



**Síntesis y recubrimiento del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide)
(PPTA) con nanomateriales para el posible refuerzo de prototipos de chalecos
antibalas**

Villarroel Estévez, Natalia Yessenia

Departamento de Ciencias de la Vida y de la Agricultura

Carrera de Ingeniería en Biotecnología

Trabajo de titulación previo, a la obtención del título de Ingeniera en Biotecnología

Angulo Paredes, Yolanda Del Rocío Ph.D.

18 de septiembre, 2020



Document Information

Analyzed document Villarroel Natalia_Proyecto de titulación.docx (D78691431)
Submitted 9/7/2020 3:28:00 AM
Submitted by Angulo Paredes Yolanda Del Rocío
Submitter email yrangulo@espe.edu.ec
Similarity 0%
Analysis address yrangulo.espe@analysis.arkund.com

Sources included in the report

SA	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE / TESIS ULTIMA.docx Document TESIS ULTIMA.docx (D25467486) Submitted by: alismadrid90@hotmail.com Receiver: bfnaranjo.espe@analysis.arkund.com	 1
SA	TESIS berrocal.docx Document TESIS berrocal.docx (D61602241)	 1

Firma:

Angulo Paredes Yolanda del Rocío, Ph.D.

DIRECTORA DEL PROYECTO DE TITULACIÓN



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA

CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, "Síntesis y recubrimiento del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide)(PPTA) con nanomateriales para el posible refuerzo de prototipos de chalecos antibalas" fue realizado por la señorita Villarroel Estévez Natalia Yessenia el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 07 septiembre 2020

Firma:

Angulo Paredes Yolanda del Rocio, Ph.D.

C. C.: 1715032718

Directora del Proyecto de Titulación



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA

CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, Villarroel Estévez, Natalia Yessenia, con cédula de ciudadanía n° 1725621641, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **Síntesis y recubrimiento del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA) con nanomateriales para el posible refuerzo de prototipos de chalecos antibalas** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Sangolqui, 07 septiembre 2020

Firma:

Villarroel Estévez Natalia Yessenia

C.C.: 1725621641



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA

CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo Villarroel Estévez Natalia Yessenia, con cédula de ciudadanía n° 1725621641, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **Titulo: Síntesis y recubrimiento del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA) con nanomateriales para el posible refuerzo de prototipos de chalecos antibalas en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi/nuestra responsabilidad.**

Sangolquí, 07 septiembre 2020

Firma

Villarroel Estévez Natalia Yessenia

C.C.: 1725621641

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis padres, a mis amigos y a todos aquellos quienes creyeron en mí, incluso en los momentos más oscuros de mi vida. Especialmente a mi querida amiga Daniela Pisuña, Danny, tú más que una amiga eres mi hermana y doy gracias a la vida por haberte puesto a mi lado desde pequeñas. No olvides que siempre serás la familia que no me tocó pero que siempre elegiría.

Esto es gracias a ustedes!

Natalia

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mi directora de tesis, la Doctora Yolanda Angulo, quien siempre ha estado en todo momento, dispuesta a ayudarme con cualquier duda que surgiera durante el proyecto. Por acercarme a las personas adecuadas para que la investigación avanzara y se desarrollara de la mejor manera, por ser una inspiración para mí, muchas gracias.

A los asistentes de investigación y técnicos de del laboratorio de materiales avanzados CENCINAT, por el apoyo y experiencia brindados en el tiempo que estuve ejecutando mi proyecto.

Finalmente, debo expresar mi más profunda gratitud a mis padres, familia y amigos por brindarme su apoyo inagotable y ser un estímulo continuo durante todos mis años de estudio, así como, durante el proceso de investigación y redacción de esta tesis. Este logro no hubiera sido posible sin ustedes.

Gracias a todos y cada uno de ustedes.

Natalia

Índice de contenidos

Análisis Urkund	2
Certificación	2
Responsabilidad de Autoría	3
Autorización de Publicación	5
Dedicatoria.....	6
Agradecimientos	7
Índice de contenidos	8
Índice de Tablas	11
Índice de Figuras	12
Índice de Abreviaturas	14
Resumen	16
Abstract	17
Capítulo I: Introducción	18
Formulación del Problema.....	18
Justificación del Problema	19
Objetivos de la investigación	20
Objetivo general	20
Objetivos específicos.....	20
Capítulo II: Marco Teórico.....	21
Aramida (Poly(p-phenylene-terephthalamide))	21
Estructura y propiedades del polímero PPTA.....	22
Proceso de hilatura del polímero	23
Chalecos antibalas	25
Materiales balísticos para chalecos antibalas	26
Nanoestructuras	28
Nanopartículas de cobre.....	28
Nanotubos de carbono	31
Nanotubos de titanato	33
Métodos de análisis.....	35
Espectroscopia de absorción ultravioleta y visible (UV-VIS)	35

Difracción de rayos-X (XRD)	35
Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	36
Dispersión Dinámica de la Luz (DLS)	37
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	37
Espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (EDS)	38
Viscosimetría	38
Máquina de ensayos universal (UTM)	39
Capítulo III: Materiales y Métodos	41
Síntesis de poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)	41
Análisis físicos y químicos del PPTA	43
Nanomateriales utilizados en el dopaje de las láminas de PPTA.....	45
Nanopartículas de cobre	45
Nanotubos de Titanato (TTNT)	48
Nanotubos de Carbono (MWCNT)	48
Elaboración de láminas con PPTA reciclado (tela Kevlar® reciclada).....	49
Elaboración de láminas del PPTA sintetizado	52
Análisis estructural de las láminas dosificadas	52
Análisis mecánico de las láminas poliméricas dosificadas.....	52
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
Síntesis y caracterización del poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)	53
Síntesis del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)	53
Caracterización de estructura cristalina del polímero PPTA.....	56
Síntesis y caracterización de las nanopartículas de cobre.....	60
Obtención del extracto vegetal de Pelargonium domesticum (Geranio)	60
Concentraciones de Nitrato de cobre (Cu(NO ₃) ₂) en la síntesis de nanopartículas.....	62
Caracterización de las nanopartículas de cobre	66
Láminas de PPTA dosificadas con nanomateriales	72
Láminas formadas mediante PPTA sintetizado	72
Láminas formadas mediante PPTA proveniente de chalecos antibalas reciclados.....	73

	10
Análisis estructural de las láminas dosificadas	76
Análisis en XRD.....	76
Análisis en EDS.....	77
Análisis en XPS.....	79
Análisis mecánico de las láminas dosificadas.....	84
Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones.....	88
Conclusiones.....	88
Recomendaciones.....	90
Bibliografía.....	91

Índice de Tablas

Tabla 1 Propiedades físicas del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA).....	55
Tabla 2 Porcentaje de concentración de elementos de las láminas dosificadas con nanomateriales	79
Tabla 3 Efecto de los nanomateriales en la concentración de grupos funcionales (%) en N1s de láminas de PPTA reciclado.....	81
Tabla 4 Efecto de los nanomateriales en la concentración de los grupos funcionales (%) en C1s de láminas de PPTA reciclado.....	82
Tabla 5 Análisis de resistencia mecánica de las láminas dosificadas.....	86

Índice de Figuras

Figura 1 Estructura del poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)	21
Figura 2 Viscosidad de la mezcla de PPTA en H ₂ SO ₄ en función de la concentración del polímero muestra dos dominios	24
Figura 3 Formación de las fibras de PPTA	25
Figura 4 Mecanismo de formación y estabilización de las nanopartículas de cobre	30
Figura 5 Imagen TEM de los Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)	32
Figura 6 Imagen TEM de la morfología de los nanotubos de titanato	34
Figura 7 Geometrías utilizadas en la medición de viscosidad	39
Figura 8 Prueba de tracción simple de un material	40
Figura 9 Prueba de tracción simple de un material	42
Figura 10 Proceso de lavado y secado del polímero PPTA	43
Figura 11 Proceso de concentración de polifenoles de <i>P. domesticum</i> mediante un Rotavapor Buchi R-210	46
Figura 12 Nanotubos de carbono funcionalizados (MWCNTf)	49
Figura 13 Pasta resultante de la disolución de las fibras poliméricas de Kevlar en H ₂ SO ₄	50
Figura 14 Formación de láminas de PPTA reciclado	51
Figura 15 Polímero Poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA), polvo	53
Figura 16 Espectros de XRD del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)	56
Figura 17 Patrón ecuatorial de Difracción de rayos X del polímero PPTA en polvo	57
Figura 18 Comparación de espectros XRD del polímero PPTA sintetizado en el laboratorio con un estándar teórico y una muestra de kevlar del CIDFAE ...	59
Figura 19 Determinación de Polifenoles totales en muestra de <i>P. domesticum</i>	61

	13
Figura 20 Espectro de absorción UV-Visible de extracto de <i>P. domesticum</i>	62
Figura 21 Síntesis de CuNPs utilizando diferentes concentraciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	65
Figura 22 Caracterización de CuNPs tamaño y forma	67
Figura 23 Espectros UV-visibles de nanopartículas de cobre sintetizadas mediante DMSO	68
Figura 24 Caracterización de tamaño y forma de las CuNPs-DMSO, en STEM y DLS.....	69
Figura 25 Comparación de los patrones de XRD de CuNPs-PPTA y CuNPs-DMSO	70
Figura 26 Análisis de EDS de las nanopartículas de CuNPs-PPTA y CuNPs-DMSO ...	71
Figura 27 Láminas del PPTA sintetizado en el laboratorio	73
Figura 28 Láminas de PPTA reciclado dosificadas con nanomateriales	75
Figura 29 Comparación de los espectros de XDR de las láminas de PPTA.....	77
Figura 30 Comparación de los espectros de EDS de las láminas de PPTA dosificadas	78
Figura 31 Análisis superficial en XPS de las láminas de PPTA dosificadas con nanomateriales.....	79
Figura 32 Espectros N1s y concentración de los grupos funcionales en las láminas de PPTA.....	81
Figura 33 Espectros C1s y concentración de los grupos funcionales en las láminas de PPTA.....	83
Figura 34 Láminas sometidas a análisis de tracción	84

Índice de Abreviaturas

Abs	Absorbancia
CNT	Nanotubos de carbono
CPT	Contenido de polifenoles totales
CuNPs	Nanopartículas de cobre
DLS	Dispersión de luz dinámica
DMSO	Di-metil sulfóxido
EDS	Espectroscopia de energía dispersa de rayos-X
LiCl	Cloruro de litio
M	Molaridad
mg	Miligramos
mL	Mililitros
mM	Milimolar
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
N	Normalidad
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetros
NMP	N-metil-pirrolidona
PPD	p-fenilen-diamina

PPTA	Poli-fenilen-tereftalamida
Py	Piridina
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
TPC	Cloruro de tereftaloilo
TTNT	Nanotubos de titanato
UV-VIS	Espectrofotómetro UV-visible
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X
XRD	Difracción de rayos x

Resumen

En el presente estudio se realizó la síntesis y el recubrimiento del polímero poli(p-fenilen-tereftalamida) (PPTA) con nanomateriales como nanotubos de carbono (MWCNT), nanotubos de titanato (TTNT) y nanopartículas de cobre (CuNPs), utilizando una concentración de 0.04%, con el fin de determinar el cambio en las características del polímero. El PPTA sintetizado en el laboratorio presentó los picos característicos de XRD a 110, 200 y 211, con una viscosidad inherente de 2.756 dL/g y densidad de 1.832 g/cm³; las láminas formadas con el PPTA sintetizado en el laboratorio fueron frágiles, por falta de alineamiento en las cadenas de amidas que conforman el polímero. Las láminas formadas por PPTA de chalecos antibalas reciclados, dosificadas con WMCNT presentaron un aumento en la resistencia a la tracción de 0.84 veces en comparación al polímero solo, en contraste con las láminas dosificados con CuNPs que presentaron una disminución en la resistencia a la tracción en 2.42 veces. Las CuNPs que se adicionaron fueron sintetizadas mediante química verde utilizando como agente reductor *Pelargonium domesticum* (Geranio), las cuales presentaban tamaños de 120.74±28.1nm con forma semiesférica. Láminas dosificadas con TTNT, resultaron quebradizas por lo que no se pudo realizar la prueba de tensión. Los análisis en XPS de las láminas con TTNT mostraron aumento en la concentración del grupo funcional –N-C=O a 56.55% y C-C a 56.37%, así como la disminución de –NH- a 29.76%, sugiriendo una posible ruptura en los enlaces de las cadenas de PPTA.

Palabras clave:

- POLI (P-FENILEN-TEREFTALAMIDA) (PPTA)
- NANOTUBOS DE CARBONO
- NANOTUBOS DE TITANATO
- NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Abstract

In the present study, the synthesis and coating of the poly (p-phenylene-terephthalamide) (PPTA) polymer with nanomaterials such as carbon nanotubes (MWCNT), titanate nanotubes (TTNT) and copper nanoparticles (CuNPs), was realized; using a concentration of 0.04%, to determine the change in the characteristics of the polymer. The PPTA synthesized in the laboratory presented the characteristic XRD peaks at 110, 200 and 211, with an inherent viscosity of 2,756 dL/g and a density of 1,832 g/cm³; the sheets formed with the PPTA synthesized in the laboratory were brittle, due to lack of alignment in the amide chains comprising the polymer. The sheets formed by PPTA of recycled bulletproof vests, dosed with WMCNT presented an increase in tensile strength in 0.84 times compared to the polymer alone, in contrast to the sheets dosed with CuNPs that decreased in tensile strength by 2.42 times. The CuNPs that were added were synthesized by green chemistry using *Pelargonium domesticum* (Geranium) as a reducing agent, which had sizes of 120.74 ± 28.1nm with a hemispherical shape. Sheets dosed with TTNT, were brittle so the tension test could not be performed. The XPS analyzes of the sheets with TTNT increased in the concentration of the functional group -NC = O to 56.55% and C-C to 56.37%, as well as the decrease of -NH- to 29.76%, suggesting a possible break in the bonds of the PPTA chains.

Keywords:

- **POLY (P-PHENYLENE-TEREPHTHALAMIDE) (PPTA)**
- **CARBON NANOTUBES**
- **TITANATE NANOTUBES**
- **COPPER NANOPARTICLES**

Capítulo I: Introducción

Formulación del Problema

Los chalecos antibalas se usan ampliamente como prendas de protección por soldados, policía nacional y agente de seguridad a nivel mundial, éstos se constituyen por tener una placa de cerámica o metal, una cubierta en forma de chaleco compuesto por varias capas de Kevlar, Spectral Shield, Twaron, entre otros materiales, el diseño depende de los diferentes estándares a cumplir pero su objetivo es de proteger aunque su ergonomía en muchos de sus casos no se ajusta a la anatomía del individuo, ocasionando malestar en el mismo (Kumar, 2016; Samir, Radwan, Sadek, & Elazab, 2018).

Dentro de las partes que constituye el chaleco antibalas se encuentra el poli-para-fenilen-tereftalamida (PPTA) que con nombre comercial se lo conoce como Kevlar. Este polímero fue producido en el laboratorio, volviéndose popular en la fabricación de chalecos antibalas desde 1971, debido a su peso ligero en comparación del voluminoso nylon balístico utilizado en esa época. El polímero está formado por un proceso de polimerización, que implica combinar moléculas en largas cadenas, para posteriormente ser hiladas como fibras de aramida y producir tela (Technique, Singh, Malik, & Lather, 2013). Los chalecos antibalas independientemente del fabricante o distribuidor cuentan con un tiempo de vida medio de alrededor 5 años, donde pasado ese tiempo el chaleco debe ser desechado y/o reemplazado por uno nuevo. Puesto que las propiedades del polímero se pierden, ocasionando el paso de proyectiles o esquilas al individuo que la porta. Los chalecos obsoletos que son descartados, generalmente son quemados, generando con esto una contaminación ambiental por emisiones de gases de combustión.

En los últimos años, se han implementado varias modificaciones para mejorar la resistencia de los chalecos y aumentar su protección. La implementación de nanoestructuras en la materia prima que conforman los chalecos antibalas reciclados y/o nuevos, permite dar una segunda vida además de conferir un aumento de las propiedades intrínsecas del polímero (Mittal, Rhee, Mišković-Stanković, & Hui, 2018).

Justificación del Problema

La importación de chalecos antibalas en el Ecuador no suele ser controlado, ya que no cuenta con una entidad reguladora, muchos de los chalecos utilizados por policía nacional o militares se encuentran obsoletos o son muy pesados, sin embargo, por falta de otro tipo de protección, estos siguen siendo utilizados. Generando la necesidad de contar con material de calidad que permita asegurara la seguridad de los miembros militares y policiales. Los chalecos antibalas están formados por fibras poliméricas conocidas más comúnmente como Kevlar. El Kevlar es una poliamida de cadena larga, que soporta altas temperaturas, confiriendo alta resistencia a la tracción y poco peso. Es una de los materiales más comúnmente usados en la industria de seguridad corporal (Arrieta, David, Dolez, & Vu-Khanh, 2011). Sin embargo, este tipo de polímero es sensible a balas de alta velocidad disparadas por rifles, disparos de largo alcance y a las balas de baja velocidad de disparadas a corta distancia (Samir et al., 2018).

En la actualidad la nanotecnología es una herramienta en el refuerzo de materiales como el concreto, fibras poliméricas o material de construcción, debido a las propiedades dadas por su tamaño nanométrico. Loos M., (2015), manifiesta que, por sus propiedades mecánicas, conductividad térmica y eléctrica, los nanomateriales se consideran uno de los elementos más prometedores en el refuerzo de materiales de

seguridad como guantes, cascos, chalecos, entre otros (Cha, Shin, Annabi, Dokmeci, & Khademhosseini, 2013). La implementación de nanoestructuras en la materia prima que conforman los chalecos antibalas nuevos y/o reciclados permitiría dar un aumento de las propiedades intrínsecas del polímero (Mittal et al., 2018).

Por este motivo en el presente trabajo de investigación se pretende dosificar con nanomateriales tales como: nanopartículas de cobre, nanotubos de carbono y titanato; a láminas formadas a partir de fibras poliméricas de chalecos antibalas reciclados, así como al polímero base poly(p-phenylene-terephthalamide), sintetizado a escala de laboratorio con el fin de determinar si existen diferencias en las propiedades intrínsecas del polímero, para en un futuro poder aplicarlos en el ámbito de seguridad y defensa.

Objetivos de la investigación

Objetivo general

Sintetizar y recubrir el polímero poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA) con nanomateriales para el posible refuerzo de prototipos de chalecos antibalas.

Objetivos específicos

- Sintetizar el polímero poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)
- Realizar análisis físicos y químicos del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide)
- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de cobre
- Elaborar láminas con tela Kevlar® reciclado dosificadas con nanotubos de carbono, nanotubos de titanato y nanopartículas de cobre
- Análisis mecánicos de las láminas dosificadas con nanomateriales

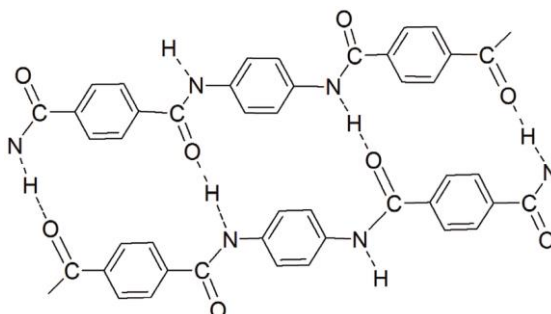
Capítulo II: Marco Teórico

Aramida (Poly(p-phenylene-terephthalamide))

Poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA), es una poliamida aromática altamente orientadas, resistente al calor y muy fuertes (Roche, Allen, Gabara, & Cox, 1989). Se originan a partir de una poliamida sintética de cadena larga con una composición química diferente a las poliamidas totalmente aromáticas, formado al menos en un 85% de enlaces amida (-CO-NH-) que se unen de manera directa a dos anillos aromáticos (Figura 1) (Ahmed et al., 2014).

Figura 1

Estructura del poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)



Nota. Recuperado de *Microstructural Developments of Poly(p-phenylene-terephthalamide) Fibres During Heat Treatment Process: A Review* (p.1181), por Ahmed et al., 2014, Materials Research.

