



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
ESCUELA DE ESTUDIOS SUPERIORES DE XALOSTOC

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DE POLÍMEROS CON
NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE
TITANIO (NPS – TiO₂).

T E S I S

Que Presenta:

ANA MARÍA ALONSO CARDOZO

Para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Director: Dr. José Luis Gadea Pacheco.

Codirector: Dr. Fidel Benjamín Alarcón Hernández.

Enero 2020

Agradecimientos.

A decir verdad, nunca pensé en concluir, yo sola, un trabajo de experimentación e investigación tan prolijo como el que presento en las siguientes páginas, parecía tener siempre vacíos y errores infinitos en la información. Y no me equivocaba, es imposible hacer una lista de todas las circunstancias, escritos y personas que me han servido de ayuda para poder culminar este trabajo, por consiguiente, anoto a continuación las que considero más importantes.

Algunas de las contribuciones han venido de gente que no he conocido y que probablemente no conoceré nunca; me refiero a los autores citados en la bibliografía, que por alguna extraña razón decidieron experimentar con tecnologías tan interesantes como son los polímeros, las nanopartículas y la fotocatalisis. Hicieron cálculos y suposiciones tan propias de su mente (sabiduría e inteligencia); que de la mía, imagino, nunca hubieran nacido.

Las circunstancias ayudaron también, tener la suerte de cursar la UAEM en este tiempo y en este lugar preciso; para conocer a profesores y compañeros que me apoyaron con todo lo que estuvo en sus manos. Algunos otros, aun consiguieron más de lo que estaba a su alcance y me lo proporcionaron mostrando mucho interés en mí y en mi proyecto.

El Dr. J. L. Gadea, fue de las personas que más suerte tuve en conocer, él fue quien hizo que me interesara en este tema, y además aceptó apoyarme con su material, su sabiduría y su tiempo; siendo el director de esta tesis. Otra persona de la que aprendí mucho fue del profesor Israel S.; sus enseñanzas facilitaron mi experimentación, y siempre fue al que consulté la mayoría de mis dudas en el proceso. Al Dr. Benjamín A. que siempre tuvo la paciencia de escuchar y ayudarme en mis dudas. Al Dr. Esteban M., la QFB Paula S. y de nuevo el QFB Israel S., les agradezco su gran apoyo con la revisión del escrito y por sus excelentes proposiciones para mejorarlo.

Pero el presente trabajo de investigación es también fruto del reconocimiento y apoyo vital que me ofrecen las personas que me estiman, sin el cual no hubiera tenido el ánimo y energía que me impulsó a crecer un poco más como persona, agradezco a mi familia; a Miguel, a Flor, a Tere, a Cecilia y a Iván que me apoyaron, como en todo, y agilizaron la culminación de este trabajo.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Ayala, Morelos a 18 de febrero del 2021.

DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
DIRECTORA DE LA EESX
P R E S E N T E

Por medio del presente, los revisores de la tesis que lleva por título "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE POLÍMEROS CON NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (NPS -TiO₂).", que ha realizado la pasante de la Licenciatura en Ingeniería Química, Ana María Alonso Cardozo, otorgamos nuestro voto de aprobación para su impresión por haberse realizado las correcciones consideradas pertinentes de nuestra parte.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

Dr. José Luis Gadea Pacheco

Dr. Fidel Benjamín Alarcón Hernández

Q.F.B. Israel Santibañez Vázquez

Q.F.B. Paula Servín Villa

Dr. Esteban Montiel Palacios



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

JOSE LUIS GADEA PACHECO | Fecha:2021-02-18 17:38:14 | Firmante

jnbFqYR0SC7Mk0o34loOTVjvpcgHY5zfvG41E1Qmvg/dWJhkMtbOMaFvfyLs3MHlx+RxoYrtwsW2pDEJOZ4r4ECdMCZpxkmlOIsAXoizciPDBDVAXxloDj/nkb/mgi5c+dnkdsbz wkuOm+u37BDlx9pgzGQ9caUGU20FwT6kHmvL2z2m/RrUVyNfqdnb7O8ThgcrXiu/v9PXE8Ou7j1FtVKBURzESIZrcAABg3HZ9gpaHoDlvDbXX5EAKB5Qnsr55M4RjnBmLcoLSV cXIAI1dMBllt9R2zvQQ8Pek8gwiVLXPqAcjvhfQM05nV6EGCnzTntPP6gmCpKtysNOAiQ==

