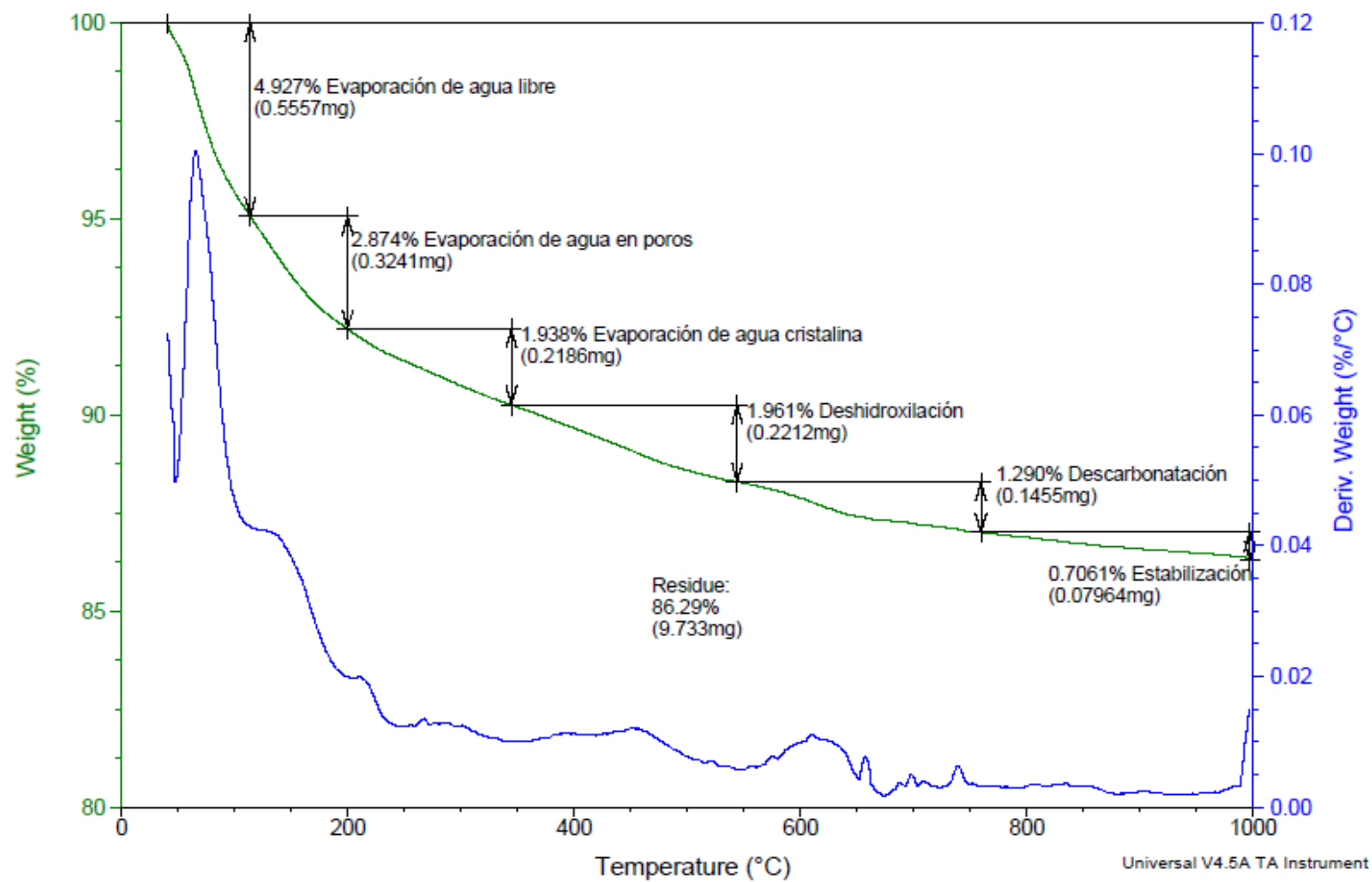


Figura A.25 Análisis TGA y DSC de la Zeolita intercambiada con iones Plata.

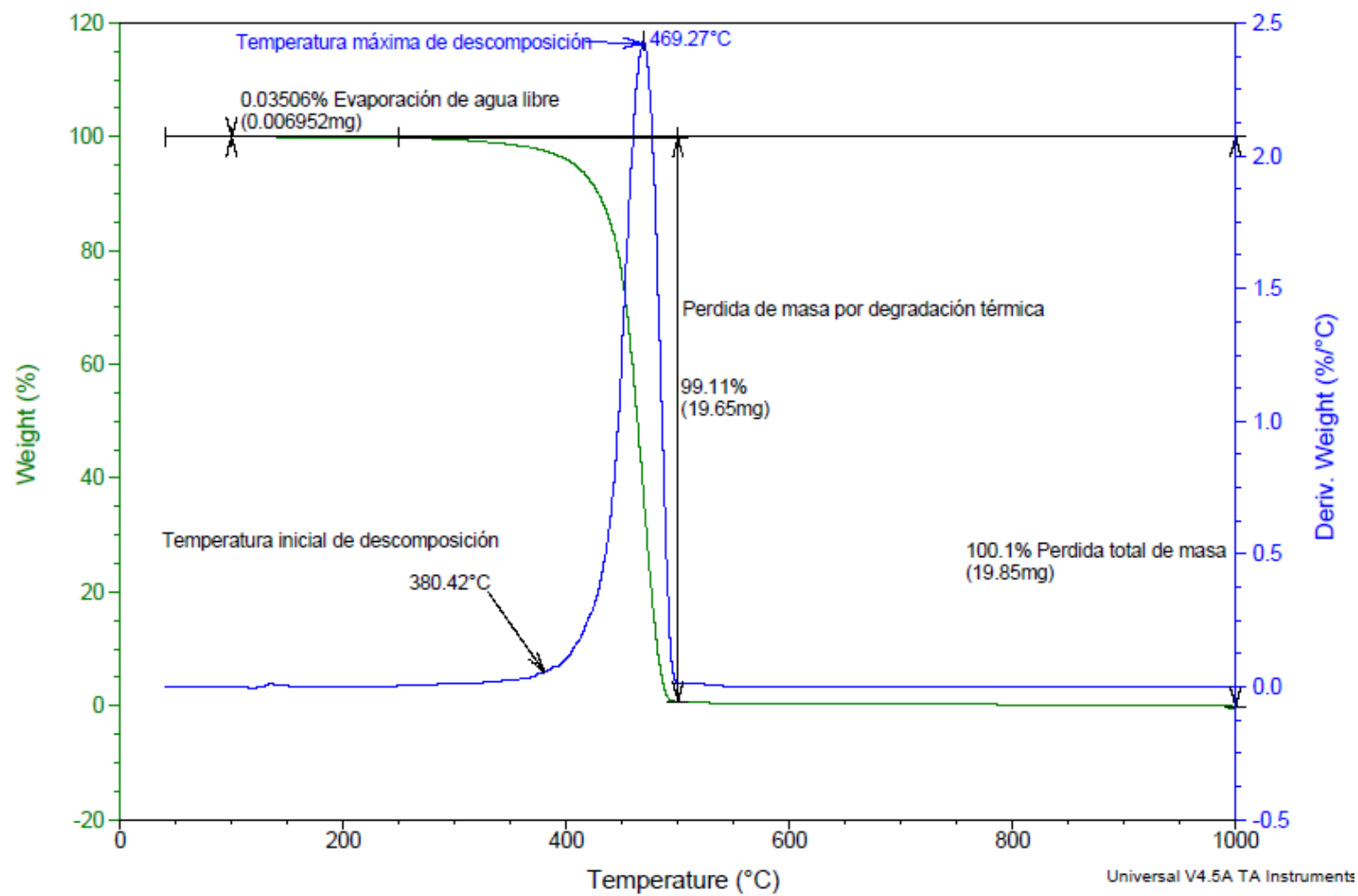


Figura A.26 Análisis TGA y DSC del Polietileno de baja densidad.

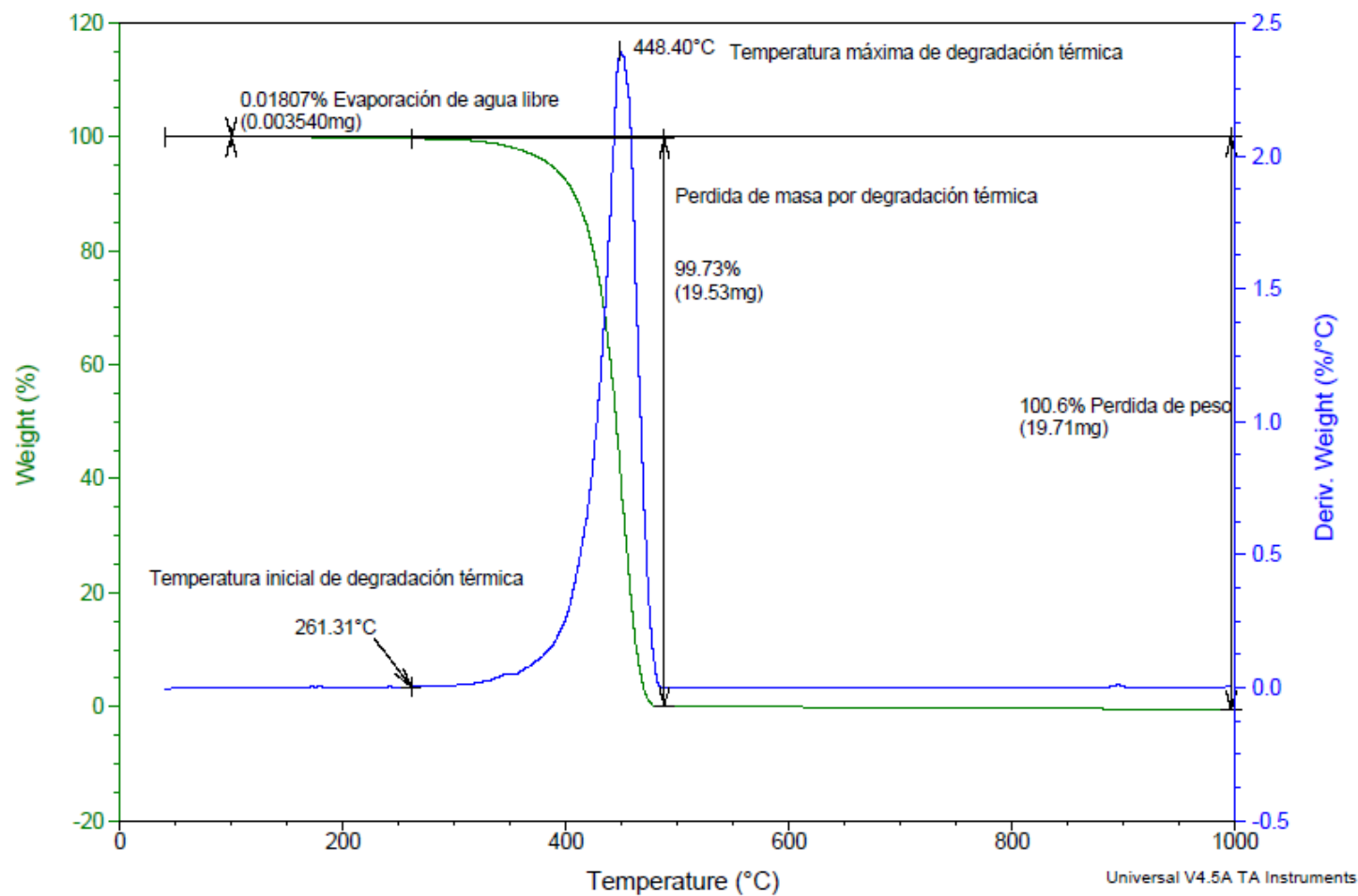


Figura A.27 Análisis TGA y DSC del Polipropileno.

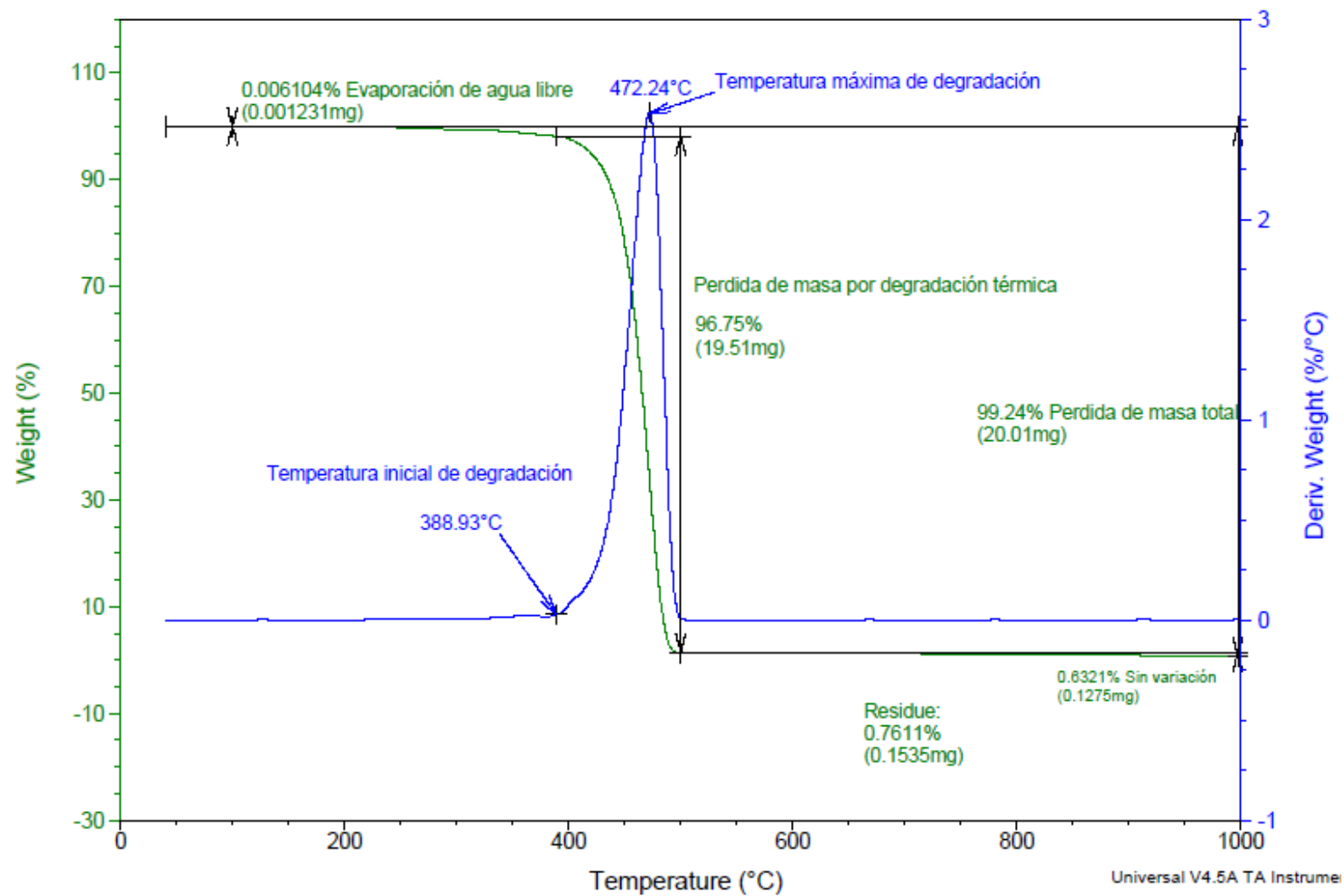


Figura A.28 Análisis TGA y DSC del Polietileno de baja densidad con Zeolita al 1%.

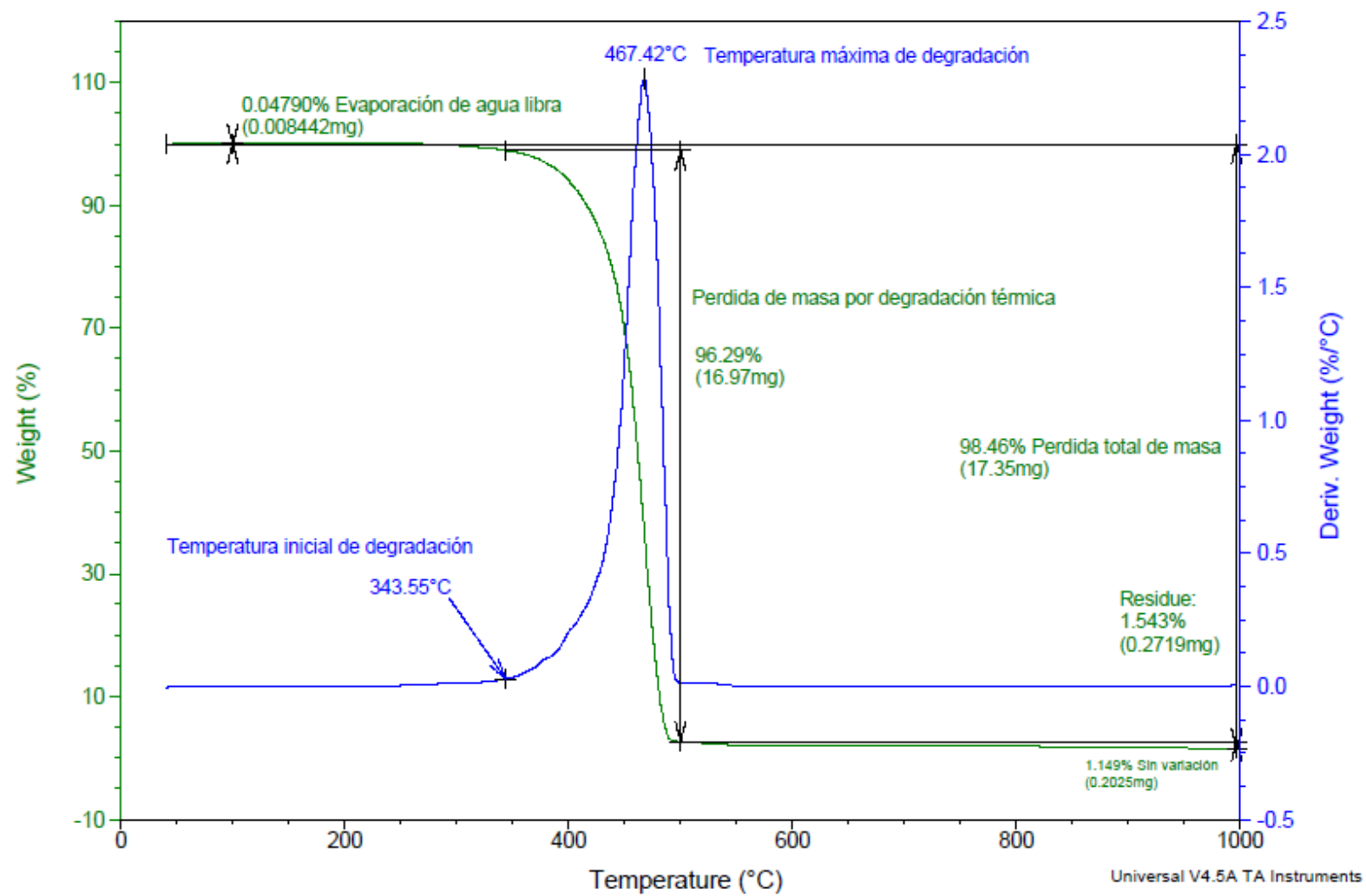


Figura A.29 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita al 2%.

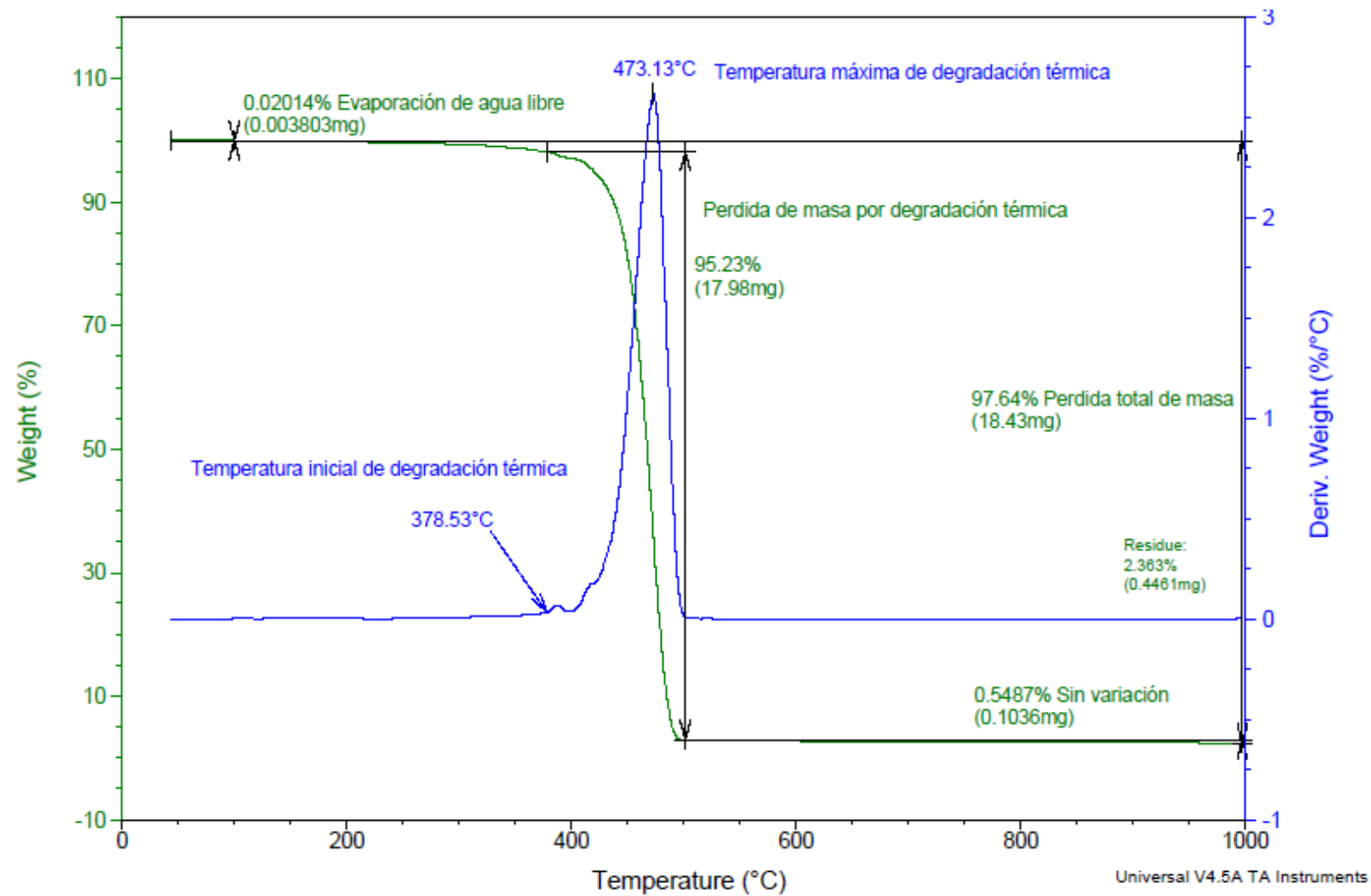


Figura A.30 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita al 3%.

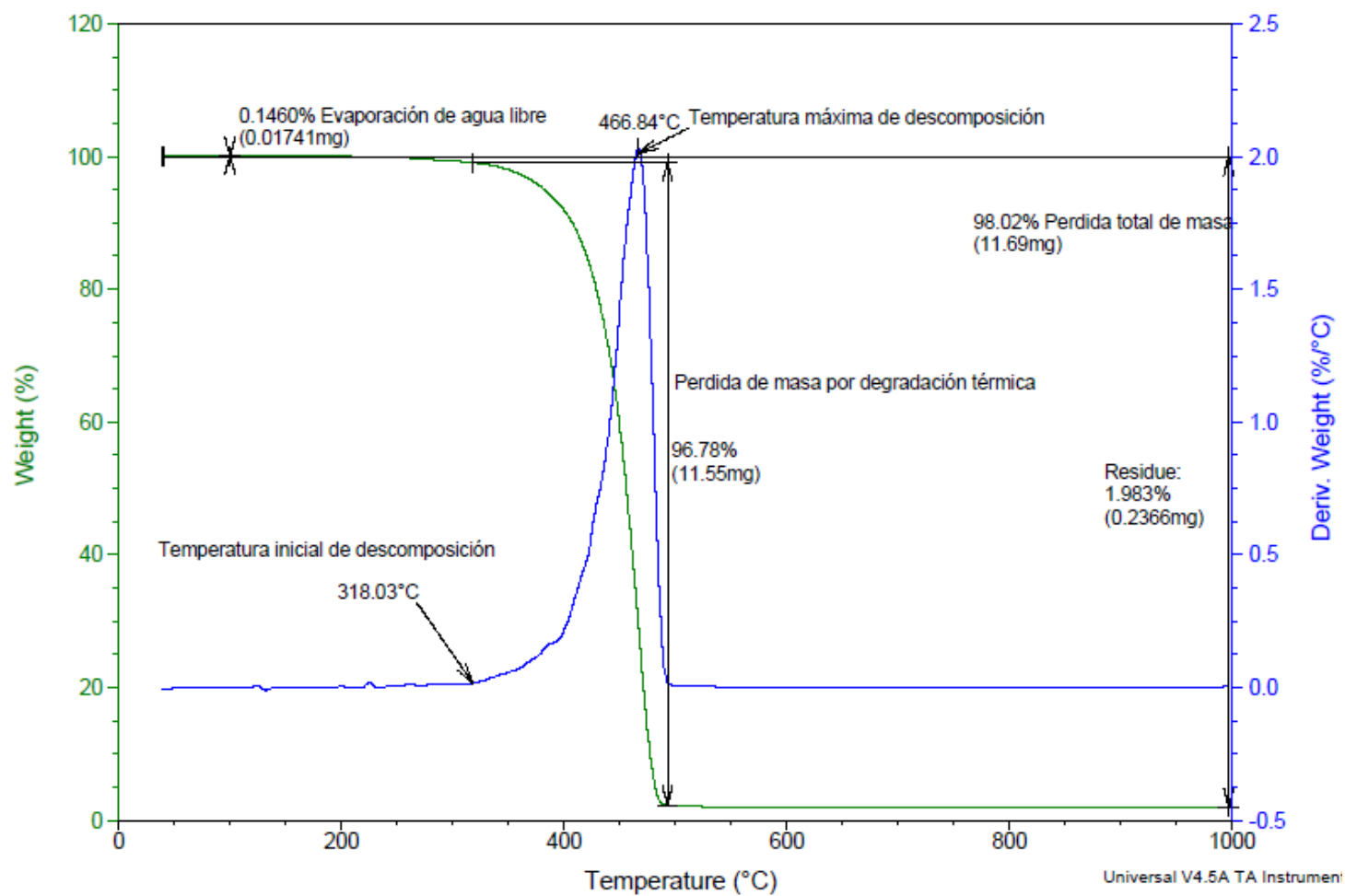


Figura A.31 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita con Plata al 1%.