Stephanie Loise Kwolek en 1965 desarrolló el primer polímero cristalino líquido poly(p-fenzamida) (PBA) siendo esta la base del poly(p-phenylene-terephthalamide), conocida con el nombre comercial Kevlar® puesta en el mercado en el año 1971(Ahmed et al., 2014). Las para-amidas como el Kevlar, Twaron y Technora presentan un módulo más alto de elasticidad y resistencia a la tracción y un

alargamiento menor a la rotura que las fibras de meta-amida. Este tipo de fibras se utilizan en aplicaciones que requieren absorción de energía, como indumentaria y, armaduras a prueba de balas, refuerzo de materiales compuestos, equipos aeroespaciales, entre otros (De Araújo, 2011).

Estructura y propiedades del polímero PPTA

Las fibras de Kevlar están formadas por largas cadenas de PPTA (poly-p-phenylene-terephthalamide) y enlaces de hidrogeno entre cadenas, haciendo que las fibras sean extremadamente resistentes a la tracción, a cortes y elevadas temperaturas (De Araújo, 2011). La molécula de PPTA se sintetiza a partir de dos monómeros 1,4-fenilendiamina (PPD) y di-cloruro de tereftaloilo (TDC), en un medio complejo que consiste en N-Metil-pirrolidona (NMP) y CaCl_2 (Arpin & Strazielle, 1977). Al realizar la síntesis del polímero a través de una ruta de policondensación, el grado de polimerización es relativamente bajo y se debe prestar atención para garantizar un grado suficiente de polimerización (Li, Shi, & Zhang, 2014). La polidispersión de la molécula depende de la temperatura, velocidad de agitación durante la polimerización y la pureza de los materiales de partida (Van Der Zwaag, 2009). Las moléculas que forman la estructura de PPTA son relativamente rígidas, siendo típico de las estructuras planas en forma de lámina. Las aramidas cuentan con propiedades como: alto grado de orientación, buena resistencia a solventes orgánicos, buena resistencia a la absorción, no es conductivo, no presenta punto de fusión, su degradación comienza a los 500°C , por lo que presenta baja flamabilidad, buena integridad del tejido a temperaturas elevadas, sensible a ácidos y sales, sensible a la radiación ultravioleta y es propenso a la acumulación de electricidad estática (De Araújo, 2011).

Proceso de hilatura del polímero

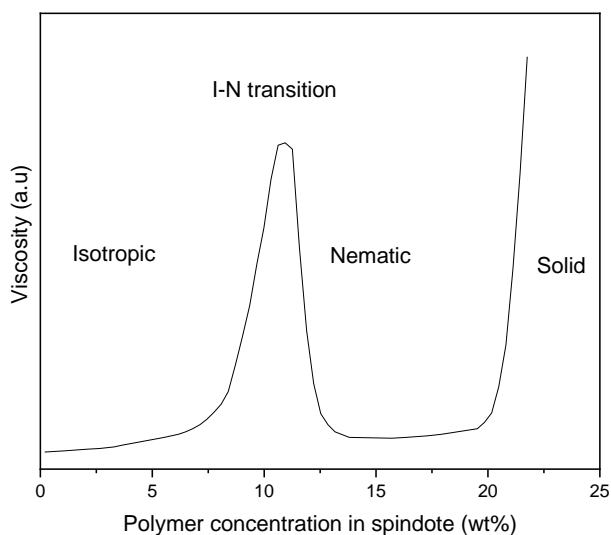
Al ser el polímero de naturaleza rígida, con enlaces intramoleculares fuertes, la producción de fibras de aramida, se producen mediante hilatura a base de solventes. El número de disolventes disponibles para disolver PPTA en un nivel significativo, son limitados. Siendo el ácido sulfúrico concentrado el más utilizado debido a su bajo precio y alta solubilidad con respecto al polímero PPTA (Van Der Zwaag, 2009).

La relación entre la viscosidad del PPTA en función de la concentración del polímero disuelto en H_2SO_4 es representada en la Figura 2. Donde se observa dos dominios, el primero se encuentra constituido para concentraciones menores al 10%, donde la viscosidad aumenta de manera lineal con respecto a la concentración del polímero, denominada región isotrópica. En la segunda región que se encuentra entre 13 y 20%, la viscosidad es relativamente baja y es relativamente constante. En esta región, la concentración de la solución está en un estado neumático cristalino líquido, es decir, las moléculas de aramida tiene una alta correlación de orientación axial local, pero sin correlación posicional. A una concentración de aproximadamente 20% en peso y a una temperatura de 80°C, la solución alcanza una solubilidad máxima al encontrarse en estado líquido aproximadamente estable. A temperaturas mayores la mezcla se vuelve inestable ocasionando una degradación del polímero (Van Der Zwaag, 2009).

Las fibras de alta resistencia y alto módulo, se pueden hilar a partir de dos procesos, hilado en seco e hilado en húmedo. En la hilatura en seco, se utiliza un chorro de agua que proporciona una mayor resistencia, un módulo más alto y una elongación menor (Ahmed et al., 2014).

Figura 2

Viscosidad de la mezcla de PPTA en H₂SO₄ en función de la concentración del polímero muestra dos dominios

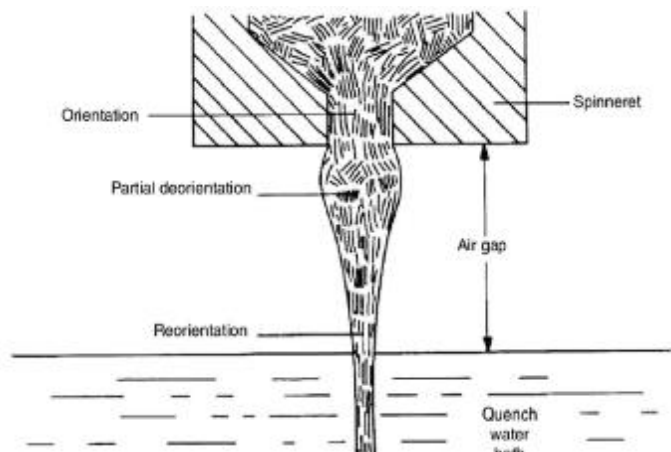


Nota. Recuperado de *Structure and properties of aramid fibres* (p. 396), por Van Der Zwaag, 2009, Technical University Delf.

El uso de solventes tan agresivos requiere una selección exigente de materiales para las principales unidades de hilatura como tanques de almacenamiento, esclusoras, bombas dosificadoras, filtros, hileras, unidades de lavado, entre otros (Van Der Zwaag, 2009). Para el proceso de hilado de las fibras de PPTA, se utilizan soluciones anisotrópicas (pasta de hilado), las cuales pasan a través de una hilera y se estiran aproximadamente de 0.5 a 1 cm en el espacio de aire y el baño de coagulación que tiene que estar entre 0 y 5°C (Figura 3). La viscosidad debe ser baja para permitir una buena concentración y procesabilidad para minimizar el costo. Así mismo, el peso molecular debería ser alto para aumentar las propiedades mecánicas (Ahmed et al., 2014).

Figura 3

Formación de las fibras de PPTA



Nota. *Recuperado de* Microstructural Developments of Poly(p-phenylene-terephthalamide) Fibres During Heat Treatment Process: A Review (p.1182), *por Ahmed et al., 2014, Materials Research.*

La formación de la microestructura de la fibra, tiene lugar en la etapa de coagulación en el proceso de hilado, los filamentos son lavados, neutralizados y secados. En el proceso de secado se aplica una ligera tensión, la fibra resultante tiene una textura fibrilar muy orientada con una alta cristalinidad, una estructura de cadena extendida para darle un alto módulo y una alta resistencia mayor a la de cristalino flexible de fibras poliméricas (Ahmed et al., 2014).

Chalecos antibalas

Los chalecos antibalas son cubiertas protectoras usadas para proteger el torso contra balas. La Segunda Guerra Mundial estimuló el desarrollo chalecos más ligeros que consistían en la superposición de placas de acero, fibras de vidrio o aluminio unidas dentro de una cubierta de nylon que protegía tanto el frente como la espalda del

usuario. Estos chalecos eran lo suficientemente flexible que permitía un movimiento más libre al usuario, sin embargo, no presentaba una protección adecuada contra fragmentos de la estructura (OBL, 2019). En 1960 se desarrollaron nuevos tipos de chalecos donde se utilizaban varias capas de tela nylon, las cuales podrían disipar la energía de una bala. El uso de chalecos de textil deforma las balas y disipan su energía, enredándose en las múltiples capas del chaleco (Arrieta, David, Dolez, & Vu-Khanh, 2011).

Un chaleco de balas textil está formado de 16 a 24 capas de tela nylon de un tejido pesado. Cualquier bala de una metralleta o pistola común se aplanará cuando golpee las capas externas como es el caso de los chalecos de 16 capas, y los de 24 capas son capaces de detener balas de pistolas magnum más poderosas. Pero el portador de este tipo de chaleco presentará magulladuras por el impacto de la bala, pero sin consecuencias graves (Encyclopaedia Britannica, 2013).

Materiales balísticos para chalecos antibalas

En la actualidad existen diversos materiales utilizados en la elaboración de chalecos antibalas, los distintos niveles de certificación son establecidos por el Instituto Nacional de Justicia (NIJ) dividiéndolos en niveles, los cuales son Nivel II, IIA y IIIA. Las armaduras de nivel II confieren menos protección corporal que las de nivel IIIA, sin embargo, son más flexibles, livianas y económicas, por lo que son más utilizadas por la policía o agentes de seguridad (OBL, 2019).

Las armaduras de protección corporal son utilizadas por diferentes cuerpos de seguridad de distintas partes del mundo como policías y militares. Entre los materiales más reconocidos tenemos (Tacticopolicial, 2009):

- El Kevlar® es una poliamida sintetizada en 1965 por Stephanie Kwolet y comercializada en 1971 por DuPONT. Kevlar 29 es altamente utilizado para la fabricación de chalecos antibalas, debido a su alta resistencia y peso ligero. Fue uno de los primeros materiales antibalas en el mercado moderno.
- Dragon skin®, comercializado por Pinnacle Armor, se caracteriza por presentar círculos que se superponen como armadura de escamas, absorbiendo un gran número de impactos, presentando un buen rango de movimiento. Los discos están formados de silicio, carburo con matrices de cerámica y laminados
- Twaron® es una fibra sintética resistente desarrollada en 1970 por la empresa neerlandesa AZCO. Actualmente es utilizado en guantes anticorte.
- Spectra® desarrollado por Honeywell siendo 10 veces más fuerte que el acero. Por su composición molecular este material es capaz de resistir la penetración de un proyectil de alto movimiento, provocando un trauma menor.
- Dyneema® desarrollada por DSM en 1979. Dyneema y Spectra presentan estructura química idénticas, pero con detalles de producción diferente. Es una fibra de polietileno superfuerte que presenta la máxima resistencia con un peso mínimo. Presenta una 15 veces más resistente que el acero y 40% más fuerte que las fibras de aramida con un peso menor.
- Goldflex® comercializada por Honeywell que combina fibras de aramida con tecnología de blindaje. Cuenta con la propiedad de reducir el trauma de balas oblicuas y tiros múltiples, siendo utilizada en chalecos antibalas de para militares y policías.

Nanoestructuras

Los materiales nanoestructurados generan gran interés por sus propiedades extraordinarias, que permiten el desarrollo de nuevas aplicaciones, como la conversión de energía, la mejora de resistencia estructural hasta la implementación de características antimicrobianas y autolimpiables. Los nanomateriales no presentan una definición única, la Organización Internacional de Normalización ISO, define a un material nanoestructurado como “un material con cualquier dimensión externa a nanoescala o que tiene una estructura de superficie interna a nanoescala”. La Comisión Europea, describe las nanoestructuras como material fabricado o natural que posee partículas no unidas, aglomeradas o agregadas, con dimensiones externas entre 1 a 100 nm (Nasrollahzadeh, Issaabadi, Sajjadi, Sajadi, & Atarod, 2019). Los nanomateriales y nanoestructuras se pueden clasificar según su forma, tamaño, composición, dimensión y origen. Los nanomateriales más comúnmente estudiados incluyen estructuras basadas en carbono, nanomateriales metálicos y nanoestructuras biológicas (Cheng, 2013).

Nanopartículas de cobre

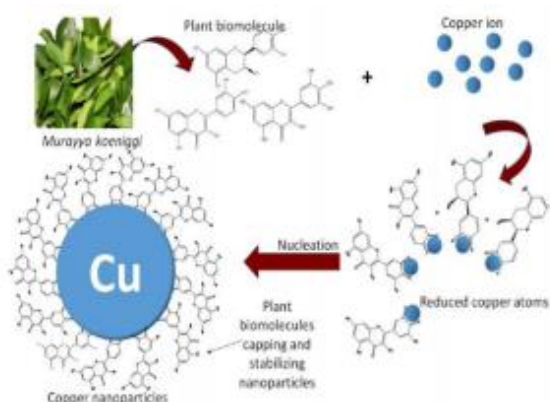
Las nanopartículas metálicas se utilizan cada vez más en varios sectores de la economía, siendo partículas de tamaño menor a 100nm con alta aplicabilidad. Para su síntesis se utilizan diferentes procesos tanto químicos como físicos, con el fin de obtener nanopartículas metálicas con las características deseadas (Parveen, Banse, & Ledwani, 2016). Casi todos los metales se pueden sintetizar en nanoestructuras o nanopartículas (NP). Los más utilizados suelen ser aluminio (Al), oro (Au), plata (Ag), cobre (Cu), cobalto (Co), cadmio (Cd), plomo (Pb), hierro (Fe) y zinc (Zn). para la síntesis de nanopartículas (Nasrollahzadeh et al., 2019). La síntesis de nanopartículas

de cobre (CuNPs), es más rentable en comparación con la plata (Ag), oro (Au) y platino (Pt). Sin embargo, según literatura la síntesis de CuNPs estables es una tarea desafiante y se han desarrollado varios métodos para sintetizar CuNPs, incluidos procesos físicos, químicos y biológicos (Mandava et al., 2017).

Los métodos de síntesis suelen ser costosos, laboriosos y potencialmente peligrosos tanto para el medio ambiente como para los organismos vivos. Por lo tanto, se requiere de procesos más rentables y menos tóxicos. La biosíntesis de nanopartículas propone esa alternativa rentable a los métodos convencionales, la síntesis se realiza por medio de química verde utilizando sistemas biológicos, incluidos plantas y algas, diatomeas, bacterias, levaduras, hongos y células humanas. Los cuales pueden transformar iones metálicos en nanopartículas metálicas a través de la capacidad reductora de las proteínas y metabolitos presentes en los organismos (Figura 4) (Makarov V., et al., 2014). Las CuNPs se han sintetizado mediante una variedad de extractos de plantas. Se informó que los extractos de plantas de hojas de magnolia, *Syzygium aromaticum*, *Euphorbia nivulia*, *Sterculia urens* y el látex de *Euphorbiaceae* contienen biomoléculas, que reducen los iones Cu a CuNPs. Se encontró que estas nanopartículas sintetizadas con extractos de plantas ejercen actividades biológicas como antibacterianas, antioxidantes y anticancerígenas (Mandava et al., 2017).

Figura 4

Mecanismo de formación y estabilización de las nanopartículas de cobre



Nota. Recuperado de *Biosynthesis of copper(II) oxide nanoparticles using Murayya koeniggi aqueous leaf extract and its catalytic activity in 4- nitrophenol reduction* (p.220), por Raja Nordin & Shamsuddin, 2019, Malaysian Journal of Fundamental and applied sciences.

Los nanomateriales se están implementando con más frecuencia dentro de campos como la ingeniería y la tecnología. Las propiedades de las nanopartículas pueden ser alteradas cambiando su forma, tamaño y entorno químico. Las nanopartículas metálicas son de gran interés debido a sus excelentes propiedades como la alta relación superficie-volumen, su gran capacidad de transferencia de calor, así como propiedades antibacterianas y antifúngicas (Usman et al., 2013a). Las nanopartículas de cobre (CuNPs) tienden a presentar una morfología redondeada, formando conglomerados semejantes a racimos. Debido a la alta oxidabilidad del cobre por el oxígeno presente ya sea en el ambiente o en la solución de formación, suelen formarse nanopartículas de óxido de cobre (CuO , Cu_2O), además de las nanopartículas metálicas propiamente dichas (Cu) (Sekhon & Verma, 2011). Las CuNPs se muestran

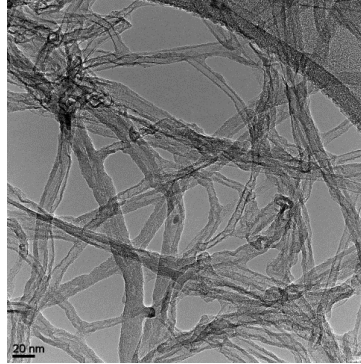
como un polvo negro, mientras que las nanopartículas de óxido de cobre se presentan como un polvo negro parduzco. Ser agentes antimicrobianos, antimicótico, al agregarse a plásticos, recubrimientos y textiles es una de sus propiedades más reconocidas de los CuNPs. Sin embargo, también cuentan con propiedades de dispersión de calor, siendo materiales de alta conductividad térmica (AzoNano, 2013). Otras de las ventajas de la implementación de nanopartículas de cobre es la alta relación superficie-volumen, así como un coste menor en comparación con otros metales como la plata.

Nanotubos de carbono

Desde el descubrimiento de las nanoestructuras, las estructuras de nanotubos de carbono (CNT) (1D) han atraído un gran interés en la mayoría de las áreas de la ciencia y la ingeniería básicas. Los CNT, son estructuras cilíndricas en forma de colmena, relacionadas químicamente con el grafito, pueden tener diámetros tan bajos como 0.7nm, siendo estos nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y 100 nm para un nanotubo de carbono de paredes múltiples (MWCNT) y sus longitudes pueden variar desde unos pocos micrómetros hasta varios milímetros (Nasrollahzadeh et al., 2019). Formado con anillos hexagonales de carbono; la relación longitud-diámetro es increíblemente grande (Figura 5). Los nanotubos son cien veces más fuertes que el acero y cinco veces menos denso, sin embargo, son extremadamente ligeros y pequeños (Coleman, Khan, & Gun'ko, 2006). La fuerza se debe a los enlaces covalentes dentro de los otros átomos que se encuentran en el mismo tubo. Sus propiedades mecánicas los convierte en los candidatos para el refuerzo mecánico de polímeros. Los CNT suelen usarse como relleno mecánico debido a sus densidades bajas y módulo de Young (medida de rigidez de un material) superiores a las demás fibras de carbono (Schulte K. & Loos M., 2015).

Figura 5

Imagen TEM de los Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)



Nota. Extraído de *Carbon nanotubes manufacturing using the CVD equipment against the background of other methods* (p.107), por Dobrzańska-Danikiewicz, Łukowiec, Cichocki, & Wolany, 2013, ReseachGate.

Utilizando CNT, se puede reforzar varias propiedades mecánicas en un polímero, entre ellos: módulo de Young, resistencia a la tracción y la tenacidad. Entre los requisitos principales para presentar un sistema refuerzo efectivo en un polímero están la buena dispersión, alineación, transferencia de tensión interfacial y una gran relación de aspecto. La dispersión de los CNT es fundamental debido a que estos deben estar distribuidos uniformemente para poder lograr una transferencia de carga eficiente a la red de nanotubos y obtener una distribución de tensión uniforme. La alineación no es tan crucial, si bien se desea maximizar la resistencia y rigidez, esto no siempre es beneficioso. Sin embargo, en las fibras, la alineación no tiene inconvenientes y es una buena forma de maximizar el refuerzo. La relación de aspecto debe ser grande para poder maximizar la transferencia de carga a los nanotubos (Coleman et al., 2006).

Existen varios métodos para procesar compuestos poliméricos. El más común para la preparación polímero-CNT, es mediante la mezcla de CNT y el polímero en un disolvente adecuado, después se procede a disolver el solvente para formar una película compuesta (Khan, Sharma, & Saini, 2016).

Nanotubos de titanato

La síntesis de nanotubos de titanato (TTNT) y óxidos de titanio, se le atribuyen a Kasuga y colaboradores en 1997. Las nanoestructuras de óxidos de titanio son mucho menos populares que las de carbono, sin embargo, tienen las ventajas marcadas de tener una ruta de síntesis fácil y un costo menor que los que utilizan métodos de laboratorio convencionales. Las estructuras alargadas son de particular importancia, ya que los nanotubos y nanofibras largos y delgados pueden proporcionar una gran superficie específica de forma estructurada. Entre las propiedades de las nanoestructuras de óxido de titanio incluyen: la facilidad de síntesis; un costo relativamente bajo en comparación con el de los nanotubos de carbono; una gran superficie específica; la capacidad de funcionalizar la superficie a través de la quimisorción y el intercambio iónico de especies; y la posibilidad de adsorción reversible de gases (Bavykin & Walsh, 2009).