ESTEBAN MONTIEL PALACIOS | Fecha:2021-02-18 17:43:42 | Firmante

N9f33rFcf70pNzQpoj2Ah+WaRdwqL2A3Zbz265k7KxqHADNxcXqKyX5Ub6WNxKpwQDAh9EUuTsOS047uWg5Jv7p/q/dquqdXWvp/qiluHbsTHNVXORuLfiB0feXXQ1+w3hY6f8u qsr52qH4QUy9vAuupJiKB4aEDdPj7PbkVqQ11BUf570dwkBLnUaqSelSjwxBQR4Kd8P1rwQnqLuHiBU5z2T51qN+NqEMnuFGPrQBgV4WpkHCLlkk9KkS/9v2X4pw cSi3xfsgTq/b2 iaW/z1i3mH7VpLzYNElPfwX5mLvkcrtnmPwXJNS47BvHoZb3iAKLzhmeG4ZdnJVwaGZmw==

FIDEL BENJAMIN ALARCON HERNANDEZ | Fecha:2021-02-18 17:54:33 | Firmante

ECNyMNZD5Pyev0i5Ge8wu5Wn4XYhlmurFHG6kaOXrRa1rGNVe9On1o52kFFy7aPfe98Qv2sp/xrvv5Ys7Vs1FT6FQJkJlsZfYn/pVpBOBWB1LZblX+zdFkJP6wCzRiUMIByLsp JaNp00RZ7xvxjNmmMtUnParyCxoXOS/FWVxejeV65DnkVu+v4BG8PmM3TvfRCXOLhO9gcURvCg/zo/s8beO2NcOLKcV4Oa24DJQLnv3TvsQIsTUMfRjmn+sKeBeL1ZBuZhtir hJptrK6PfZVHiDh6EM+RjzGHZ+6arbF5JoW0Okifu07t3hWVs/mBpC5hTacwDgZtQppXTA==

ISRAEL SANTIBAÑEZ VAZQUEZ | Fecha:2021-02-19 08:01:57 | Firmante

c9st+vbrs91PSDBBmnstCs8f9fALG6mgGxeobhTSX0cj/NlrplZGD+WWWMQ17jvfeCHfVpUgN+ng+snoKTQHzVrP8D4OlzgeVWSp+yLiJ4DSBTwsxKqWADbiwLXIFwgC0FM/P +Z0CD0NtCLVfy5kkEwNjp402wRX7oEKAgBeNRW33PAktvFoOKT5GD6K4TtXrB/yV+4hOPQP60hvjVisNi0JM8l9Wihlryst2CGrGhg2B2XooQ+r5A2pxzLPGz6MDYvFNp8HIAD osTo8cRmt/Zj4pW227ml1rUdth9y48BsYMYgQVNepJlazzWrXjPuei8Ol6HLSwTnQuscRXd2Q==

PAULA SERVIN VILLA | Fecha:2021-02-19 20:09:52 | Firmante

iaJNup4mwNntCncoYTuzAzaaELow4Yt2Q+j8g7e0CK6C/CKdwVtJL5y04FUUn0uthu62U0CildkMG38IMGivNtX67yJ03dI9HQx100Frlif5hzDG343cPaM9LVC9V+h46kYNCj5orHxz kk614ZX+aOQXbE6FquVCU/dCM5FL4U7qP5tBAkIArcvQ80gEsMLqLz+t3hMUdnG13tXO7fVMghF5o0Wlg3TdEfQGQD+9UjfEDNzKVsHaaaz4nQPu2cbZTYUsPVHzYrbJttUE0 OBVexp6l0eikNQPBrLukw3BelOsTvRBjs5zoyltBn438bUgsPsOrsXpMPxdanjPpB9w==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



iRHojm

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/6GrjSnrVY0816lcudVn6GC9dCjafxcn>



