

USO DEL MÉTODO DE EXTRUSIÓN ASISTIDO POR ULTRASONIDO EN LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

*USE OF THE ULTRASOUND-ASSISTED EXTRUSION
EXTRUSION METHOD TO OBTAIN POLYMERIC NANOCOMPOSITES*

RESUMEN

La problemática más común que se presenta al momento de sintetizar o diseñar nanocompuestos poliméricos es la dispersión de los nanomateriales en la matriz polimérica. Debido a esto, en el presente trabajo se abordan algunos de los métodos que se emplean para la obtención de estos, así como las ventajas y desventajas que presenta cada uno de ellos. En donde destaca el método de extrusión asistida por ultrasonido, por las ventajas que posee, ya que es fácilmente escalable a nivel industrial, se considera un método amigable con el medio ambiente y no se requiere un tratamiento previo de las muestras. Además, se presentan algunos avances científicos en donde se demuestra que al emplear la sonoquímica en el método de extrusión, se obtiene una mejor dispersión de los nanomateriales en la matriz polimérica.

Palabras clave: nanocompuestos; extrusión; ultrasonido.

ABSTRACT

The most common problem that arises when synthesizing or designing polymeric nanocomposites is the dispersion of the nanomaterials in the polymeric matrix. Due to this, in the present work some of the methods used to obtain them are discussed, as well as the advantages and disadvantages of each one of them. The ultrasound-assisted extrusion method stands out due to its advantages, since it is easily scalable to industrial level, it is considered an environmentally friendly

WENDY VILLASTRIGO LÓPEZ¹,

ADALÍ O. CASTAÑEDA FACIO¹

MIRIAM D. DÁVILA MEDINA¹

CHRISTIAN J. CABELLO
ALVARADO²

CARLOS A. ÁVILA HORTA²

AIDÉ SAENZ GALINDO¹

1. Facultad de Ciencias
Químicas, Unidad Sureste,
UAdeC.

2. CONAHCYT, Saltillo,
Coah.

Correspondencia

method and it does not require a previous treatment of the samples. In addition, some scientific advances are presented in which it is demonstrated that by using sonochemistry in the extrusion method, a better dispersion of the nanomaterials in the polymeric matrix is obtained.

Keywords: *nanocomposites; extrusión; ultrasound.*

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se emplean diferentes técnicas de obtención de nanocompuestos entre las cuales se encuentran el mezclado en solución, la polimerización *in situ* y el mezclado en fundido (Méndez y col., 2009; Zafar y col., 2024). Cada técnica presenta sus ventajas y desventajas y la elección del método dependerá de los nanomateriales que se vayan a emplear, de los polímeros y de la aplicación del material final (Drakopoulos y col., 2024).

Dentro del método de mezclado en fundido se encuentra el proceso de extrusión, el cual se caracteriza por tener la facilidad de escalarlo a nivel industrial y se considera un proceso verde. Para procesar las muestras se requieren de ciertas condiciones, como la densidad del material y conocer su temperatura de fusión. Uno de los más grandes retos que se presenta al preparar nanocompuestos es lograr una dispersión homogénea de los nanomateriales en la matriz polimérica, debido a que se afectan las propiedades de cada uno de los materiales que se emplean (Agüero y col., 2020).

En algunos nanomateriales, como las nanopartículas, es complicado lograr una buena dispersión y a veces se requiere de un tratamiento previo con disolventes (Agüero y col., 2020). Debido a esta problemática, es importante buscar técnicas que sean amigables con el medio ambiente, como por ejemplo que no se generen desechos tóxicos, una alternativa es el uso de la sonoquímica (ultrasonido) en la obtención de nanocompuestos poliméricos por el método de extrusión. Por tal motivo, el objetivo del presente trabajo es dar a conocer una revisión bibliográfica del uso del método de extrusión asistido por ultrasonido en la obtención de nanocompuestos poliméricos, así como las ventajas que presente en comparación con otros métodos.