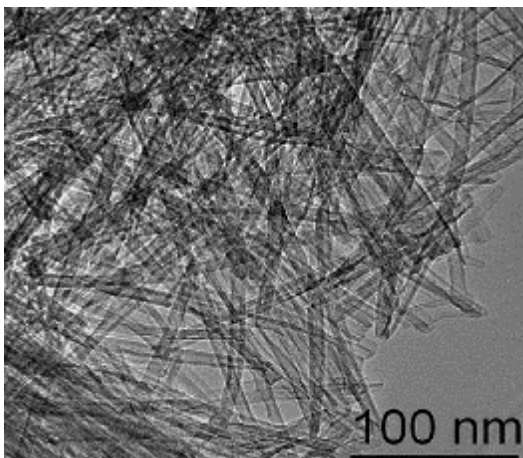
Los materiales compuestos basados en nanoestructuras alargadas pueden aportar funcionalidad adicional, así como refuerzo estructural, permitiendo ampliar el número de aplicaciones de dichos materiales (Bavykin & Walsh, 2009). La incorporación de nanoestructuras de titanatos alargados (Figura 6), en polímeros puede mejorar las propiedades de transporte de membrana de nanofiltración, capacidad de sorción de gases, resistencia de corrosión y las propiedades térmicas. Se han utilizado para el fortalecimiento de mezclas de polímeros como el óxido de polietileno y quitosano. Al

colocar una carga del 25% en peso de TTNTs se ha observado que la mezcla de polímeros era 2.6 veces más dura en comparación que polímeros puros y 3.4 veces más rígida (Harito, Bavykin, Light, & Walsh, 2017). Los estudios de TiNT-poliuretano han revelado mejoras significativas en la resistencia al desgaste y un coeficiente de fricción más bajo en comparación con los del polímero solo (Bavykin & Walsh, 2009).

TTNT presentan una alta superficie específica y polaridad, debido a la alta concentración de grupos hidroxilo en la superficie. La química de superficie de TTNT es mucho más versátil en comparación con la química relativamente inerte de los CNT, los cuales requieren tratamientos especiales bajo condiciones severas para la activación de su superficie (Pontón et al., 2014).

Figura 6

Imagen TEM de la morfología de los nanotubos de titanato



Nota. Extraído de *The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency* (p.318), por Pontón et al., 2014, ELSERVIER.

Métodos de análisis

La síntesis y caracterización de los nanomateriales juega un papel crucial en la ciencia e ingeniería de materiales. La caracterización se basa en el análisis de las propiedades y parámetros fisicoquímicos, incluido el tamaño, la forma, las propiedades de superficie y la composición (Mayeen, Shaji, Nair, & Kalarikkal, 2018).

Espectroscopia de absorción ultravioleta y visible (UV-VIS)

Espectroscopia de absorción ultravioleta y visible (UV-VIS), es una técnica obligatoria para el estudio óptico de materiales, por medio de esta técnica se mide la atenuación de la luz que pasa a través de una muestra o después de la reflexión. Se utiliza para obtener los espectros de absorbancia de un compuesto en solución o como un sólido. Lo que en realidad se observa espectroscópicamente es la absorbancia de energía luminosa o radiación electromagnética, que excita a los electrones desde el estado fundamental al primer estado excitado del compuesto o material (Raja & Barron, 2020).

La técnica sigue el principio de la ley de Beer Lambert que establece que la absorción de la luz por la muestra es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria y la concentración de la muestra. El Rango ultravioleta se encuentra en la longitud de onda de 200-400nm y el rango visible se encuentra en la longitud de onda de 400-800nm (Abbas, 2019).

Difracción de rayos-X (XRD)

Difracción de rayos X (XRD), es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de nanopartículas, esta técnica proporciona información sobre la estructura cristalina, la naturaleza de fase, el tamaño del grano cristalino y los

parámetros de la red. Los análisis de XRD se realizan en muestras sólidas en forma de polvo (Mourdikoudis, Pallares, & Thanh, 2018). Los difractómetros de rayos X constan de tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un porta muestras y un detector de rayos X. La técnica se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigidos hacia la muestra. Cuando los electrones tienen energía suficiente para desalojar los electrones de la capa interna del material objetivo, se producen espectros de rayos X característicos (Dutrow & Clark, 2020).

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), es la técnica analítica más utilizada en el análisis químico de superficies, su principio físico se basa en el efecto fotoeléctrico. Es una técnica relativamente simple donde la muestra se ilumina con rayos X que tienen suficiente energía para expulsar un electrón del átomo. Estos electrones expulsados se conocen como fotoelectrones. La energía cinética de estos electrones emitidos es característica del elemento del que se originó el fotoelectrón. La posición y la intensidad de los picos en un espectro de energía proporcionan el estado químico deseado y la información cuantitativa (Bavykin & Walsh, 2009). Permite determinar la estructura electrónica, composición elemental y los estados de oxidación de los elementos en un material. También permite analizar las interacciones de intercambio de ligandos y la funcionalización de la superficie de los nanocompuestos (Mourdikoudis et al., 2018).

Dispersión Dinámica de la Luz (DLS)

Dispersión dinámica de la Luz (DLS), también conocida como espectroscopia de correlación de fotones (PCS) o dispersión de luz cuasi elástica (QLS). Es una técnica espectroscópica utilizada en los campos de la química, bioquímica y la física; basada en la intensidad de la luz dispersa de una muestra o solución para detectar el tamaño de las partículas, en una solución o dispersión. La luz se dispersa y el equipo mide la dispersión para obtener una cuantificación del tamaño (Singer, Barakat, Mohapatra, & Mohapatra, 2019). Normalmente un láser proporciona la luz incidente monocromática, que incide en una solución con pequeñas partículas en movimiento browniano. Y luego, a través del proceso de dispersión de Rayleigh, las partículas cuyos tamaños son suficientemente pequeños en comparación con la longitud de onda de la luz incidente difractarán la luz en todas las direcciones con diferentes longitudes de onda e intensidades en función del tiempo. El patrón de dispersión de la luz está altamente correlacionado con la distribución del tamaño de las partículas analizadas. Los equipos de DLS pueden tener diferentes rangos de análisis, generalmente se pueden detectar un rango de tamaño de nm a μm en solución. Los análisis en DLS, puede dar resultados bastante confiables, en casos como: suspensiones mono-dispersas de nanopartículas no agregadas que tienen un radio > 20 nm, o soluciones de nanopartículas polidispersas o soluciones estables de nanopartículas agregadas que tienen un radio en el rango de 100 a 300 nm con un índice de polidispersidad de 0.3 o menos (Raja & Barron, 2020).

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM), es capaz de obtener imágenes de casi cualquier superficie con una resolución de aproximadamente 1 nm, utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la

superficie de muestras sólidas (Swapp, 2017). Las propiedades de la sonda de electrones y la interacción de la sonda con la muestra determinan la resolución de la imagen, se puede determinar topología, morfología y composición química de la superficie. La capacidad de alta resolución permite a los investigadores sondear nanomateriales con propiedades estructurales críticas (Yesilkir-Baydar, Oztel, Cakir-Koc, & Candayan, 2017).

Espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (EDS)

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX o EDS), es una técnica utilizada en combinación con SEM. Es utilizada para sondear la composición de materiales sólidos cercanos a la superficie y su cantidad en diferentes posiciones, proporcionando un mapa de la muestra (Yesilkir-Baydar et al., 2017). Existen varias variantes, pero todas dependen de los electrones excitantes cerca del núcleo, lo que hace que los electrones más distantes bajen los niveles de energía para llenar los "huecos" resultantes. Cada elemento emite un conjunto diferente de frecuencias de rayos X a medida que se rellenan sus estados de menor energía vacantes, por lo que la medición de estas emisiones puede proporcionar información tanto cualitativa como cuantitativa sobre la composición de la muestra cerca de la superficie.

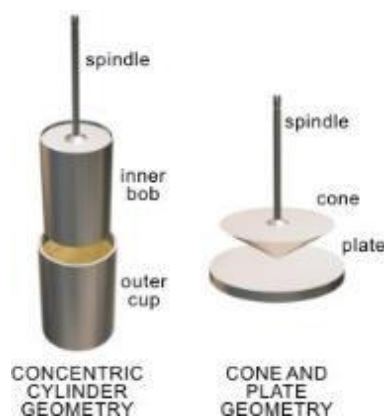
Viscosimetría

Son las mediciones de viscosidad de un líquido, se realizan con la ayuda de viscosímetros. La viscosidad es la propiedad de un fluido, cuantitativamente, la viscosidad se define como la tensión en un campo de flujo ideal particular dividido por la velocidad de deformación del flujo. La viscosidad puede depender del tipo de flujo, duración y velocidad, así como la temperatura y presión predominantes. Los componentes básicos de un viscosímetro son una geometría simple adecuada en o a

través de la cual puede fluir un líquido (Figura 7); algún medio para generar flujo, ya sea mediante la imposición de una velocidad sobre un elemento giratorio o de presión o un par y finalmente un medio para medir la respuesta, ya sea como tensión o como velocidad (Barnes, 2011).

Figura 7

Geometrías utilizadas en la medición de viscosidad



Nota. Extraído de *Thermopedia*, por Barnes Howard, 2011, Copyright 2010-2020, DOI: 10.1615 / AtoZ.v.viscosity_measurement

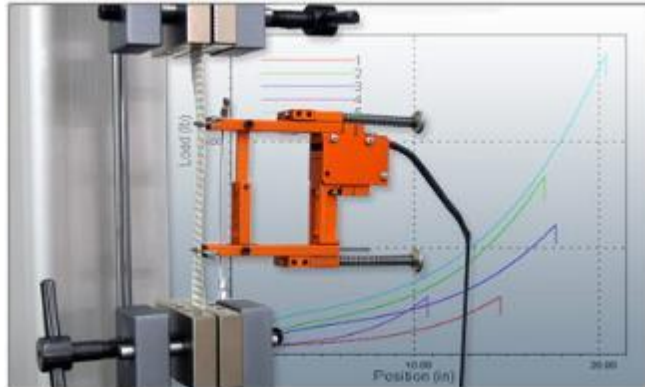
Máquina de ensayos universal (UTM)

Se utiliza para probar la resistencia a la tracción y la compresión de los materiales. Esta máquina permite el análisis de una gran variedad de materiales, componentes y estructuras. Los métodos de tensión tiran o estiran la muestra de prueba para medir la elasticidad y la resistencia máxima del producto (Mecmesin, 2020). Las pruebas de tracción se utilizan para determinar cómo se comportarán los materiales bajo carga de tensión. En una prueba de tracción simple, normalmente se tira de una muestra hasta su punto de rotura para determinar la resistencia a la tracción máxima del

material. La cantidad de fuerza (F) aplicada a la muestra y el alargamiento (ΔL) de la muestra se miden a lo largo de la prueba (ADMET, 2016).

Figura 8

Prueba de tracción simple de un material



Nota. Extraído de *Tension Testing/Tensile Testing*, ADMET, 2016, Copyright 1994-2020.

<https://www.admet.com/testing-applications/test-types/tension-testing/>

Capítulo III: Materiales y Métodos

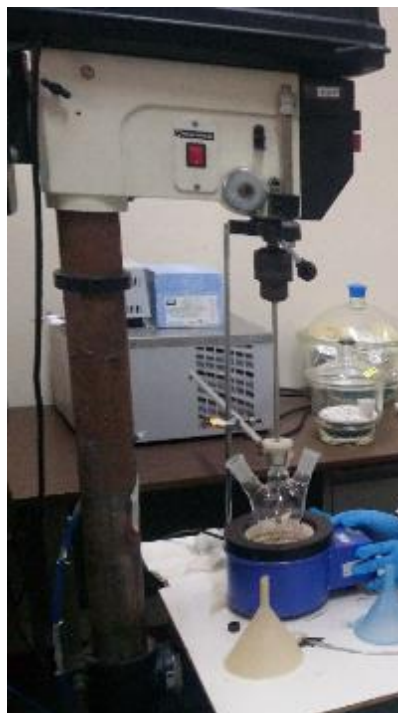
Síntesis de poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)

Para la síntesis de poly(p-fenilen-tereftalamida) (PPTA), primero se realizó una revisión bibliográfica en diferentes fuentes, de lo cual, se ratificó el protocolo que mejor se ajustaba a los materiales disponibles en el laboratorio de Materiales Avanzados del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT). El protocolo utilizado se basó en la patente: Patent No. 4 857 255 (1989).

En el proceso de síntesis se utilizó, ambiente de nitrógeno ultra puro grado 5 en la primera hora y media de la síntesis y nitrógeno normal grado industrial en la última hora. La síntesis de PPTA se realizó en un balón de tres bocas de 500mL, el cual estaba montado en sistema que permitía el calentamiento y la agitación requerida (Figura 9). El proceso comenzó con una disolución de 4g de Cloruro de litio (LiCl) (Pureza 99%) previamente secado a 400°C en una mufla MF-05 por 5 minutos, en 200mL de N-Metil-pirrolidona (NMP) (pureza $\geq 98\%$) a una temperatura de 60°C, con agitación de 1720rpm. Posteriormente se bajó la temperatura a temperatura ambiente y se añadió 8g de p-Phenylenediamine (PPD) (pureza 98%) y 11.5mL de piridina (Py) (pureza $\geq 99.8\%$). Inmediatamente se bajó la temperatura a 0°C con la ayuda de un refrigerante y se agregó a la mezcla 7g de Cloruro de Tereftaloilo (TPC) (pureza $\geq 99\%$), donde se observó una coloración verde botella, al transcurrir 15 minutos se colocó nuevamente 7g de TPC, en esta etapa se observa un color rosa pálido y el aumento de densidad de la mezcla, la agitación se mantuvo por 45 minutos y se incrementó la temperatura a 60°C. Finalmente se dejó en agitación por una hora más.

Figura 9

Sistema empleado para la síntesis del polímero PPTA



El lavado del polímero se realizó en un sistema de filtración Glasco (Figura 10a). Se utilizó etanol absoluto (grado HPLC) a 70°C, el cual se mantuvo en agitación con el polímero por 5 minutos y se procedió a filtrarlo. El PPTA se lavó nuevamente con agua destilada a 70°C por 5 minutos. El proceso se realizó dos veces, y posteriormente ser secado a 100°C por cinco horas en una estufa WiseVen WOF-50 (Figura 10b).

Figura 10

Proceso de lavado y secado del polímero PPTA



Nota. (a) Sistema de filtración Glasco para el proceso de secado, y (b) secado del polímero en estufa a 100°C.

Al finalizar el secado, el polímero fue triturado en un mortero hasta obtener la consistencia de un polvo fino, se pesó y se guardó en un desecador para su posterior uso.

Análisis físicos y químicos del PPTA

El polvo resultante de la síntesis del polímero PPTA, fue sometido a pruebas de Difracción de Rayos X (XRD), marca PANalytica en configuración Bragg-Brentano a 40kV y 45mA con un monocromador de rayos-X de Cu K-alpha. El patrón obtenido del análisis en XRD, se comparará con un patrón teórico con el fin de determinar la estructura cristalina del polímero.

Para los análisis mecánicos del polvo del polímero, se realizaron estudios de viscosidad mediante la disolución de 0.2g y 5g de PPTA en 100mL de ácido sulfúrico concentrado (pureza 96.5%). Las mediciones se realizarán a 30°C en un Reómetro Discovery HR-2, agregando 17mL de la disolución en el equipo con una velocidad de corte de 360s-1.

Con los valores obtenidos se calculó la viscosidad inherente (η) del polímero utilizando la fórmula:

$$\eta_r = \frac{\mu}{\mu_s}$$

$$\eta = \frac{\ln(\eta_r)}{C}$$

Donde:

η_r : Viscosidad relativa

μ : Viscosidad de la disolución

μ_s : Viscosidad de la solución

η : Viscosidad inherente

C: Concentración de la disolución

La determinación del peso molecular promedio (M_w) del polímero PPTA, se obtuvo mediante el valor de la viscosidad inherente mediante la disolución de 0.2g de PPTA en H_2SO_4 concentrado, para lo cual se utilizó la fórmula:

$$\eta = 7.9 \times 10^{-5} M_w^{1.06}$$

Donde:

η : Viscosidad inherente

M_w = Peso molecular promedio

Nanomateriales utilizados en el dopaje de las láminas de PPTA

Nanopartículas de cobre

Extracción de polifenoles de los pétalos *Pelargonium domesticum*.

Los pétalos de *Pelargonium domesticum* (Geranio), fue proporcionado por la Doctora Blanca Naranjo de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, los cuales fueron recolectados de la ciudad de Riobamba-Ecuador, secados a oscuridad y a temperatura ambiente, para finalmente ser triturar en un molino.

El polvo obtenido fue pesado y macerado, en donde por cada 3g de geranio se colocó 200mL de metanol acidificado con ácido clorhídrico 1N en proporción 8:2 (v/v), por 72 horas a oscuridad. Posteriormente se filtró la muestra con papel Whatman y se concentró con la ayuda de un rotavapor marca Buchi R-210 con una presión de 25mbar, 40°C y 220 rpm, hasta que se obtuvo un polvo granate (Figura 11).

Figura 11

Proceso de concentración de polifenoles de P. domesticum mediante un Rotavapor Buchi R-210

**Determinación de la Concentración de Polifenoles Totales (CPT).**

El contenido de polifenoles totales (CPT), fue determinado por la metodología descrita por Chandrasekara & Shahidi (2011), donde se midió espectrofotométricamente a 765nm la reacción Folin-Ciocalteu (FC) en el cual se produce el viraje de color al oxidarse los compuestos fenólicos. Se colocó 0.5mL del extracto de geranio (5mg de extracto en 1mL de agua destilada Q1), 5mL del reactivo de Folin-Ciocalteu (1:10 v/v diluido en agua destilada) y 4mL de bicarbonato de sodio Na_2CO_3 1M. La mezcla se calentó a baño María por 15 minutos a 45°C.

La curva de calibración se realizó mediante ácido gálico en metanol-agua en relación 50:50 v/v. Las concentraciones utilizadas en la curva estándar fueron de 0, 50, 100, 150, 200 y 250mg/L, el resultado obtenido se expresa mg de polifenoles totales por cada gramo de masa seca utilizado (Shahidi & Naczki, 2004).

Síntesis las nanopartículas de cobre.

Para la síntesis de la nanopartículas de cobre (CuNPs), se realizó una disolución de 75mg de extracto de geranio en 1mL de agua destilada Q1. Posteriormente se sonicó 2 veces con hielo, por 3 minutos con pulsaciones de 30 segundos y con amplificación de 42% en un sonicador vertical marca Ultrasonic Processor.

Se utilizó Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) (pureza $\geq 98\%$) como sal precursora del metal, con tres concentraciones diferentes a 5, 10 y 15mM. Se tomó 10mL de sal solución de cobre, a la cual se añadió 10uL de una disolución en ácido sulfúrico concentrado de PPTA al 5%, se homogenizó la mezcla y se procedió a colocar el extracto de geranio en proporción 1:10 (v/v) (Extracto: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), ajustando el pH de la solución resultante a pH a 11 mediante una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1M. Este proceso se realizó para las tres concentraciones de nitrato de cobre. Finalmente, para la conservación de las CuNPs, se las sometió a un proceso de deshidratación por medio de un liofilizador ShinBioBase TFD5503 durante 48 horas.

Como forma de comparación, se sintetizaron a la par nanopartículas de cobre, utilizando DMSO como disolvente del extracto vegetal. Para lo cual, se disolvió 75mg/mL de extracto de geranio en 1mL de DMSO. Se sonicó 2 veces con hielo, por 3 minutos con pulsaciones de 30 segundos y con amplificación de 42% en un sonicador vertical marca Ultrasonic Processor. El pH fue ajustado a 11 utilizando una solución de NaOH 1M, posteriormente se mezcló en proporción 1:10 (v/v), el extracto disuelto con la sal de nitrato de cobre en concentración 15mM.

Caracterización de nanopartículas de cobre.