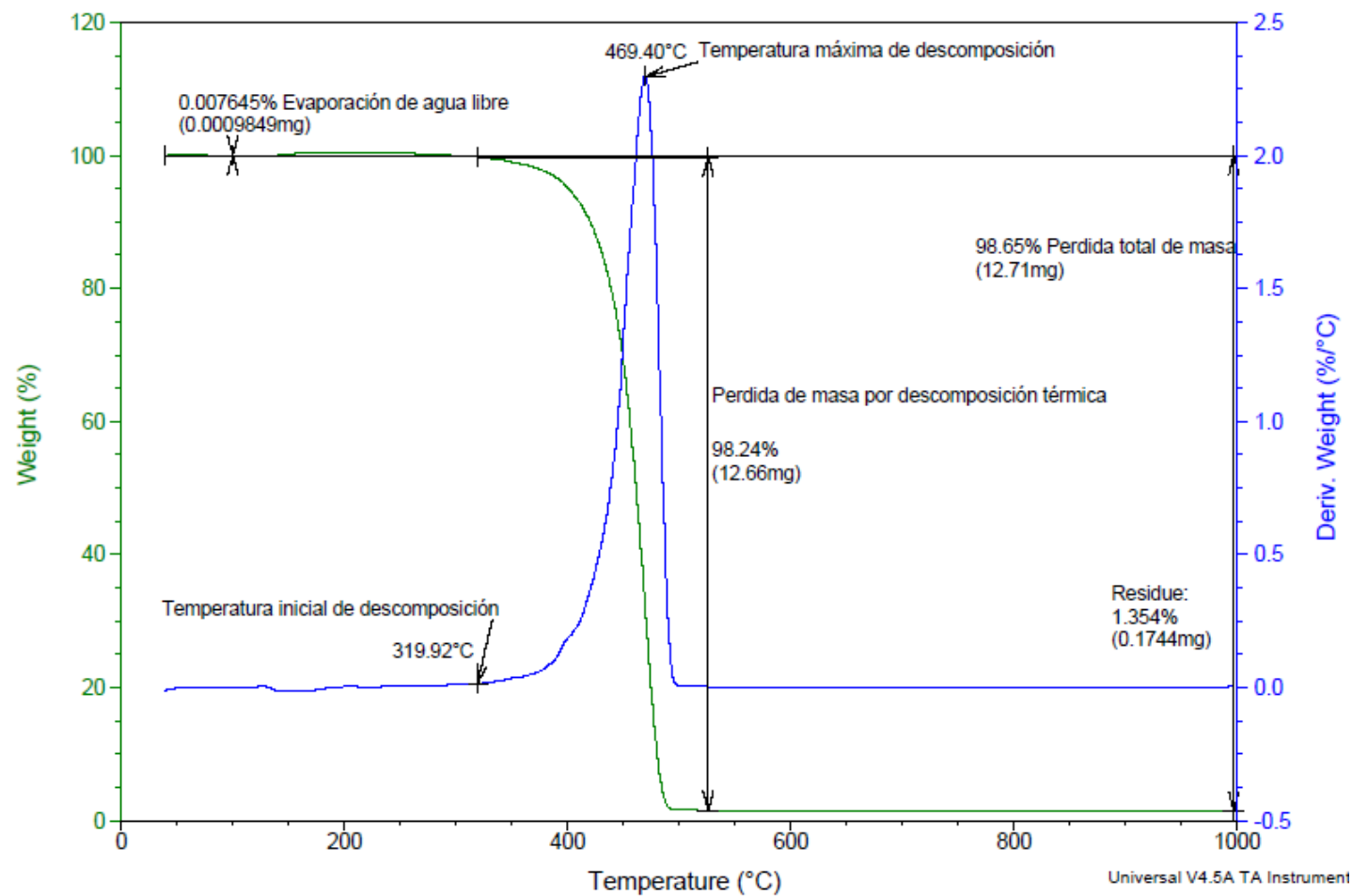


Figura A.32 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita con Plata al 2%.

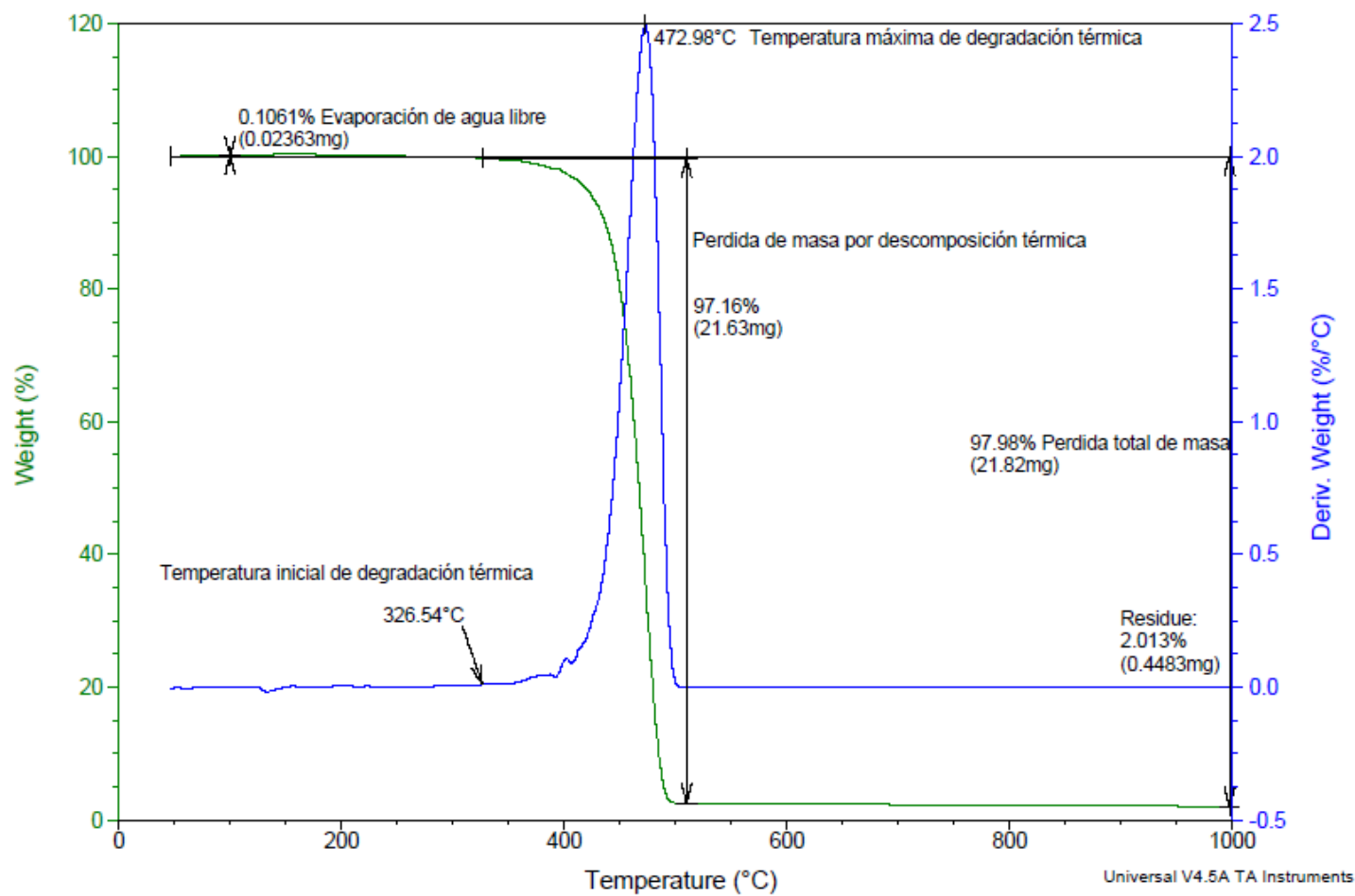


Figura A.33 Análisis TGA y DSC de Polietileno de baja densidad y Zeolita con Plata al 3%.

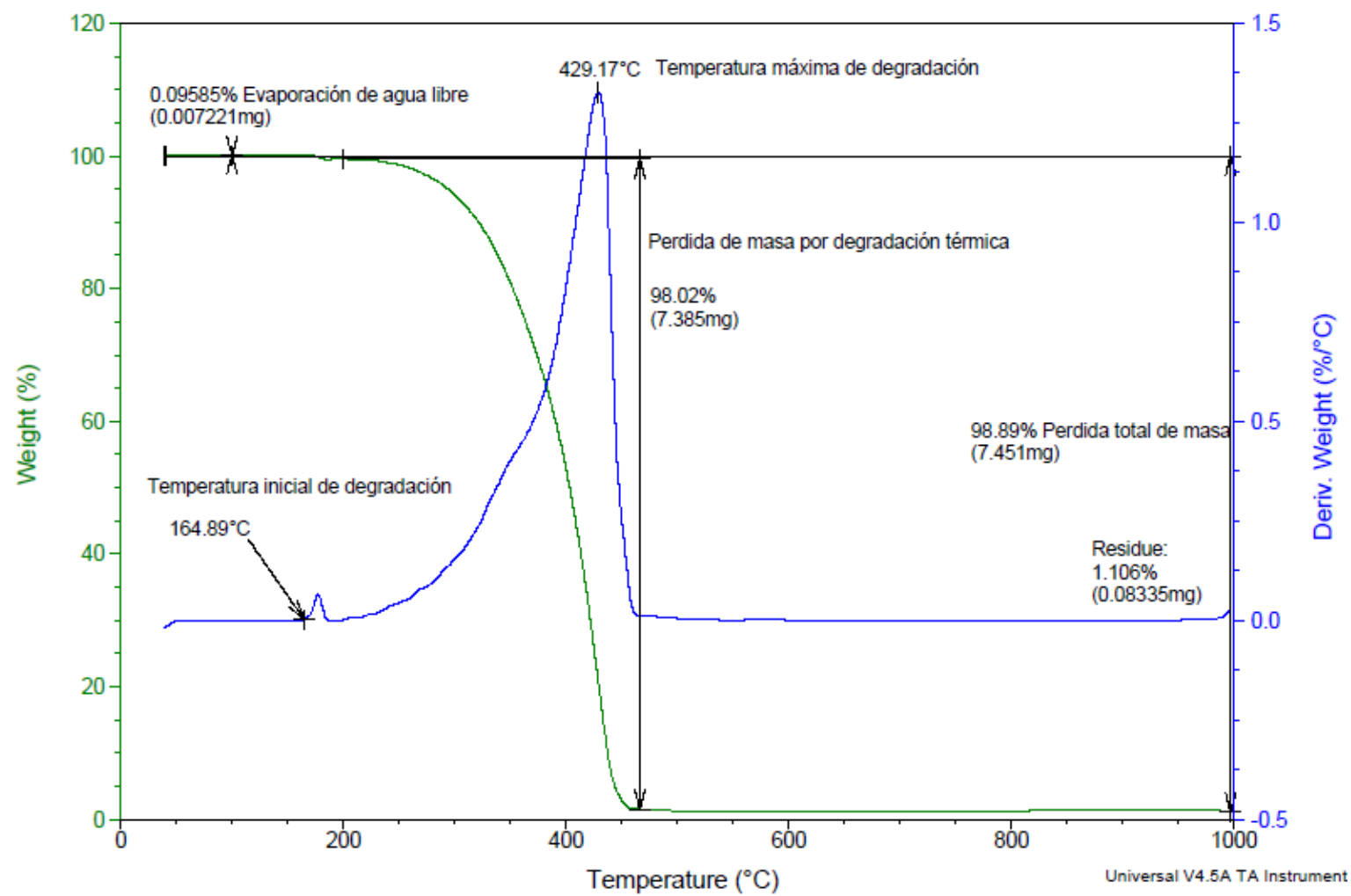


Figura A.34 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita natural al 1%.

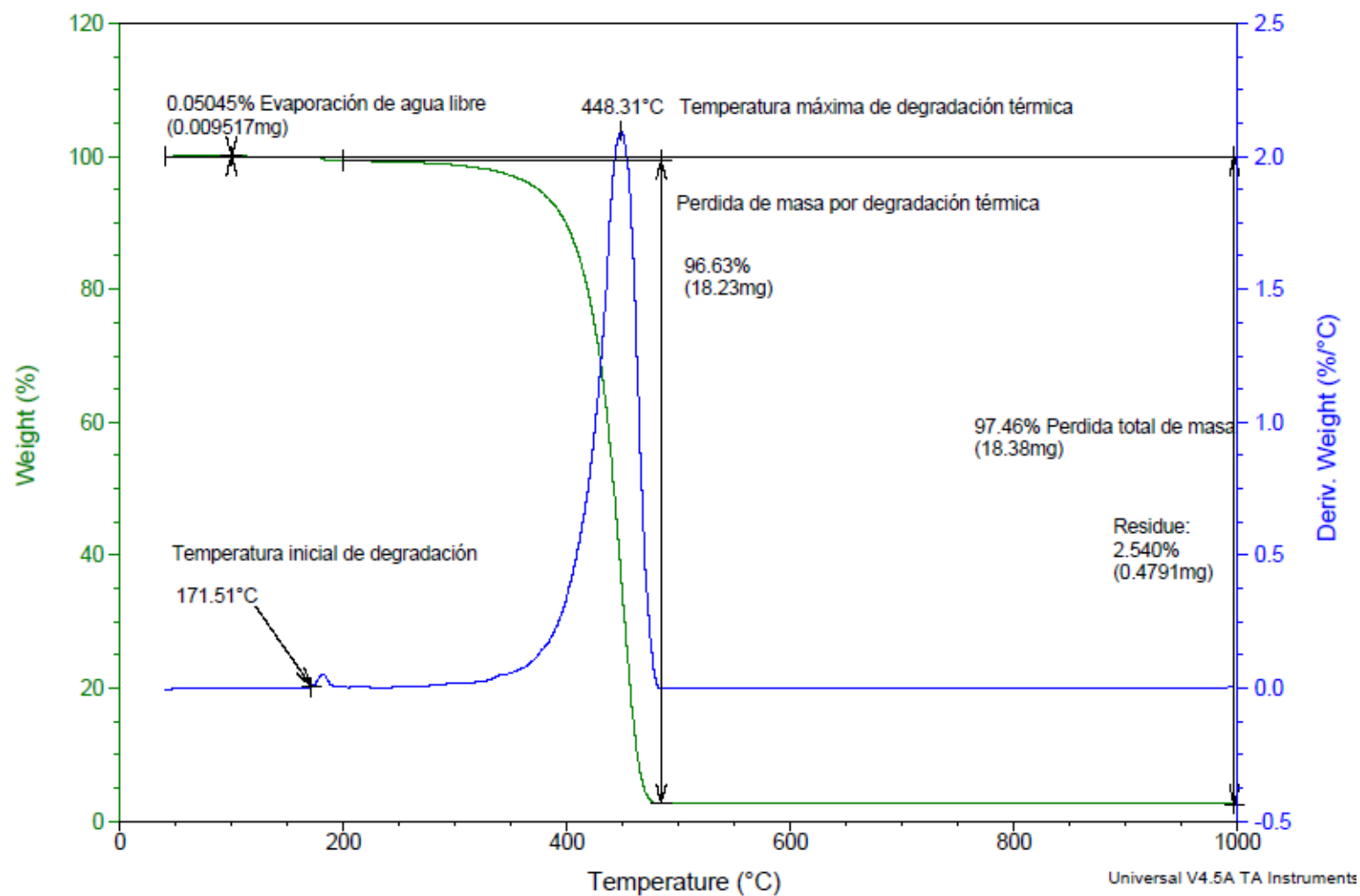


Figura A.35 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita natural al 2%.

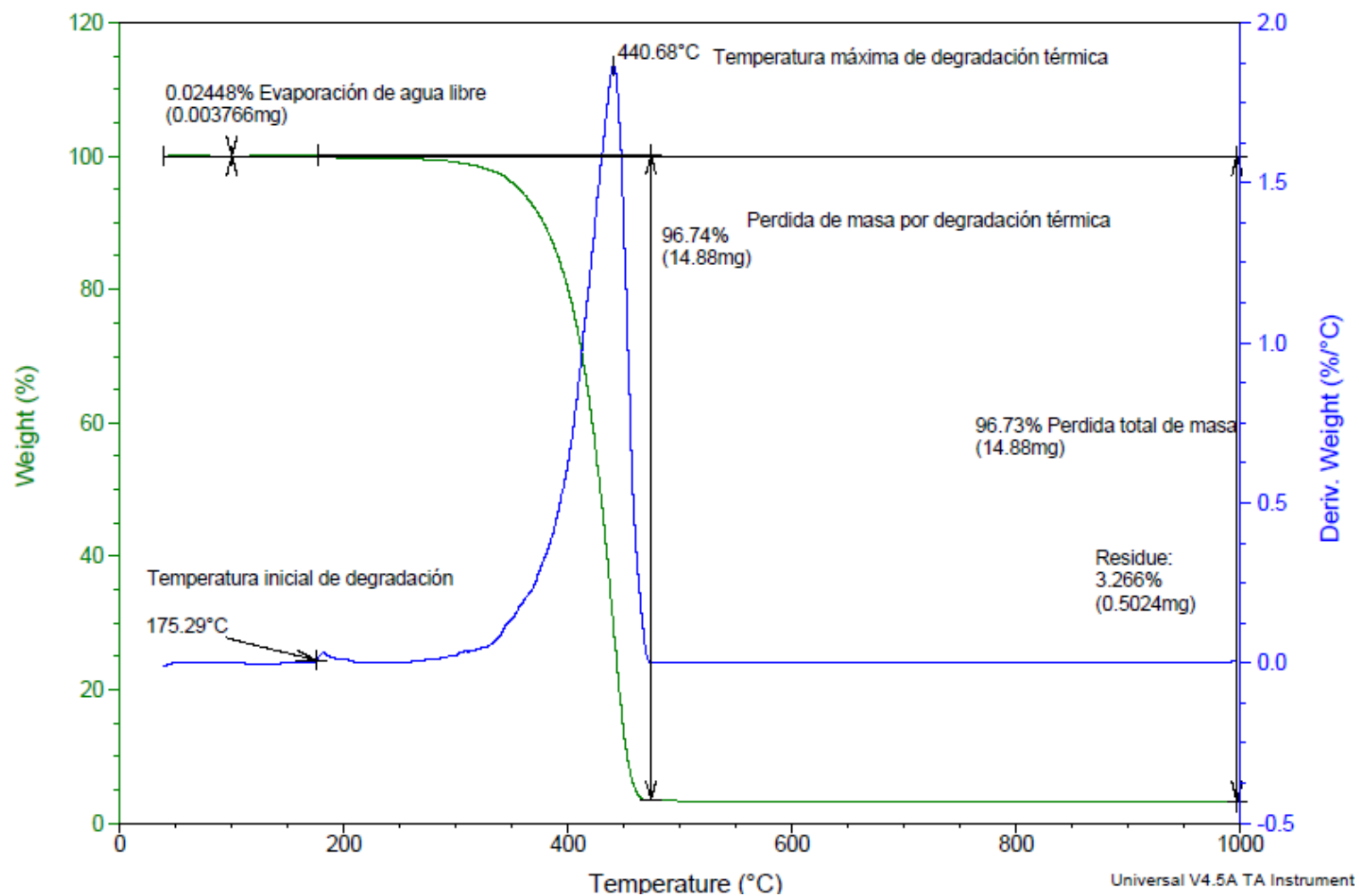


Figura A.36 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita natural al 3%.

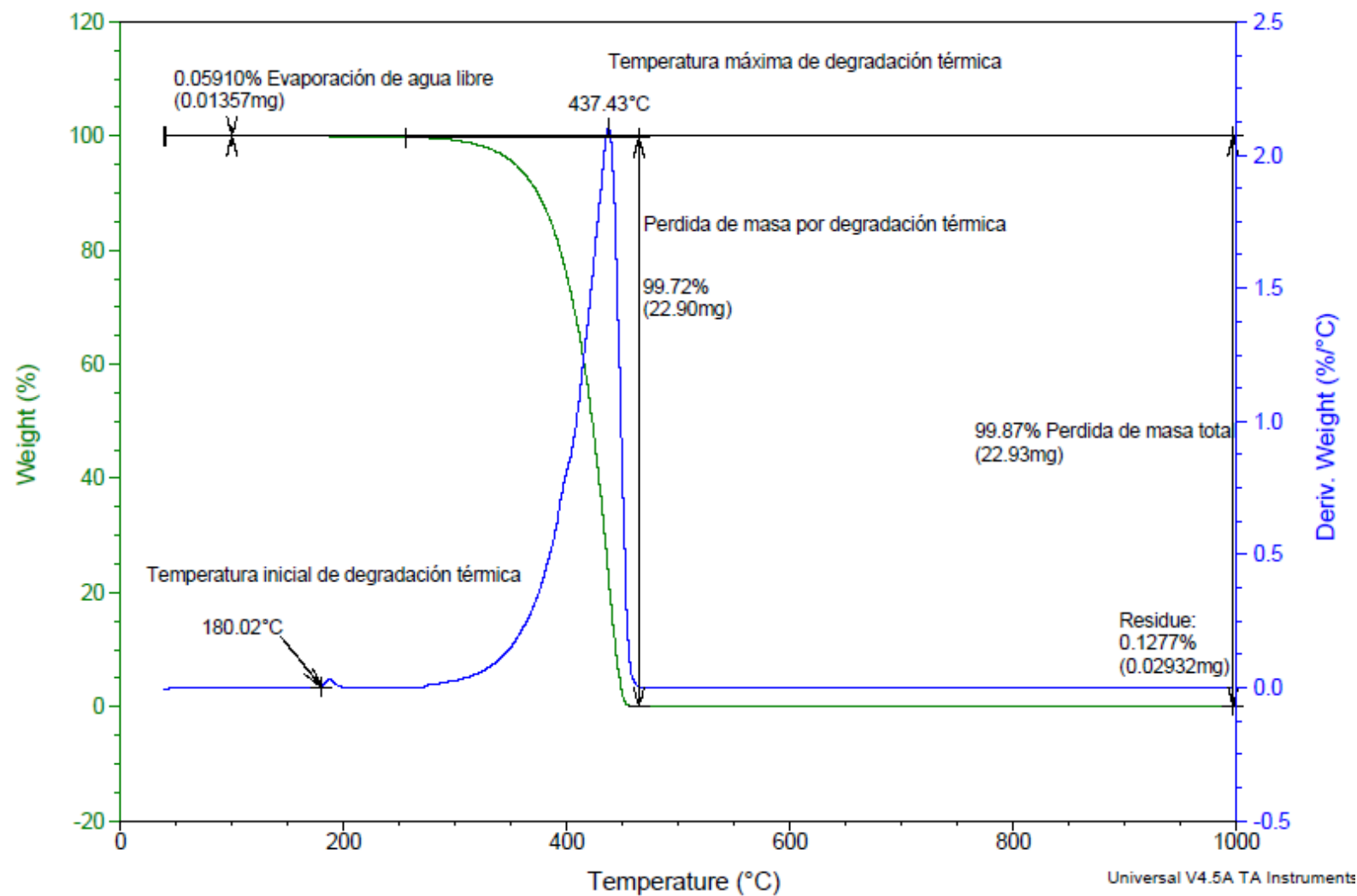


Figura A.37 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita intercambiada con Plata al 1%.

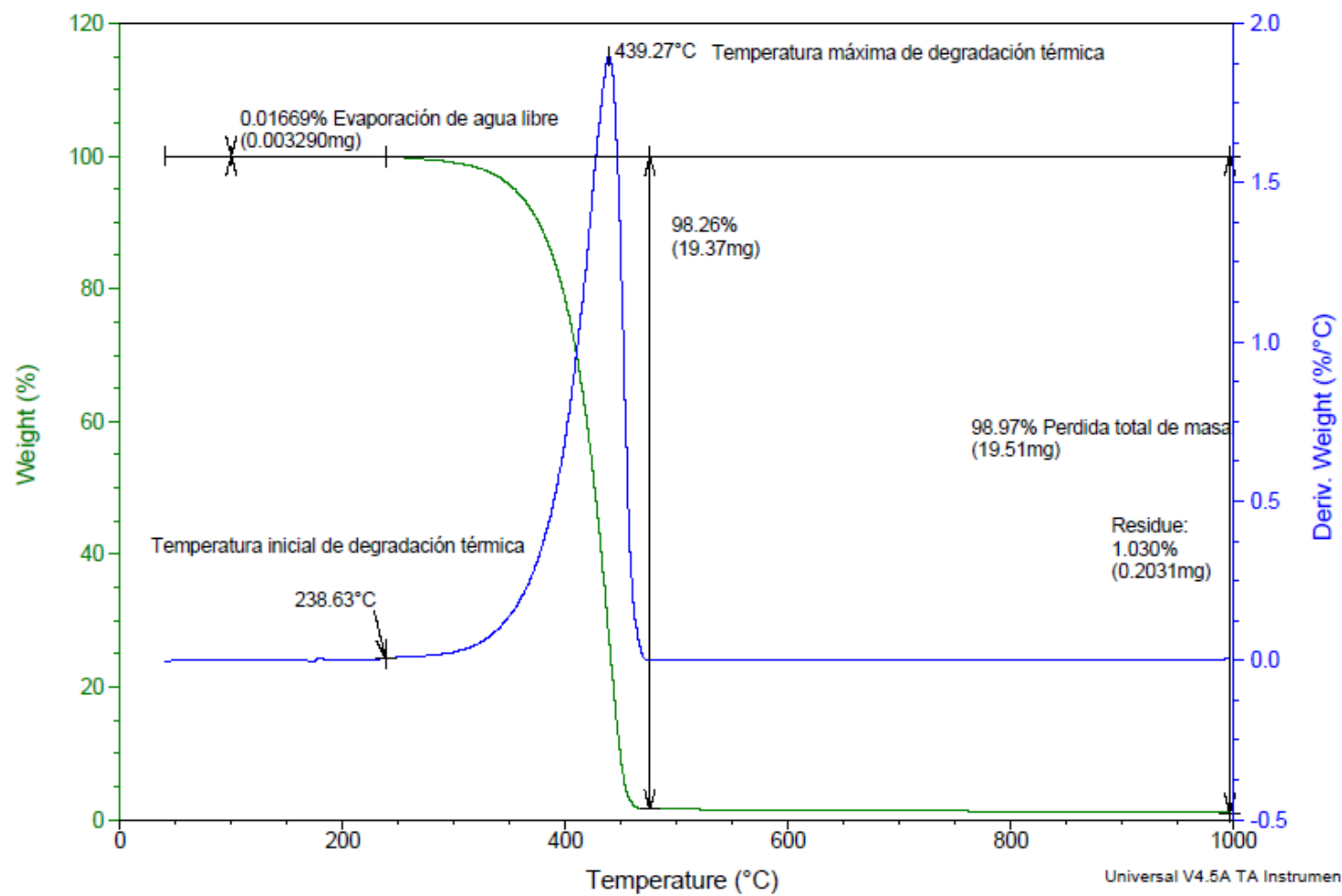


Figura A.38 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita intercambiada con Plata al 2%.