Contenido

1. Introducción.....	2
1.1. Antecedentes.....	2
1.2. Uso del TiO ₂	3
1.3. Objetivos.....	4
1.3.1. Objetivo general.....	4
1.3.2. Objetivos específicos.....	4
1.3.3. Hipótesis.....	4
1.3.4. Justificación.....	4
2. Marco teórico.....	7
2.1. Definición de polímero.....	7
2.2. Clasificación de los polímeros.....	7
2.3. Disolución de los polímeros.....	8
2.4. Propiedades de las películas poliméricas.....	10
2.4.1. Técnicas para la obtención de películas poliméricas.....	12
2.4.2. Usos de las películas poliméricas.....	14
2.5. Colorantes.....	15
2.5.1. Clasificación de los colorantes textiles.....	16
2.5.2. Colorante Genacryl Blue 3G.....	18
2.6. Técnicas de caracterización.....	19
2.6.1. Espectroscopía de Infrarrojo (IR).....	19
2.6.2. Prueba de dureza.....	19
2.6.3. Viscosidad.....	20
2.6.4. Grosor de la película.....	21
3. Procedimiento, materiales y equipos.....	23
3.1. Materiales y reactivos.....	23
3.1.1. Materiales.....	23
3.1.2. Reactivos.....	23
3.2. Equipos.....	24
3.2.1. Equipos utilizados en la síntesis de las películas poliméricas.....	24
3.2.2. Equipos utilizados en las técnicas de caracterización.....	26
3.2.3. Equipos utilizados en la técnica de ensayo.....	28

3.3.	Procedimientos experimentales.....	30
3.3.1.	Preparación de caja Petri.....	30
3.3.2.	Preparación de películas.....	30
3.3.3.	Especificaciones de la síntesis de películas poliméricas.....	32
3.4.	Técnicas de caracterización.....	35
3.4.1.	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.4.2.	Prueba de dureza.....	35
3.4.3.	Viscosidad.....	35
3.4.4.	Grosor de la película.....	36
3.4.5.	Técnica de prueba: Degradación del colorante Genacryl Blue 3G.....	37
4.	Resultados y análisis de resultados.....	40
4.1.	Elaboración de películas.....	40
4.1.1.	Polipropileno.....	40
4.1.2.	Poliétileno.....	41
4.1.3.	Poliestireno.....	41
4.1.4.	Poli(vinil acetato).....	42
4.1.5.	Policloruro de vinilo.....	43
4.1.6.	Alcohol polivinílico.....	43
4.2.	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	44
4.3.	Prueba de dureza.....	47
4.4.	Prueba de viscosidad y densidad.....	48
4.5.	Grosor de las películas.....	49
4.6.	Técnica de prueba: Degradación del colorante Genacryl Blue 3G.....	49
4.6.1.	Curva de calibración.....	49
4.6.2.	Degradación del colorante Genacryl Blue 3G.....	50
4.7.	Costo en pesos mexicanos de la preparación de películas poliméricas.....	53
5.	Conclusiones.....	55
6.	Anexos.....	57
6.1.	Anexo 1. Grupos de frecuencias características en el infrarrojo.....	57
6.2.	Anexo 2. Datos de la curva de calibración.....	60
6.3.	Anexo 3. Costos.....	60
7.	Bibliografía.....	63

Resumen

El plástico se crea con un tiempo de vida indefinidamente largo, y el uso que le damos es contrariamente muy corto. Nunca está demás una nueva forma de reciclar plásticos, y si es para ayudar a degradar contaminantes ambientales (colorantes, herbicidas, etc.), es aún más relevante, pues podría llegar a ser determinante en la disminución de residuos tanto plásticos, como de compuestos que contaminan nuestras corrientes de agua superficial.

El objetivo de la presente tesis es utilizar las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) que se habían obtenido en investigaciones anteriores de forma más efectiva, optimizando el método y disminuyendo el costo de las degradaciones fotocatalíticas usando el TiO_2 como catalizador principal.