La caracterización de las nanopartículas se realizó mediante análisis de absorbancia utilizando un espectrofotómetro UV-VIS SPECORD S600 en una amplitud de 100 con acumulación de 80. El tamaño promedio se determinó mediante la dispersión de luz dinámica (DLS) en el equipo Horiba LB-550, la forma se comprobó mediante imágenes en el Microscopio Electrónico de Barrido y Transmisión (STEM) marca ZEISS DSM-960A. La composición estructural se realizó mediante análisis Difracción de Rayos-X (XRD), utilizando un equipo marca PANalytical en configuración Bragg-Brentano a 40kV y 45mA con un monocromador de rayos-X de Cu K-alpha, y para la identificación elemental, se utilizó un STEM ZEISS DSM-960A con un detector EDX (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X) con un Bruker EDS X-flash 6130.

Nanotubos de Titanato (TTNT)

Los nanotubos de titanato con baja concentración de sodio fueron proporcionados por la Doctora Patricia I. Pontón, de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Politécnica Nacional del Ecuador.

Nanotubos de Carbono (MWCNT)

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), fueron adquiridos de la empresa SIGMA-ALDRICH. Los cuales fueron funcionalizados, para lo cual se mezcló el 1%P/V de WMCNT con 450mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 150mL de ácido nítrico en un vaso de precipitación con agitación a 70°C por 5 horas en una plancha de calentamiento. Posteriormente, se prosiguió a filtrar la solución con una membrana de polímero de polivinildifloruro (PVDF) y lavado con agua destilada Q1. Finalmente, el

filtrado se colocó en un matraz y se secó en una estufa WiseVen WOF-50 por 3 horas a 100°C, hasta obtener un polvo negro (Figura 12)

Figura 12

Nanotubos de carbono funcionalizados (MWCNTf)



Elaboración de láminas con PPTA reciclado (tela Kevlar® reciclada)

La tela polimérica reciclada fue proporcionada por el Centro de Investigación y Desarrollo de las Fuerza Aérea Ecuatoriana (CIDFAE). La tela fue sometida a un proceso de deshilado y limpieza mediante una solución compuesta por agua destilada y etanol en una relación 2:1 (v/v), para posteriormente ser lavada con agua destilada Q1. Las hebras poliméricas fueron secadas a 200°C en una estufa WiseVen WOF-50 por 2 horas.

En la elaboración de las láminas fue necesario un ambiente de nitrógeno en un sistema similar al mostrado en la Figura 5, con la única modificación del envase de mezcla. Para el laminado se pesó 15g del hilo de Kevlar® previamente lavado y colocado en el sistema de mezcla con 78mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, donde se mezcló por 40 minutos a una temperatura de 55°C hasta obtener una pasta sin grumos de color café clara (Figura 13).

Figura 13

Pasta resultante de la disolución de las fibras poliméricas de Kevlar en H_2SO_4



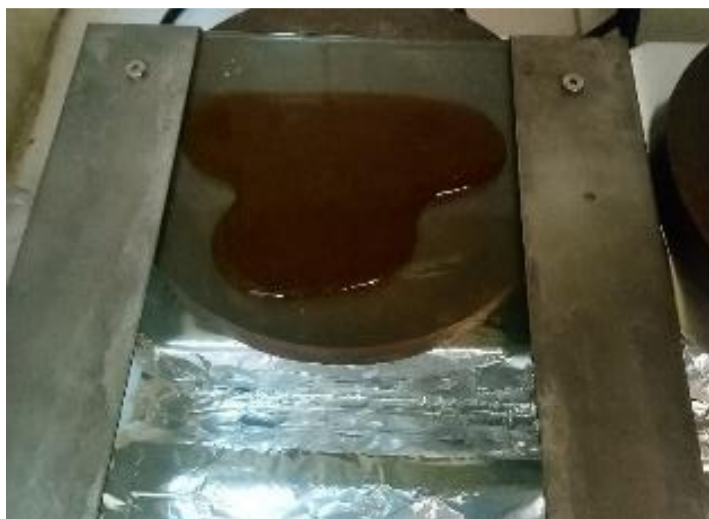
Para la dosificación de las láminas con los nanomateriales, se realizaron disoluciones en H_2SO_4 al 0.04% de nanotubos de carbono (MWCNTf) y nanotubos de titanato (TTNT). En el caso de los TTNT, estos fueron secados a $170^\circ C$ en una estufa WiseVen WOF-50 por 24 horas hasta tomar un color café claro por la pérdida de agua. Las nanopartículas de cobre (CuNPs) liofilizadas se colocaron en la misma concentración que los MWCNTf y TTNT, sin embargo, fueron colocados directamente en la pasta (Figura 13), para evitar la degradación de estos.

La formación de las láminas se realizó sobre placas de vidrio con marcos de acero inoxidable de 1.5mm de espesor, donde se coloca la pasta en el borde superior y se distribuyó por la zona disponible, posteriormente se coloca sobre una plancha de calentamiento a temperatura de $65^\circ C$ por 11 minutos, hasta que la pasta tome consistencia líquida (Figura 14) y se esparció por toda la placa de vidrio con ayuda de una espátula de acero inoxidable de manera homogénea y evitando la formación de burbujas.

Después se procedió a colocar las placas de vidrio en agua a temperatura ambiente donde las láminas poliméricas serán desmoldadas y permanecerán por 24 horas en reposo para la eliminación de ácido en las láminas. Pasado ese tiempo las láminas se pasaron a una solución al 1% de hidróxido de sodio (NaOH) por otras 24 horas, y finalmente, las láminas se pusieron nuevamente en agua por 24 horas, con el fin de eliminar las trazas de ácido sulfúrico restantes del proceso de laminación.

Figura 14

Formación de láminas de PPTA reciclado



Para el secado de las láminas, primero pasaron por un proceso de prensado en una prensa CONTROS Milano, en donde las láminas se colocarán entre placas de acero hasta 6 toneladas, con el fin de extraer la mayor cantidad de agua. Las láminas fueron secadas a 100°C en una estufa por dos horas para posteriormente ser prensada con una fuerza de 100 toneladas por un minuto, con el fin de obtener láminas finas.

Elaboración de láminas del PPTA sintetizado

Las láminas elaboradas a base de polvo de PPTA se realizaron con la misma metodología implementada para las láminas de fibras poliméricas reciclado, con el único cambio en la temperatura utilizada al momento de la formación de la pasta, la cual se cambió por 44°C.

Análisis estructural de las láminas dosificadas

Se realizó análisis de XRD de las láminas dosificadas en un equipo PANalytical en configuración Bragg-Brentano a 40kV y 45mA con un monocromador de rayos-X de Cu K-alpha, para el análisis cristalográfico. Para la identificación de la composición elemental, se utilizó un STEM ZEISS DSM-960A con un detector EDX (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X) con un Bruker EDS X-flash 6130.

Los análisis en Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), se realizó en un equipo PHI 500VersaProbe III Scanning XPS Microprobe. Las lamina se cortaron de 1cmx1cm, para realizar análisis de superficie y profundidad.

Análisis mecánico de las láminas poliméricas dosificadas

Se seleccionaron las láminas más homogéneas, las cuales se cortaron aproximadamente a 1.5cm de ancho por todo el largo. La resistencia mecánica fue probada en una Máquina Universal AG-X 50Kn, con una tracción mecánica de 6mm/min. Las pruebas se validaron al presentar la ruptura o quiebre de la lámina fuera de la zona de agarre de la máquina. Las láminas fueron analizadas por triplicado incluyendo el blanco. Para determinar la resistencia mecánica de las láminas se calculó la fuerza de corte para el área de la sección transversal.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización del poly(*p*-phenylene-terephthalamide) (PPTA)

*Síntesis del polímero poly(*p*-phenylene-terephthalamide) (PPTA)*

El polímero de aramida (PPTA), se sintetizó en el laboratorio mediante el proceso de polimerización utilizando como base dos monómeros, el *p*-fenilendiamina (PPD) y el cloruro de tereftaloilo (TPC), empleando un disolvente complejo que consistía en N-metil-pirrolidona (NMP) y LiCl (Patent No. 4 857 255, 1989). El polímero después de la síntesis requiere un tratamiento de lavado para eliminar los restos de los compuestos que no han sido polimerizados. Como resultado final se obtuvo un polvo amarillento de textura granular fina como se puede observar en la Figura 15. Por cada 200mL de NPM utilizado en la síntesis, se obtienen 22±2g de PPTA.

Figura 15

*Polímero Poly(*p*-phenylene-terephthalamide) (PPTA), polvo*



Nota. El gráfico muestra el resultado de la síntesis del polímero poly(*p*-phenylene-terephthalamide) (PPTA), después del secado, molienda y tamizado.

El PPTA es un polímero que no suele ser soluble en disolventes comunes, sin embargo, presenta una alta solubilidad en disolventes ácidos, por lo que tiende a ser disuelto en ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (De Araújo, 2011). Arpin & Strazielle (1977), mencionan que se puede establecer una correlación entre la viscosidad inherente (η) y el peso molecular promedio (M_w) del polímero, al emplear como solvente H_2SO_4 . Por lo que se prefirió tratar con este disolvente para trabajar con el polímero sintetizado.

Dado que la síntesis se da a través de la ruta de la policondensación, el grado de polimerización suele ser relativamente bajo. De manera industrial el PPTA cuenta con un peso molecular alrededor de 20 000, correspondiendo a un grado de polimerización de 80 y la polidispersión varía dependiendo de la velocidad de agitación, la temperatura y la pureza de los materiales de partida durante el proceso (Van Der Zwaag, 2009). Los valores obtenidos de M_w se puede apreciar en la Tabla 1, son inferiores a 20 000 (PPTA 0.2%), lo que indica que la polimerización es menor a 80. En la síntesis realizada en el laboratorio, la temperatura máxima empleada fue de 60°C , al momento de disolver el LiCl en NMP para formar el disolvente complejo. La polimerización fue realizada en frío y con una velocidad de agitación de 1720 rpm, los factores que interfirieron en una buena polimerización pudieron ser externos ligados al equipo utilizado al momento de la síntesis, así como a los materiales empleados.

Tabla 1

Propiedades físicas del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)

Compuesto	Concentración del solvente (H ₂ SO ₄)	*Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad inherente η (dL/g)	Peso molecular promedio (M _w)
PPTA 0.2%	96.5%	1.832	0.030	2.756	19298.381
PPTA 5%	96.5%	1.815	0.287	4.694	31892.924
PPTA 0.2%	97.1%	1.827	0.031	2.810	19654.906

Nota. La tabla muestra las propiedades físicas del polímero sintetizado en el laboratorio. La densidad fue medida mediante una disolución en ácido sulfúrico concentrado (96.5%), por lo que no es un valor comparativo, sino más bien descriptivo dentro de las propiedades del polímero.

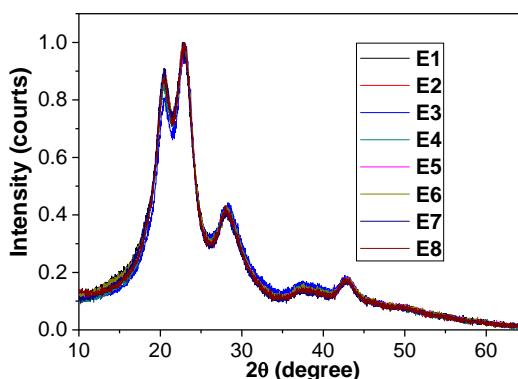
La viscosidad inherente (η) del polímero obtenida fue de 2.756dL/g (Tabla 1), al emplear una disolución de H₂SO₄ al 96.5%. Baird & Smith (1978), determinan que la concentración del H₂SO₄ empleado como disolvente influye en la viscosidad inherente del polímero PPTA, presentando un valor máximo, al utilizar H₂SO₄ al 100%, debido a la expansión de la molécula. Al emplear H₂SO₄ al 96%, la concentración de los contraiones libres formados por la disolución de H₂SO₄ es muy alta, los cuales protegen las cargas positivas y permiten que la molécula se enrolle ligeramente, disminuyendo la viscosidad. Al aumentar la concentración del ácido, la concentración de contraiones disminuye al igual que los efectos de protección. Se pudo demostrar este efecto al medir la viscosidad (η) con una concentración más alta de H₂SO₄ (97.1%), arrojando un valor de 2.810dL/g, un valor mayor al alcanzado con H₂SO₄ al 96.5% (Tabla 1). En los estudios posteriores se hace referencia únicamente a los valores obtenidos al utilizar H₂SO₄ al 96.5%, por ser el reactivo empleado como disolvente.

Caracterización de estructura cristalina del polímero PPTA

Se realizó ocho repeticiones de la síntesis del polímero PPTA en el laboratorio, todas las muestras fueron analizadas en el equipo de Difracción de rayos X (XRD), para determinar su estructura cristalográfica. Los espectros obtenidos se pueden observar en la Figura 16, en ella se aprecian 4 picos bien definidos. No se observan diferencias en el patrón de ninguna de las repeticiones realizadas.

Figura 16

Espectros de XRD del polímero poly(p-phenylene-terephthalamide) (PPTA)

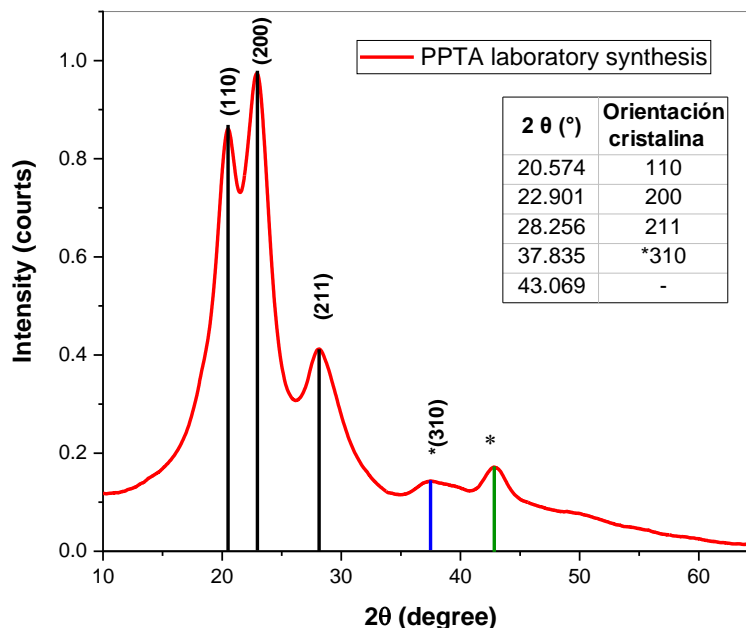


Nota. Se muestra los espectros de XRD de PPTA sintetizado de las ocho repeticiones.

La estructura de PPTA fue determinada por primera vez por Northolt, mediante análisis de XRD, donde se determina que es una estructura pseudo-ortorrómbica en el grupo espacial mono cíclico P₆ (P11n), en el que cada cadena de polímero en una celda unitaria forma parte de una estructura 2D, donde las cadenas vecinas están conectadas en los enlaces amida por enlaces de hidrógeno (Plazanet et al., 2005). Así mismo Northolt (1974), menciona que el polímero PPTA se presenta como una unidad monomérica a lo largo del eje de la fibra. La conformación de la cadena polimérica se rige principalmente por interacciones intramoleculares competitivas entre los grupos conjugados en la cadena.

Figura 17

Patrón ecuatorial de Difracción de rayos X del polímero PPTA en polvo



Nota. Espectro de XRD del polímero PPTA sintetizado en el laboratorio. Las reflexiones prohibidas son marcadas con (*). En el interior de la figura se muestra la orientación cristalina por cada pico al ángulo de difracción (2θ) correspondiente.

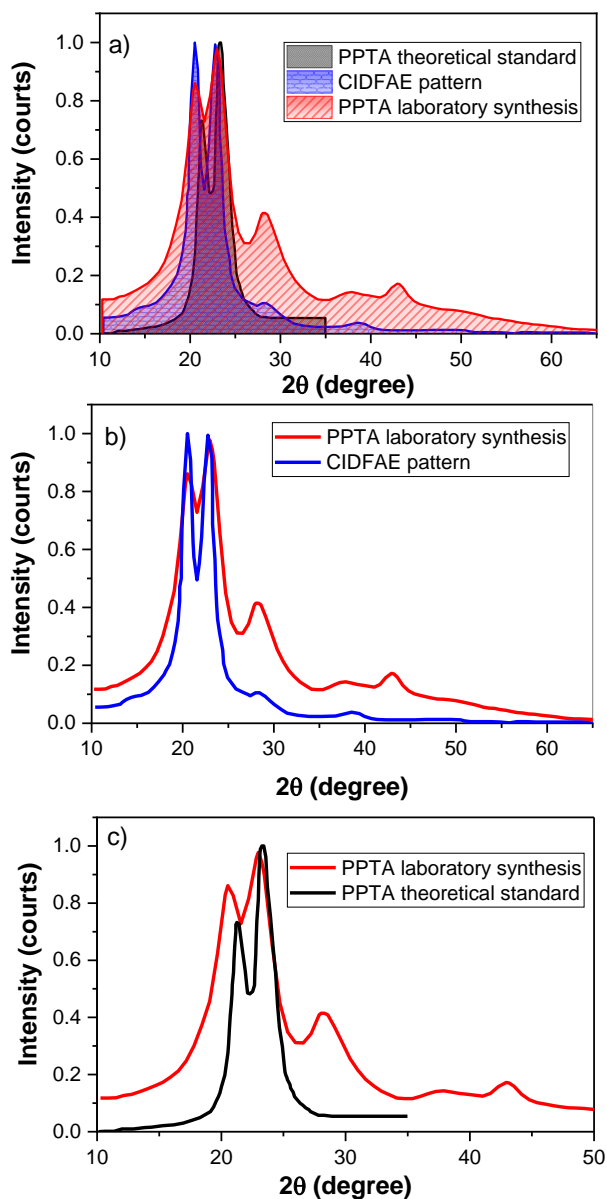
Son 3 los picos característicos de las fibras de aramida, que permite determinar a las fibras de aramida como polímeros semicristalinos (Yu et al., 2017). Teng et al. (2020), Northolt (1974), y Wang et al. (2017), reportan picos marcados en el ángulo de difracción 2θ a 20.5° , 23.5° y 28.6° correspondiendo a la orientación cristalina de (110), (200) y (211), respectivamente. Mientras que Chu, Harbison, Roche, Allen, & McNulty (1990), presentan un patrón característico donde se muestra el ángulo de Bagg (2θ) en 110, 200 y 211 con los ángulos 20.898° , 22.980° y 28.760° respectivamente. En la Figura 17 se observa el patrón obtenido del polímero PPTA sintetizado en el laboratorio en el cual se aprecian los tres picos característicos que coinciden con 110, 200 y 211.

Sin embargo, se pueden apreciar dos picos a 37.835° y 43.069° que no están presentes en un patrón normal. Estudios realizados por Dobb, Johnson, Majeed, & Saville (1979), muestran reflexiones prohibidas en patrones de Kevlar y Twaron, ambos hechos con PPTA, esto sugiere la presencia de fallas, posiblemente por una característica estructural del cristal o también debido a condiciones de procesamiento. Cuando los polímeros sintéticos de alta densidad se cristalizan, es común presentar ciertas fallas. En el caso del PPTA, tiende a tener defectos en forma de hueco, sales, etc. Además de la presencia de defectos, la falla en la secuencia de apilamiento de capas en la estructura cristalina también puede catalogarse como un defecto. Las fallas conducen a la aparición de reflexiones prohibidas por el grupo espacial, como es el caso del PPTA, esto puede ser específico de cada caso y no se puede generalizar (Jain & Vijayan, 2004).

En la figura 18, se observa la comparación de patrones de PPTA obtenidos por XRD. La figura 18a muestra la diferencia de áreas entre el patrón de PPTA obtenido por síntesis en el laboratorio, el patrón de Kevlar del CIDFAE y el patrón del PPTA de un estándar teórico obtenido de bibliografía. Donde se aprecia con mayor claridad los picos característicos del polímero, con una variación mayor en la intensidad del pico 110. La figura 18b y 18c son la comparación individual del patrón obtenido en el laboratorio, presentando una mayor similitud en patrón con el patrón de CIDFAE.

Figura 18

Comparación de espectros XRD del polímero PPTA sintetizado en el laboratorio con un estándar teórico y una muestra de Kevlar del CIDFAE



Nota. (a) Comparación de áreas entre los patrones de XRD entre PPTA sintetizado, teórico y CIDFAE. (b) Comparación entre el patrón de PPTA sintetizado y del CIDFAE y (c) Comparación del patrón de PPTA sintetizado y teórico.