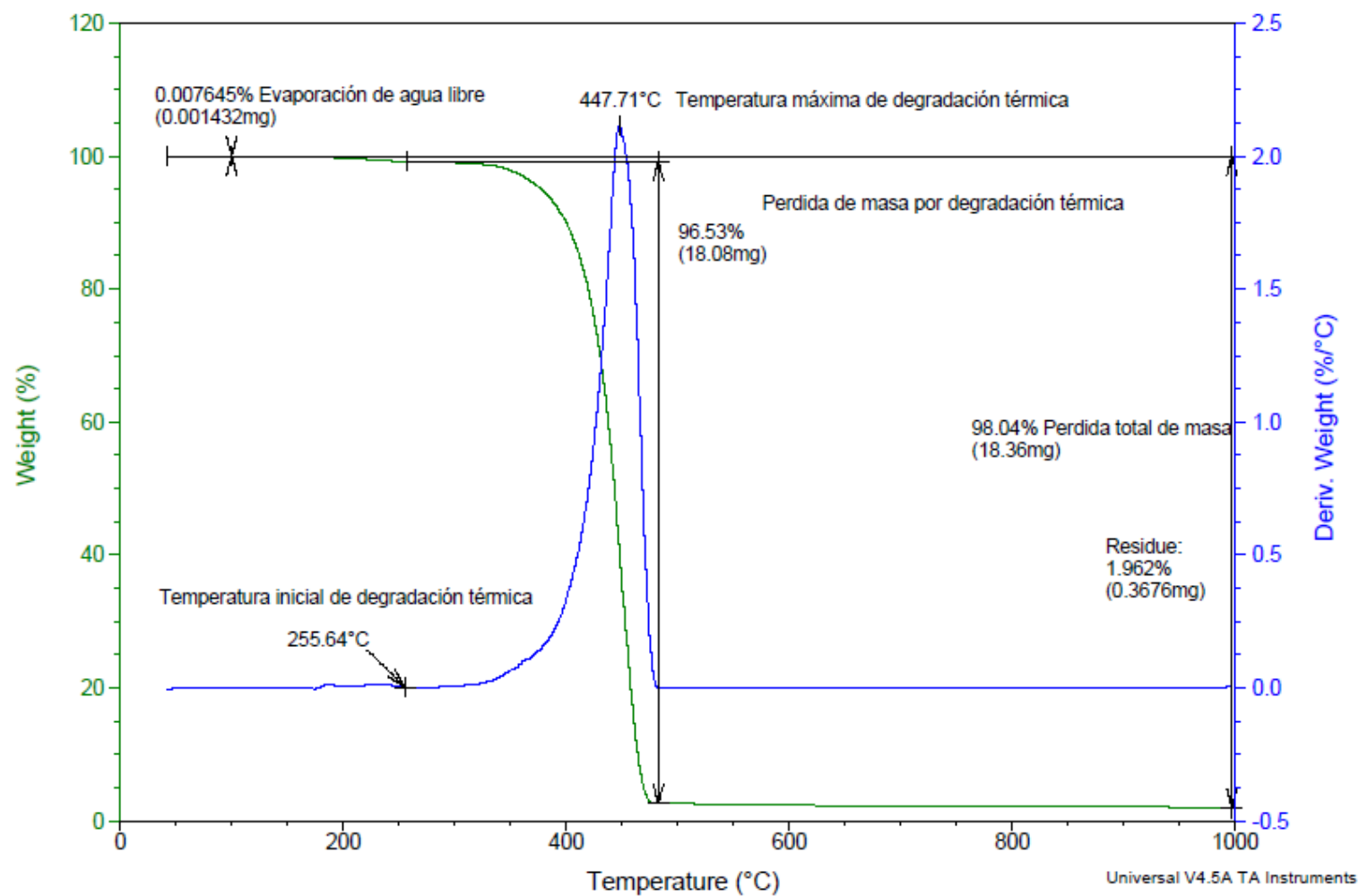


Figura A.39 Análisis TGA y DSC de Polipropileno y Zeolita intercambiada con Plata al 3%.

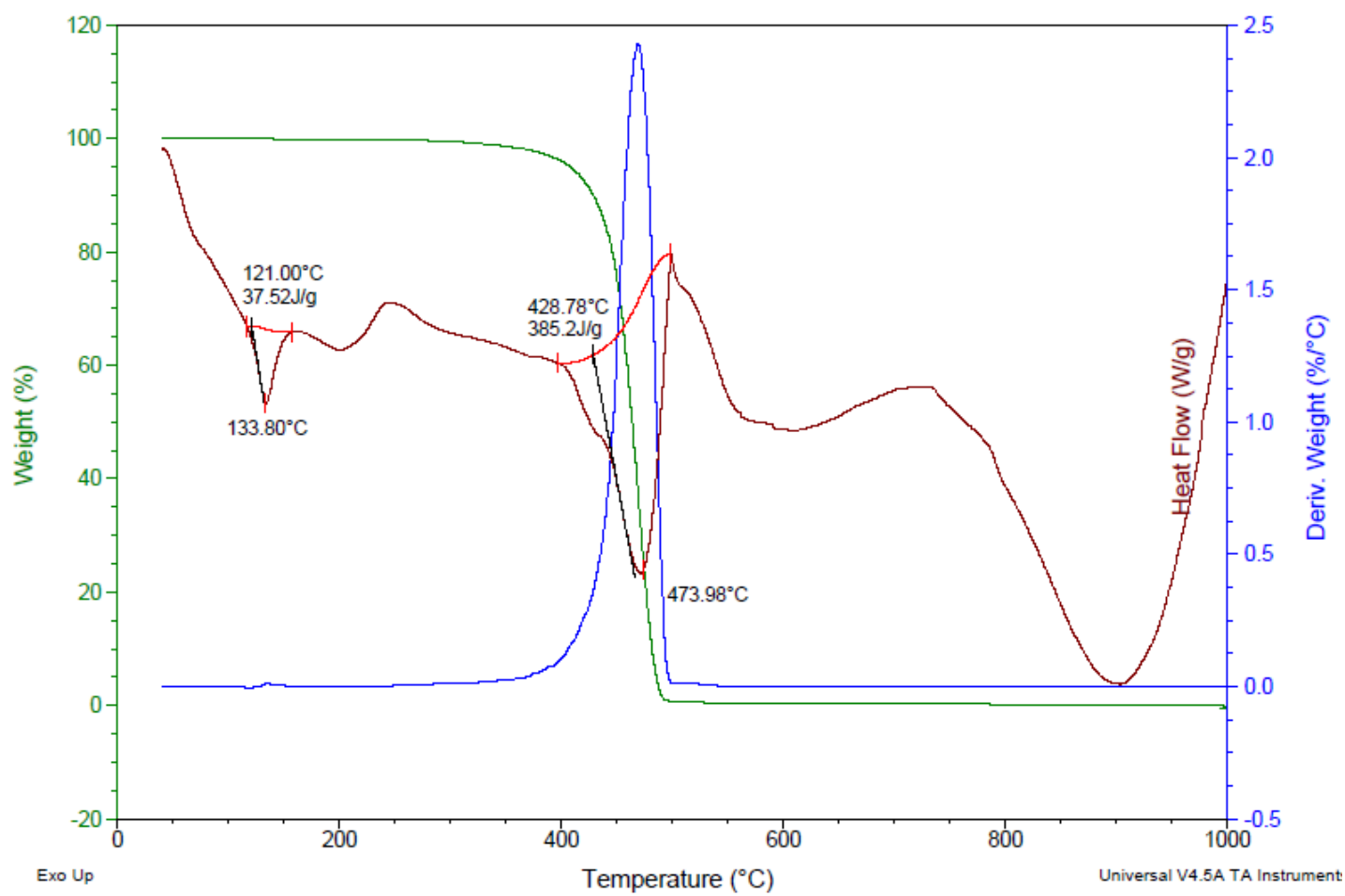


Figura A.40 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja densidad.

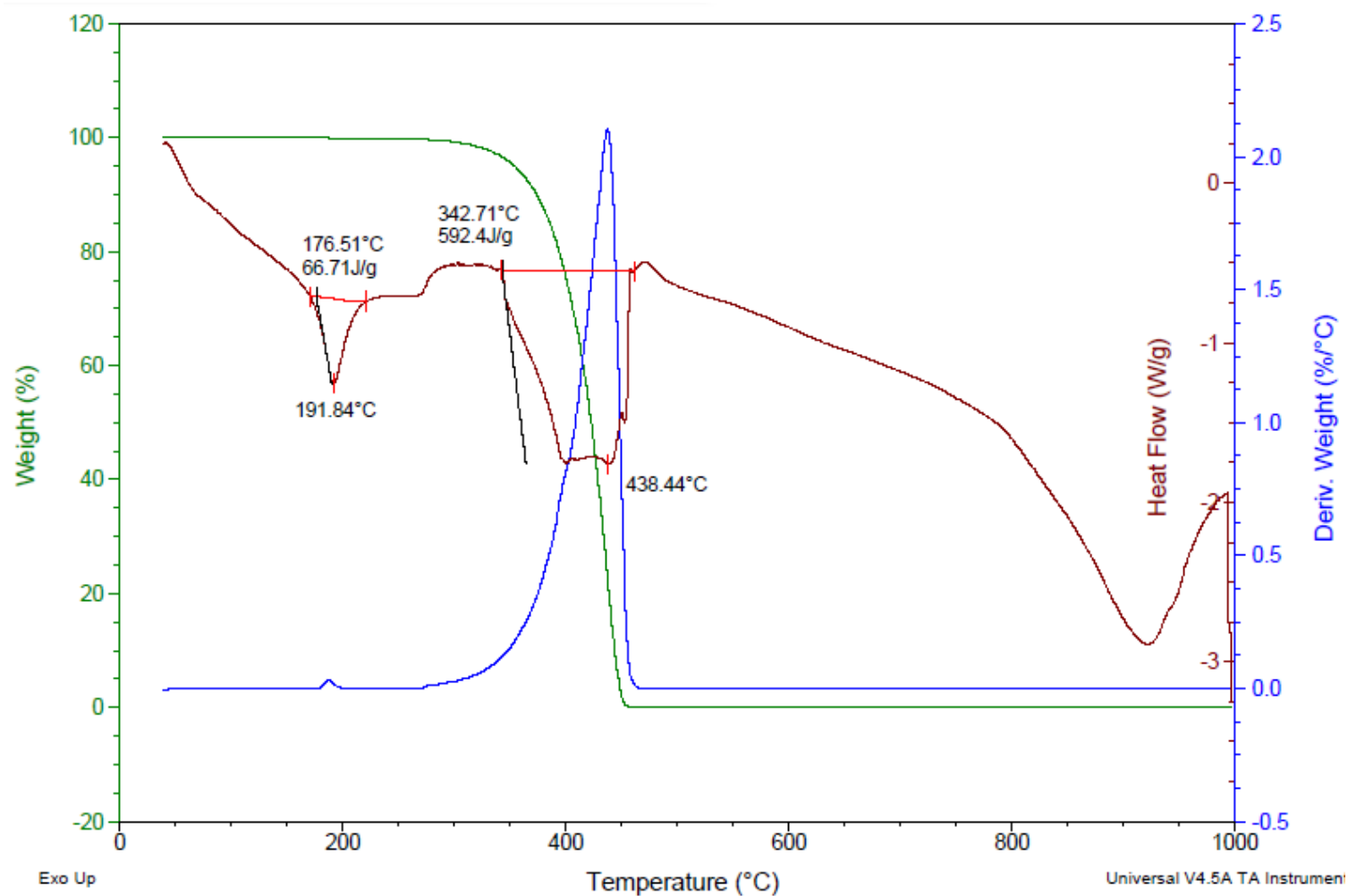


Figura A.41 Análisis TGA y DSC del Polipropileno.

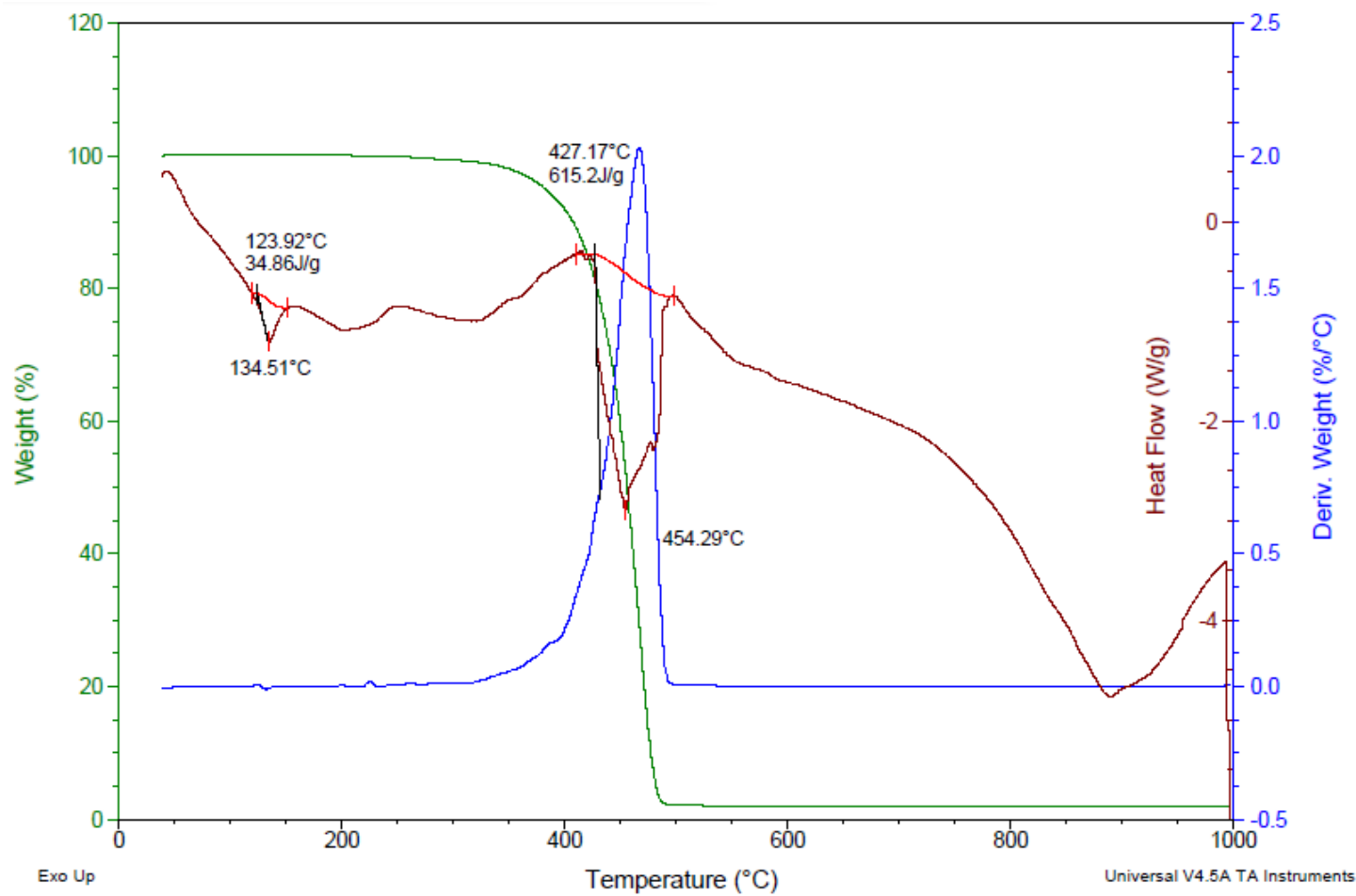


Figura A.42 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja Densidad y Zeolita intercambiada con iones plata al 1%.

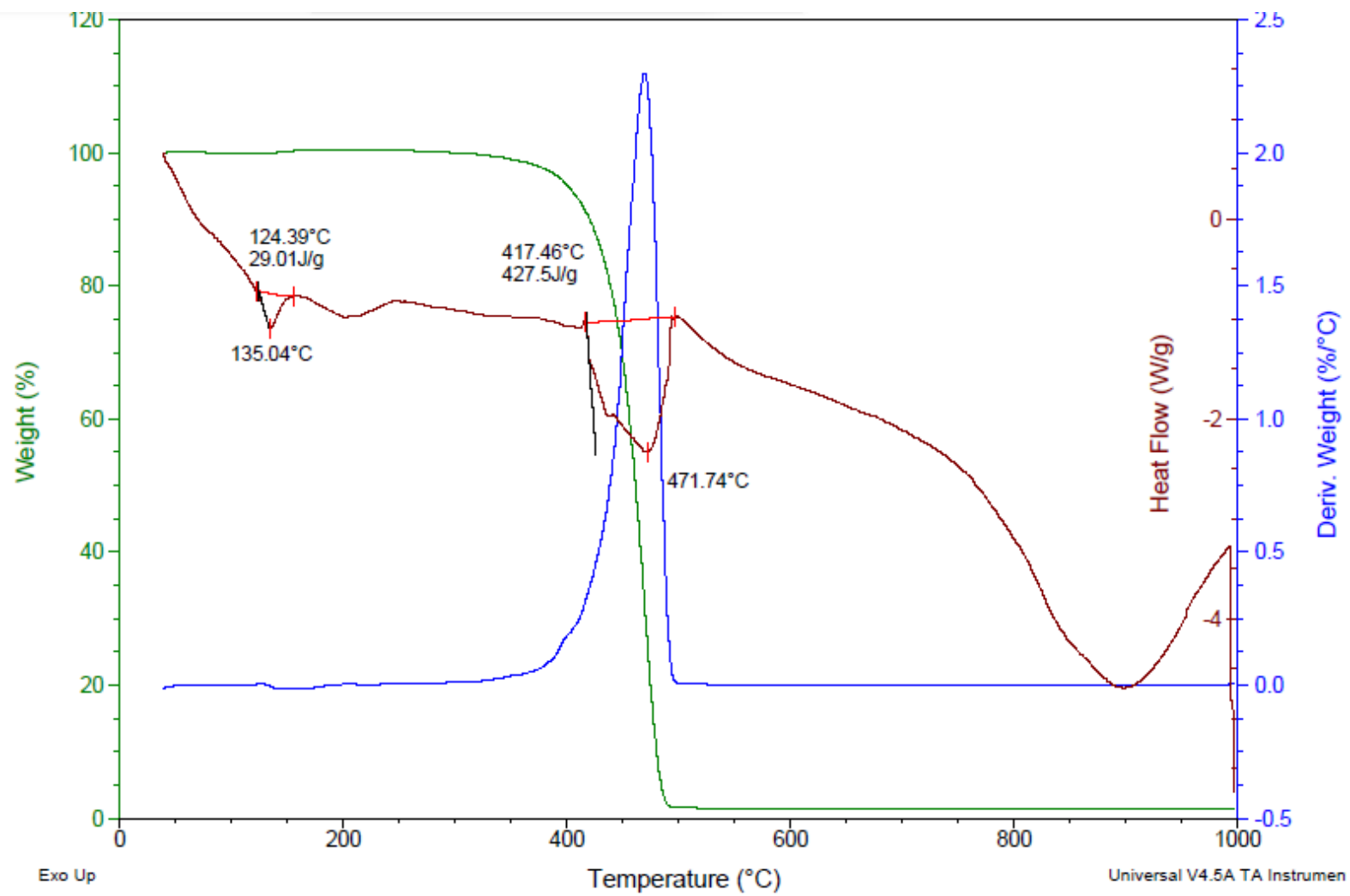


Figura A.43 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja Densidad y Zeolita intercambiada con iones plata al 2%.

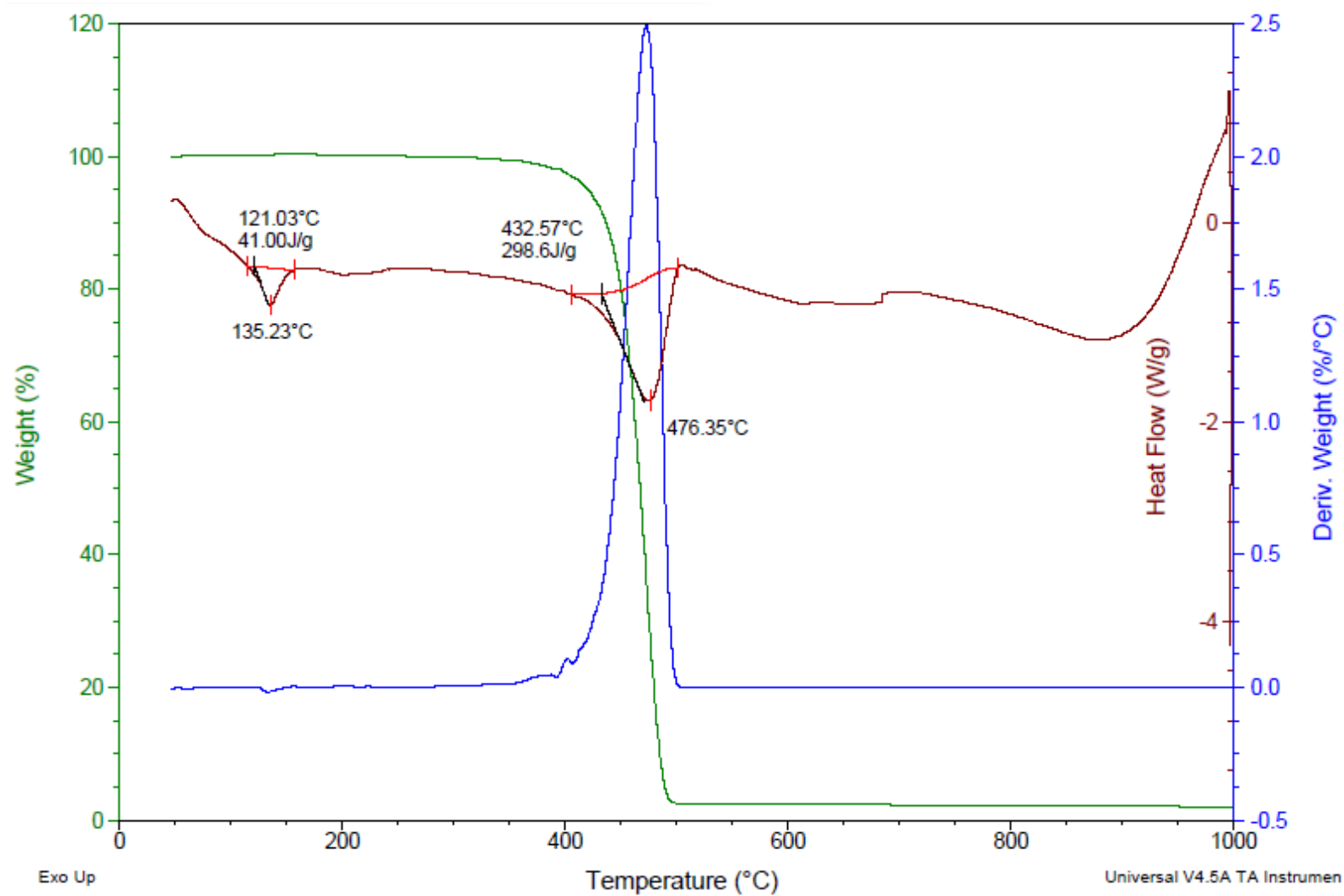


Figura A.44 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja Densidad y Zeolita intercambiada con iones plata al 3%.

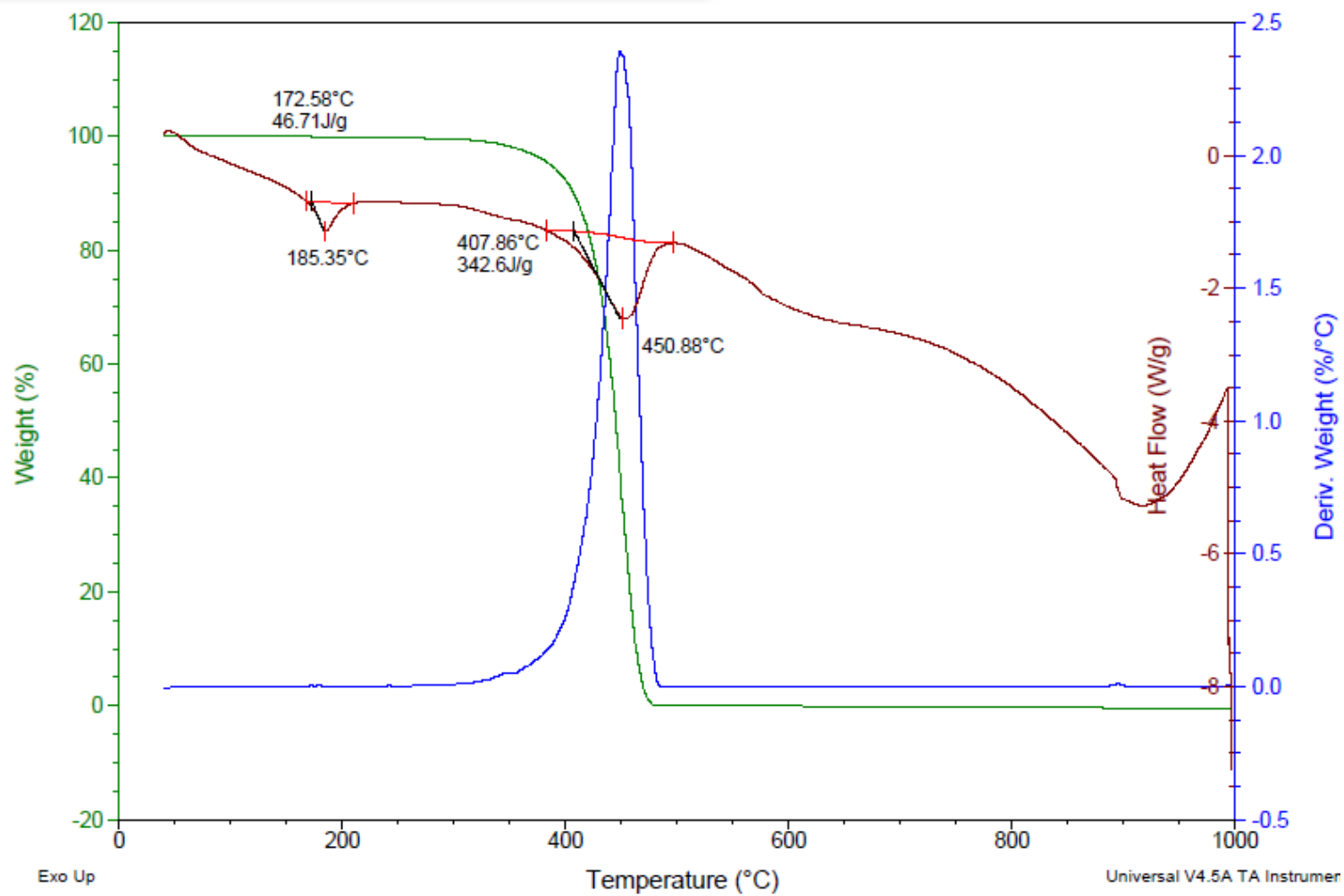


Figura A.45 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita intercambiada con iones plata al 1%.