Para este fin, se desarrolló un sistema fotocatalítico soportado en películas hechas de cinco polímeros distintos: Polipropileno, poliestireno, polietileno, poli(vinil acetato), poli(cloruro de vinilo) y poli(alcohol vinílico); diluyéndolos por medio del solvente con el parámetro de solubilidad más cercano al del polímero en cada caso.

El método utilizado para la formación de las películas es denominado “método de vaciado en placa”. Este consistió en que cada uno de los polímeros fue solubilizado por medio de su solvente óptimo en condiciones de temperatura establecidas para cada formulación. Posteriormente esta mezcla se vertió en placas Petri xilinizadas, las cuales contenían previamente una concentración de 600 ppm (en relación a la cantidad polímero) de nanopartículas de TiO_2 .

Este método permitió el atrapamiento de las nanopartículas dentro de la película polimérica, facilitando así su manejo y disminuyendo pérdidas en la recuperación del catalizador.

Las películas fueron caracterizadas por espectroscopía de infrarrojo FTIR, en donde se demostró la interacción que refleja la correcta unión física, entre la red polimérica y el fotocatalizador (TiO_2).

También, las películas fueron sometidas a una prueba de durometría, donde se demostró la propiedad mecánica de dureza. Todas, exceptuando la de poliestireno se ubicaron en la clasificación de plásticos blandos según la escala de dureza Shore. La película de poliestireno se ubicó en la clasificación de plásticos duros según la misma escala.

Se realizó una técnica de prueba: la degradación del colorante Genacryl Blue 3G. Con éste se preparó una solución 0.25 mmol. y se realizaron cuatro pruebas con películas de dos distintos polímeros.

Se utilizaron las películas de poliestireno y poli(vinil acetato); con cada de una de ellas se realizaron dos pruebas de dos horas, para probar la efectividad de degradación en una segunda reutilización. Y así fue... la segunda degradación con una misma película resultó ser igual o un poco más efectiva que la primera.

Los costos de las películas realizadas resultaron ser totalmente accesibles en la mayoría de ellas (poliestireno, poli(vinil acetato), poli(cloruro de vinilo), y poli(alcohol vinílico)), exceptuando sólo

aquellas en las que se utiliza el xileno como disolvente (Polipropileno y polietileno). Los costos van desde \$5.00 hasta \$32.00 por película, en las cuales no haya sido usado el xileno como disolvente.

Palabras clave: Películas poliméricas, dióxido de titanio (TiO_2), nanopartículas, fotocatalisis, colorante, Genacryl Blue 3G.

Capítulo I

Introducción.

1. Introducción.

En el presente trabajo se desarrolla un sistema fotocatalítico soportado en películas hechas de seis polímeros distintos: polipropileno, polietileno, poliestireno, poli (vinil acetato), poli (cloruro de vinilo) y poli (alcohol vinílico). Para cada polímero hay un solvente óptimo, dentro de los utilizados están: xileno, tolueno, acetona, tetrahidrofurano y agua. En cada película se añadió una concentración de 600 ppm (en relación al polímero en solución) de nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa, obtenidas por el método sol-gel con tratamientos a altas temperaturas. Se espera un mejoramiento en las propiedades físicas de las nanopartículas al introducirlas en los polímeros como lo han indicado otras investigaciones (Esteves, et al 2004, Henao J., et al 2013, Cabrera, J. et al, 2007).

Los catalizadores soportados en películas de polímero se prepararon con el propósito de ser utilizados en el tratamiento de agua residual en la industria textil. En este estudio se emplearon los catalizadores para degradar un colorante textil modelo. Este colorante es un compuesto xenobiótico que altera las rutas metabólicas de los microorganismos degradadores de las materias orgánicas transportadas por las aguas residuales modificando así la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Estas películas podrían hacerse con polímeros que han sido desechados, principalmente polietileno y poliestireno.