Síntesis y caracterización de las nanopartículas de cobre

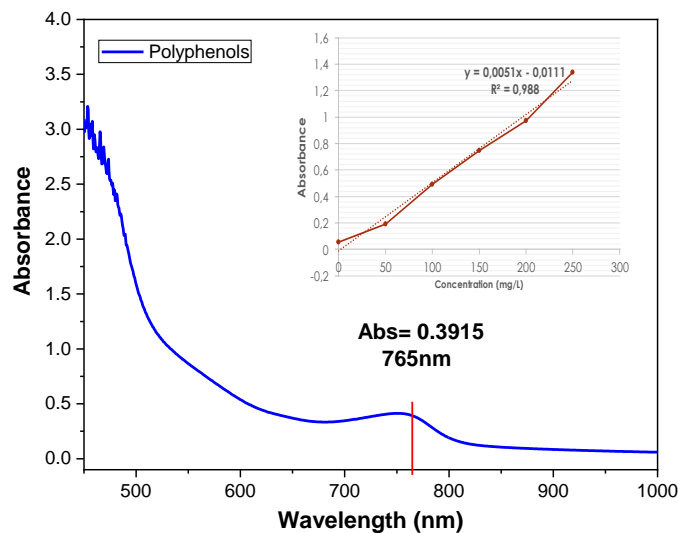
Obtención del extracto vegetal de *Pelargonium domesticum* (Geranio)

En la síntesis verde de nanopartículas metálicas, es necesario tener un buen agente reductor capaz de reducir la valencia del metal para formar las nanopartículas deseadas. El extracto vegetal que se escogió para la síntesis verde de nanopartículas de cobre fue *Pelargonium domesticum* (Geranio), debido a que los pétalos de geranio cuentan con una alta concentración de metabolitos secundarios y antioxidantes. Los compuestos antioxidantes en mayoría son fenólicos, quienes tienen la capacidad de reducir la formación de radicales libres (Noreen, Semmar, Farman, & McCullagh, 2017). Es necesario conocer la cantidad de polifenoles del agente reductor, por lo que se suele analizar el Contenido Total de Polifenoles (CPT), esta es una técnica importante y esencial para determinar la cantidad de antioxidantes presente en una matriz vegetal. La determinación de CPT se la realiza mediante el método de Folin-Ciocalteu (Nasser, Singab, El-Hefnawy, & El-Kolobby, 2014).

Para la determinación de CPT, es necesario conocer cuál es la absorbancia del extracto medido a 765nm, valor con el cual mediante una curva de calibración utilizando ácido gálico se obtiene el contenido de polifenoles totales en peso seco. La figura 19 se muestra la absorbancia del extracto de geranio para la determinación de los polifenoles y la curva de calibración. El valor obtenido de polifenoles totales en la muestra fue de 473.375 mg/g de masa seca o 36.3 mg por cada gramo de pétalos de geranio utilizado.

Figura 19

Determinación de Polifenoles totales en muestra de P. domesticum



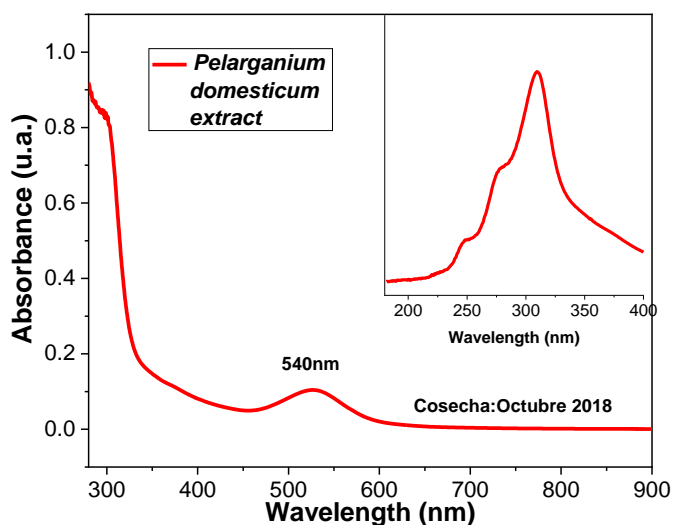
Nota. La figura representa la prueba de Folin-Ciocalteu para la determinación del Contenido Total de Polifenoles (CPT), con la medición de la absorbancia a 765nm. En el interior se muestra la curva de calibración con un $R^2=0.988$

El extracto de geranio se obtuvo a partir de los pétalos secos de la planta, los cuales fueron cosechados en octubre del 2018. El polvo obtenido fue de color granate y con un pH de 1.6. Las flores de geranio en su composición química, presentan antocianinas glucosidadas, con una mayor presencia de pelargonidina, cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina y malvidina, siendo estos flavonoides los encargados de dar pigmentación a las flores. La cianidina es el flavonoide que se encuentra en mayor concentración en el geranio cambiando su estructura química dependiendo el pH (Andersen, Viksund, & Pedersen, 1995). Esta versatilidad de la molécula permite la formación de grupos funcionales necesarios para reducir la valencia de la sal metálica y poder formar la nanopartículas deseadas.

En la figura 20 se muestra el espectro de absorción UV-Visible del extracto de pétalos de geranio, donde se observa una banda en la longitud de onda de 540nm en la parte visible y tres bandas en la parte UV a las longitudes de onda de 249, 278 y 310nm. Bandas similares se observaron en el estudio de Arroyo et al., 2020.

Figura 20

Espectro de absorción UV-Visible de extracto de P. domesticum



Nota. La figura muestra los espectros de absorción del extracto de geranio utilizado como agente reductor en la síntesis verde de nanopartículas.

Concentraciones de Nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) en la síntesis de nanopartículas

Para determinar la mejor forma de obtener nanopartículas de cobre (CuNPs), mediante síntesis verde, se emplearon 3 concentraciones diferentes de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), las concentraciones empleada fueron de 5, 10 y 15 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Se mantuvieron constantes la concentración del extracto vegetal (75mg/mL) y el pH de la solución (pH 11). Debido a que el cobre tiende a oxidarse en CuO y Cu_2O , por el

entorno ambiental y al utilizar soluciones acuosas por la alta presencia de oxígeno, se emplea como alternativa polímeros como polivinilpirrolidona, polietilenglicol y quitosano. Esto ayuda a formar recubrimientos en la superficie de las nanopartículas protegiéndolas de la oxidación (Usman et al., 2013b). Al tratar de obtener nanopartículas de cobre cero-valentes (Cu^0), se utilizó como estabilizante 0.1 mL de una solución de ácido sulfúrico al 5% del polímero PPTA. Los espectros de absorción UV-visible de las CuNPs, se registran en longitudes de onda de 200 a 800nm. La longitud de onda de las nanopartículas Cu^0 se encuentra entre 570 y 620nm, mientras que la longitud de onda de las nanopartículas de óxido cúprico (CuO) se encuentra entre 250-300nm y 670-790nm, y la longitud de onda de las nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O) se muestra entre 350 y 500nm. Sin embargo puede existir variaciones o corrimientos de las bandas debido a los disolventes o aditivos empleados al momento de la síntesis (Ismail et al., 2019); (Dagher, Haik, Ayesh, & Tit, 2014); (Sekhon & Verma, 2011); (Nasrollahzadeh, Sajjadi, & Mohammad Sajadi, 2018).

En la figura 21 se muestran los espectros de absorción de las CuNPs, sintetizadas utilizando diferentes concentraciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Los espectros de las nanopartículas mostradas en los tres casos se midieron con el mismo intervalo de tiempo para una mejor comparación. Las figuras 21a, 21b, 21c reflejan los espectros visibles a las concentraciones 5, 10 y 15mM de nitrato de cobre, respectivamente.

Las CuNPs sintetizadas presentan banda a 612nm correspondiente a las nanopartículas Cu^0 , esta banda se observa con todas las concentraciones de nitrato de cobre utilizadas. Si bien la longitud de onda de las CuNPs cero-valentes (Cu^0), suelen estar generalmente entre 570 y 600nm, según Deng, Jin, Cheng, Qi, & Xiao (2013), los cambios en λ_{max} visto en las nanopartículas Cu^0 , indican la redispersabilidad (capacidad

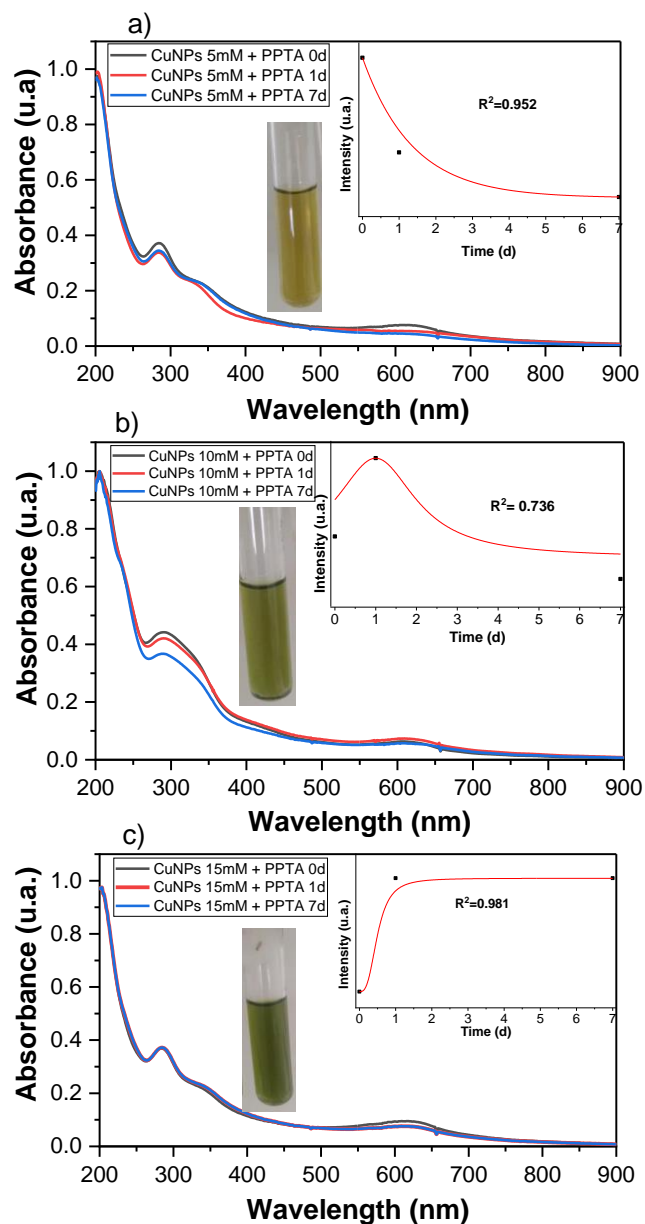
de dispersarse) de las nanopartículas las cuales están influenciadas por la longitud de la cadena de carbonos y los grupos funcionales del ácido carboxílico. Estos grupos funcionales son dados por los flavonoides glucosidados presentes en el geranio que se forman al cambiar el pH, así como la influencia del polímero que se utilizó como estabilizante al momento de la síntesis.

Con respecto a la estabilidad, a las primeras 24 horas de síntesis de las CuNPs, se observa el decaimiento de la banda de Cu^0 al usar 5mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. (Figura 21a). El mismo decaimiento de banda se observa con 10mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, pero a las 48h de la síntesis (Figura 21b). Al utilizar 15mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, las nanopartículas se cobre se mantuvieron estables hasta el séptimo día donde se hizo la última medición. También se puede apreciar una diferencia de coloración en la síntesis de las nanopartículas, presentando una coloración verdosa intensa al usar una concentración más alta de la sal precursora del metal y un color más suave cuando la concentración del nitrato de cobre es más baja. El color verde se debe al pH utilizado en la síntesis, que al ser básico (pH 11), provoca el cambio estructural de la cianidina que se encuentra presente en el geranio (Madrid, 2017).

En vista de la poca estabilidad obtenida al utilizar concentraciones de nitrato de cobre a 5 y 10mM, el ensayo escogido para la caracterización de componentes, tamaño y forma fueron aquellas que se sintetizaron utilizando la concentración de 15mM de nitrato de cobre.

Figura 21

Síntesis de CuNPs utilizando diferentes concentraciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.



Nota. (a) Espectro UV-visible de CuNPs sintetizadas con 5mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. (b) CuNPs sintetizadas con 10mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. (c) CuNPs sintetizadas con 15mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. En el interior de cada figura se muestra la curva de estabilidad y el color de las nanopartículas al ser sintetizadas.

Caracterización de las nanopartículas de cobre

La determinación del tamaño de las nanopartículas de cobre (CuNPs), se realizó mediante Difracción de Luz Dinámica (DLS) y Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (STEM). En la figura 22a se aprecia una imagen tomada en STEM de las CuNPs, las nanopartículas observadas presentan tamaños entre 50 y 150 nm, con media de 120.74 ± 28.51 nm, su morfología es semi-esféricas. Estos resultados difieren a los obtenidos mediante mediciones en DLS, donde la media de las nanopartículas es de 194.7 ± 16.5 nm, como se puede observar en la Figura 22b. La variación entre los resultados de STEM y DLS observados, es debido a la dispersibilidad (movimiento Browniano) de las partículas al momento de ser medidas en solución en DLS, esta dispersibilidad no puede ser detectada por el STEM al ser analizada como muestra fija sobre un mesh (Raja & Barron, 2020).

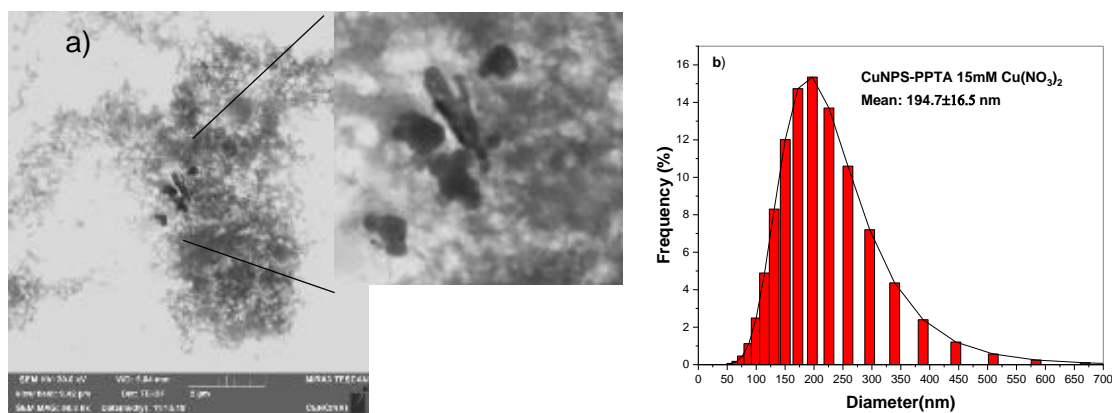
Las nanopartículas se encuentran en forma de coloide semi separadas sobre una red posiblemente de materia orgánica proveniente del extracto de geranio utilizado como agente reductor en combinación con el polímero PPTA utilizado como estabilizante, los cuales imposibilitan una mejor observación de las nanopartículas. Según Nagar & Devra (2018), al incrementar la concentración del precursor de sal, los núcleos de cobre aumentan ocasionando que el tamaño de las partículas sea menor. Sin embargo, al tener un elevado número de núcleos, da como resultado la aglomeración de los núcleos y por consiguiente el crecimiento en el tamaño de las nanopartículas.

El tamaño de las nanopartículas también puede verse influenciadas por el polímero utilizado como protector de las CuNPs, Mandava et al. (2017), estudiaron el efecto del polímero PVP en las CuNPs, donde se observa un incremento en el diámetro

medio de las nanopartículas tres veces el tamaño original a medida que se aumenta la concentración de PVP. Hassanien, Husein, & Al-Hakkani (2018), al sintetizar nanopartículas de cobre mediante extracto de hojas de *Tila*, observaron que las CuNPs se apiñaban en forma de coliflor y presentaban una morfología en su mayoría esférica, aunque también se observaron grupos de nanocubos más pequeños con buena uniformidad. De igual manera Mandava et al. (2017), obtuvo aglomeración de CuNPs con diferentes diámetros al utilizar *Camelia sinensis* como agente reductor.

Figura 22

Caracterización de CuNPs tamaño y forma



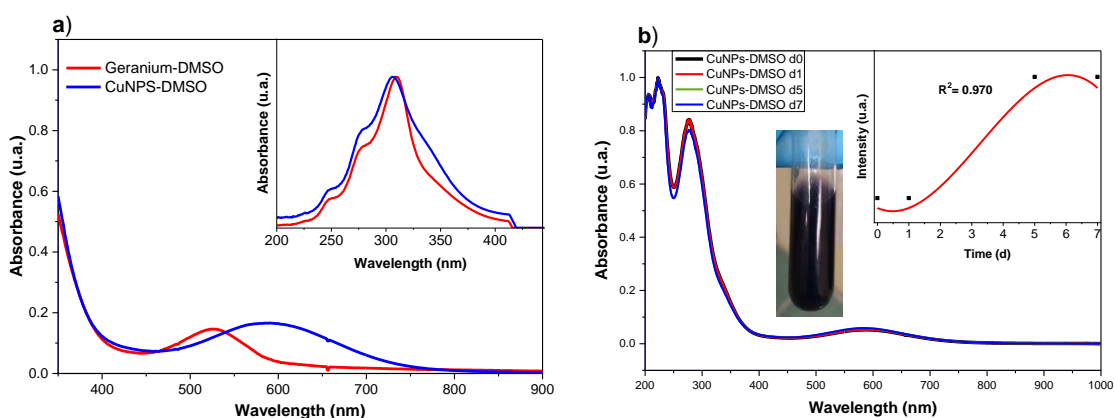
Nota. Determinación de tamaño y forma de CuNPs 15mM Cu(NO₃)₂. (a) Imagen de STEM de las CuNPs-PPTA, media de 120.74±28.51nm morfología semi esférica. (b) Análisis en DLS media 194.7±16.5nm

Con el fin de poder una mejor comprensión de la forma y formación de las CuNPs, se sintetizaron las nanopartículas utilizando como disolvente DMSO en vez de agua destilada tipo 1. En la figura 23a se observa los espectros de absorción de tanto del geranio disuelto en DMSO como las CuNPs sintetizadas con esta disolución. Donde

se aprecia que λ_{\max} es de 527.6nm y 594.7nm en el caso del geranio y las CuNPs respectivamente. Las nanopartículas presentaron una coloración morada después de la síntesis, la estabilidad se midió hasta el día séptimo al igual que las CuNPs-PPTA (Figura 21), mostrando crecimiento sinusoidal con un $R^2=0.97$ (Figura 23b).

Figura 23

Espectros UV-visibles de nanopartículas de cobre sintetizadas mediante DMSO



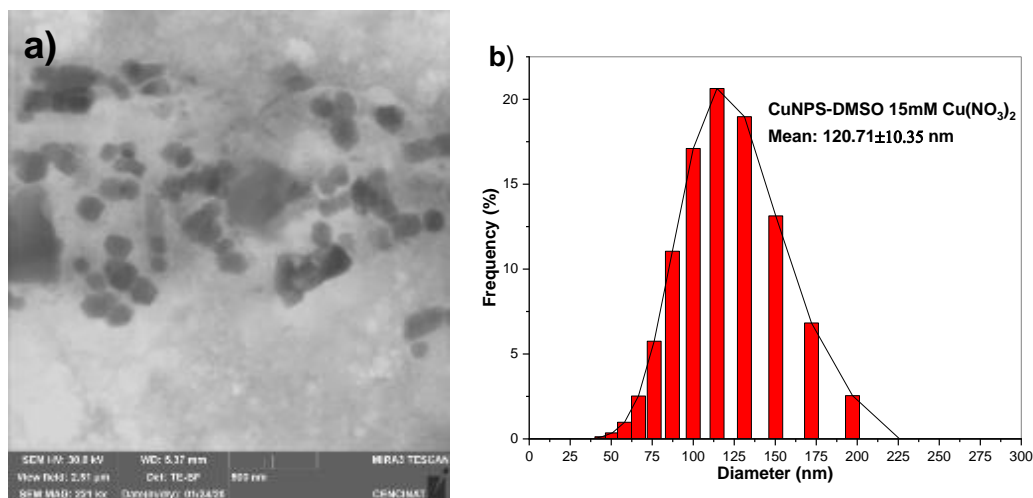
Nota. (a) Comparación de los espectros de absorción del extracto de geranio y CuNPs disueltos en DMSO (b) Estabilidad de las CuNPs-DMSO, comparación de espectros, imagen de la síntesis y curva de estabilidad.