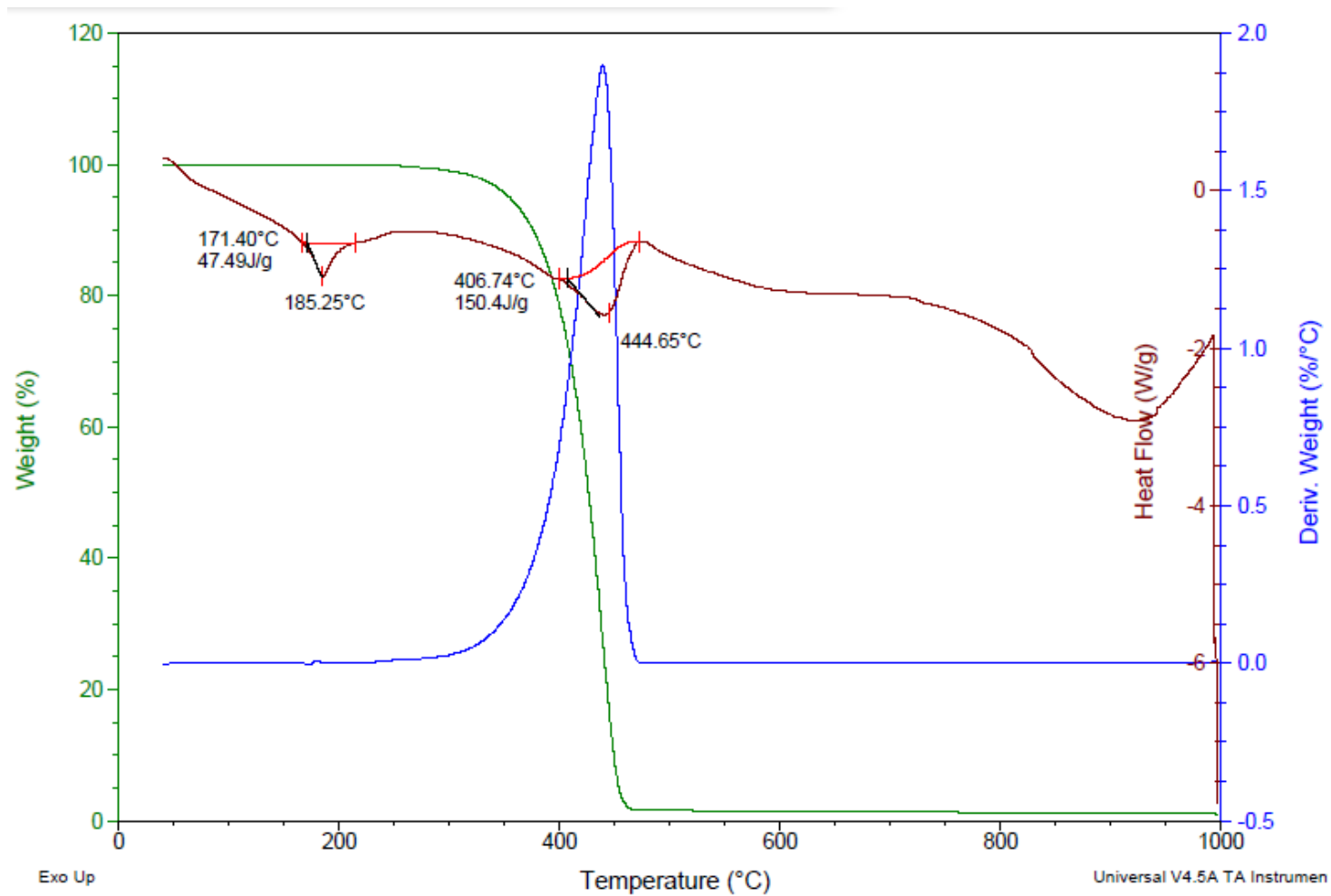


Figura A.46 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita intercambiada con iones plata al 2%.

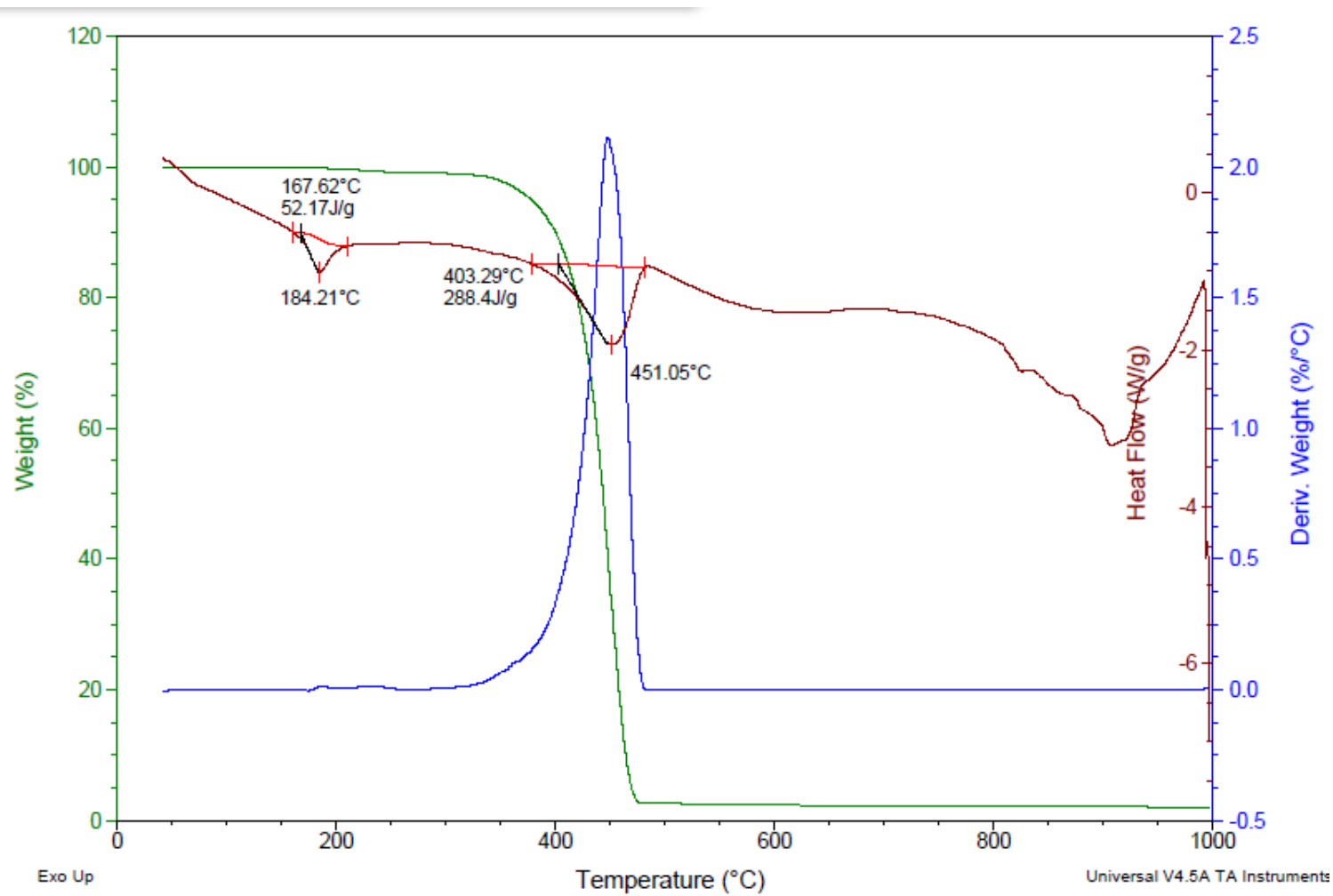


Figura A.47 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita intercambiada con iones plata al 3%.

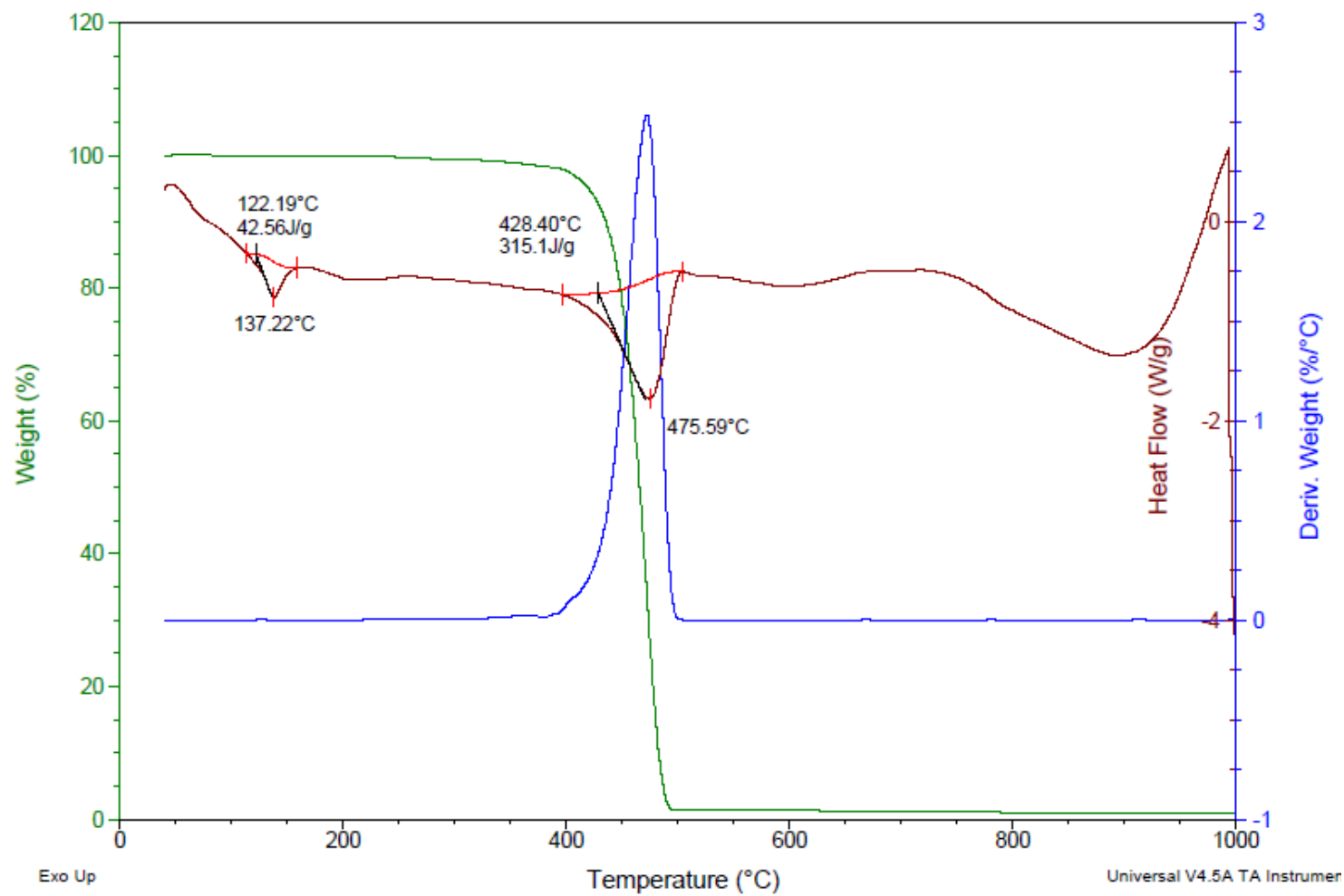


Figura A.48 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja densidad y Zeolita natural al 1%.

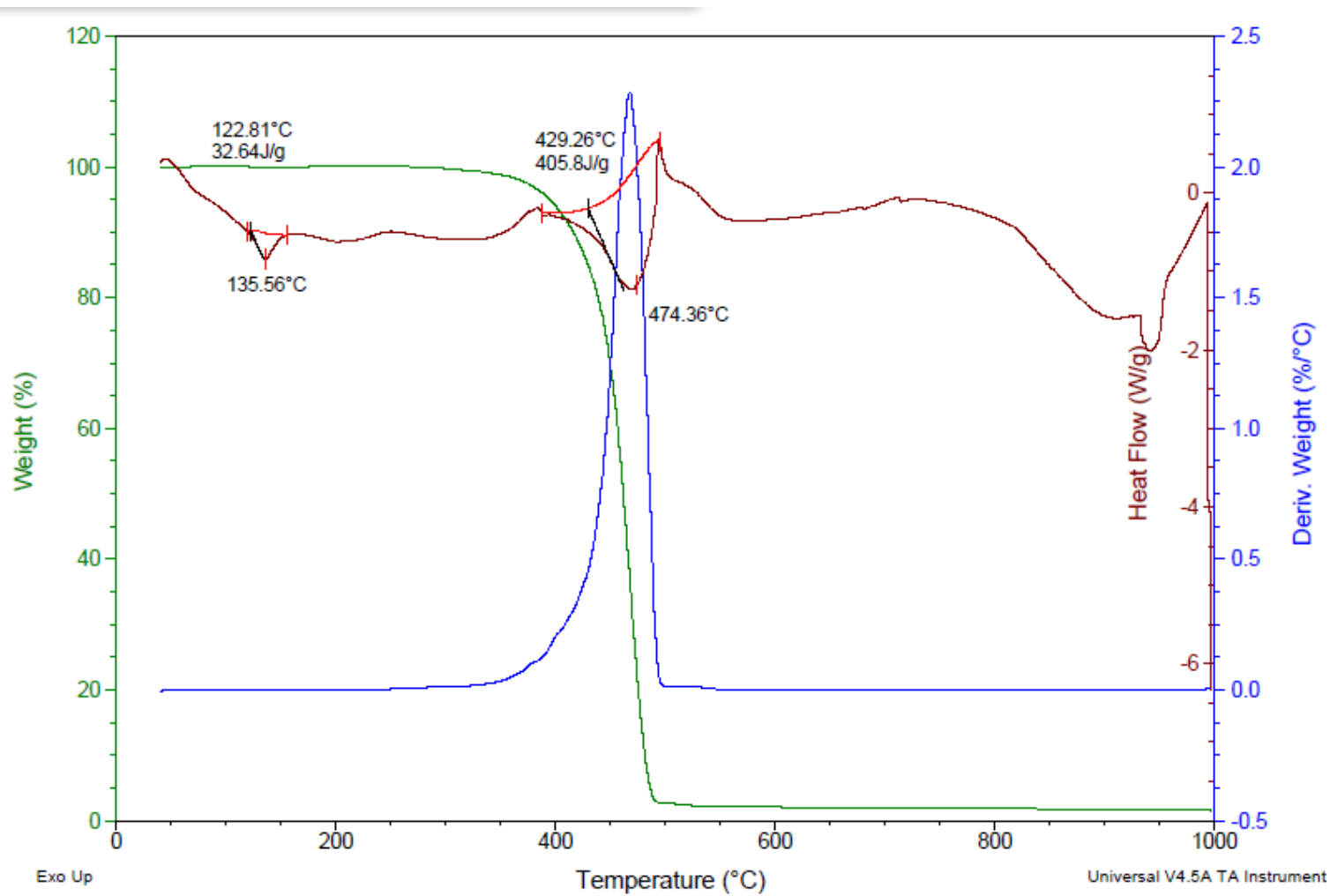


Figura A.49 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja densidad y Zeolita natural al 2%.

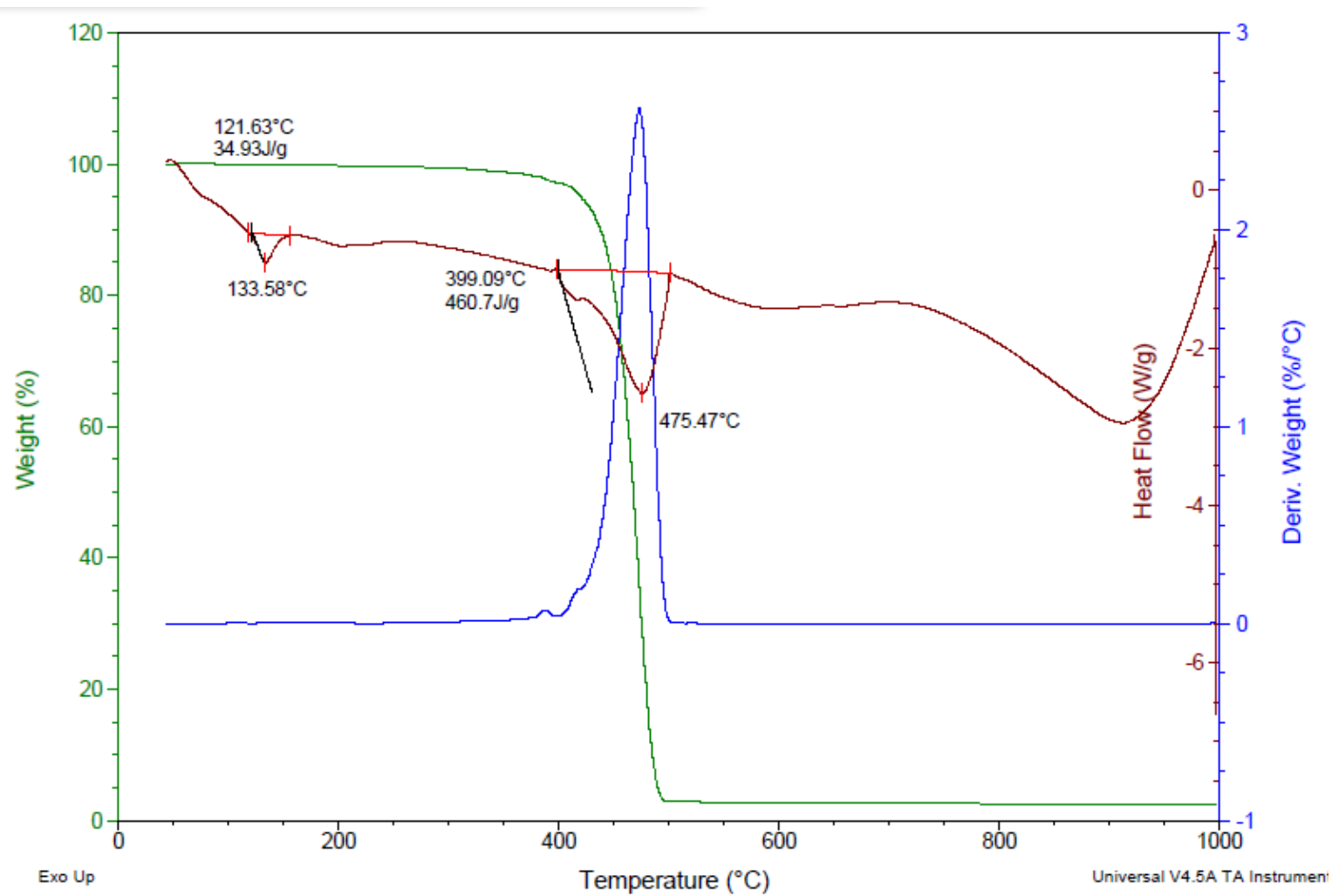


Figura A.50 Análisis TGA y DSC del Polietileno de Baja densidad y Zeolita natural al 3%.

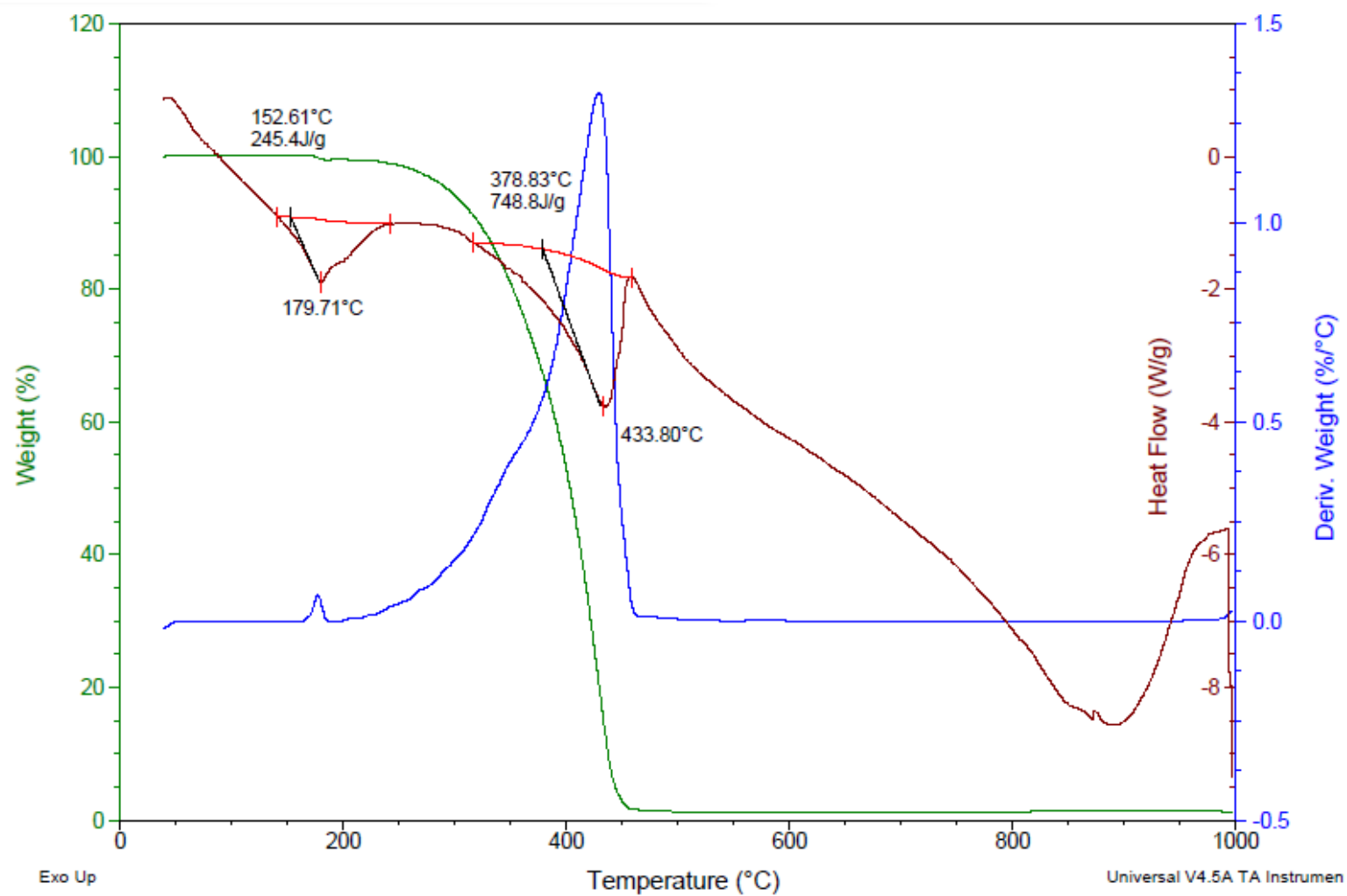


Figura A.51 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita natural al 1%.

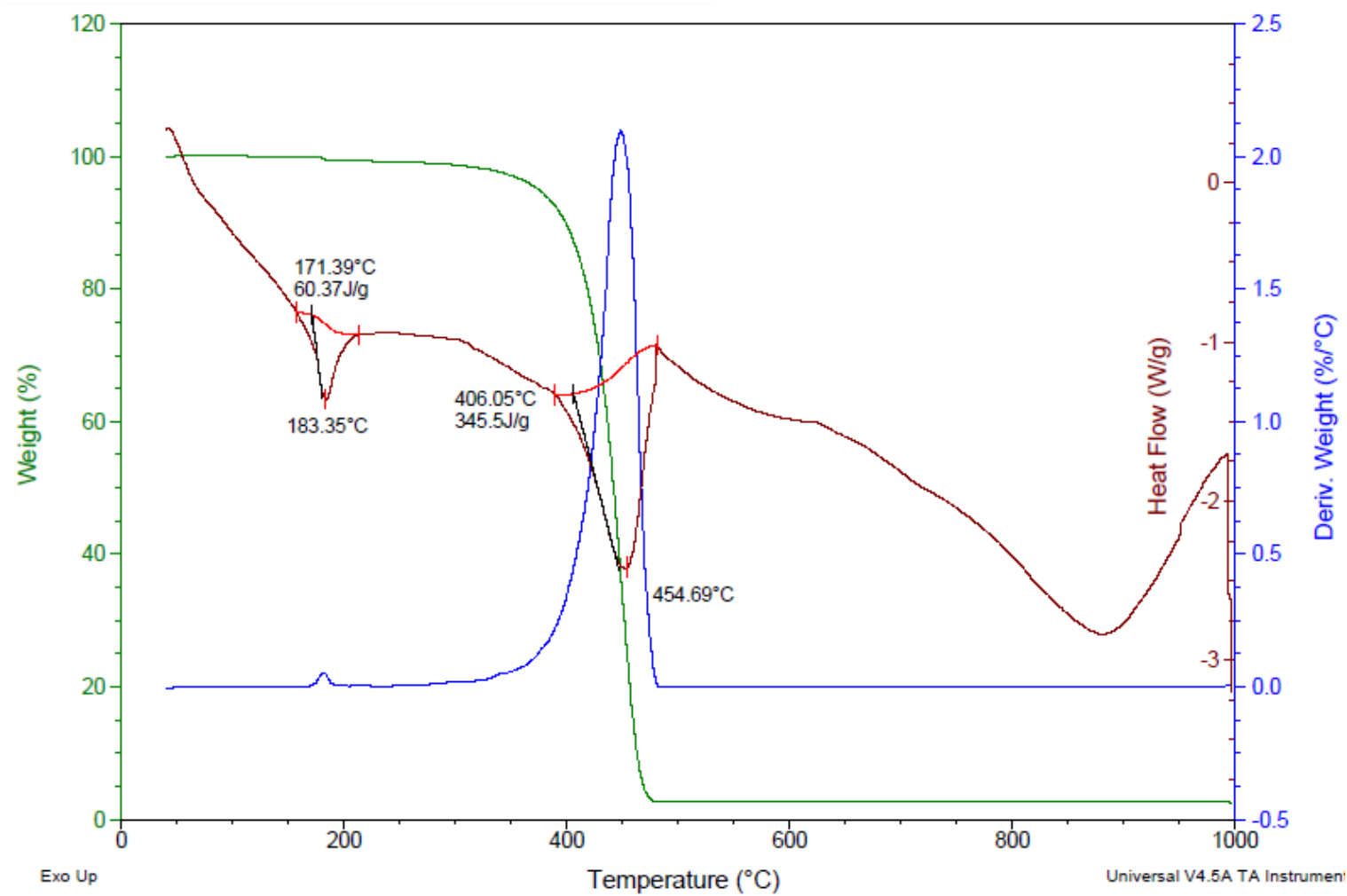


Figura A.52 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita natural al 2%.