1. NANOCOMPUESTOS

Son aquellos materiales multifásicos en los que al menos una de sus dimensiones es en escala nanométrica (1-100 nm) (Ramos y Pérez, 2023). Están formados por la combinación de materiales con diferentes propiedades estructurales y químicas, dando como resultado materiales con propiedades únicas que son difíciles de alcanzar como componentes individuales. Un nanocompuesto está constituido por una fase continua llamada matriz, que puede ser polimérica, cerámica o metálica, y una fase dispersa que es el material de refuerzo (Pavlidou y Papaspyrides, 2008).

1.1 NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Son aquellos que están formados por un polímero natural (quitosano, celulosa, almidón) o sintético (Nylon 6, ácido poli láctico, alcohol polivinílico) (Rodríguez y Orrego, 2016). Los materiales de refuerzo más empleados para fabricar este tipo de nanocompuestos son las nano-partículas metálicas y de algunos óxidos, así como los nanotubos de carbono y nanofibras (Ramírez y col., 2015). Las propiedades finales están influenciadas por las interacciones que existen entre el polímero y el nanomaterial, así como el tamaño de la partícula que actúa como reforzante, el grado de dispersión en la matriz polimérica y el método de preparación (Mittal, 2009; Martynková y col., 2015).

1.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Existe una gran variedad de métodos para preparar nanocompuestos, entre los que se encuentran la polimerización *in situ*, el mezclado en solución y en fundido, entre otros (Mittal, 2009). Todos ellos presentan ventajas y desventajas y cada método requiere de ciertas condiciones para llevarse a cabo.

1.2.1 POLIMERIZACIÓN *IN SITU*

Este método se emplea para obtener nanocompuestos poliméricos con aditivos. A comparación de otros métodos, en este se obtiene una dispersión homogénea del nanomaterial en la matriz polimérica. Consiste en preparar una mezcla del aditivo y el monómero, para posteriormente generar reacciones de polimerización en presencia del nanomaterial. Se emplean catalizadores, los cuales se soportan en el nanomaterial *in situ* y, de esta manera, el polímero crece alrededor del nanomaterial, formando un compuesto homogéneamente distribuido.

La desventaja que presenta este método es que la mayoría de los nanomateriales tienden a afectar la actividad catalítica del sistema, disminuyendo la cantidad de nanocompuesto (Zafar y col., 2024).

Morimune y col. (2024) estudiaron los efectos del refuerzo del óxido de grafeno en un sistema nanocompuesto de poliamida 66 sintetizado por polimerización *in situ*. Estos autores observaron el efecto del óxido de grafeno modificado químicamente y el que estaba modificado superficialmente con grupos funcionales, sobre sus propiedades y estructura. Encontrando una mejora en las propiedades del óxido de grafeno modificado químicamente, ya que mostró una mejor resistencia a la tracción y una temperatura térmica de descomposición más alta (Morimune y col., 2024).

Méndez y col., en 2009, sintetizaron un compuesto de polimetacrilato (PMMA) con nanotubos de carbono de pared múltiple, mediante polimerización *in situ* en masa, usando como iniciador el peróxido de benzoilo (BPO). Inicialmente realizaron una reacción entre los nanotubos de carbono y el iniciador, para formar radicales libres en la superficie de los nanotubos de carbono. Emplearon diferentes concentraciones en peso de los nanotubos de carbono, las cuales fueron de 0, 0.1 y 0.5 %. El compuesto que obtuvieron mostró una buena dispersión en la matriz polimérica y buenas propiedades térmicas, a diferencia del blanco de PMMA (Méndez y col., 2009).

1.2.2 MEZCLADO EN SOLUCIÓN

Este método consiste en suspender los nanomateriales en disolvente y, por otro lado, disolver el polímero en otro disolvente, para posteriormente unir ambas soluciones empleando agitación. Una vez que se consigue que las cadenas de polímero se combinen con las capas del nanomaterial el disolvente se elimina por evaporación y, finalmente, se obtiene el nanocompuesto en estado sólido. La desventaja que presente este método son las grandes cantidades de disolvente que se emplean para solubilizar el nanomaterial y el polímero (Lara y col., 2022).