En cuanto a la forma y el tamaño de las CuNPs-DMSO, fueron analizadas mediante STEM y análisis en DLS. En donde se puede observar que en comparación con las CuNPs-PPTA (Figura 22a), las nanopartículas de cobre se encuentran en mayor grado, presentan una forma amorfa, pero también se pueden observar nanopartículas cúbica bien definidas de varios tamaños, formando conjugados. La matriz de materia orgánica también se puede apreciar en el fondo, pero menos densa que al utilizar PPTA como polímero estabilizante, como se puede observar en la figura 24a. El tamaño medio de las nanopartículas fue de 109.12 ± 20.95 nm. La figura 24b, presenta el análisis en

DLS de las CuNPs-DMSO con nanopartículas entre 50 y 200nm con una media de 120.71 ± 10.35 nm

Figura 24

Caracterización de tamaño y forma de las CuNPs-DMSO, en SEM y DLS



Nota. Determinación del tamaño y forma de las CuNPs-DMSO 15mM Cu(NO₃)₂. (a) Imagen en STEM de las nanopartículas con una media de 109.12 ± 20.95 nm, morfología semi-esférica. (b) Análisis en DLS de las CuNPs con media de 120.71 ± 10.35 nm.

Análisis estructural CuNPs.

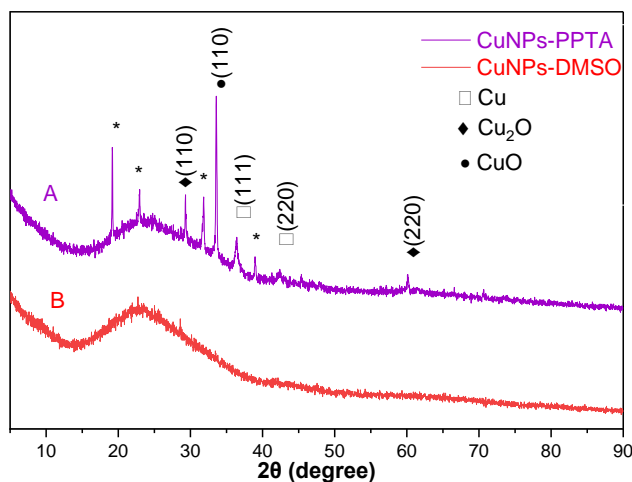
El patrón de XRD obtenida de las CuNPs sintetizadas mediante extracto de geranio se muestran en la figura 25. En las CuNPs-PPTA (A), se puede observar los picos definidos a 36.3° y 43.5° correspondiendo a los planos de la estructura cúbica centrada en la cara (FCC) 111 y 220 del Cu⁰. A 29.5° (110) y 60.4° (220) se muestran los picos característicos de óxido cuproso (Cu₂O), y a 32.3° (220) se observa un pico correspondiente a CuO (Raul et al., 2014),(Meghana, Kabra, Chakraborty, & Padmavathy, 2013). Los picos a 19.16° , 23.13° y 31.6° se marcaron como (*), al no poder ser identificación. Ismail et al., (2019) y Rajesh et al., (2018) consideran estos

picos como bio-constituyentes de los extractos utilizados al momento de síntesis de las nanopartículas, pudiendo ser parte de las biomoléculas que conforman el extracto de geranio.

En caso del patrón de XRD de las CuNPs sintetizadas utilizando DMSO (Figura 25 B), no se pueden apreciar picos de cristalización, según Das, Abu-Yousef, Majdalawieh, Narasimhan, & Poltronieri (2020), los restos orgánicos forman capas que producen aglomeración, por lo que solo se puede observar ruido a lo largo del espectro. Si bien en el caso de las CuNPs-PPTA si se pueden apreciar los picos de cristalización, se debe tomar en cuenta que no se sabe con certeza cómo actúa el DMSO con los compuestos fitoquímicos del extracto de geranio.

Figura 25

Comparación de los patrones de XRD de CuNPs-PPTA y CuNPs-DMSO

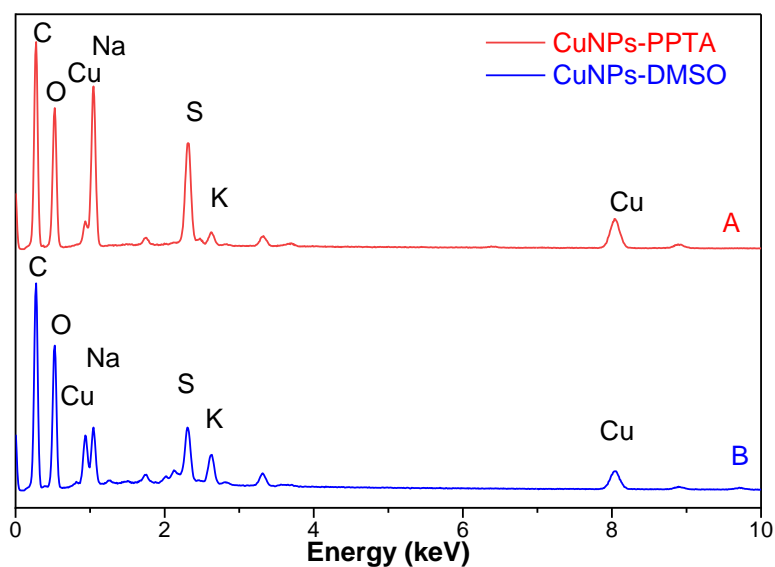


Nota. Patrón XRD de (A) CuNPs-PPTA, (B) CuNPs-DMSO. (□) indica la presencia de Cu⁰, (◆) representa la formación de óxido cuproso y (●) representa la formación de óxido cúprico. (*) indica compuestos que no se han podido determinar.

El perfil EDS obtenido de las nanopartículas de cobre (Figura 26), muestran la presencia de átomos de cobre a K_L 0.92 y K_α 8.04 keV, sugiriendo la presencia de cobre elemental (Das et al., 2020); se puede observar otros elementos en su mayoría carbono y oxígeno, provenientes de la materia orgánica rica en estos componentes (Ismail et al., 2019). La presencia de otros elementos como el azufre, en el caso de CuNPs-PPTA se debe a la utilización de H_2SO_4 al incorporar el PPTA, para las CuNPs se debe a la utilización de DMSO en la síntesis al presentar azufre en su composición; esto aunado a las biomoléculas que cuentan con azufre en su estructura y forman parte del geranio.

Figura 26

Análisis de EDS de las nanopartículas de CuNPs-PPTA y CuNPs-DMSO



Nota. Análisis de elemental en EDS de las nanopartículas de cobre mediante extracto de geranio. (A) EDS de las CuNPs-PPTA, (B) EDS de las CuNPs-DMSO

Láminas de PPTA dosificadas con nanomateriales

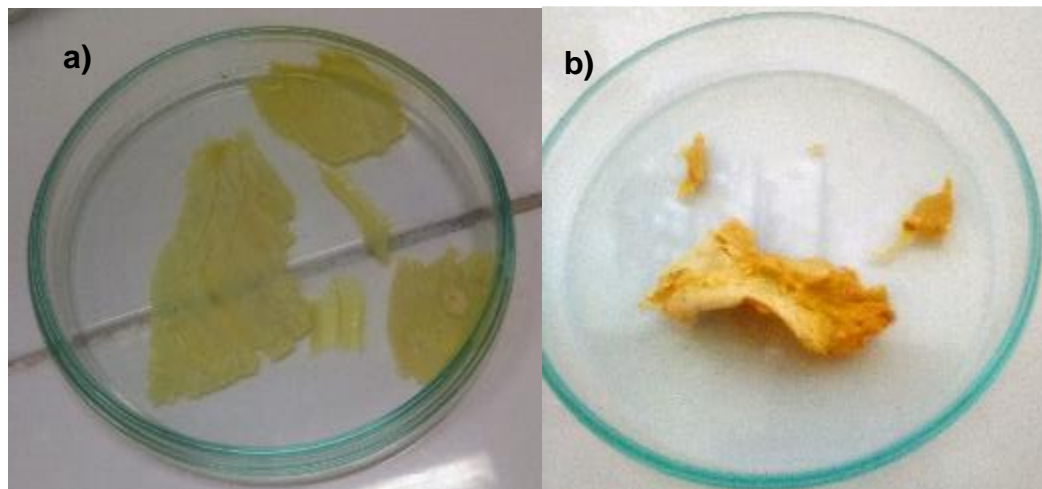
Láminas formadas mediante PPTA sintetizado

Para la formación de láminas utilizando el polímero sintetizado, el PPTA se disolvió en H_2SO_4 concentrado y mezclado por 40min hasta obtener una pasta homogénea y sin grumos. La laminación se realizó mediante proceso manual, con el fin de obtener láminas delgadas. Sin embargo, al momento de colocar las láminas en el baño de condensación, para que se solidifiquen, resultaron ser quebradizas (Figura 27a). Después del proceso de lavado, neutralización y secado correspondiente, las láminas obtenidas presentaron encogimiento y deformación (Figura 27b), imposibilitando el proceso de prensado. Lo mismo sucedió al incorporar los nanomateriales.

Ahmed y colaboradores (2014), mencionan que las cadenas de PPTA se consideran como varillas rígidas que se alinean en el proceso de hilatura, con el fin de tener cadenas extendidas, este paso se realiza a altas velocidades de 200m/min. El proceso de hilatura consiste en la formación del filamento, la coagulación del polímero, lavado y neutralización, y finalmente el secado y enrollado. Estas máquinas suelen ser costosas, al estar estructuradas en su mayoría por acero inoxidable capaz de resistir disolventes agresivos como lo es el ácido sulfúrico (Van Der Zwaag, 2009). Dichas máquinas no se encuentran disponibles en el país, siendo imposible la formación de filamentos del PPTA sintetizado, por lo que, se trató de formar láminas, alineando las cadenas por estiramiento unidireccional, sin embargo, el resultado fue infructuoso.

Figura 27

Láminas del PPTA sintetizado en el laboratorio



Nota. (a) Láminas de PPTA sintetizado obtenidas después del baño de condensación.

(b) Láminas después del secado, se observan frágiles y deformes.

Láminas formadas mediante PPTA proveniente de chalecos antibalas reciclados

Las láminas obtenidas fueron dosificadas con diferentes nanomateriales como: nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), nanotubos de titanato (TTNT) y nanopartículas de cobre (CuNPs); a la concentración de 0.04%(peso). Con el fin de determinar cambios en las características del polímero, para incorporarlos en aplicaciones destinadas a la defensa, como la obtención de láminas para chalecos antibalas. La baja concentración utilizada, se debe que, al tratarse de implementarlas en el ámbito industrial, la utilización de concentraciones elevadas sugiere un aumento en el costo de producción, que lleva a un aumento en el coste final del producto. Pretendiendo tener mejoras utilizando concentraciones bajas que aporten el mejor beneficio.

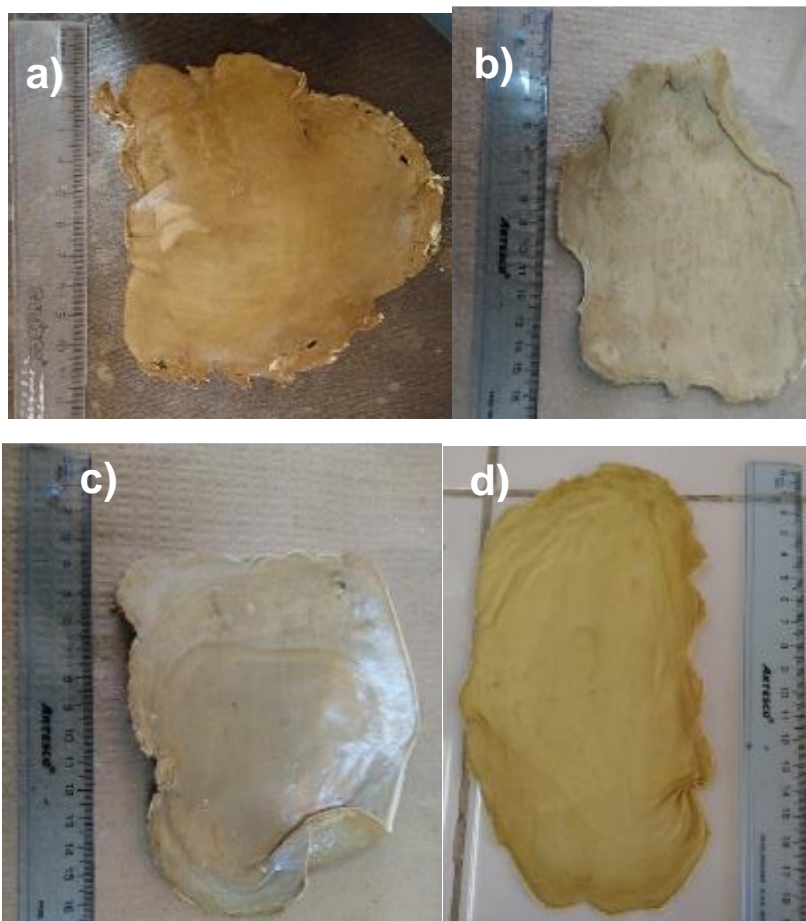
Varias investigaciones se centran en mejorar las propiedades de las fibras de PPTA, introduciendo nanorellenos ya sea en la superficie o en el interior de las fibras, esperando que refuerce la fibra de aramida (O'Connor, Hayden, Coleman, & Gun'ko, 2009). En figura 28, se puede observar las láminas que se obtuvieron al utilizar PPTA de chalecos antibalas reciclados (tela Kevlar reciclada). El proceso de laminado fue manual, en donde se utilizó un marco de acero inoxidable para obtener un grosor uniforme y no mayor de 1.5mm de las láminas. Al ser un proceso manual, la forma y el tamaño final dependen de la cantidad de material de partida que se utilice. Se procuró realizar láminas de 15x20cm, sin embargo, el proceso de secado tiene a reducir su tamaño en más de un 30%. Las láminas al secarse tienden a deformarse por la deshidratación, incluso cuando son secadas bajo peso. Para poder obtener láminas planas fue necesario someterlas a un proceso de prensado, utilizando 100 toneladas de presión.

Las láminas finales presentaron un tamaño de alrededor de 9x13cm, con excepción de las láminas de que presentaban CuNPs (Figura 28d) cuyo tamaño fue ligeramente mayor (8x16cm). Las láminas blanco (PPTA) presentaron un color café claro (Figura 28a), las láminas adicionadas tanto con nanotubos de carbono (MWCNT) y nanotubos de titanato (TTNT), presentaron un color más oscuro (Figura 28b y 28c), y las láminas que contenían nanopartículas de cobre (CuNPs) presentaron un color amarillento (Figura 28d), más claro que lo observado en las láminas blanco. Este cambio de color puede deberse a los nanomateriales utilizados, los nanotubos de carbono al estar formados a partir de grafeno son de color negruzco, oscurecimiento la solución de ácido sulfúrico y por consiguiente el producto final (Mazrouaa et al., 2019). Así mismo, los nanotubos de titanato, al ser sometidos al proceso de secado para

eliminar el agua de su estructura, se tornan de color café claro (Pontón et al., 2014). Y las CuNPs utilizadas un color verde, provocando que las láminas sean más claras.

Figura 28

Láminas de PPTA reciclado dosificadas con nanomateriales



Nota. Láminas dosificadas después del secado y prensado. (a) PPTA sin dosificar (Blanco), (b) Láminas dosificadas con MWCNT 0.04%, (c) Láminas dosificadas con TTNT 0.04% y (d) Láminas dosificadas con CuNPs 0.04%

Análisis estructural de las láminas dosificadas

Análisis en XRD

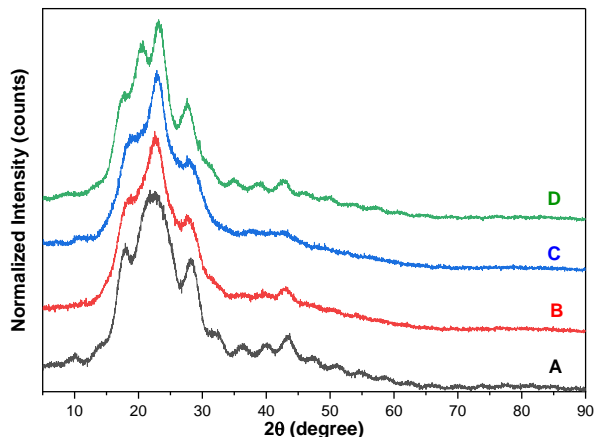
La cristalinidad es uno de los factores importantes que afectan en gran medida las propiedades mecánicas de las fibras. En la figura 29 se muestran los espectros de XRD de las láminas de PPTA que contienen nanomateriales. Los fuertes picos de difracción a 22.9° y 28.5° podrían corresponder a los planos de celosía 200 y 211 del polímero PPTA, respectivamente (Teng et al., 2020). Se observa un pico a 19.5° , que se le podría atribuir al desplazamiento del pico de PPTA a 20.5° . Este patrón se observa tanto en la muestra sola de PPTA y las láminas que tienen incorporadas la nanoestructuras tubulares. En el caso de las láminas con CuNPs, se observa la presencia de un pico más a 23.1° , que no ha sido identificado.

La incorporación de los nanomateriales como los MWCNT y TTNT, da como resultado picos de difracción más agudos, con la desaparición casi total del pico a 20.5° . En el caso de las láminas con CuNPs, se muestra que no existe la una fusión completa de los picos 110 y 200, que se pueden observar tanto en la muestra con nanomateriales como nanotubos de carbono y titanato, y el polímero solo.

Según Mazrouaa y colaboradores (2019), los MWCNT, muestran un patrón de XRD característico 2θ a 25.9° , que se atribuye a la morfología basada en el grafito de los nanotubos. En el caso de PPTA recubierto con MWCNTs, el pico de CNT desaparece, indicando que se forma cristal en la superficie de PPTA. Donde la presencia de MWCNTs no indica ningún cambio en la morfología de la red de PPTA.

Figura 29

Comparación de los espectros de XDR de las láminas de PPTA



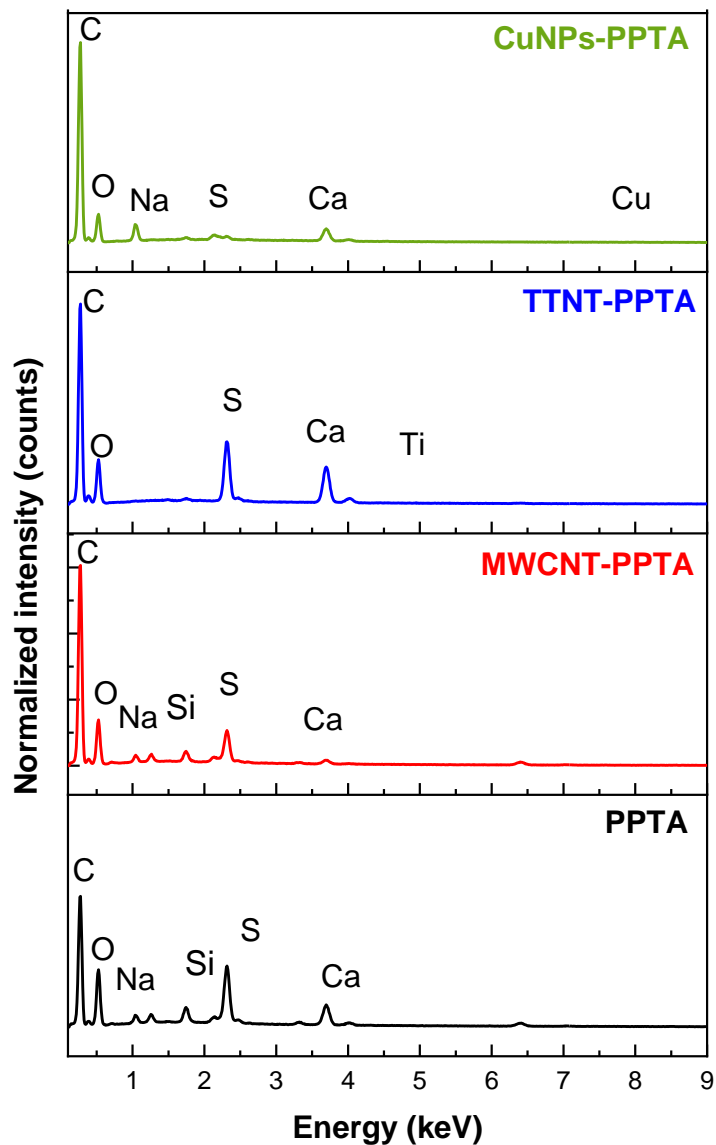
Nota. Espectros XRD de las láminas de (A) PPTA, (B) PPTA dosificado con WMCNT, (C) PPTA dosificado con TTNT y (D) PPTA dosificadas con CuNPs.