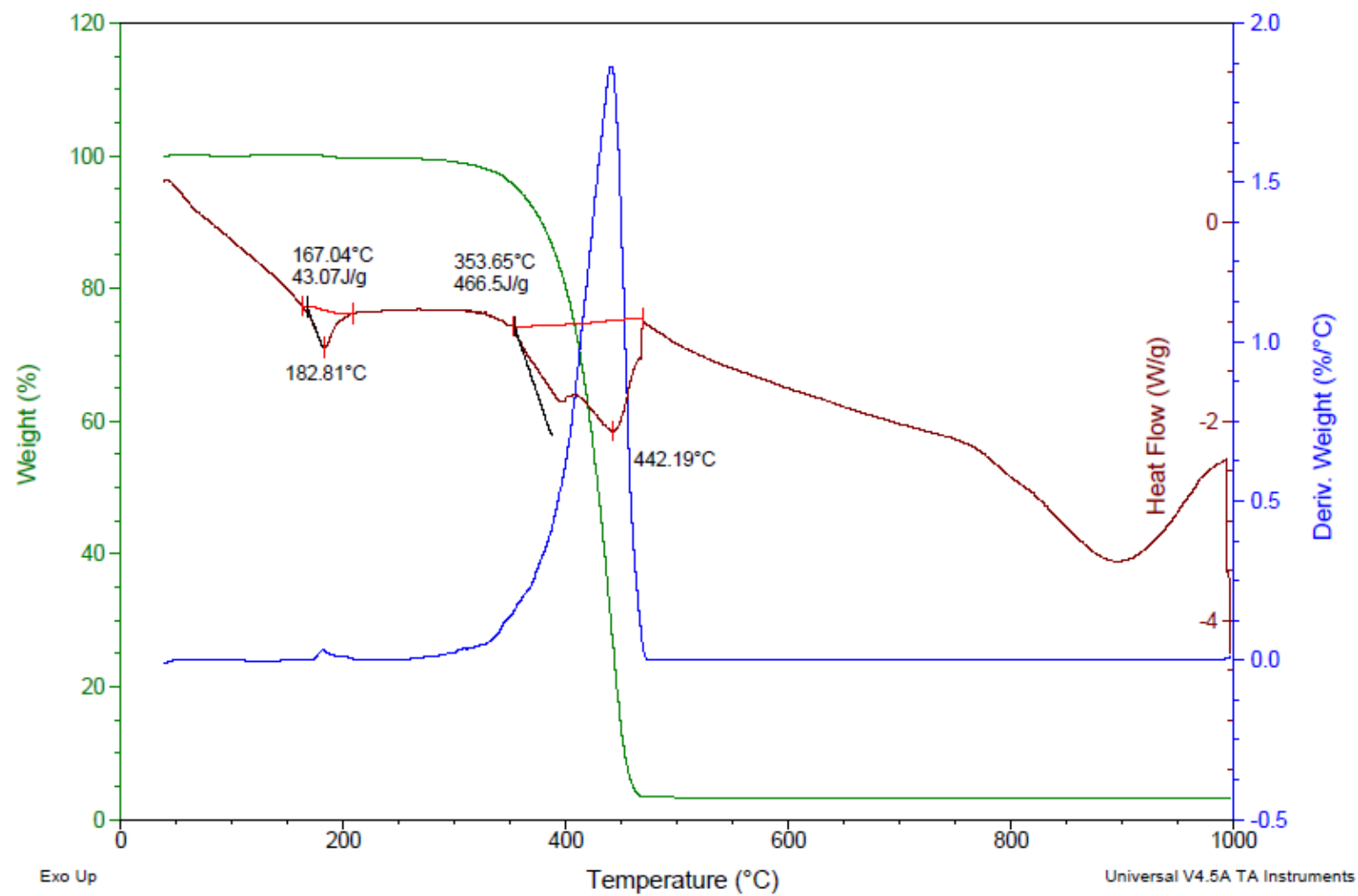


Figura A.53 Análisis TGA y DSC del Polipropileno y Zeolita natural al 3%.

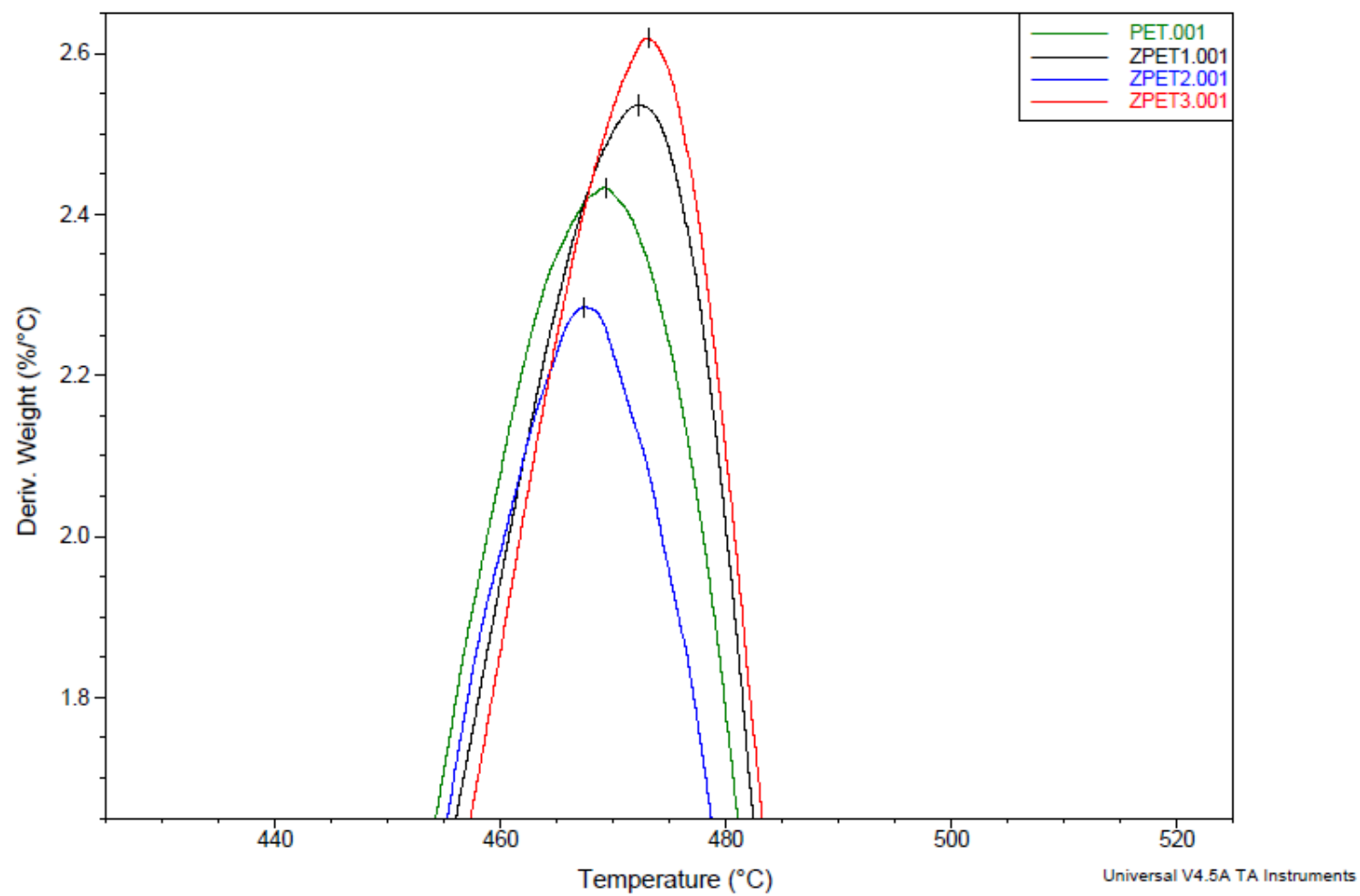


Figura A.54 Análisis TGA y DSC de la temperatura máxima de degradación de los compuestos de polietileno de baja densidad y zeolita natural.

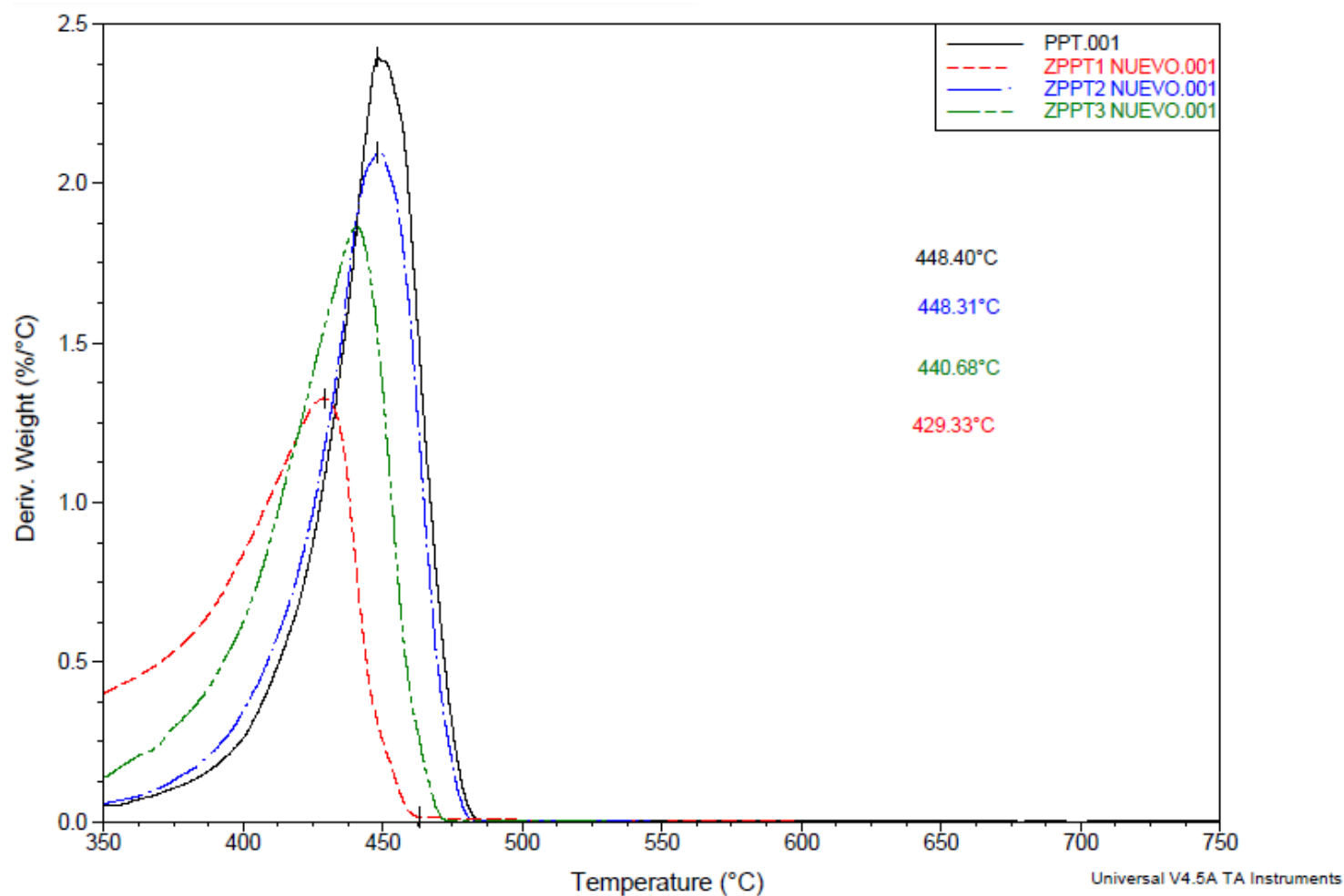


Figura A.55 Análisis TGA y DSC de la temperatura máxima de degradación de los compuestos de polipropileno y zeolita natural.

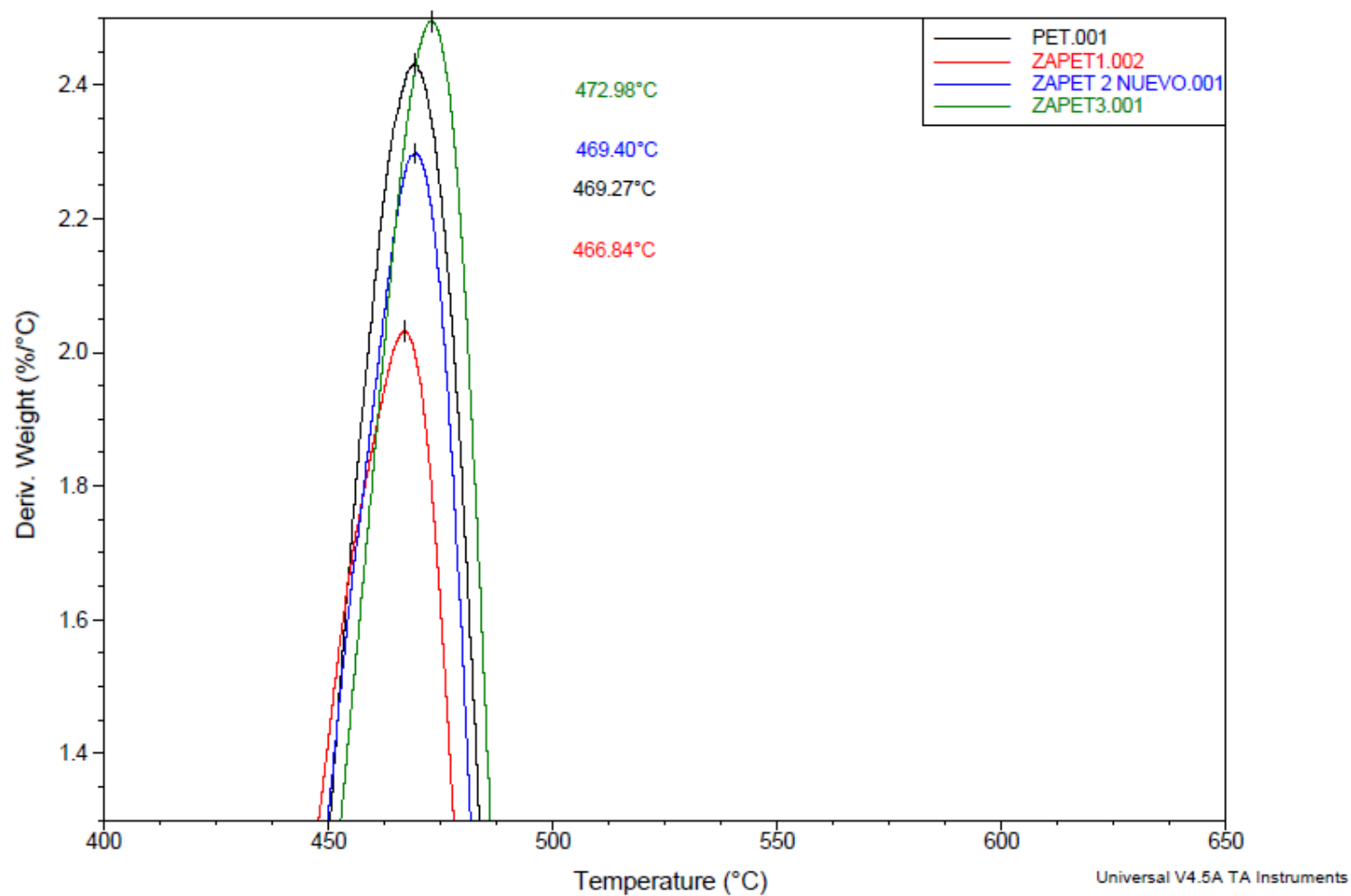


Figura A.56 Análisis TGA y DSC de la temperatura máxima de degradación de los compuestos de polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata.

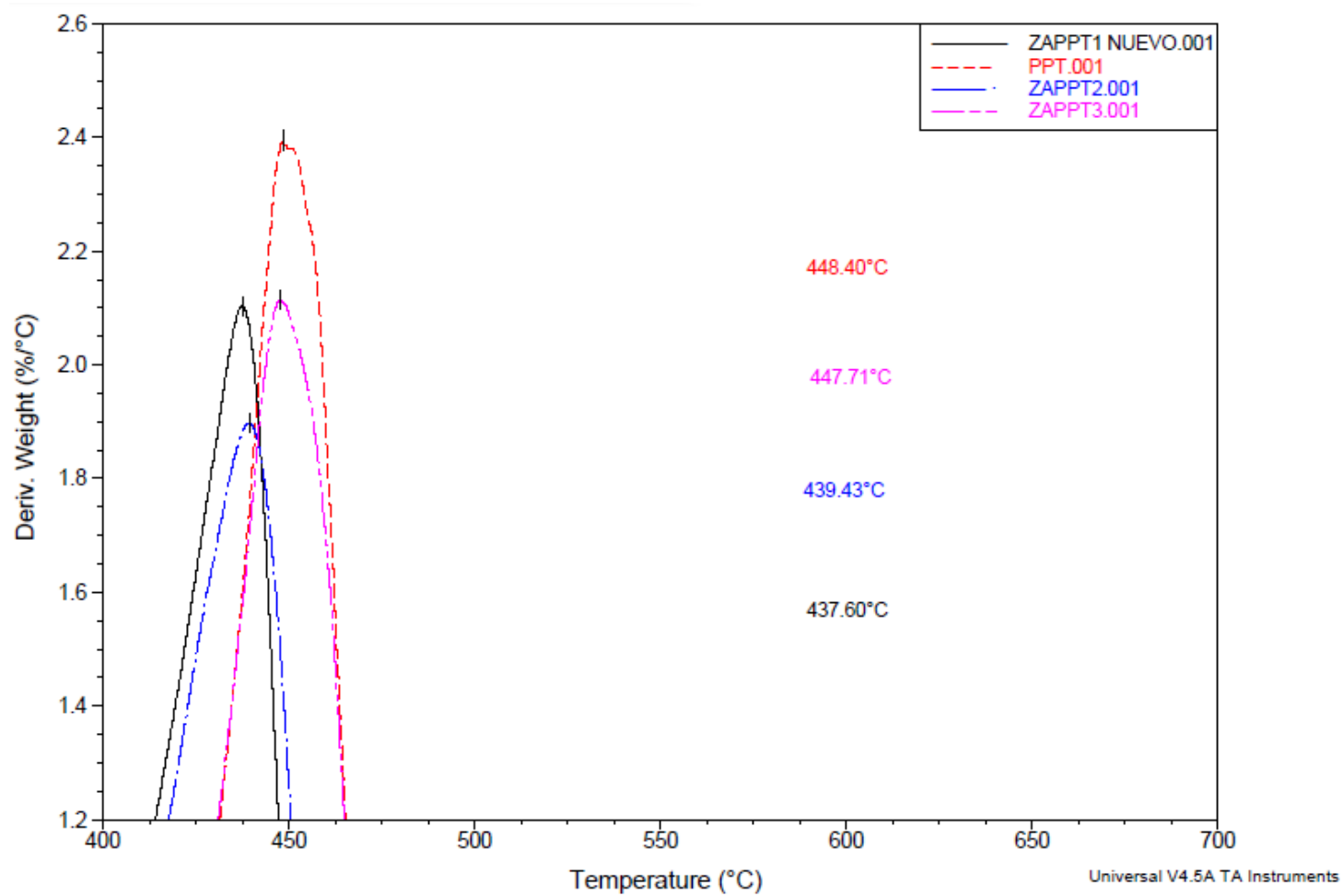


Figura A.57 Análisis TGA y DSC de la temperatura máxima de degradación de los compuestos de polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata.

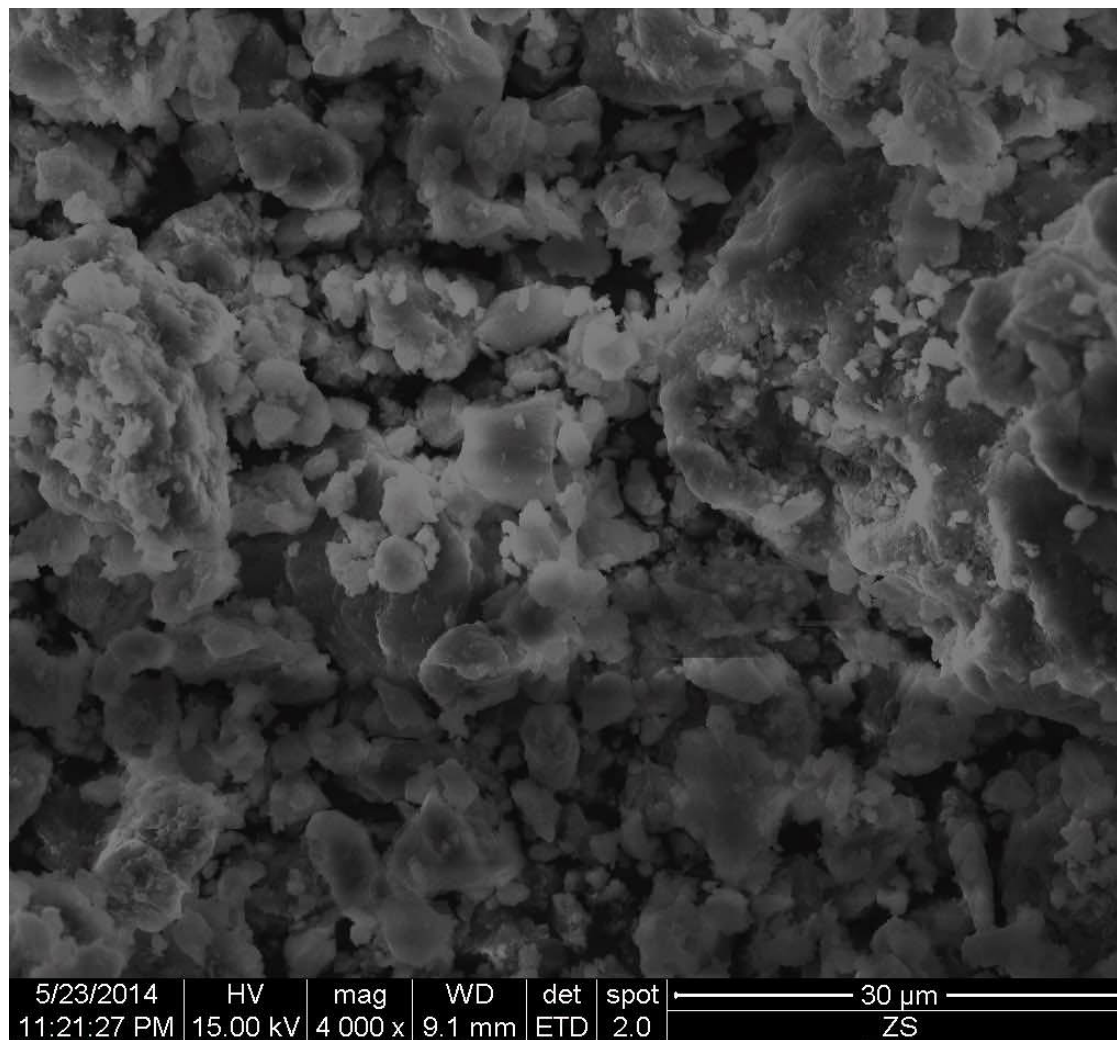


Figura A.58 SEM Fotomicrografía zeolita natural magnificado a 4000x.

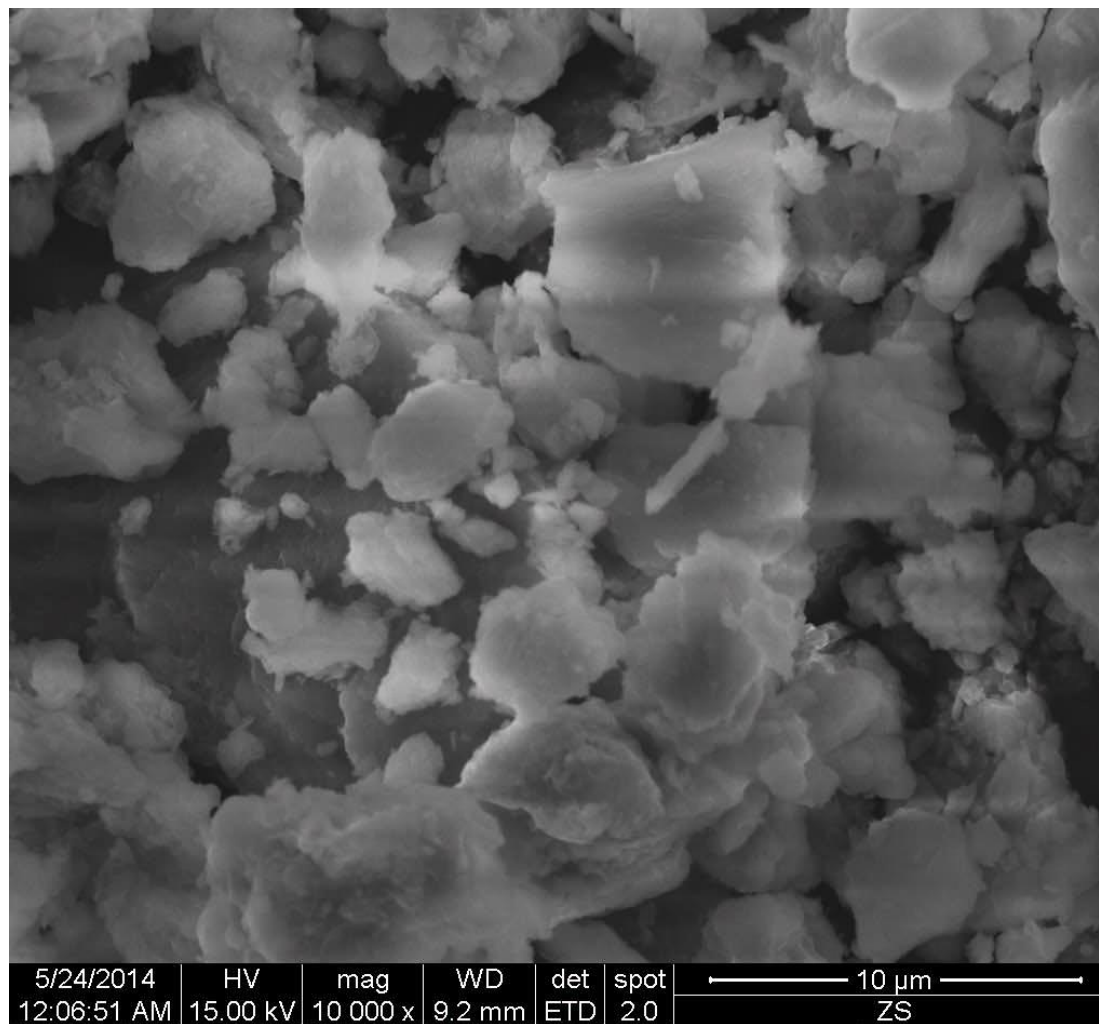


Figura A.59 SEM Fotomicrografía zeolita natural magnificado a 10000x.