1.2.3 MEZCLADO EN FUNDIDO

Este proceso consiste en llevar el polímero hasta su temperatura de fusión y posteriormente incorporarle el nanomaterial, los cuales serán dispersados en la matriz polimérica (Covarrubias y col., 2013). Este método presenta ventajas sobre los métodos descritos anteriormente,

ya que es fácilmente escalable a nivel industrial, se considera un proceso amigable con el medio ambiente y no se requiere un tratamiento previo de las muestras (Cataño y col., 2023). La única desventaja que presenta es lograr una dispersión homogénea del nanomaterial en la matriz polimérica; para solucionar esta problemática se ha comenzado a emplear el método de extrusión asistida por ultrasonido.

En 2022 se evaluaron las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de nanoplaquetas de grafeno/copolímero de Nylon 6/etileno-octeno mezclados en estado fundido. Para el cual añadieron un nivel de carga del 20 % en peso del copolímero de etileno-octeno y un 3 % en peso del etileno-octeno maleado, cuatro concentraciones de carga (3, 5, 10 y 15 % en peso) de nanoplaquetas de grafeno y emplearon un extrusor doble husillo con una velocidad de corte de 300 rpm. Observaron que al adicionar las nanoplaquetas de grafeno se aumentaba la rigidez, mientras que disminuyó la resistencia a la tracción de los nanocompuestos. Concluyendo al adicionar nanoplaquetas de grafeno al sistema de nylon 6/etileno-octeno provoca un aumento en la resistencia a la fractura (Attar y col., 2022).

1.2.4 MÉTODO DE EXTRUSIÓN ASISTIDO POR ULTRASONIDO

El ultrasonido son ondas de sonido con frecuencias superiores a 16 kHz y se basa en el fenómeno de la cavitación (Calderón y col., 2019). El cual se define como el fenómeno de generación de microburbujas de vapor (cavidades) y la implosión de las burbujas ocurre por las elevadas temperaturas y presiones que se dan en el sistema (Gutiérrez y col., 2019). Esto favorece la dispersión homogénea de los nanomateriales en la matriz polimérica (Ávila y col., 2018).

El procesamiento por fusión es el método más eficiente, rápido y ecológico. Es una de las técnicas preferidas desde el punto de vista de la aplicación industrial porque se puede escalar fácilmente. El equipo consta de una tolva de alimentación en donde se depositan los *pellets* de polímero en conjunto con el nanomaterial y puede ser de uno o dos husillos (Figura 1), por los cuales viajan los materiales fundidos y un generador de ondas de ultrasonido. Las vibraciones del ultrasonido llegan al material por medio de un sonotrodo, permitiendo la dispersión homogénea del nanomaterial en la matriz polimérica (Ávila y col., 2018; Constant y col., 2021).

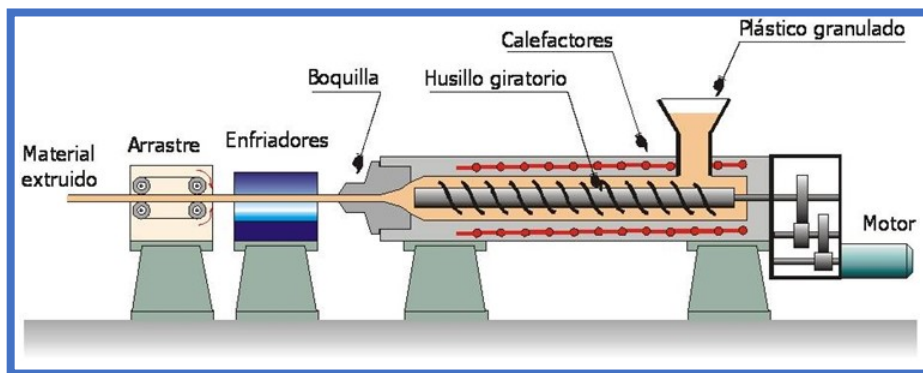


Figura 1. Equipo de extrusión. <https://www.seguas.com/refrigeracion-en-el-proceso-de-extrusion-de-plastico/>

Isayev y col. (2009) reportaron el empleo de extrusión asistida por ultrasonido con doble husillo en la obtención de nanocompuestos poliméricos incorporando como nanomaterial nanotubos de carbono. Estos autores estudiaron el efecto del ultrasonido en las propiedades eléctricas, morfológicas, mecánicas y reológicas de la matriz de polieterimida (PEI) con una concentración de 1-10 % en peso de nanotubos de carbono y observaron que la conductividad eléctrica no se ve afectada por el tratamiento de ultrasonido, pero si aumenta la resistencia a la tracción, debido a los nanotubos de carbono. Por medio de micrografías observaron que se obtuvieron una dispersión homogénea de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica (Isayev y col., 2009).