Análisis en EDS

En la figura 30, se muestra los análisis de EDS de las láminas de PPTA, para determinar su composición y concentración elemental. En el caso de las láminas que contienen CuNPs, se observa un aumento en la concentración del carbono en 14.75% (71.33% de C) con respecto al blanco, también se observa la presencia de 0.04% de cobre. Las láminas con nanotubos de carbono presentan un aumento del 6% de C (62.58% C) y las láminas que cuentan con nanotubos de titanato aumentan en un 6.52% (63.10% C) y la presencia del 0.01% de titanio. El aumento de la concentración de carbono en las láminas con CuNPs se debe al material vegetal utilizado en la síntesis de las nanopartículas. La baja presencia de cobre y titanio, así como la poca diferencia en la concentración de carbono en las láminas con nanotubos de carbono se debe a la concentración baja utilizada de los nanomateriales siendo de 0.04%, también se pueden observar elementos como sodio, silicio y calcio, pero en concentraciones menores al 5%.

Figura 30

Comparación de los espectros de EDS de las láminas de PPTA dosificadas



La Tabla 2, muestra los elementos y concentraciones de las láminas sin dosificación y de las láminas dosificadas con nanomateriales. Las concentraciones mostradas fueron obtenidas directamente del equipo de EDS.

Tabla 2

Concentración de elementos (%) de las láminas dosificadas con nanomateriales

	C	O	Na	S	Si	Ca	Ti	Cu
PPTA	56.58	35.01	1.21	3.01	0.76	1.36	0	0
PPTA-MWCNT	62.58	31.77	0.94	1.97	0.46	0.48	0	0
PPTA-TTNT	63.10	32.11	0.15	0.12	1.94	2.08	0.01	0
PPTA-CuNPs	71.33	25.01	2.85	0.35	0.08	0.18	0	0.04

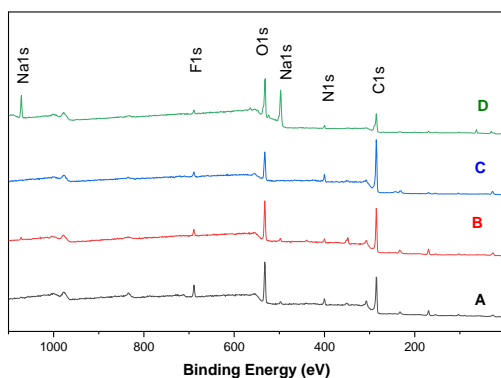
Nota. La Tabla muestra los elementos y concentraciones de las láminas sin dosificación y de las láminas dosificadas con nanomateriales. Las concentraciones mostradas fueron obtenidas directamente del equipo de EDS.

Análisis en XPS

La técnica de XPS fue aplicada para analizar la composición química de la superficie de las láminas de PPTA. En la figura 31, se observa la comparación de los espectros de superficie, la variación en los picos de carbono, nitrógeno y oxígeno sugieren la formación de nuevos grupos funcionales. Para tener mayor información sobre las interacciones químicas sobre las láminas de PPTA, se realizó deconvolución de los picos N1s y C1s.

Figura 31

Análisis superficial en XPS de las láminas de PPTA dosificadas con nanomateriales



Nota. Análisis superficial de las láminas de (A) PPTA, (B) PPTA-MWCNT, (C) PPTA-TTNT y (D) PPTA-CuNPs.

En la figura 32, se muestra los espectros N1s de las láminas de aramida sin y con la adición de los nanomateriales: nanotubos de carbono, nanopartículas de cobre y nanotubos de titanato. Se observa que la muestra sin nanomateriales (Figura 32a), el espectro N1s se ajustan a tres subcurvas: con energía de enlace a 399.7, 400.3 y 401.8 eV, atribuyendo a los enlaces -NH-, -N-H=O y -NH₂-, respectivamente (Haijuan, Peng, Cuiqing, & Muhuo, 2015). La figura 32d, aparte de las 3 subcurvas antes mencionadas, se aprecia una banda más, alrededor de 398.5eV energía de enlace correspondiente al grupo funcional =N-R. (Turco, Corvaglia, Mazzotta, Pompa, & Malitesta, 2018).

En la figura 32b se observa el aumento en la concentración de -N-C=O a 47.97% y la disminución en la concentración de -NH₂- (9.50%), este cambio en concentración sugiere la unión de los MWCNT a las cadenas de PPTA mediante enlaces intramoleculares (Mazrouaa et al., 2019). En el caso de las láminas con nanotubos de titanato, se aprecia el aumento en la concentración de - N-C=O a 56.55%, así como la disminución de -NH- a 29.76%, en comparación con la lámina sin dosificar de PPTA. Las láminas con CuNPs presentan disminución en la concentración del grupo -NH₂-, pero un aumento tanto en las concentraciones de - N-C=O y de -NH-, a 41.45% y 48.59% respectivamente. Apuntando a la incorporación de componentes externos a los presentes originalmente en el PPTA, lo que explicaría la presencia del grupo funcional =N-R.

La concentración de los grupos funcionales presentes en los espectros de N1s de cada muestra analizada se puede apreciar de forma detallada en la Tabla 3, las concentraciones se obtuvieron a partir del cálculo de las áreas de las subcurvas obtenidas.

Tabla 3

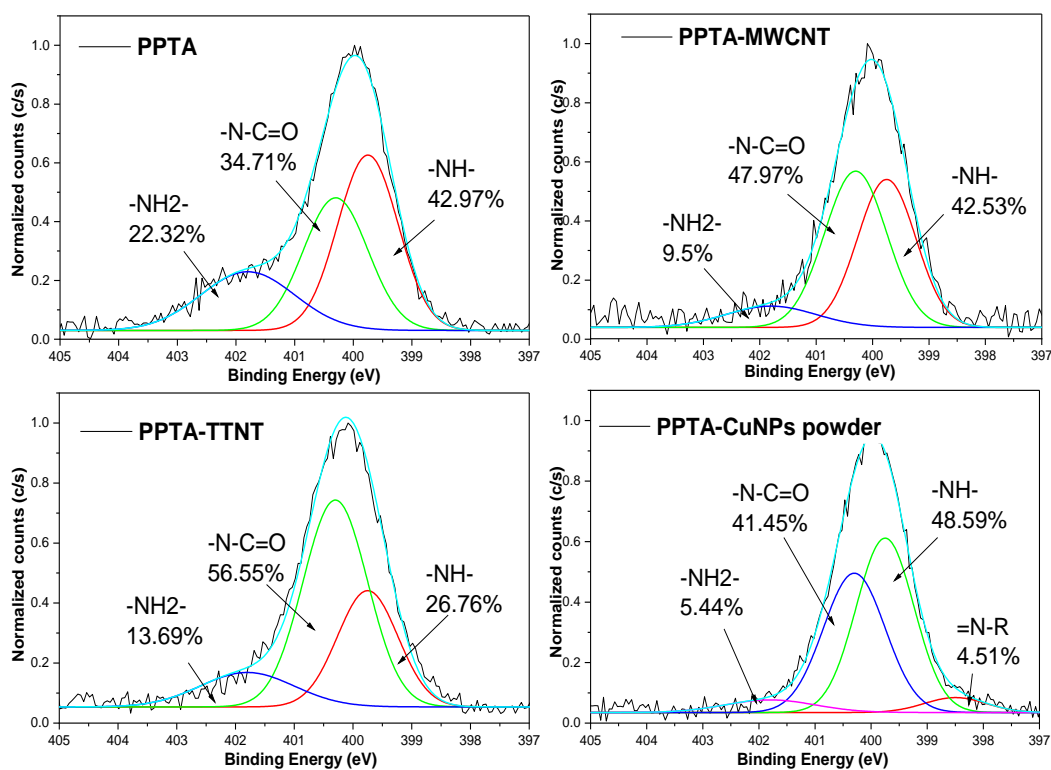
Efecto de los nanomateriales en la concentración de grupos funcionales (%) en N1s de láminas de PPTA reciclado

	-NH-	-N-C=O	-NH ₂ -	=N-R
PPTA	42.97	34.71	22.32	0
PPTA-MWCNT	42.53	47.97	9.50	0
PPTA-TTNT	26.94	59.58	13.48	0
PPTA-CuNPs	48.59	41.45	5.44	4.51

Nota. R, compuesto o cadena lineal

Figura 32

Espectros N1s y concentración de los grupos funcionales en las láminas de PPTA



Nota. (a) Láminas de PPTA, (b) Láminas de PPTA tratadas con MWCNT, (c) Láminas de PPTA tratadas con TTNT y (d) Láminas de PPTA tratadas con CuNPs.

La figura 33 muestra los espectros C1s de las láminas de PPTA dosificadas. El espectro de referencia se puede apreciar en la figura 33a, donde se observa la presencia de cinco subcurvas a 384.65, 385.4, 287.8, 288.8 y 291.9 eV correspondientes a la energía de enlace de los grupos funcionales C-C, C-N, C-O, C=O y -CF₂-CF₂-, respectivamente (Lu et al., 2017), (Vicent, 2000). En las figuras 33 b-d, se observa la desaparición del pico a 291.9 eV, siendo éste los residuos del teflón utilizado en el equipo de síntesis de las láminas. Después de pequeñas modificaciones en el proceso de elaboración, se evita la presencia de los residuos este componente. En la figura 33 d, se mira la adición de una nueva banda a los picos mostrados en la lámina blanco. Este pico se encuentra a 289.6 eV correspondiente al grupo funcional O=C-O (Zhao et al., 2015), la presencia de este grupo puede deberse a la parte orgánica que envuelve las nanopartículas de cobre que se unen a los enlaces de las láminas de PPTA. En la tabla 4, se observa el porcentaje de los grupos funcionales encontrados en los espectros C1s de las láminas dosificadas.

Tabla 4

Efecto de los nanomateriales en la concentración de los grupos funcionales (%) en C1s de láminas de PPTA reciclado

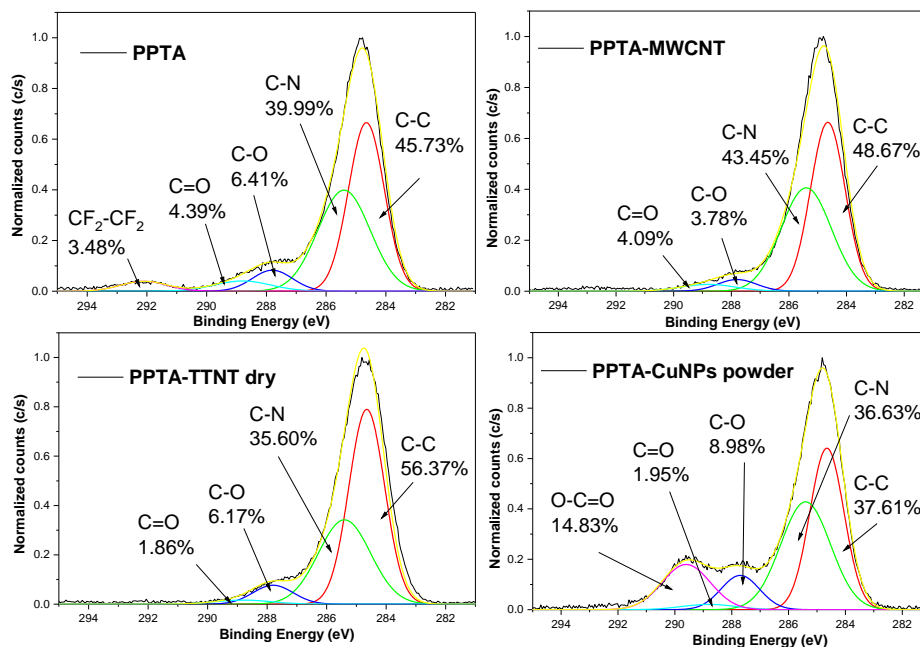
	C-C	C-N	C-O	C=O	O-C=O	-CF ₂ -CF ₂ -
PPTA	45.73	39.99	6.41	4.38	0	3.48
PPTA-MWCNT	48.67	43.45	3.78	4.09	0	0
PPTA-TTNT	56.37	35.60	6.17	1.86	0	0
PPTA-CuNPs	37.61	36.63	8.98	1.95	14.83	0

Nota. La tabla muestra los valores comparativos obtenidos de los grupos funcionales de las láminas dosificadas con nanomateriales en comparación con el polímero solo

El cambio más significativo en las láminas de PPTA con WMCNT, es el aumento en la concentración de C-N y C-C, en comparación con el blanco (Tabla 4). Este cambio sugiere la unión de los nanotubos de carbono con las cadenas de PPTA, este resultado se correlaciona con lo observado en la Figura 32b (Yang et al., 2019). En el caso de las láminas con TTNT, se observa un aumento en la concentración del grupo funcional C-C a 56.37%, lo que sugiere la ruptura de cadenas del PPTA y la adición intermolecular de los nanotubos de titanato a estos fragmentos de cadena. En las láminas con CuNPs, la aparición del grupo O-C=O (14.83%) sugiere la unión de la parte orgánica que recubren las nanopartículas a las cadenas de PPTA.

Figura 33

Espectros C1s y concentración de los grupos funcionales en las láminas de PPTA



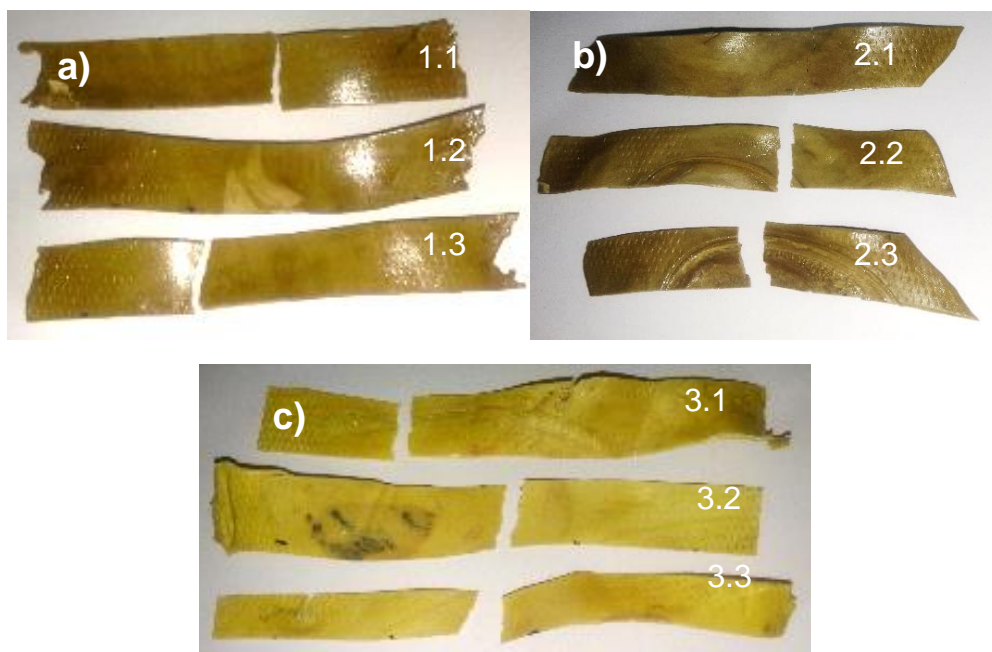
Nota. (a) Láminas de PPTA, (b) Láminas de PPTA tratadas con MWCNT, (c) Láminas de PPTA tratadas con TTNT y (d) Láminas de PPTA tratadas con CuNPs.

Análisis mecánico de las láminas dosificadas

El Análisis mecánico de las láminas dosificadas se realizó con el fin de medir la resistencia a la tensión. Las láminas fueron sometidas a pruebas de tracción en la Máquina de ensayos Universal, en la cual se realizaron 3 repeticiones por cada tratamiento: PPTA, PPTA-MWCNT y PPTA-CuNPs (Figura 34). Las láminas que contenían los nanotubos de titanato (TTNT) no pudieron ser sometidas a esta prueba debido a su fragilidad, pues se rompieron al momento de colocarlas en la máquina antes de iniciar la prueba, siendo el ensayo catalogado inválido para el caso de esta muestra.

Figura 34

Láminas sometidas a análisis de tracción



Nota. Láminas de (a) PPTA, (b) PPTA-MWCNT y (c) PPTA-CuNPs

En la Tabla 5 se pueden observar los valores obtenidos de: fuerza de ruptura, la sección transversal y la resistencia a la tracción que se obtuvo de la medición de cada muestra. Las láminas que contenían nanotubos de carbono mostraron un aumento de 1.8MPa en la resistencia a la tracción, siendo un incremento de 0.84 veces en comparación con el polímero solo. Los nanotubos de carbono se han considerado como uno de los aditivos más prometedores en la fabricación de materiales de compuestos poliméricos ultrarresistentes debido a sus propiedades mecánicas superiores (Mazrouaa et al., 2019). En estudios en polímeros como PVA, epoxi, PMMA y poliaramida, se han observado el fortalecimiento mecánico debido a la interacción interfacial fuerte que se forman entre las interacciones π - π y las fuerzas de Van der Waals (Jung, Sahoo, & Cho, 2006).

Las láminas con nanopartículas de cobre (CuNPs), al contrario de los nanotubos de carbono no mejoraron la resistencia a la tracción de las láminas, ocasionando la disminución de la resistencia en 2.82 veces en comparación con el polímero solo. Las CuNPs se han estudiado en diversas aplicaciones, pero no existe literatura que hable al respecto del recubrimiento de matrices poliméricas para la mejora de las propiedades mecánicas. Estos nanocompuestos se han estudiado más afondo como agentes antimicrobianos y antifungicos (Mandava et al., 2017).

Tabla 5*Análisis de resistencia mecánica de las láminas dosificadas*

Muestra		Área de la sección transversal (mm ²)	Fuerza (N)	Resistencia a la tracción (MPa)
PPTA	1.1	36.85	360	9.77
	1.2	42.35	312	7.37
	1.3	41.92	453	10.80
PPTA-MWCNT	2.1	29.6	376	12.70
	2.2	27.2	306	11.25
	2.3	28.8	270	9.38
PPTA-CuNPs	3.1	50.56	237	4.68
	3.2	73.78	240	3.25
	3.3	86.88	300	3.85

Nota. La tabla muestra los valores obtenidos de: fuerza de ruptura, la sección transversal y la resistencia a la tracción que se obtuvo de la medición de cada lámina.

Si bien se han utilizado nanoestructuras de titanatos alargados (TTNT), en la mejora de las propiedades de polímeros. Estas propiedades han sido de transporte de membrana de nanofiltración, capacidad de sorción de gases, resistencia de corrosión y propiedades térmicas. Los nanotubos de titanato se han empleado en el fortalecimiento de mezclas de polímeros como el óxido de polietileno y quitosano, siendo polímeros duros, menos resistentes y flexibles que el PPTA. Donde al colocar una carga del 25% en peso de TTNTs se ha observado que la mezcla era 2.6 veces más dura en comparación que el polímero puro y 3.4 veces más rígida (Harito et al., 2017). El PPTA es flexible cuando está en forma de lámina o hebra y la incorporación de nanorellenos rígidos, dificulta la orientación de las cadenas macromoleculares en el proceso de estiramiento, e incluso da como resultado la formación de defectos y concentración de

tensión, ya que existe una transferencia de tensión entre las cadenas de los polímeros y los nanorellenos (Teng et al., 2020).

Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

Se pudo sintetizar el PPTA en el laboratorio, el polímero después del secado presentó color amarillento y textura granular fina, como lo indica la literatura. La viscosidad inherente (η) fue de 2.756dL/g y su densidad de 1.832g/cm³.

No se pudo obtener láminas de PPTA sintetizado, su fragilidad se debe muy a la falta de alineamiento de las cadenas de amida que conforman el PPTA. Dicha alineación solo se produce mediante el proceso de hiladura, el cual se obtiene mediante máquinas especializadas. Porque por estiramiento mecánico no se tiene suficiente energía para su alineamiento, obteniendo como respuesta láminas quebradizas y muy finas.