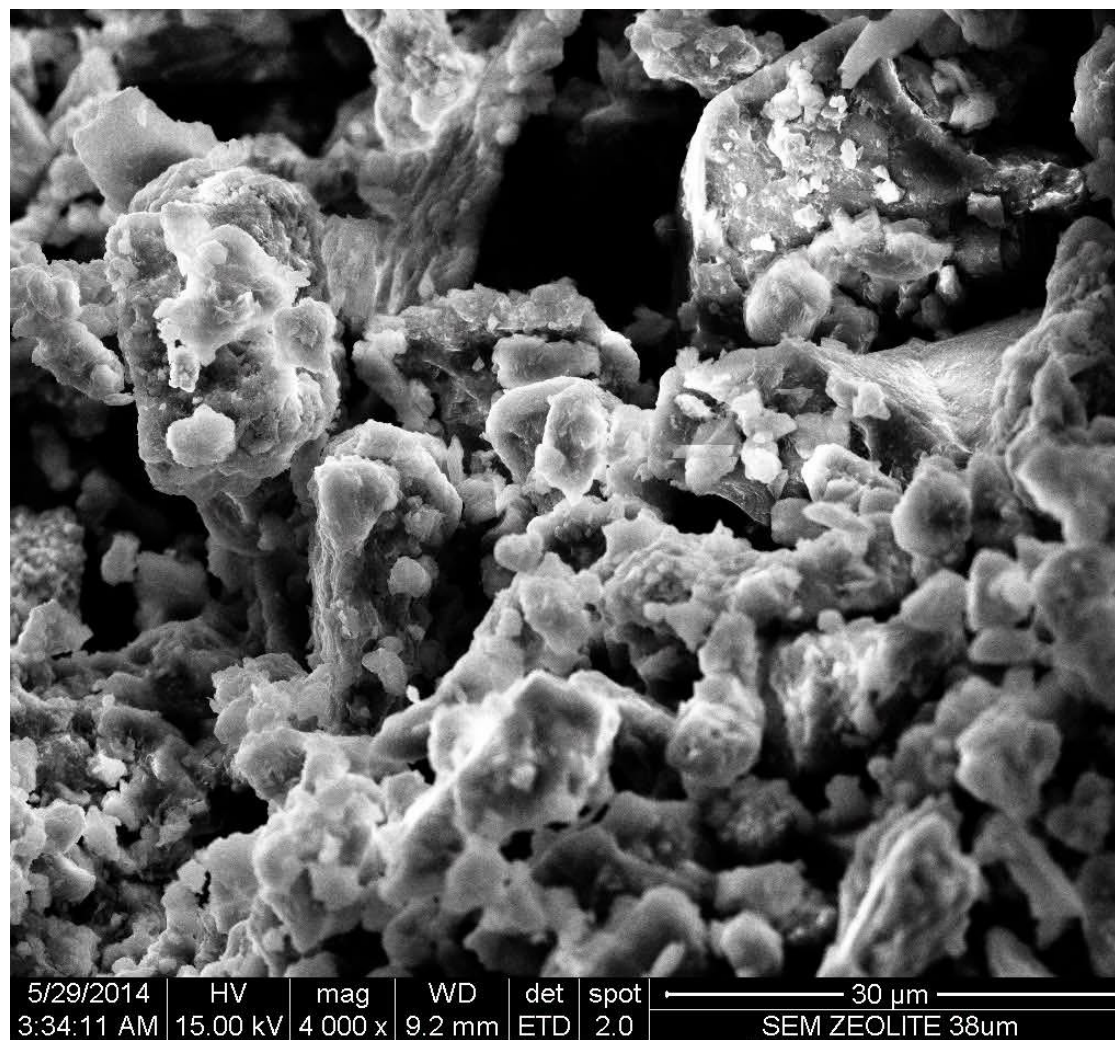


Figura A.60 SEM Fotomicrografía zeolita intercambiada con iones plata magnificado a 1000x.

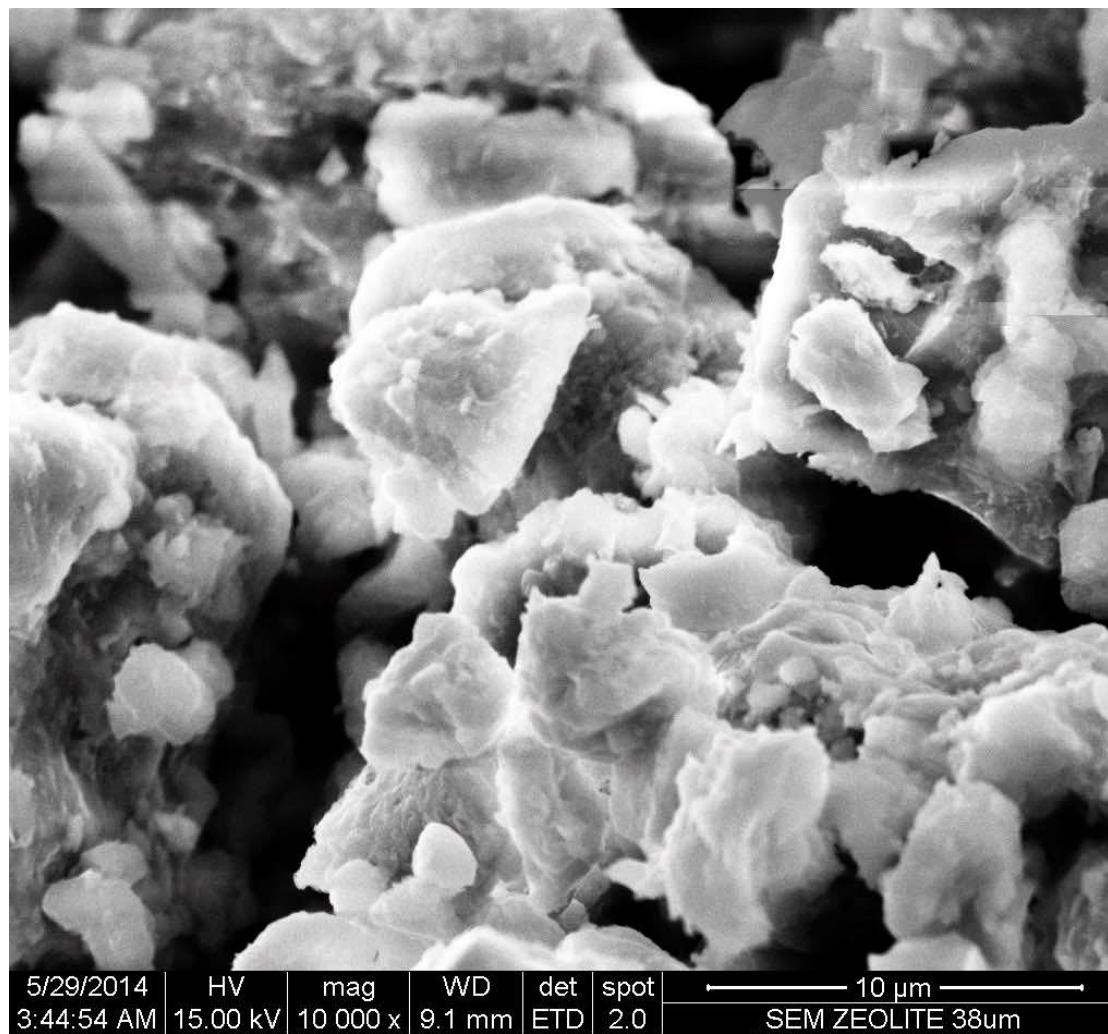


Figura A.61 SEM Fotomicrografía zeolita intercambiada con iones plata magnificada a 10000x.

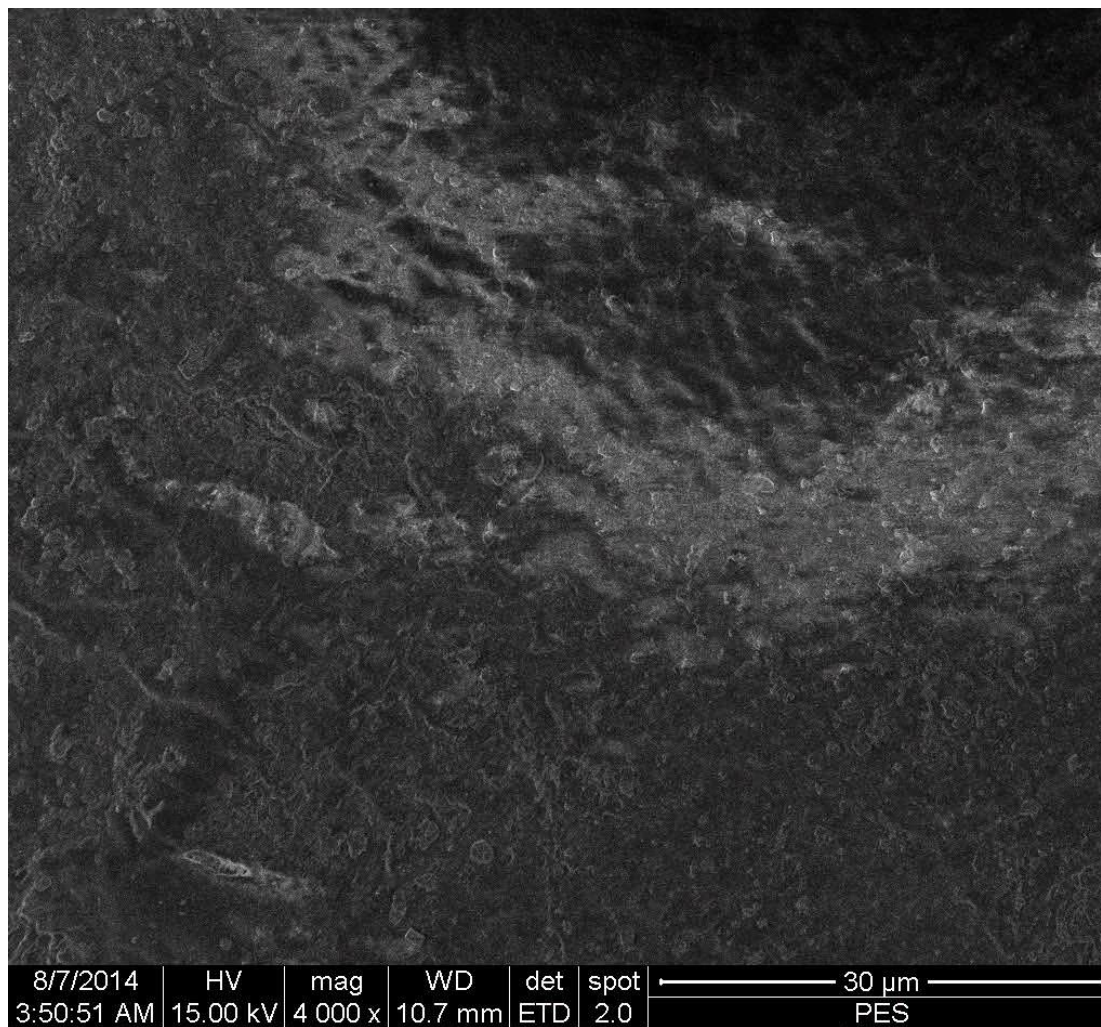


Figura A.62 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad magnificado a 4000x.

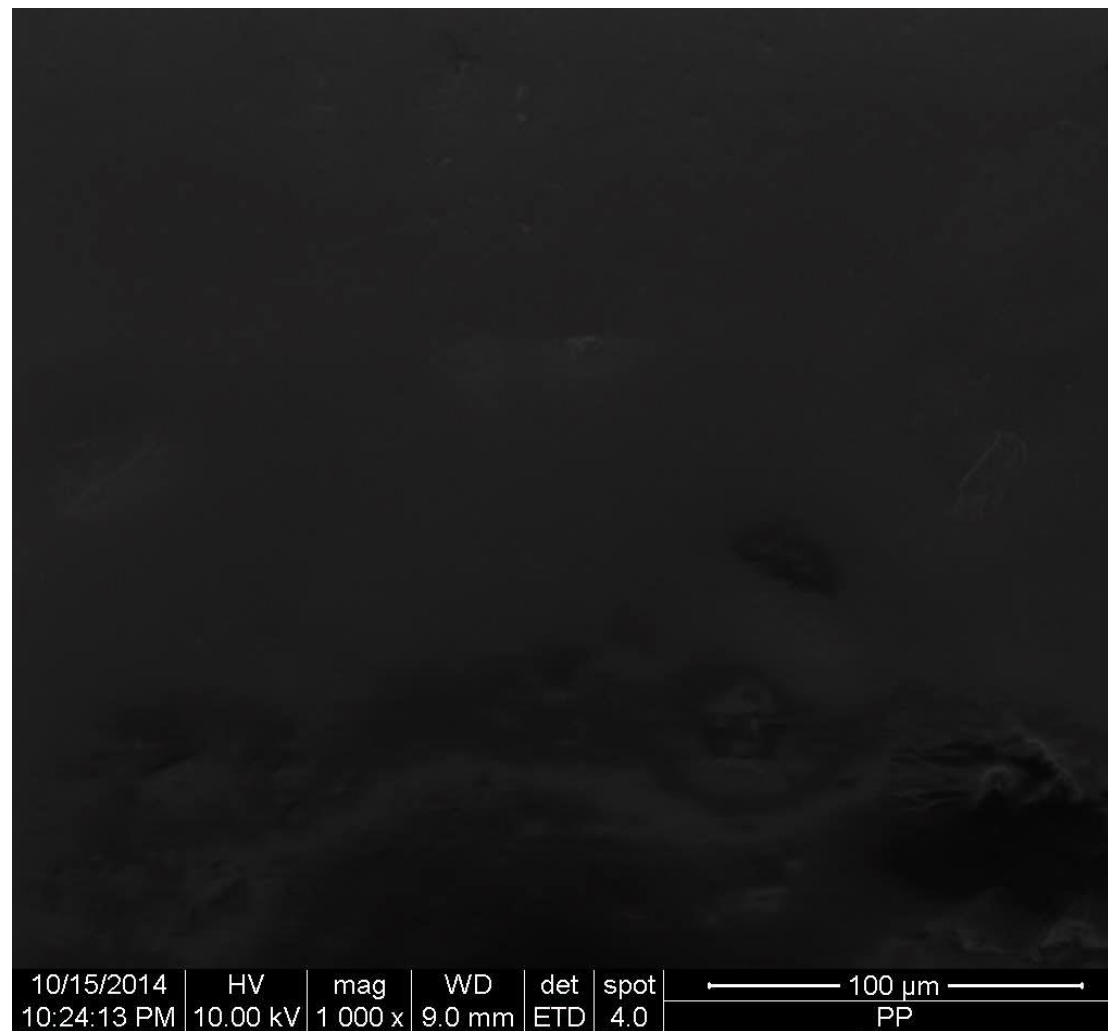


Figura A.63 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad magnificado a 1000x.

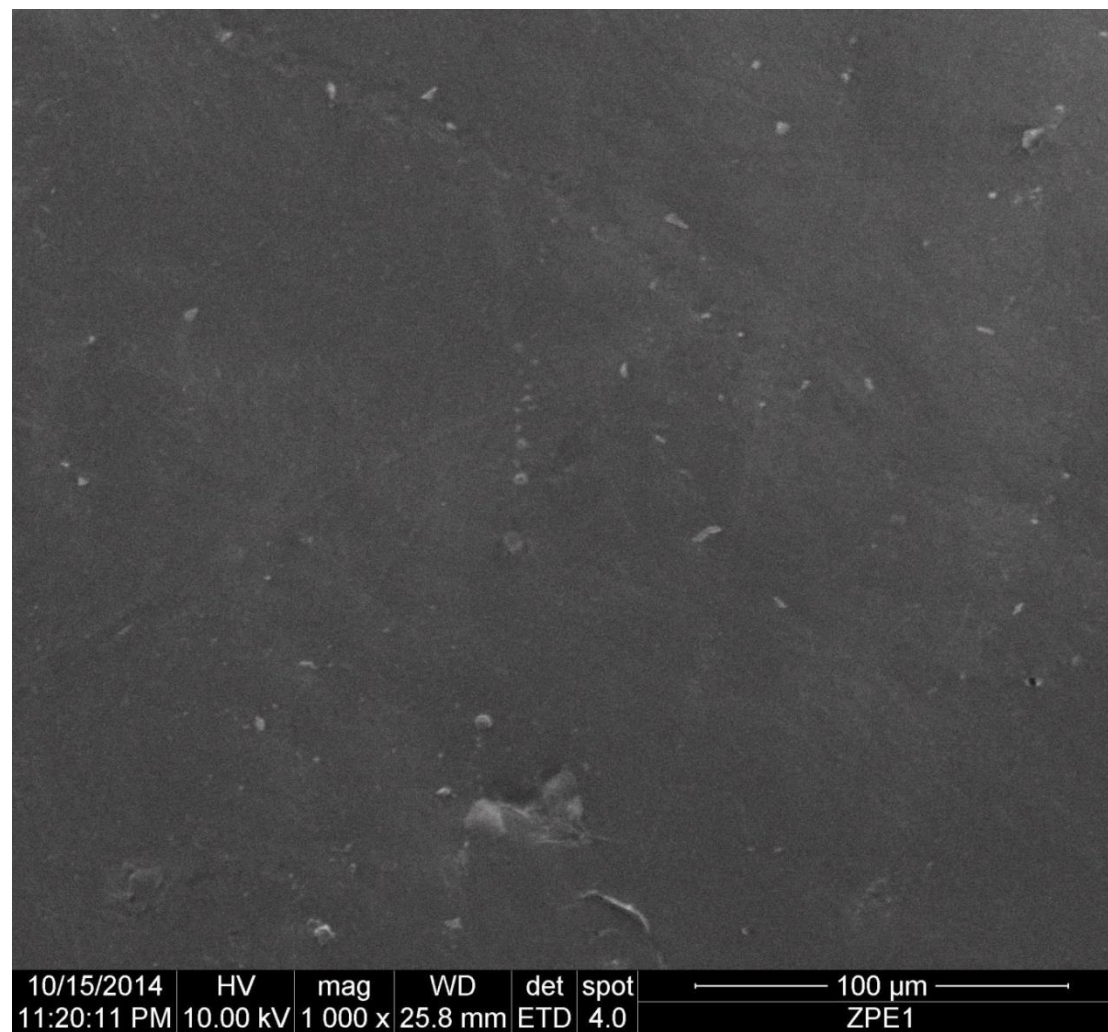


Figura A.64 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita natural al 1% magnificado a 1000x.

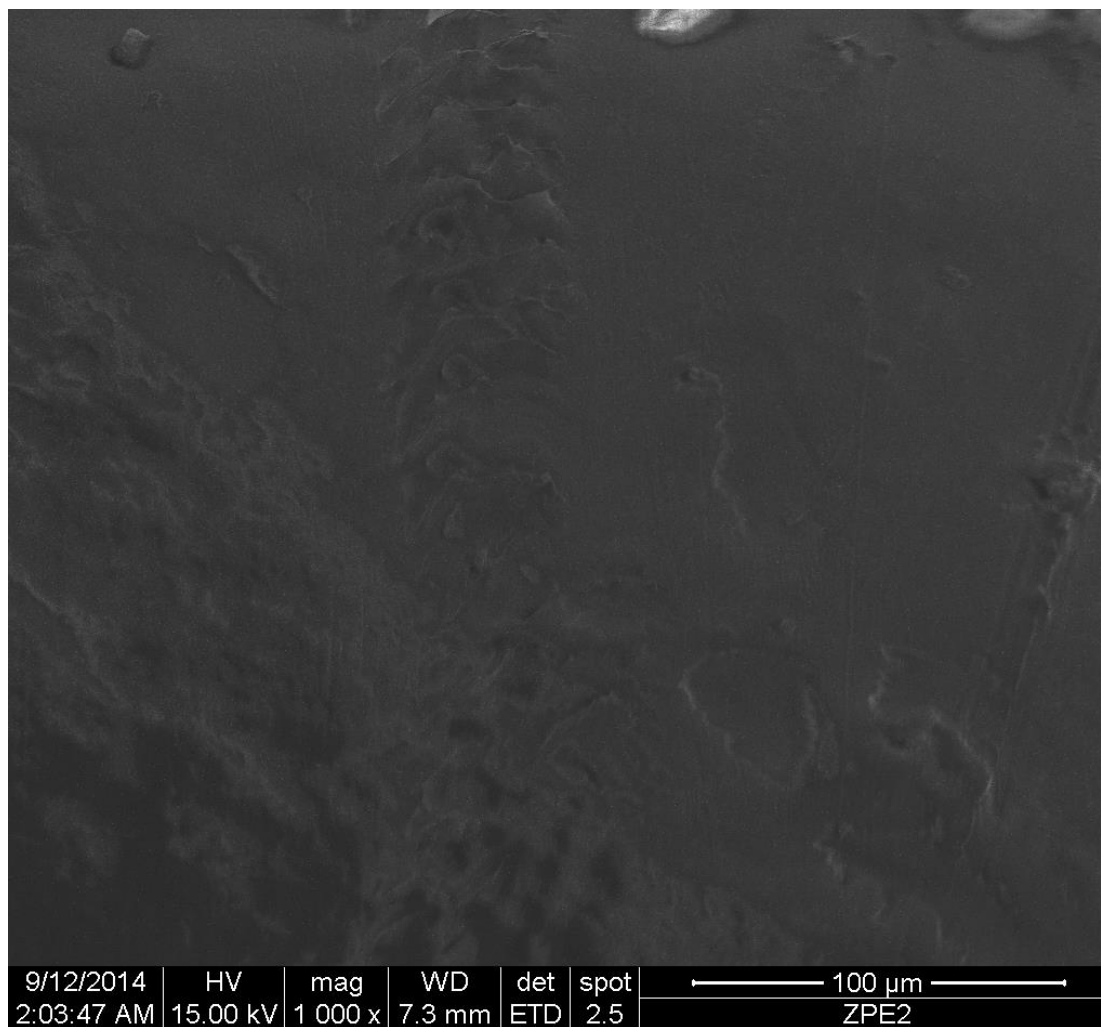


Figura A.65 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita natural al 2% magnificado a 1000x.

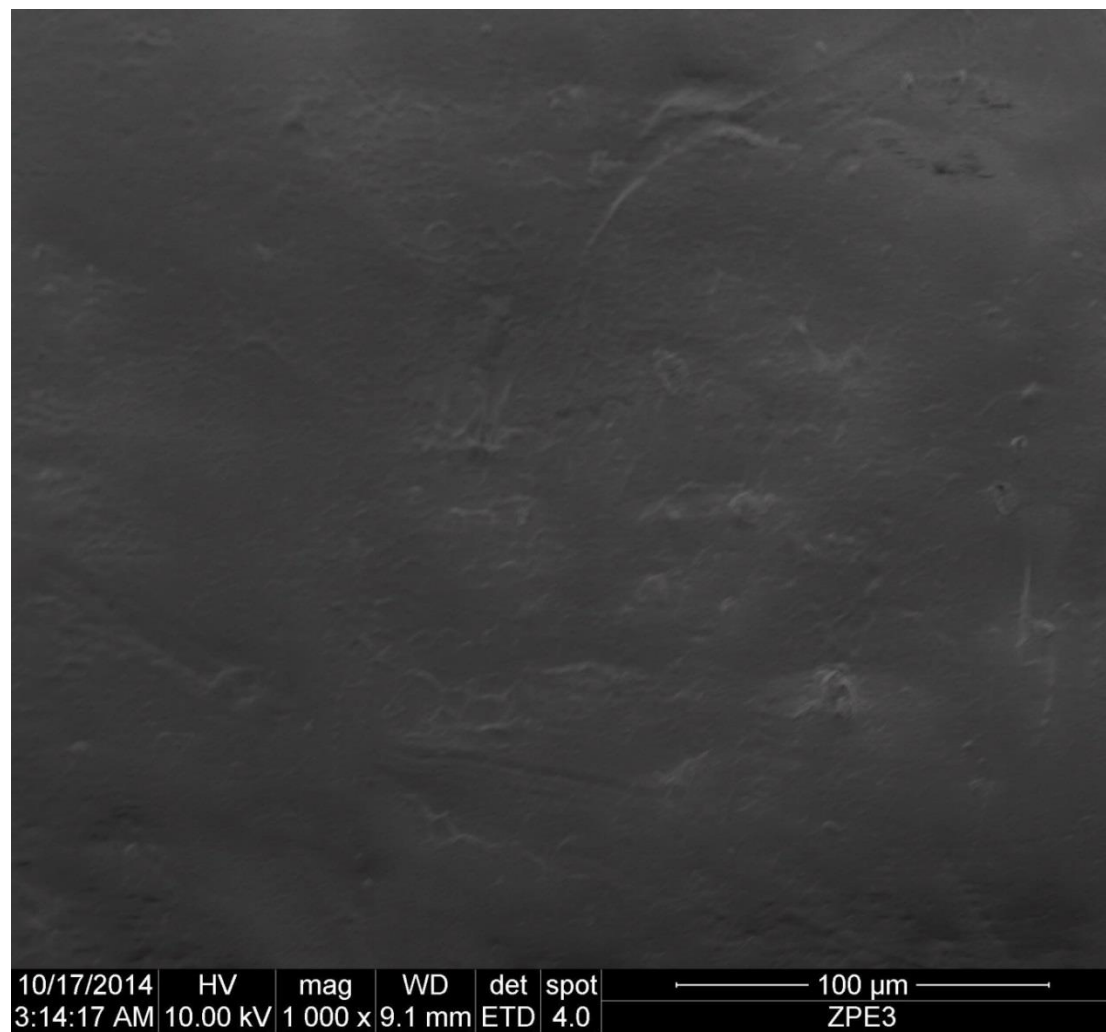


Figura A.66 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita natural al 3% magnificado a 1000x.