Mientras que Liang y col. (2017) desarrollaron un nuevo proceso en la preparación de nanocompuestos de magnesio reforzados con nanotubos de carbono, combinando el proceso de fricción y agitación con la extrusión asistida por ultrasonido. Donde observaron una dispersión homogénea de los nanotubos de carbono en la aleación AZ91D de magnesio y demostrando que la resistencia de los nanocompuestos de magnesio mejoró notablemente. Además, los nanocompuestos mantuvieron una buena ductilidad (Liang y col., 2017).

Por otro lado, Cabello y col. (2024) desarrollaron un nanocompuesto polimérico a base de Nylon 6/PVA con $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, mediante extrusión en fundido asistida por ultrasonido para adsorción de plomo (II). Estos autores utilizaron dióxido de circonio con un tamaño de 100 nm y dióxido de silicio con un tamaño de 10 a 20 nm. Los nanocompuestos ($\text{NyPVA}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$) los prepararon con 1.4 y 6 % en peso de relación

$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2 = 1:1$. Por difracción de rayos X (DRX) observaron un cambio en la estructura cristalina del polímero al añadir las nanopartículas y mediante SEM indicaron que obtuvieron una buena dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica (Cabello y col., 2024).

CONCLUSIONES

El proceso de extrusión es considerado un método verde y fácilmente escalable a nivel industrial, pero presenta la desventaja de que en ocasiones no se obtiene una buena distribución del nanomaterial en la matriz polimérica, debido a esto nace el método de extrusión asistido por ultrasonido, en el cual se ha observado que se obtiene una dispersión homogénea de los materiales en la matriz debido al equipo de ultrasonido. Este método es una alternativa a los métodos de mezclado en solución y polimerización *in situ*, porque no se emplea ningún tipo de disolvente, no se requiere un tratamiento previo de las muestras, es económico y escalable.

REFERENCIAS

- Agüero, D., Ávila, C. A., & Cruz, V. J. (2020). Caracterización in situ del proceso de extrusión asistida con ultrasonido a frecuencia fija y frecuencia variable en la preparación de nanocompuestos de polipropileno con ZnO y arcilla 20A y su aplicación en películas y fibras. Tesis para obtener el grado de doctor en tecnología de polímeros. Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila.
- Attar, S., Chen, B., Cicala, G., Catalanotti, G., Scalici, T., & Falzon, B. G. (2022). On the mechanical properties of melt-blended nylon 6/ethylene-octene copolymer/graphene nanoplatelet nanocomposites. *Polymer*. 243: 124619. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124619>
- Ávila, C. A., González, P., Agüero, D., González, A., Martínez, J. G., Mata, J. M., & Cruz, V. J. (2018). Ultrasound-assisted melt extrusión of polymer nanocomposites. *Nanocomposites-Recent Evolution*. 80:216. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80216>
- Cabello, C. J., Cadenas, G., & Andrade, M. (2024). Development of polymeric nanocomposites (Nylon 6/PVA with $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) by ultrasound-assisted melt-extrusion for adsorption of lead (II). *Materials Letters*. 372: 137062. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137062>