Se pudo sintetizar nanopartículas de cobre (CuNPs) utilizando pétalos de *P. domesticum* como agente reductor, para implementarlas en láminas de PPTA. Sin embargo, al ser el Cu un elemento altamente oxidable, no se pudo conseguir nanopartículas puramente de Cu⁰ solo con el agente reductor, por lo que se tuvo que usar un agente estabilizante como es el mismo PPTA, dando como resultado nanopartículas de cobre cero Valente en una banda $\lambda_{\max}=612$ nm y tamaños de 120.74±28.1nm con una morfología semi-esférica y una tendencia de formar aglomerados debido a la materia orgánica y a su agente estabilizante.

La formación y dosificación con nanomateriales las láminas de PPTA de chalecos antibalas reciclados, se realizó mediante la disolución del polímero en H₂SO₄ concentrado hasta formar una pasta. La dosificación se realizó al incorporar los nanomateriales al disolvente antes de la mezcla. La mezcla se efectuó gracias un taladro de pedestal, permitiendo que la pasta formada sea homogénea.

La dosificación con los CuNPs se hizo mediante el producto liofilizado, en los 10min finales de la formación de la pasta, con el fin de evitar la degradación de las nanopartículas debido al ácido.

Las láminas dosificadas con TTNT, resultaron quebradizas, por lo que no se pudo realizar la prueba de tensión en ellas. Esta fragilidad pudo deberse al rompimiento de los enlaces de las cadenas del polímero por la incorporación de nanorellenos rígidos que aumentan la formación de defectos y concentración de tensión entre enlaces. Lo que se puede constatar con los análisis en XPS, donde se muestra un aumento de la concentración de los grupos funcionales $-N-C=O$ a 56.55% y $C-C$ a 56.37%, así como la disminución de $-NH-$ a 29.76%.

Las láminas con nanotubos de carbono presentaron un aumento en la resistencia a la tracción de 0.84 veces en comparación con el polímero solo, en contraste con las láminas con CuNPs que presentaron la disminución de la resistencia a la tracción en 2.42 veces. Los análisis en XPS de las láminas de PPTA con MWCNT, mostraron aumento en la concentración $C-C$ a 48.67% y $-N-C=O$ a 47.97%, y la disminución en la concentración de $-NH_2-$ a 9.50%, lo que indicaría la adición de los nanotubos a la matriz polimérica.

Recomendaciones

Realizar estudios disminuyendo la velocidad de mezcla en la síntesis del PPTA para determinar un aumento del grado de polimerización, además de aumentar el número de lavados del polímero para mejorar la pureza del polímero

Utilizar ácido sulfúrico con una concentración > a 98% para incrementar la viscosidad inherente, mejorando sus propiedades y probar el PPTA sintetizado en una máquina de hilatura.

Realizar estudios aumentando la concentración de los nanomateriales en las láminas, para tener una mejor visualización de los cambios en las propiedades del polímero. Sistematizar el sistema de laminado, para poder láminas más grandes y homogéneas.

Realizar análisis de XPS de los nanomateriales para poder discernir de mejor forma los cambios que estos tienen sobre los enlaces del PPTA.

Bibliografía

Abbas, Q. (2019). Understanding the UV-Vis Spectroscopy for Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology*, 8(3), 1–3.

<https://doi.org/10.4172/2324-8777.1000268>

ADMET. (2016, October 9). Tension Testing / Tensile Testing - ADMET. Retrieved August 18, 2020, from <https://www.admet.com/testing-applications/test-types/tension-testing/>

Ahmed, D., Hongpeng, Z., Haijuan, K., Jing, L., Yu, M., & Muhuo, Y. (2014).

Microstructural developments of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers during heat treatment process: A review. *Materials Research*, 17(5), 1180–1200.

<https://doi.org/10.1590/1516-1439.250313>

Andersen, Q. Y. M., Viksund, R. I., & Pedersen, A. T. (1995). *MALVIDIN 3- (6- ACETYLGLUCOSIDE) -5-GLUCOSIDE AND OTHER ANTHOCYANINS FROM FLOWERS OF GERANIUM SYLVATICUM*. 38(94).

Arpin, M., & Strazielle, C. (1977). Characterization and conformation of aromatic polyamides: poly(1,4-phenylene terephthalamide) and poly(p-benzamide) in sulphuric acid. *Polymer*, 18(6), 591–598. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(77\)90061-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(77)90061-1)

Arrieta, C., David, É., Dolez, P., & Vu-Khanh, T. (2011). Hydrolytic and photochemical aging studies of a Kevlar®-PBI blend. *Polymer Degradation and Stability*, 96(8), 1411–1419. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2011.05.015>

Arroyo, G. V., Madrid, A. T., Gavilanes, A. F., Naranjo, B., Debut, A., Arias, M. T., &

- Angulo, Y. (2020). Green synthesis of silver nanoparticles for application in cosmetics. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 0(0), 1–17.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1790953>
- Baird, D. G., & Smith, J. K. (1978). Dilute Solution Properties of Poly(1,4-Phenylene Terephthalamide) in Sulfuric Acid. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 16(1), 61–70.
<https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160106>
- Barnes, H. A. (2011). VISCOSITY MEASUREMENT. In *A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering*.
https://doi.org/10.1615/AtoZ.v.viscosity_measurement
- Bavykin, D. V., & Walsh, F. C. (2009). *Titanate and Titania Nanotubes*.
<https://doi.org/10.1039/9781849730778>
- Chandrasekara, A., & Shahidi, F. (2011). Determination of antioxidant activity in free and hydrolyzed fractions of millet grains and characterization of their phenolic profiles by HPLC-DAD-ESI-MSn. *Journal of Functional Foods*, 3(3), 144–158.
<https://doi.org/10.1016/j.jff.2011.03.007>
- Cheng, X. (2013). Nanostructures: Fabrication and applications. In *Nanolithography: The Art of Fabricating Nanoelectronic and Nanophotonic Devices and Systems*.
<https://doi.org/10.1533/9780857098757.348>
- Chu, B., Harbison, G., Roche, E., Allen, S., & McNulty, T. (1990). Synchrotron X-Ray Diffraction of a Single Filament and a Bundle Poly (p-Phenylene-Terephthalamide) Filaments. *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, 28, 227–232.

- Coleman, J. N., Khan, U., & Gun'ko, Y. K. (2006, March 17). Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. *Advanced Materials*, Vol. 18, pp. 689–706.
<https://doi.org/10.1002/adma.200501851>
- Dagher, S., Haik, Y., Ayesh, A. I., & Tit, N. (2014). Synthesis and optical properties of colloidal CuO nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 151(December 2017), 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.015>
- Das, P. E., Abu-Yousef, I. A., Majdalawieh, A. F., Narasimhan, S., & Poltronieri, P. (2020). Green Synthesis of Encapsulated Copper Nanoparticles Using a Hydroalcoholic Extract of *Moringa oleifera* Leaves and Assessment of Their Antioxidant and Antimicrobial Activities. *Molecules*, 25(3).
<https://doi.org/10.3390/molecules25030555>
- De Araújo, M. (2011). Natural and man-made fibres: Physical and mechanical properties. In *Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications*.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-558-3.50001-6>
- Deng, D., Jin, Y., Cheng, Y., Qi, T., & Xiao, F. (2013). Copper nanoparticles: Aqueous phase synthesis and conductive films fabrication at low sintering temperature. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(9), 3839–3846.
<https://doi.org/10.1021/am400480k>
- Dobb, M. G., Johnson, D. J., Majeed, A., & Saville, B. P. (1979). Microvoids in aramid-type fibrous polymers. *Polymer*, 20, 1284–1288.
- Dobrzańska-Danikiewicz, A. D., Łukowiec, D., Cichocki, D., & Wolany, W. (2013). Carbon nanotubes manufacturing using the CVD equipment against the background of other methods. *Archives of Materials Science and Engineering*,

64(2), 103–109.

Dutrow, B. L., & Clark, C. M. (2020). X-ray Powder Diffraction (XRD). Retrieved August 17, 2020, from

https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

Haijuan, K., Peng, Y., Cuiqing, T., & Muhuo, Y. (2015). Surface modification of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers with HDI assisted by supercritical carbon dioxide. *RSC Advances*, 5(72), 58916–58920. <https://doi.org/10.1039/c5ra07919e>

Harito, C., Bavykin, D. V., Light, M. E., & Walsh, F. C. (2017). Titanate nanotubes and nanosheets as a mechanical reinforcement of water-soluble polyamic acid: Experimental and theoretical studies. *Composites Part B: Engineering*, 124, 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.051>

Hassanien, R., Husein, D. Z., & Al-Hakkani, M. F. (2018). Biosynthesis of copper nanoparticles using aqueous Tilia extract: antimicrobial and anticancer activities. *Heliyon*, 4(12), e01077. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01077>

Imanishi, T., & Muraoka, S. (1989). *Patent No. 4 857 255*. Japan.

Ismail, M., Gul, S., Khan, M. I., Khan, M. A., Asiri, A. M., & Khan, S. B. (2019). Green synthesis of zerovalent copper nanoparticles for efficient reduction of toxic azo dyes congo red and methyl orange. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 135–143. <https://doi.org/10.1515/gps-2018-0038>

Jain, A., & Vijayan, K. (2004). Forbidden reflections from the aramid PPTA - A novel correlation with stacking faults. *Bulletin of Materials Science*, 27(1), 47–50. <https://doi.org/10.1007/BF02708484>

- Jung, Y. C., Sahoo, N. G., & Cho, J. W. (2006). Polymeric nanocomposites of polyurethane block copolymers and functionalized multi-walled carbon nanotubes as crosslinkers. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(2), 126–131. <https://doi.org/10.1002/marc.200500658>
- Khan, W., Sharma, R., & Saini, P. (2016). Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications. In *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*. <https://doi.org/10.5772/62497>
- Kumar, N. (2016). Bulletproof Vest and Its Improvement – A Review. *International Journal of Scientific Development and Research*, 1(1), 34–39. Retrieved from www.ijedr.org
- Li, H. Bin, Shi, W. Y., & Zhang, Y. F. (2014). A novel synthesis process of PPTA by nitrogen cooling for reaction heat removal. *Advanced Materials Research*, 941–944, 1249–1252. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.941-944.1249>
- Lu, Z., Dang, W., Zhao, Y., Wang, L., Zhang, M., & Liu, G. (2017). Toward high-performance poly(Para-phenylene terephthalamide) (PPTA)-based composite paper via hot-pressing: The key role of partial fibrillation and surface activation. *RSC Advances*, 7(12), 7293–7302. <https://doi.org/10.1039/c7ra00052a>
- Madrid, A. (2017). Síntesis y caracterización de Nanopartículas de plata a partir de varios extractos pigmentados de dos plantas para su aplicación en celdas solares híbridas (Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE; Vol. 1). <https://doi.org/10.1037/0022-3514.51.6.1173>
- Mandava, K., Kadimcharla, K., Keesara, N. R., Fatima, S. N., Bommena, P., & Batchu, U. R. (2017). Green Synthesis of Stable Copper Nanoparticles and Synergistic

Activity with Antibiotics. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 79(5), 695–700. <https://doi.org/10.4172/pharmaceutical-sciences.1000281>

Mayeen, A., Shaji, L. K., Nair, A. K., & Kalarikkal, N. (2018). Morphological characterization of nanomaterials. In *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies* (pp. 335–364). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00012-2>

Mazrouaa, A. M., Mansour, N. A., Abed, M. Y., Youssif, M. A., Shenashen, M. A., & Awual, M. R. (2019). Nano-composite multi-wall carbon nanotubes using poly(p-phenylene terephthalamide) for enhanced electric conductivity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103002. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103002>

Mecmesin. (2020). Tensión | Mecmesin | Análisis de textura. Retrieved August 18, 2020, from <https://www.textureanalyzers.com/tension>

Meghana, S., Kabra, P., Chakraborty, S., & Padmavathy, N. (2013). Understanding the pathway of antibacterial activity of Copper Oxide Nanoparticles. *J. Name*, 00, 1–3. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>

Mittal, G., Rhee, K. Y., Mišković-Stanković, V., & Hui, D. (2018). Reinforcements in multi-scale polymer composites: Processing, properties, and applications. *Composites Part B: Engineering*, 138(October 2017), 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.028>

Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., & Thanh, N. T. K. (2018, July 21). Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*, Vol. 10, pp. 12871–12934.

<https://doi.org/10.1039/c8nr02278j>

- Nagar, N., & Devra, V. (2018). Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using *Azadirachta indica* leaves. *Materials Chemistry and Physics*, 213, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.007>
- Nasrollahzadeh, M., Issaabadi, Z., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Atarod, M. (2019). Types of Nanostructures. In *Interface Science and Technology* (1st ed., Vol. 28). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00002-X>
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., & Mohammad Sajadi, S. (2018). Biosynthesis of copper nanoparticles supported on manganese dioxide nanoparticles using *Centella asiatica* L. leaf extract for the efficient catalytic reduction of organic dyes and nitroarenes. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 39(1), 109–117. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62915-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62915-2)
- Nasser, A., Singab, B., El-Hefnawy, H. M., & El-Kolobby, D. G. (2014). *Standardization of Polyphenol Content for certain Species Belonging to Genus Pelargonium cultivated in Egypt*. 5(12), 935–938.
- Noreen, H., Semmar, N., Farman, M., & McCullagh, J. S. O. (2017). Measurement of total phenolic content and antioxidant activity of aerial parts of medicinal plant *Coronopus didymus*. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 10(8), 792–801. <https://doi.org/10.1016/j.apjtm.2017.07.024>
- Northolt, M. G. (1974). X-ray diffraction study of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres. *European Polymer Journal*, 10(9), 799–804. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(74\)90131-1](https://doi.org/10.1016/0014-3057(74)90131-1)

- O'Connor, I., Hayden, H., Coleman, J. N., & Gun'ko, Y. K. (2009). High-strength, High-toughness composite fibers by swelling kevlar in nanotube suspensions. *Small*, 5(4), 466–469. <https://doi.org/10.1002/sml.200801102>
- Parveen, K., Banse, V., & Ledwani, L. (2016). Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages. *AIP Conference Proceedings*, 1724. <https://doi.org/10.1063/1.4945168>
- Plazanet, M., Fontaine-Vive, F., Gardner, K. H., Forsyth, V. T., Ivanov, A., Ramirez-Cuesta, A. J., & Johnson, M. R. (2005). Neutron vibrational spectroscopy gives new insights into the structure of poly(p-phenylene terephthalamide). *Journal of the American Chemical Society*, 127(18), 6672–6678. <https://doi.org/10.1021/ja0437205>
- Pontón, P. I., D'Almeida, J. R. M., Marinkovic, B. A., Savić, S. M., Mancic, L., Rey, N. A., ... Rizzo, F. C. (2014). The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency. *Applied Surface Science*, 301, 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.071>
- Raja Nordin, N., & Shamsuddin, M. (2019). Biosynthesis of copper(II) oxide nanoparticles using *Murayya koenigii* aqueous leaf extract and its catalytic activity in 4-nitrophenol reduction. In *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences* (Vol. 15).
- Raja, P. M. V., & Barron, A. R. (2020). Physical methods in chemistry. In U. of C. UCDAVIS, MERLOT, & NSF (Eds.), *LibreTexts*. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000533702>

- Rajesh, K. M., Ajitha, B., Reddy, Y. A. K., Suneetha, Y., Reddy, P. S., & Ahn, C. W. (2018). A facile bio-synthesis of copper nanoparticles using Cuminum cyminum seed extract: Antimicrobial studies. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9(3). <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aad12f>
- Raul, P. K., Senapati, S., Sahoo, A. K., Umlong, I. M., Devi, R. R., Thakur, A. J., & Veer, V. (2014). CuO nanorods: A potential and efficient adsorbent in water purification. *RSC Advances*, 4(76), 40580–40587. <https://doi.org/10.1039/c4ra04619f>
- Roche, E. J., Allen, S. R., Gabara, V., & Cox, B. (1989). Thin film morphology and crystal structure of the poly(p-phenylene terephthalamide)/sulphuric acid system. *Polymer*, 30(10), 1776–1784. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90345-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90345-5)
- Samir, N. S., Radwan, M. A., Sadek, M. A., & Elazab, H. A. (2018). Preparation and characterization of bullet-proof vests based on polyamide fibers. *International Journal of Engineering and Technology(UAE)*, 7(3), 1290–1294. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.13175>
- Sekhon, J. S., & Verma, S. S. (2011). Cu, CuO, and Cu₂O nanoparticle plasmons for enhanced scattering in solar cells. *Optics InfoBase Conference Papers*, 10–13. <https://doi.org/10.1364/e2.2011.jwe22>
- Shahidi, F., & Naczki, M. (2004). *Phenolics in Food and Nutraceuticals* (Taylor & F). Retrieved from https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=vHOJKw4umikC&oi=fnd&pg=PP1&ots=xephUzCvW-&sig=SrEy70RiOKROT5keSdfpgwKxdmE&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- Singer, A., Barakat, Z., Mohapatra, S., & Mohapatra, S. S. (2019). Nanoscale Drug-

Delivery Systems. In *Nanocarriers for Drug Delivery* (pp. 395–419).

<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814033-8.00013-8>

Swapp, S. (2017, May 26). Scanning Electron Microscopy (SEM). Retrieved August 18, 2020, from Geochemical Instrumentation and Analysis website:

https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html

Technique, F. E. M., Singh, P., Malik, V., & Lather, P. (2013). Analysis of Composite Materials Used In Bullet Proof Vests Using Fem Technique. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4(5), 1789–1796.

Teng, C., Li, H., Liu, J., Gu, H., Kong, H., & Yu, M. (2020). Effect of High Molecular Weight PPTA on Liquid Crystalline Phase and Spinning Process of Aramid Fibers.

Polymers, 12(5). <https://doi.org/10.3390/POLYM12051206>

Turco, A., Corvaglia, S., Mazzotta, E., Pompa, P. P., & Malitesta, C. (2018). Preparation and characterization of molecularly imprinted mussel inspired film as antifouling and selective layer for electrochemical detection of sulfamethoxazole. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 255, 3374–3383. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.164>

Usman, M. S., El Zowalaty, M. E., Shameli, K., Zainuddin, N., Salama, M., & Ibrahim, N. A. (2013a). Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 8, 4467–4479.

<https://doi.org/10.2147/IJN.S50837>

Usman, M. S., El Zowalaty, M. E., Shameli, K., Zainuddin, N., Salama, M., & Ibrahim, N. A. (2013b). Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 8, 4467–4479.

<https://doi.org/10.2147/IJN.S50837>

- Van Der Zwaag, S. (2009). Structure and properties of aramid fibres. In *Handbook of Textile Fibre Structure* (Vol. 1). <https://doi.org/10.1533/9781845696504.2.394>
- Vicent, C. B. (2000). Fundamental XPS Data from Pure Elements , Pure Oxides , and Chemical Compounds. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra - Elements and Native Oxides*, 2. Retrieved from <http://www.xpsdata.com/handbook.htm>
- Wang, Y., Qu, R., Pan, F., Jia, X., Sun, C., Ji, C., ... Mu, Y. (2017). Preparation and characterization of thiol- and amino-functionalized polysilsesquioxane coated poly(p-phenyleneterephthal amide) fibers and their adsorption properties towards Hg(II). *Chemical Engineering Journal*, 317, 187–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.073>
- Yang, X., Tu, Q., Shen, X., Zhu, P., Li, Y., & Zhang, S. (2019). A novel method for deposition of multi-walled carbon nanotubes onto Poly(p-Phenylene Terephthalamide) fibers to enhance interfacial adhesion with Rubber Matrix. *Polymers*, 11(2). <https://doi.org/10.3390/POLYM11020374>
- Yesilkir-Baydar, S., Oztel, O. N., Cakir-Koc, R., & Candayan, A. (2017). Evaluation techniques. In *Nanobiomaterials Science, Development and Evaluation* (pp. 211–232). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100963-5.00011-2>
- Yu, F., Teng, C., Qin, M., Liu, B., Zhang, K., Ni, J., & Yu, M. (2017). Performance of Silver-deposited Aramid Fibers. *Cailiao Yanjiu Xuebao/Chinese Journal of Materials Research*, 31(8), 585–590. <https://doi.org/10.11901/1005.3093.2016.547>
- Zhao, Y., Hu, S., Liu, W., An, G., Wu, Z., Wu, D., & Jin, R. (2015). Nitrile butadiene rubber-based heat-shielding insulations for solid rocket motors: Effect of polyimide fibrous reinforcement on the morphology and properties. *High Performance Polymers*, 27(2), 153–160. <https://doi.org/10.1177/0954008314541819>