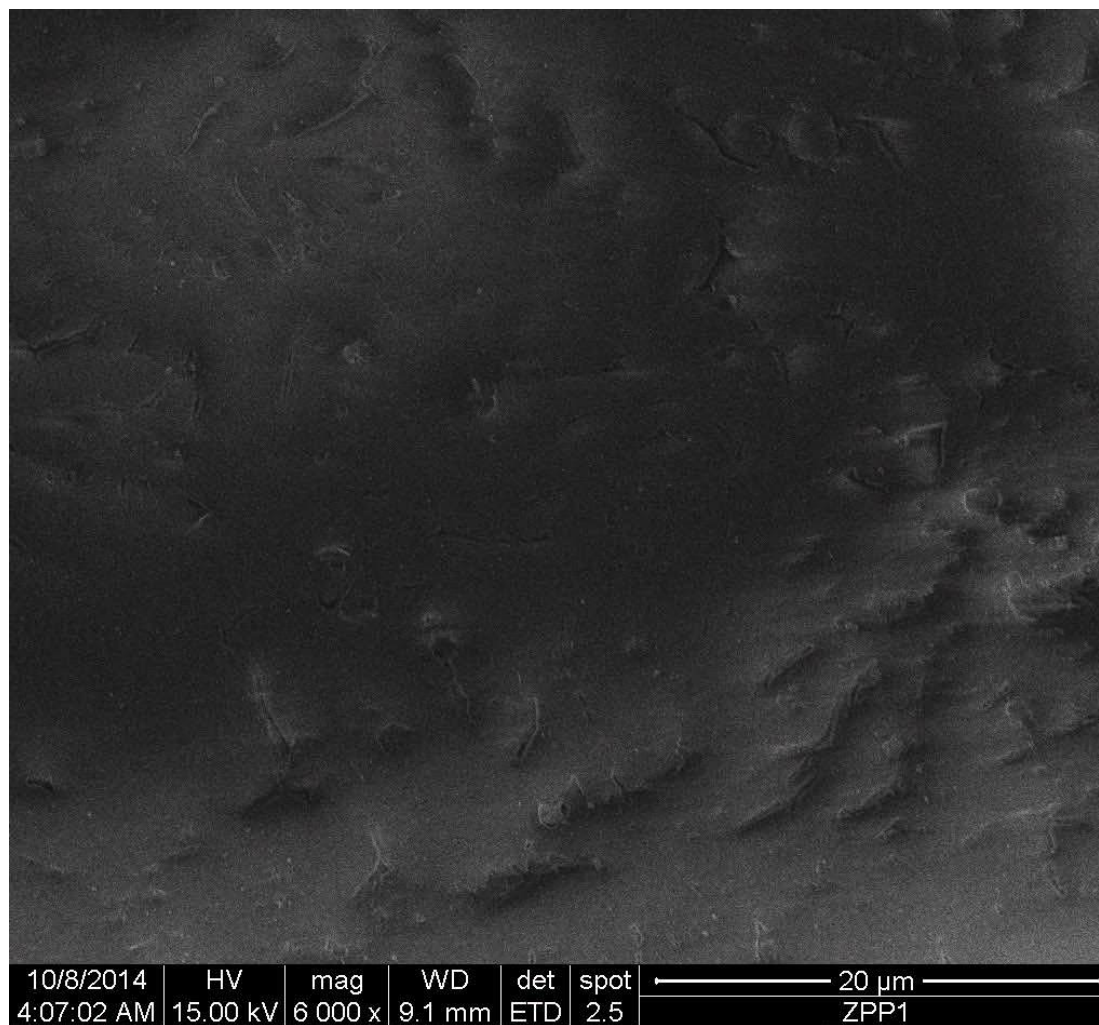


Figura A.67 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita natural al 1% magnificado a 6000x.

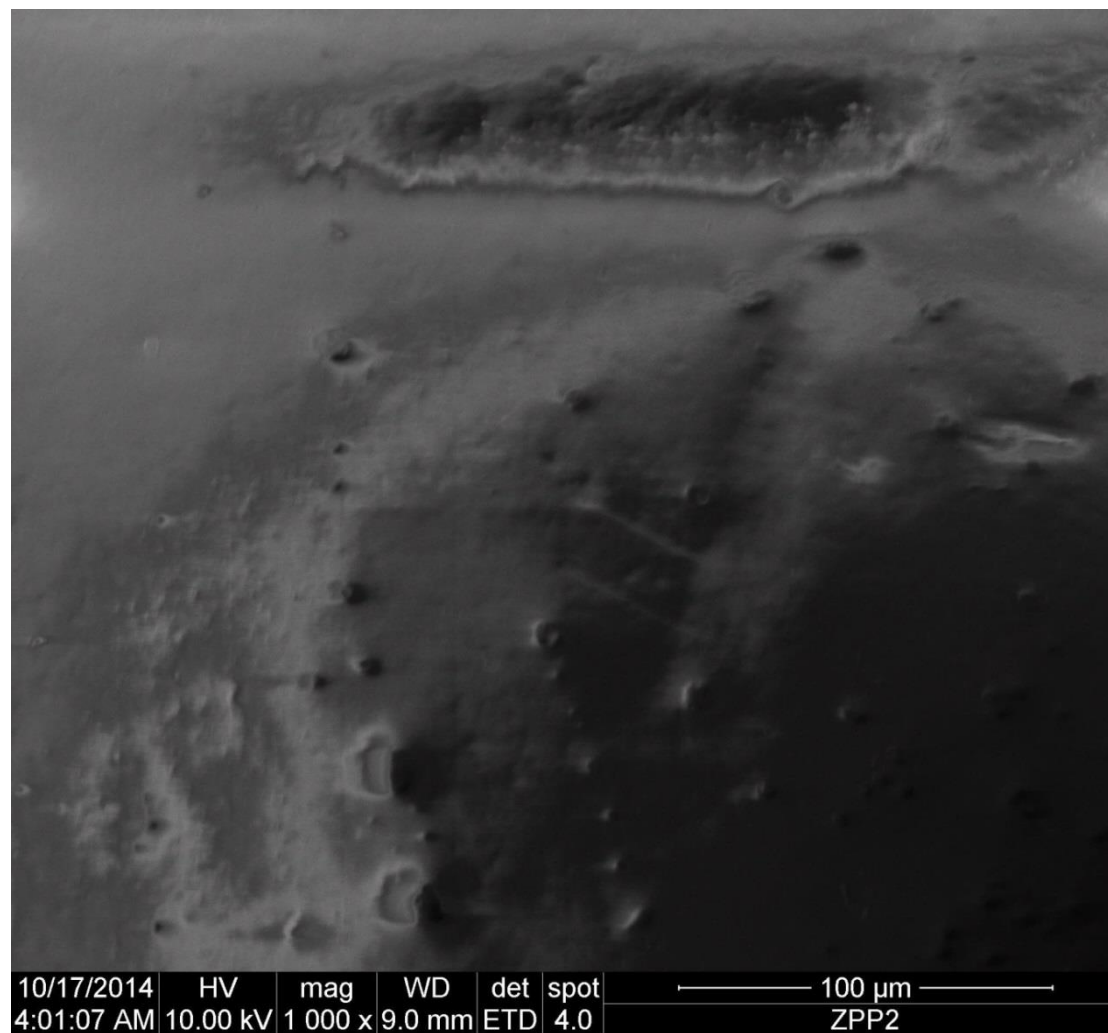


Figura A.68 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita natural al 2% magnificado a 1000x.

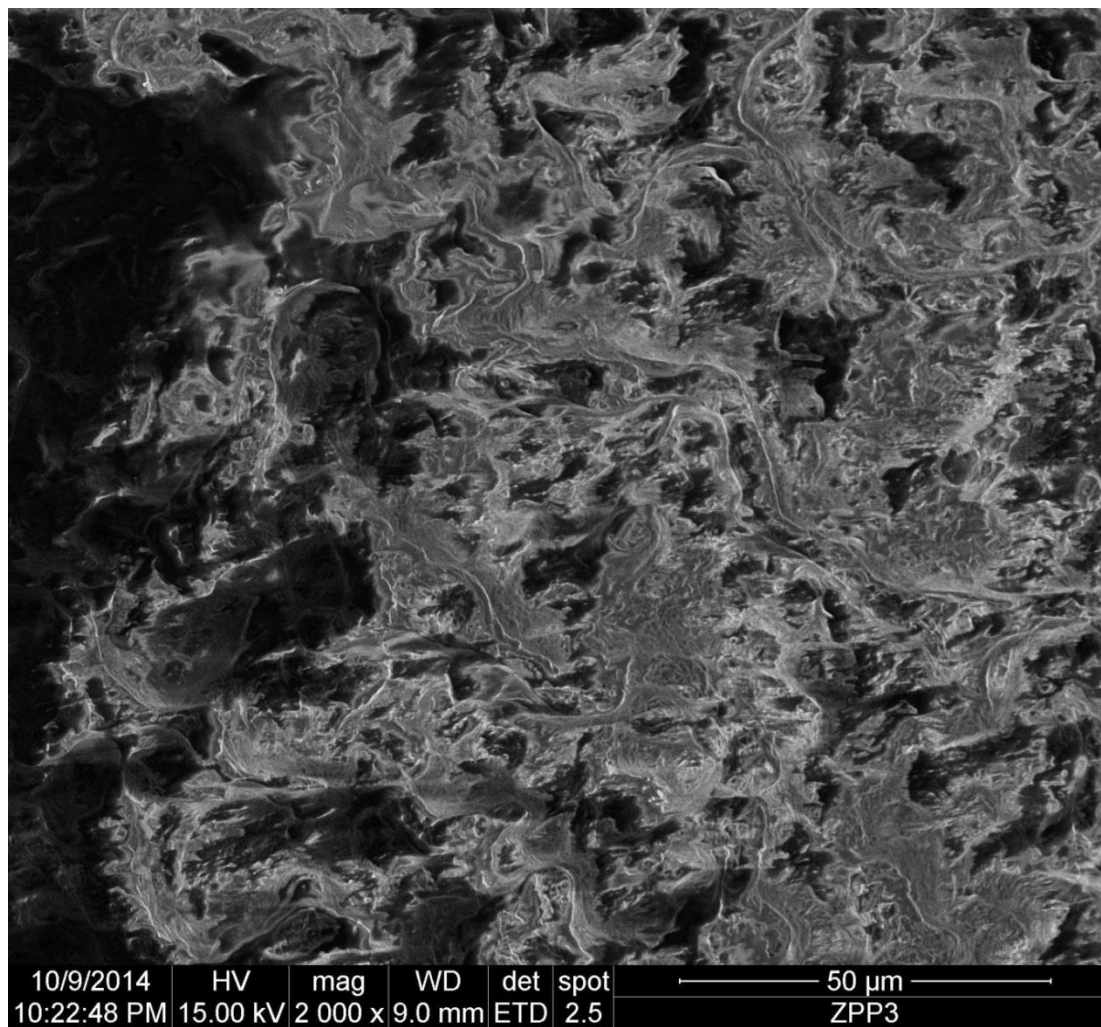


Figura A.69 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita natural al 3% magnificado a 2000x.

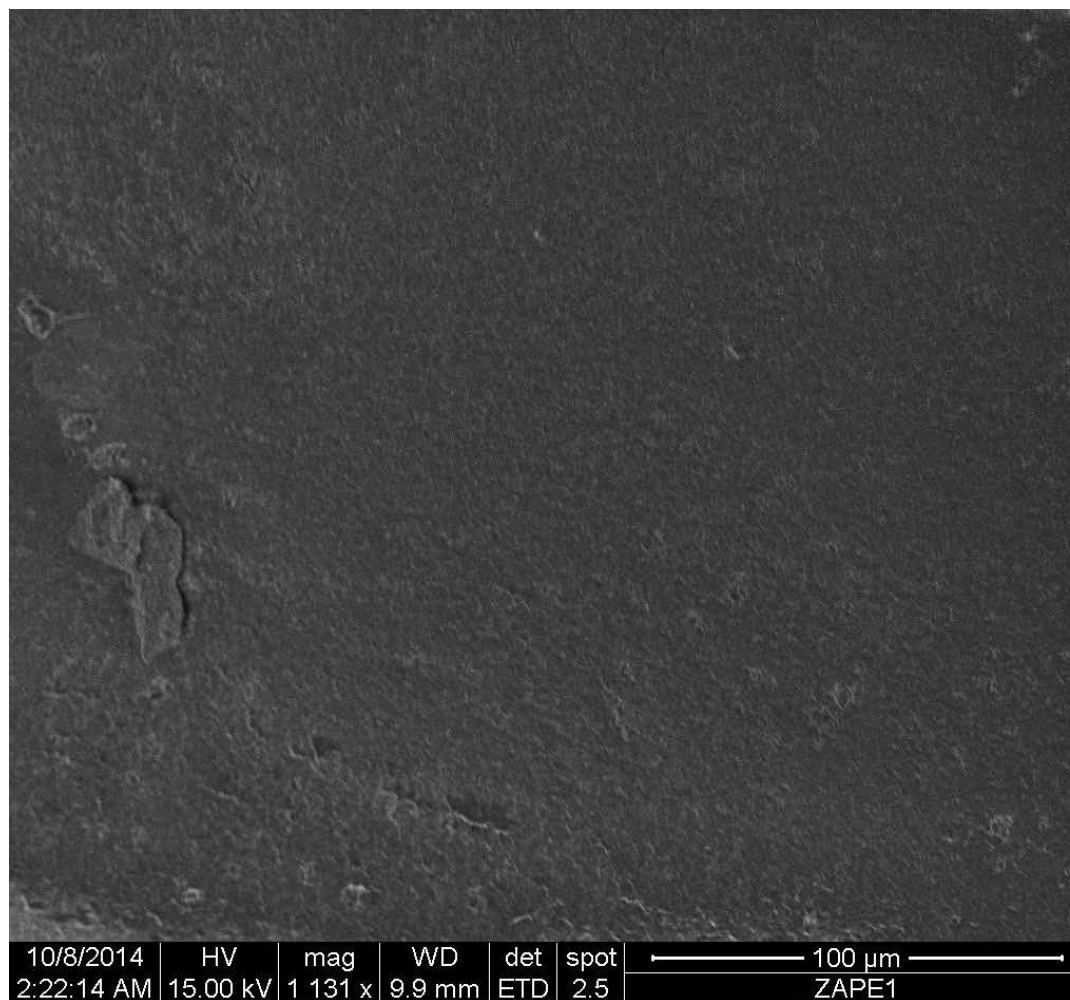


Figura A.70 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata al 1% magnificado a 1131x.

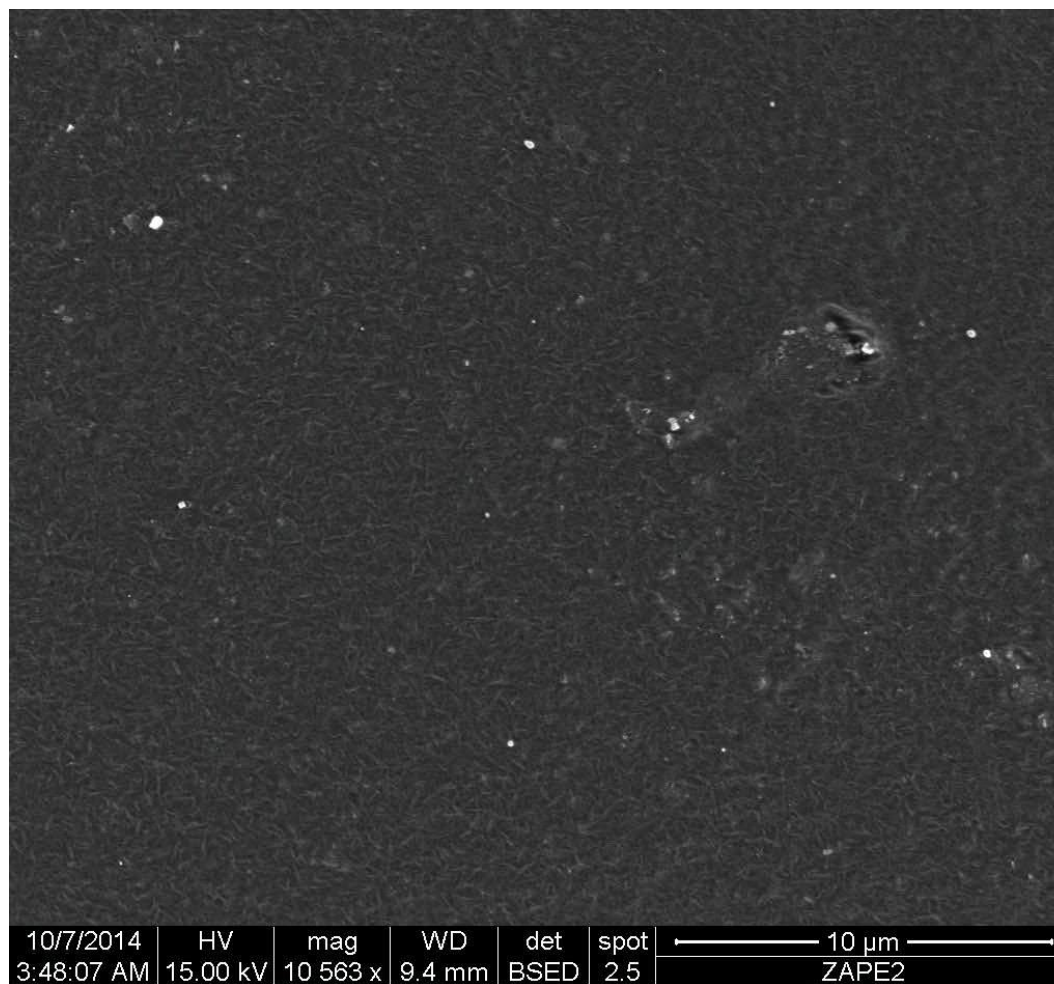


Figura A.71 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata al 2% magnificado a 10563x.

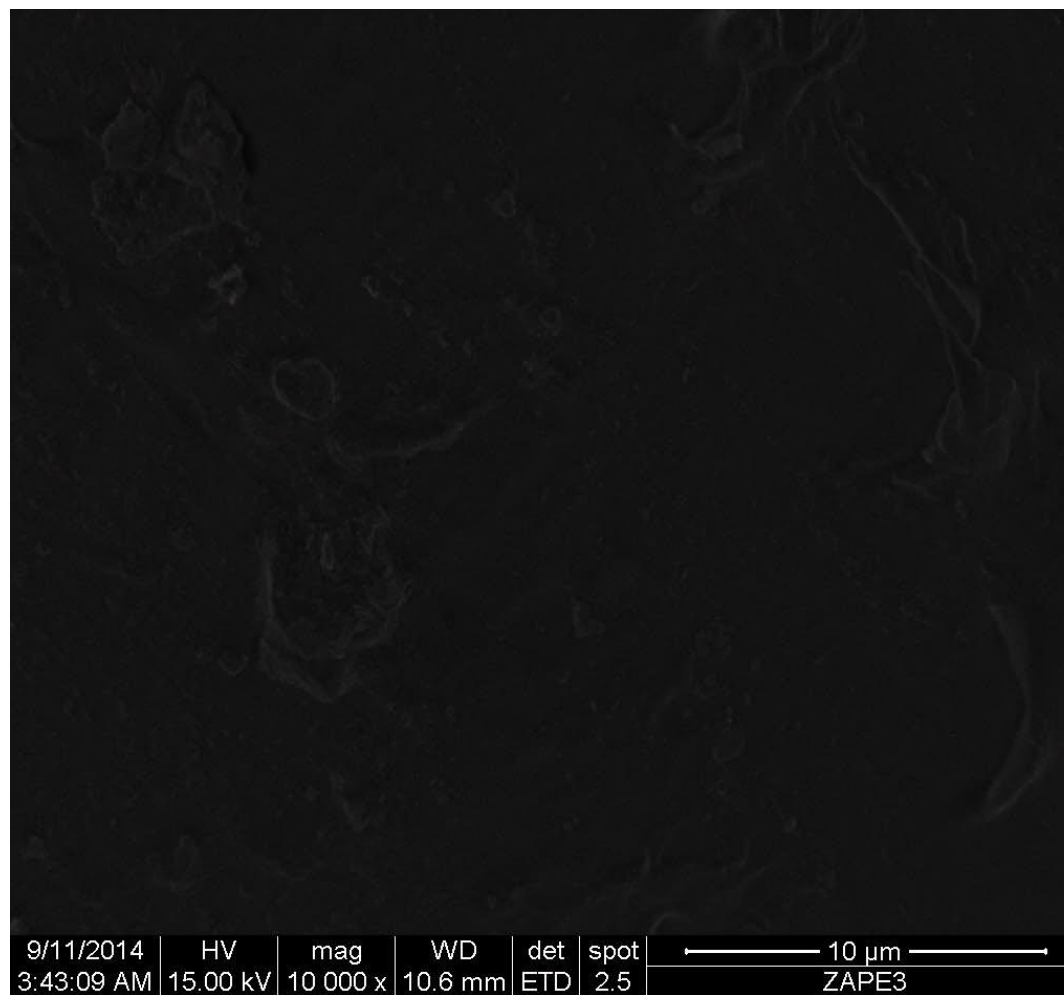


Figura A.72 SEM Fotomicrografía polietileno de baja densidad y zeolita intercambiada con iones plata al 3% magnificado a 10000x.

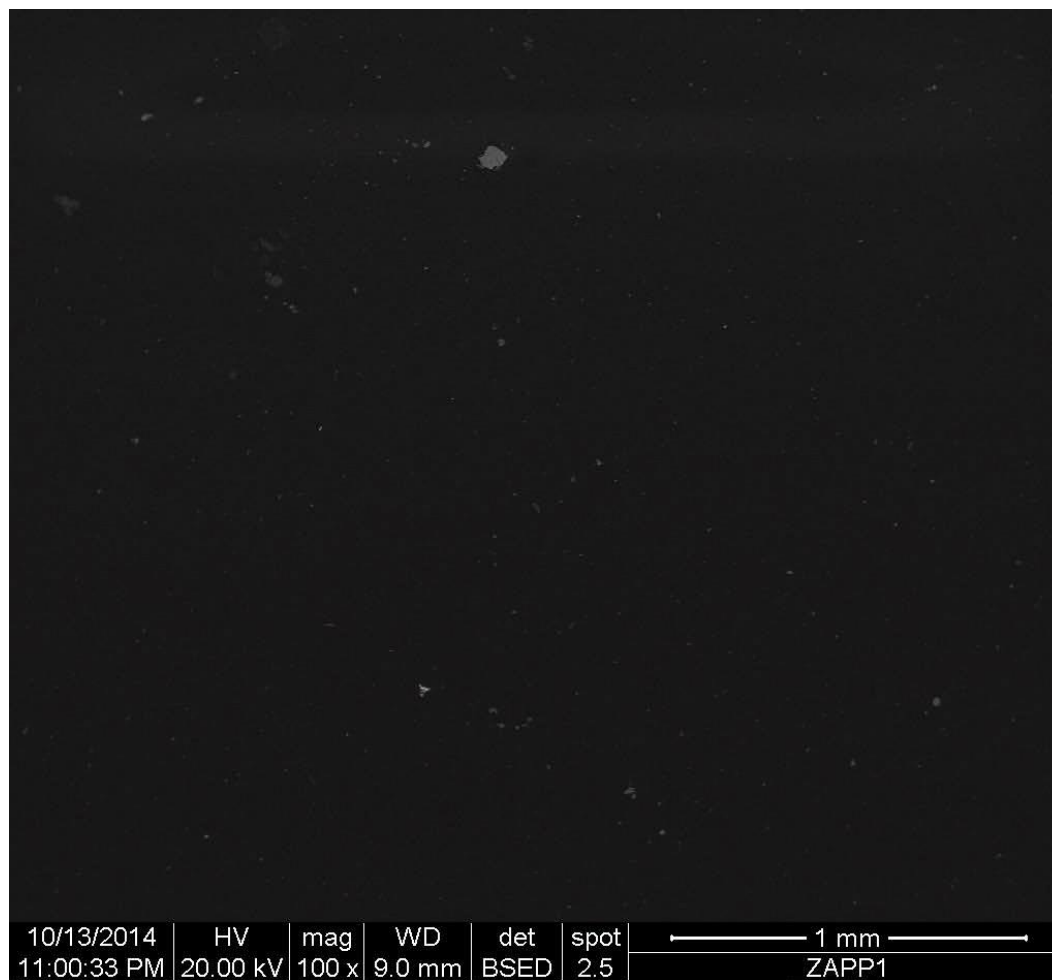


Figura A.73 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata al 1% magnificado a 100x.

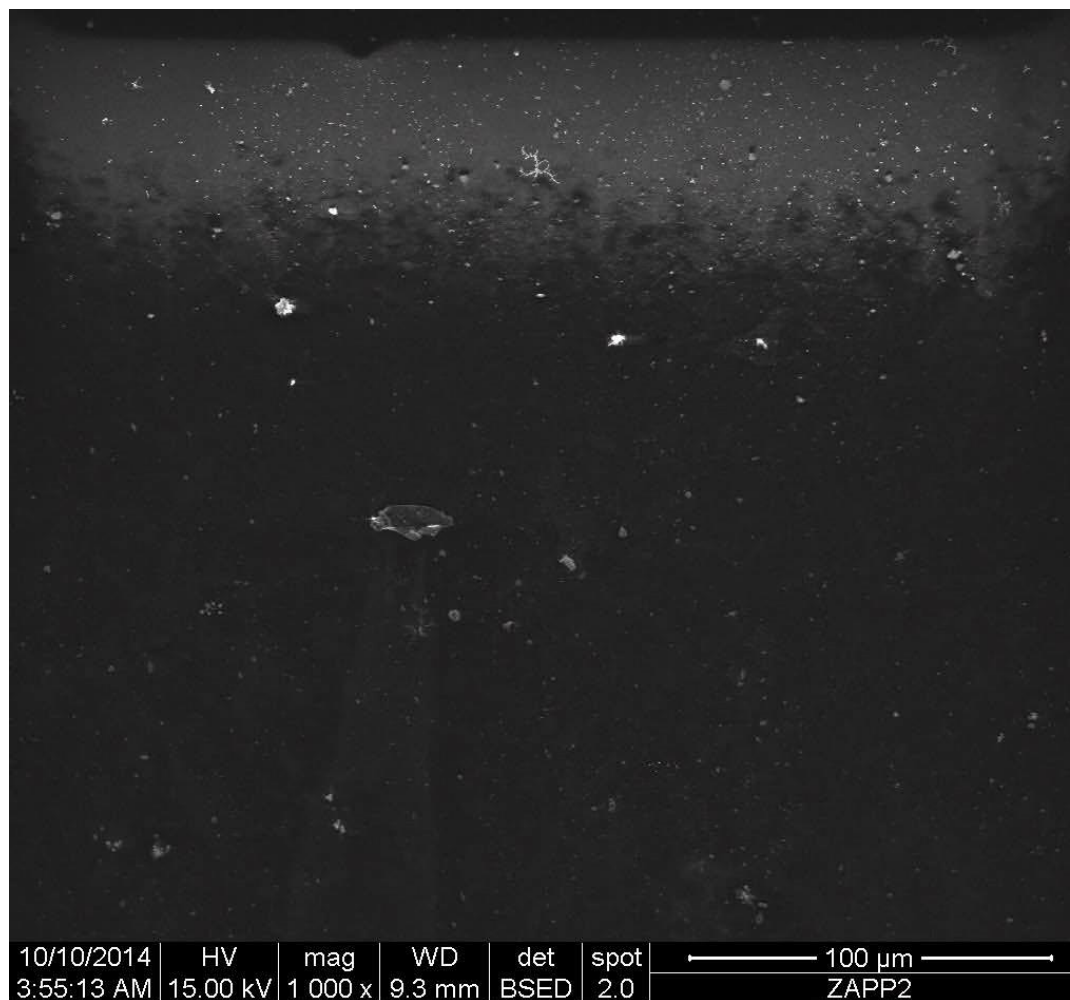


Figura A.74 SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata al 2% magnificado a 1000x.