- Calderón, J., Marroquín, A., Luviano, L., Maqueda, V., Marín, E., & Calderón, A. (2019). Sonido, ultrasonido y cavitación. *Latin-American Journal of Physics Education*. 13(4):1-5.
- Cataño, F. A., Moreno, V., Cament, A., Loyo, C., Yañez, M., Ortiz, A., & Zapata, P. A. (2023). Green composites based on thermoplastic starch reinforced with micro and nano-cellulose by melt blending- A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 248: 125939. <https://doi.org/10.1016/j.ijb iomac.20233125393>
- Constant, B., Aguilar, H., Geshev, J., & Quijada, R. (2021). Study of the influence of magnetite nanoparticles supported on thermally reduced graphene oxide as filler on the mechanical and magnetic properties of polypropylene and polylactic acid nanocomposites. *Polymers*. 13(10):1635. <https://doi.org/10.3390/polym13101635>
- Covarrubias, C. A., Farias, L., Pérez, N. V., & Hernández, E. (2013). Nanocompuestos a base de polímeros dispersos y nanofibras de carbono. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 14(2): 108-116.
- Drakopoulos, S. X., Wu, J., Maguire, S., Srinivasan, S., Randazzo, K., Davindson, E. C., & Priestly, R. D. (2024). Polymer nanocomposites: interfacial properties and capacitive energy storage. *Progress in Polymer Science*. 156: 101870. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2024.101870>
- Gutiérrez, L. F., Arias, S., & Cardona, D. F. (2019). Cavitación hidrodinámica: un enfoque desde la ingeniería y la agroindustria. *Scientia Et Technica, Universidad Tecnológica de Pereira*. 24(2): 283-304.
- Isayev, A., Kumar, R., & Lewis, T. M. (2009). Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer-nanocomposites containing carbon nanotubes. *Polymer*. 50(2): 250-260.
- Lara, E., Ávila, C. A., & Melo, L. (2023). Desarrollo y evaluación de fibras poliméricas bicomponentes de poliamida-6 reforzada con nanotubos de carbono funcionalizados mediante energía de ultrasonido. Tesis para obtener el doctorado en tecnología de polímeros. Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila.
- Liang, J., Li, H., Qi, L., Wenlongb, T., Xuefeng, L., Chao, X., & Wei, J. (2017). Fabrication and mechanical properties of CNTs/Mg composites prepared by combining friction stir processing and ultrasonic assisted extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*. 728: 282-288.
- Martynková, S.G., Pazourková, L., Planchá, D. (2015). Preparation and mechanical properties of polymeric nanocomposites with hydroxyapatite and hydroxyapatite/clay mineral fillers- Review. *Journal of Nanotechnology Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2015:1-9. <https://doi.org/10.2496>

6/NTMB -2044/100007

- Méndez, Y., Zuñiga, C., Gómez, F., & Duarte, A. (2009). Síntesis de un compuesto de polimetacrilato de metilo con nanotubos de carbono de pared múltiple a escala de laboratorio. *Revista de Ingeniería*. 29: 41-51.
- Mittal, V. (2009). Polymer layered silicate nanocomposites: a review. *Materials*. 2(3): 992-1057.
- Morimune, S., Ito, S., Miura, K., Fuseya, M., & Shibuya, R. (2024). Development of multifunctional Graphene-based nanocomposites with synergistic effects of chemical and physical interactions. *European Polymer Journal*. 214: 113147. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113147>
- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 33(12): 1119-1198. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>
- Ramírez, L. A., Sáenz, A., López, L. I., & González, P. (2015). Nanomateriales poliméricos: quitosan/nanoestructuras de carbono. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*. 46(4): 7-14.
- Ramos, L., & Pérez, E. E. (2023). Nanocompuestos poliméricos de carbono: ¿Qué son y para qué sirven?. *Razonar con evidencia*. 11(4).
- Rodríguez, L. J., & Orrego, C. E. (2016). Aplicaciones de mezclas de biopolímeros sintéticos: revisión bibliográfica. *Revista Científica*. 25: 252-264. <https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.RC.216.25.a9>
- Shibuya, R., & Morimune, S. (2024). Reinforcement effects of graphene oxide in polyamide 6 nanocomposite system synthesized by *in situ* polymerization. *Polymer*. 313: 127690. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127690>
- Zafar, M., Imran, S. M., Iqbal, I., Azeem, M., Chaudhary, S., Ahmad, S., & Kim, W. Y. (2024). Graphene-based polymer nanocomposites for energy applications: Recent advancements and future prospects. *Results in Physcs*. 60:107655. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2024.107655>