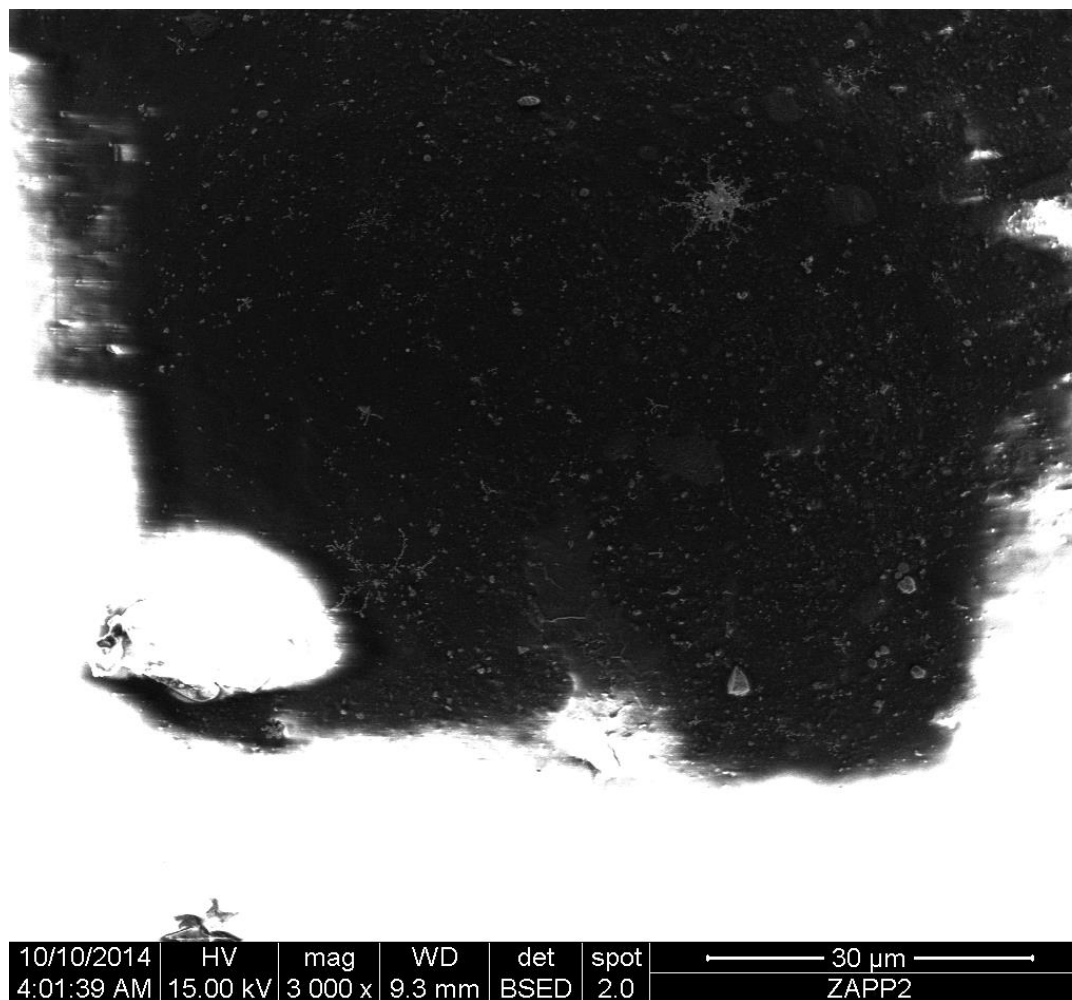


Figura A. 75. SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata al 2% magnificado a 3000x.



Figura A. 76. SEM Fotomicrografía polipropileno y zeolita intercambiada con iones plata al 3% magnificado a 1000x.

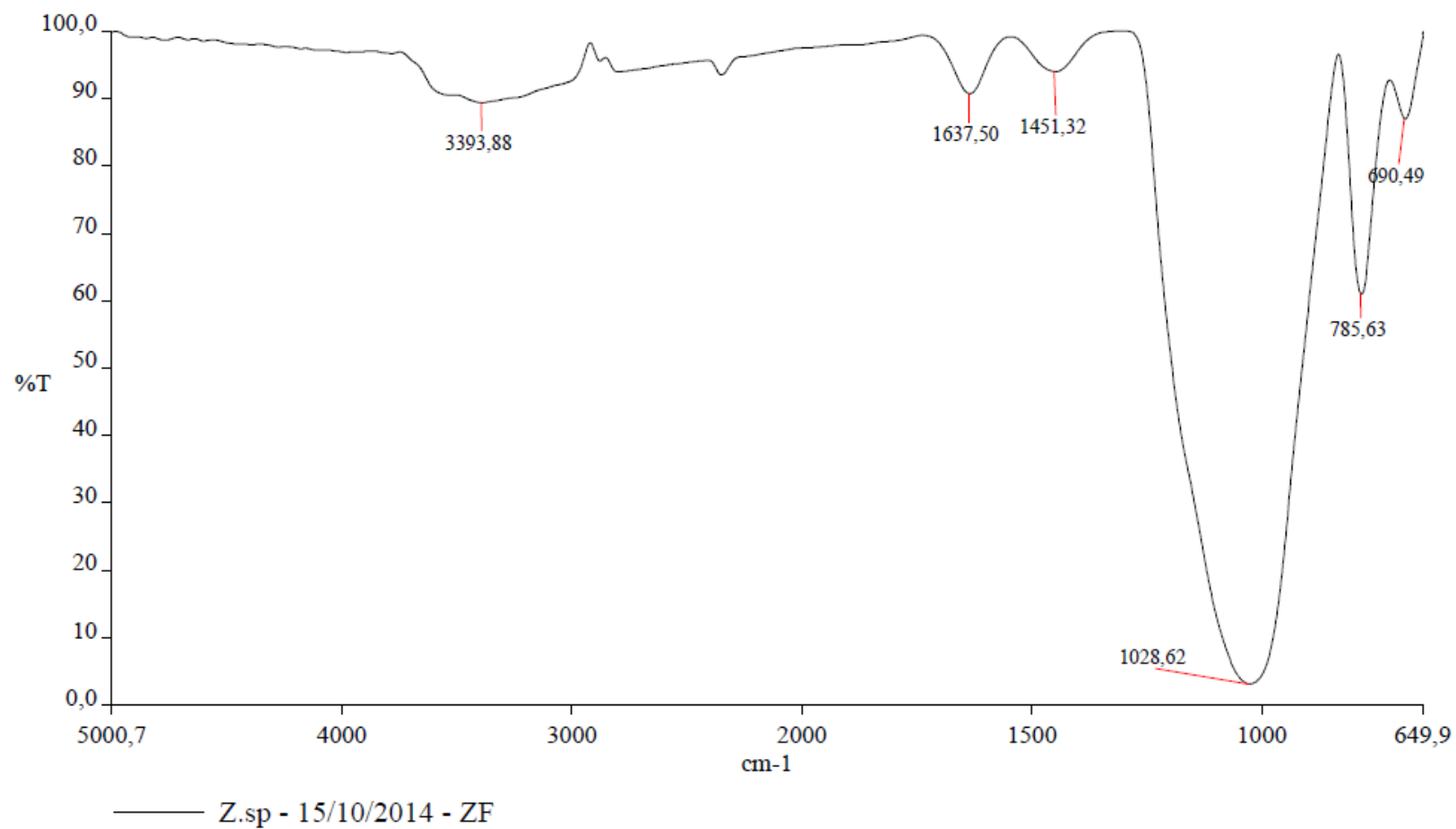


Figura A.77 Interpretación cualitativa del espectro infrarrojo de la zeolita natural ecuatoriana.

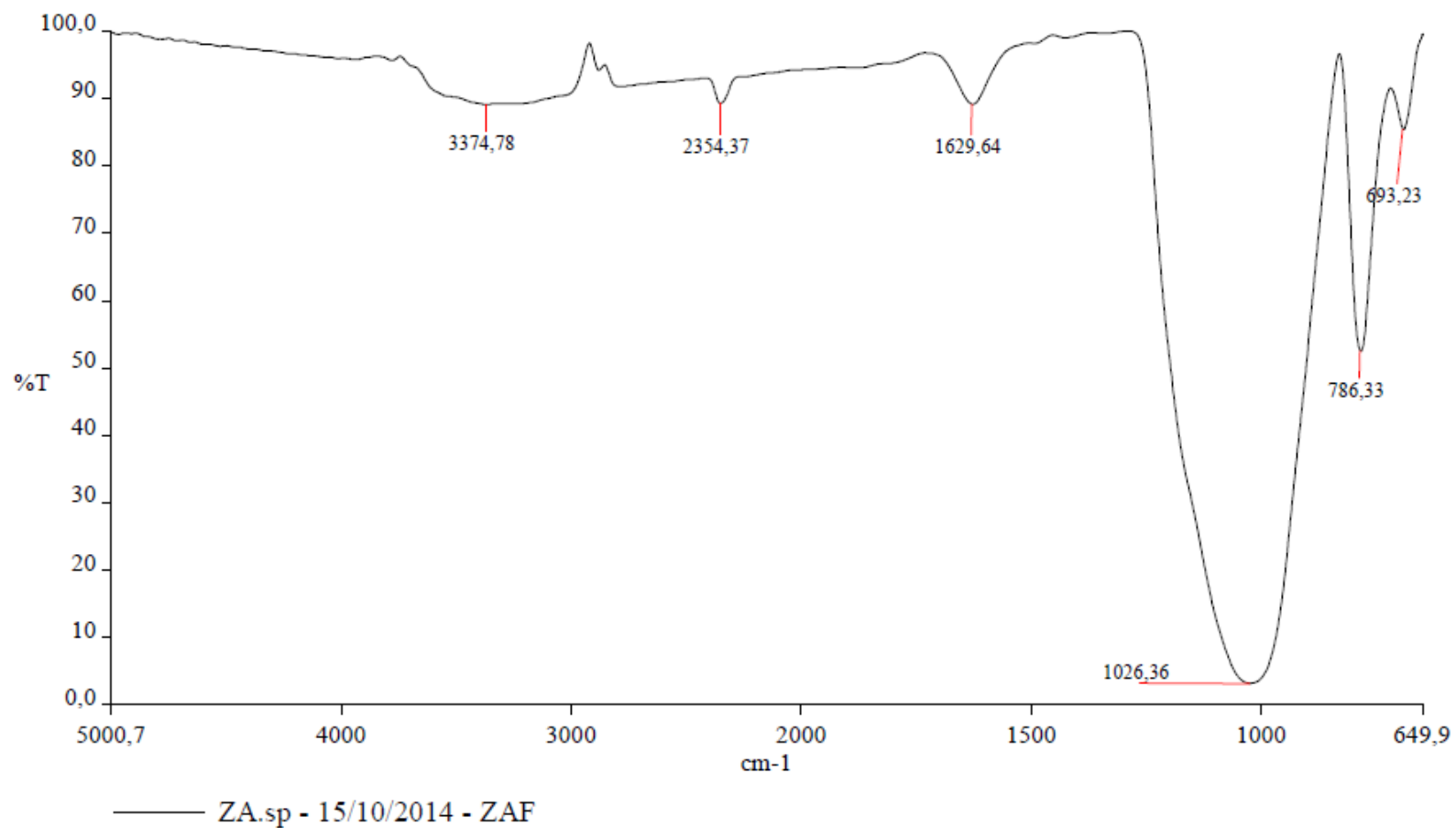


Figura A.78 Interpretación cualitativa del espectro infrarrojo de la zeolita intercambiada con plata.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Kamisoglu, K., "Synthesis of zeolite-polymer composites for biological applications", Thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University, 1-69, 2007.
- [2]. Hwang, C.-L., Tai, N.-H., "Removal of dimethylsulfide by adsorption on ion-exchanged zeolites", *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, 363-367, 2010.
- [3]. Harper, C., "Modern plastics handbook", ISBN: 9780070267145, Thermoplastics chapter, McGraw Hill, New York, 2000.
- [4]. BCE, "Banco Central del Ecuador", 2015. [Online]. Available: http://www.portal.bce.fin.ec/vto_bueno/comercio/consultaTotXNandinaConGrafico.jsp. [Accessed: 12-Ene-2015]
- [5]. Cámara de Comercio de Guayaquil, "Relación Comercial ECUADOR-COLOMBIA" 2013. [Online]. Available: <http://www.lacamara.org/website/images/boletines/informacion-comercial/relacion%20comercial%20ecuador%20-%20colombia.pdf>. [Accessed: 23-Oct-2014]
- [6]. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, "Módulo de Información Ambiental en Hogares", 2013. [Online]. Available: http://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Encuestas_Ambientales/Hogares-2013/201401_EnemduAmbientePresentacion.pdf. [Accessed: 10-Ene-2015]
- [7]. Ebnesajjad, S., "Plastic films in food packaging: materials, technology, and applications", ISBN: 9781455731121, Elsevier, 2013.

- [8]. Dogan, H., Murat, K., Yilmaz, T., "Ag/Zn Zeolite containing antibacterial coating for food-packaging substrates", *Journal of plastic film & sheeting*, 207-220, 2009.
- [9]. Han, J.H., "Antimicrobial food packaging", *Food Technol.*, 54(3), 56-65, 2000
- [10]. Pehlivan, H., Balkose, D., Ulku, S., "Characterization of pure and silver exchanged natural zeolite filled polypropylene composite films", *Compost. Sci. Technol.*, 65, 2049-2058, 2005
- [11]. Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N., Kim, J.O., "A mechanistic study of the antimicrobial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*", *Journal Biomed Mater Res.*, 52, 662-668, 2000.
- [12]. Clifton, R., "R. A. Zeolites", Bureau of Mines Minerals, 948-950, 1980.
- [13]. Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen, J., "Chemistry of zeolites and related porous materials", Wiley, ISBN 978-0-0470-822333, 22-34, 2007.
- [14]. Corma, A., Navarro, M., Pariente J., "Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to Mcm-41 and Its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 147-148, 1994.
- [15]. Clifton, R., "Natural and Synthetic Zeolites", Bureau of Mines Minerals, 2-5, 1987.
- [16]. Gallezot, P., "Preparation of metal clusters in zeolites", *Molecular Sieves*, Vol. 3, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 257-305, 2002.
- [17]. Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., "Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Material from a Layered Polysilicate." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680-682, 1993,.

- [18]. Grancaric, A., Tarbuk, A., Kovacek, I., "Nanoparticles of activated natural zeolite on textiles for protection and therapy", *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 15, 4, 203-210, 2009.
- [19]. Inoue, Y., Hoshino, M., Takahashi, H., Noguchi, T., Murata, T., Kanzaki, Y., Hamashima, H., Sasatsu, M., "Bactericidal activity of Ag-zeolite mediated by reactive oxygen species under aerated conditions", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 92, 37-42, 2002.
- [20]. Schierholz, J. M., Lucas, L. J., Rump, A., Pulverer, G., "Efficacy of silver coated medical devices", *Journal of Hospital Infection*, 40, 257-262, 1998.
- [21]. Pal, S., Tak, Y., Song, J., "Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*", *Applied and Environmental Microbiology*, 73, 1712-1720, 2007.
- [22]. Richards, R. M. E., Odelola, H.A., Anderson, B., "Effect of silver on whole cells and spheroplasts of a silver resistant *Pseudomonas aeruginosa*", *Microbios*, 39, 151-158, 1984.
- [23]. Jung, W. K., Koo, H. C., Kim, K. W., Shin, S., Kim, S. H., Park, Y. H., "Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*", *Applied and Environmental Microbiology*, 74 (7), 2171-2178, 2008.
- [24]. Elechiguerra, J., Burt, J., Morones, J., Camacho-Bragado, A., Gao, X., Lara, H., Yacaman, M., "Interaction of silver nanoparticles with HIV-1", *Journal of Nanobiotechnology*, 3:6, 2005.

- [25]. X., He, X., Huang, Z., Wang, Y., Yang, "The role of silver species on the hydrothermal stability of zeolite catalysts", *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 1, 398-403, 2011.
- [26]. Peter, A., M., Lynn, W., J., Frank A. B., "Macromolecules, Structure", *Encyclopedia of Physical Science and Technology: Polymers*, 3rd ed., ISBN 978-0-12-227410-7, 857-901, 1999.
- [27]. Crawford, R., J., "Plastics Engineering", Butterworth-Heinemann, Oxford, ISBN 0750637641, 2-18, 1998.
- [28]. Myer, K., "Applied Plastics Engineering Handbook", PDL Handbook Series, Elsevier Inc., ISBN: 978-1-4377-3514-7, 3-6, 2011.
- [29]. Dominick, R., Donald, R., "Engineered Product Design", Elsevier Ltd., ISBN 1856174166, 1-15, 2003.
- [30]. Charles, A., H., Edward, M., P., "Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia", John Wiley & Sons Inc., xi-xii, 2003.
- [31]. José, M., A., "Polymer reaction Engineering", Blackwell Publishing Ltd., ISBN 978-1-4051-4442-1, 1-15, 2007.
- [32]. Charles, A., H., "Modern Plastics Handbook", McGraw-Hill Companies Inc., ISBN 0-07-026714-6, 1.1-1.84, 2000.
- [33]. Robert, O., E., "Polymer Science and Technology", CRC Press LLC, ISBN 0-8493-8939-9, Chapter 15, 2000.
- [34]. Maeda, T., Nosé, Y., "A new antibacterial agent: Antibacterial Zeolite", *Artificial Organs*, 2, 129-130, 1999.
- [35]. Saengmee-anupharb, S., Srihirin, T., Thaweboon, B., Thaweboon, S., Amornsakchai, T., Dechkunakorn, S., Suddhasthira, T., "Antimicrobial effects

- of silver zeolite, silver zirconium phosphate silicate and silver zirconium phosphate against oral microorganisms”, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 3(1), 47-52, 2013.
- [36]. Sathishkumar, M., Sneha, K., Won, S.W., Cho, C.W., Kim, S., Yun Y.S., “Cinamon zeylanicum bark extract and powder mediated green synthesis of nanocrystalline silver particles and its bactericidal activity”, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 73, 332-338, 2009.
- [37]. Li, W.R., Xie, X.B., Shi, Q.S., Zeng, H.Y., Ou-Yang, Y.S., Chen, Y.B., “Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli*”, *Appl Microbiol Biotechnol*, 85, 115-122, 2010.
- [38]. Matsumura, Y., Yoshikata, K., Kunisaki, S., Tsuchido, T., “Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate”, *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 4278-4281, 2003.
- [39]. Ferreira, L., Fonseca, A.M., Botelho, G., Almeida- Aguiar, C., Neves, I., “Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver”, *Microporous and Mesoporous Materiales*, 160, 126-132, 2012.
- [40]. Guerra, R., Lima, E., Viniegra, M., Guzmán, A., Lara, V., “Growth of *Escherichia coli* and *Salmonella typhi* inhibited by fractal silver nanoparticles supported on zeolites”, *Microporous and Mesoporous materials*, 147, 267-273, 2012.
- [41]. Khare, M. D., Bukhari, S.S., Swann, A., Spiers, P., McLaren, I., Myers, J., “Reduction of catheter-related colonization by the use of a silver zeolite-impregnated central vascular catheter un adult critical care”, *Journal of Infection*, 54, 146-150, 2007.

- [42]. Ch., Baerlocher, L.B., McCusker, D.H., Olson; "Atlas Of Zeolite Framework Types" Sixth Ed., 2007.
- [43]. Lalueza, P., Carmona, D., Monzon, M., Arruebo, M., Santamaria, J., "Strong bactericidal synergy between peracetic acid and silver-exchanged zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, 156, 171-175, 2012.
- [44]. Baba, T., Iwase, Y., Inazu, K., Masih, D., Matsumoto, A., "Catalytic properties of silver-exchanged zeolites for propene production by conversion of methane in the presence of ethane", *Microporous and Mesoporous Materials*, 101, 142-147, 2007.
- [45]. Rachapudi, R., Chintawar, P.S., Greene, H.L., "Aging and structure/activity characteristics of Cr-ZSM-5 catalyst during exposure to chlorinated VOCs", *J. Catal.*, 185, 58–72, 1999.
- [46]. Abdullah, A.Z., Bakar, M.Z.A., Bhatia, S., "Effect of hydrogen treatment on the performance of Cr-ZSM-5 in deep oxidative decomposition of ethyl acetate and benzene in air", *Catal. Commun.*, 4 (11), 555–560, 2003.
- [47]. Tidahy, H.L., Siffert, S., Wyrwalski, F., Lamonier, J.F., Aboukais, A., "Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation", *Catal. Today*, 119, 317–320, 2007.
- [48]. Tsou, J., Magnoux, P., Guisnet, M., Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L., "Catalytic oxidation of volatile organic compounds; oxidation of methyl-isobutylketone over Pt/zeolite catalyst", *Appl. Catal. B*, 57, 117–123, 2005.
- [49]. Wong, C.T., Abdullah, A.Z., Bhatia, S., "Catalytic oxidation of butyl acetate over silver-loaded zeolites", *Journal of hazardous materials*, 157, 480-489, 2008.

- [50]. E.M. Cordi, J.L. Falconer, Oxidation of volatile organic compounds on a Ag/Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A*, 151, 179–191, 1997.
- [51]. Baek, S., Kim, J., Ihm, S., “Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOCs by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites”, *Catal. Today*, 93–95, 575–581, 2004.
- [52]. Wu, J.C., Chang, T., “VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports”, *Catal. Today*, 44, 111–118, 1998.
- [53]. Garetto, T.F., Rincón, E., Apesteguía, C.R., “Deep oxidation of propane on Pt-supported catalysts: drastic turnover rate enhancement using zeolite support”, *Appl. Catal. B*, 48, 167–174, 2004.
- [54]. Flores-Lopez, N.S., Castro-Rosas, J., Ramírez-Bon, R., Mendoza-Córdova, A., Larios-Rodríguez, E., Flores-Acosta, M., “Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles supported in natural zeolite chabazite”, *Journal of Molecular Structure*, 1028, 110-115, 2012.
- [55]. Lytle, R. B., “The management of abused oral tissues in complete denture construction”, *Journal of Prosthetic Dentistry*, 1, 21-42, 1957.
- [56]. Mckill, E., Hopsu-Havu, V. K., “Mycotic growth and soft denture lining materials”, *Acta Odontologica Scandinavica*, 35, 197-205, 1977.
- [57]. Matsuura, T., Abe, Y., Sato, Y., Okamoto, K., Ueshige, M., Akagawa., “Prolonged antimicrobial effect of tissue conditioners containing silver-zeolite”, *Journal of Dentistry*, 25(5), 373-377, 1997.
- [58]. Kampf, G., Dietze, B., Grobe-Siestrup, C., Wendt, C., Martiny, H., “Microbicidal Activity of a New Silver-Containing Polymer, SPI-ARGENT II”, *Antimicrob. Agents Chemother*, 42(9), 2440, 1998.

- [59]. Okan, D., Woo, K., Sibbald, R.G., "So what if you are blue? Oral colloidal silver and argyria are out: safe dressings are in", *Advances in Skin & Wound Care*, 20 (6), 326–30, 2007.
- [60]. Schierholz, J., Beuth, J., Pulverer, G., Konig, D.-P., "Silver-containing polymers", *Antimicrob. Agents Chemother.*, 43(11), 2819, 1999.
- [61]. Williams, R. L., Williams, D.F., "Albumin adsorption on metal surfaces", *Biomaterials* 9(206), 1988.
- [62]. Darouiche, R., "Anti-Infective efficacy of Silver-Coated Medical Prostheses", *State-of-the-art clinical article*, 29, 1371-1377, 1999.
- [63]. Wang, J., Li, J., Ren, L., Zhao, A., Li, P., Leng, Y., Sun, H., Huang, N., "Antibacterial activity of silver surface modified polyethylene terephthalate by filter cathodic vacuum arc method", 201, 6893-6896, 2001.
- [64]. Bastani, D., Esmaeili, N., Asadollahi, M., "Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 375-393, 2013.
- [65]. Ciobanu, G., Carja, G., Ciobanu, O., "Preparation and characterization of polymer-zeolite nanocomposite membranes", 27, 1138-1140, 2007.
- [66]. Tantekin-Ersolmaz, Ş., Atalay-Oral, Ç., Tather, M., et al., "Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes", *Journal of Membrane Science*, 175, 285-288, 2000.
- [67]. J.M., Duval, A.J.B., Kemperman, B., Folkers, M.H.V., Mulder, G., Desgrandchamps, C.A., Smolders, "Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes", *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 409, 1994.

- [68]. Morante, F., "Las Zeolitas de la Costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y Aplicaciones", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, 141-160, 2004.
- [69]. Kangcheng, Xu, "Raman Spectroscopic Studies Of Phase Equilibria In Binary Monovalent Metal Nitrates", Tesis Doctoral, University of Newfoundland, Departament of Chemistry, 1997.
- [70]. Murillo, R., Gavilanes, A., "Síntesis y Caracterización de la Cinética de la Reacción, Propiedades de Resistencia Mecánica y Conductividad Térmica de un Geopolímero formado por Activación Alcalina de Zeolita Natural Ecuatoriana como un material aislante térmico, Tesis suscrita previa la obtención de Ingeniero Químico, 1-246, 2014.
- [71]. Jíru, P., Schulz-Ekloff, G., Jacobs, P., Jaeger, N., "Metal Microstructures in Zeolites", 12, 45-58, 2009.
- [72]. Cornejo M., Elsen J., Paredes C., Baykara H., "Thermomechanical treatment of two Ecuadorian zeolite-rich tuffs and their potential usage as supplementary cementitious materials", J Therm Anal Calorim, 115, 309-321, 2014.
- [73]. Sertucha, J., Suárez, R., "Materiales inorgánicos aplicados en la fabricación de piezas de fundición, Anales de la real sociedad Española de Química, 17-27, 2005.
- [74]. H. Jeske, A. Schirp, and F. Cornelius, —Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and

polypropylene in wood plastic composites (WPC), *Thermochim. Acta*, vol. 543, pp. 165–171, 2012.

- [75]. Rodríguez, R., "Síntesis y Caracterización de Biocompuestos Reforzados con Fibra de Bambú Ecuatoriana", Tesis suscrita previa la obtención de Ingeniero Químico, 1-257, 2014.
- [76]. M. Li, G. Li, J. Jiang et al., "Preparation, antimicrobial, crystallization and mechanical properties of nano-ZnO-supported zeolite filled polypropylene random copolymer composites", *Composites Science and Technology*, 81, 30-36, 2013.
- [77]. M Rivera-Garza, M.T Olgúin, García-Sosa, D Alcántara, G Rodríguez-Fuentes, "Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material", *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, 3, 431-444, 2000.