Una investigación, hecha en California llamada B.A.N. LIST 2.0 (K. Allen, D. Cohen, A. Culver, A. Cummins, S. Curtis, M. Eriksen, M. Gordon, A. Howe, N. Lapis, B. Thorpe & S. Wilson. 2017) estudió la contaminación plástica flotante, en esta se encontró niveles particularmente altos de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) tanto en embalaje como en los desechos marinos que contenían espuma de poliestireno (EPS). Este estudio demuestra tanto la toxicidad inherente de la espuma de poliestireno como su capacidad para acumular contaminantes en el medio marino.

A diferencia del polietileno de alta densidad (HDPE), en México no se acostumbra reciclar al poliestireno.

El propósito, es aprovechar este residuo, generando una cadena de valor que brinde beneficios económicos, sociales y ambientales, ya que hoy sólo se recicla el 1% de la producción nacional de unicele (fabricado a partir de poliestireno).

El beneficio ecológico reside en que disminuirá su huella de carbono, ya que en las condiciones actuales representa una huella ambiental de 9.7 kilogramos de CO_2 por cada kilogramo de EPS.

1.1. Antecedentes.

La fotocatalisis parte del fundamento natural que usa la naturaleza para descontaminarse, esta es una tecnología avanzada de oxidación que permite el tratamiento y descomposición de una gran variedad de contaminantes. En las últimas dos décadas ha sido un tema muy investigado, ya que por medio de la fotocatalisis se puede eliminar la mayor parte de los contaminantes en el aire de las zonas urbanas, tales como: Óxidos de nitrógeno (NO_x), Óxidos de Azufre (SO_x), Compuestos

Orgánicos Volátiles (VOCs), Monóxido de Carbono (CO), Metil-mercaptano, Formaldehído, Compuestos Orgánicos Clorados y Compuestos Poli Aromáticos.

El dióxido de titanio, catalizador más comúnmente usado en la fotocatalisis heterogénea, se utiliza en forma de nanopartículas inmovilizadas en soportes de polímeros. El empleo de la inmovilización permite una utilización continua del catalizador (TiO_2) así como su reutilización. Esta técnica también ayuda al incremento de su estabilidad, haciéndose más resistente a la desnaturalización y permite disminuir los efectos de contaminación accidental.

En la actualidad, la degradación fotocatalítica es un proceso ampliamente estudiado para su aplicación en la remediación de efluentes debido a su capacidad para destruir contaminantes orgánicos e inorgánicos, logrando en algunos casos su total mineralización. Este proceso utiliza un semiconductor, que al activarse mediante la aplicación de fotones de luz (principalmente luz ultravioleta), genera agentes oxidantes poderosos (radicales hidroxilos), los cuales en medio acuoso son los encargados de llevar a cabo la acción degradante. (Soto M., Sánchez V. & Trujillo M., 2014).

A comparación de las tecnologías de tratamiento de agua convencionales, la fotocatalisis ofrece ventajas, principalmente en los costos. En los últimos años se han desarrollado opciones que proyectan una alta viabilidad en su aplicación, como oxidación química (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$), fotocatalisis (TiO_2/UV , foto-fenton), degradación fotoquímica (O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), o bien la combinación de estos, entre otros (Isarain E., Ramírez S., Maldonado M., Lambert J. & Peralta J., 2014).

1.2. Uso del TiO_2 .

El TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más empleados en la fotocatalisis heterogénea, debido a que éste posee una alta actividad y estabilidad en medio acuoso, además está clasificado como un semiconductor tipo n, compuesto por anatasa, rutilo y brookita. La fase anatasa posee un ancho de banda de 3.20 eV, con una energía de Gibbs de formación de 883.3 KJmol⁻¹, (Isarain E. et al 2014).

Sin embargo, existen varios factores que intervienen en el desempeño total (económico y técnico) del proceso de eliminación de contaminantes, entre ellos la disposición del catalizador. Cuando se trabaja con el semiconductor en suspensión, es necesario un proceso de separación del mismo posterior a la degradación, lo cual permite su reutilización; evitar esta separación favorece a una optimización económica. En los últimos años se ha trabajado en varias técnicas para llevar a cabo el depósito del semiconductor tales como la cristalización hidrotérmica, entre otros; sin embargo, muchas de estas técnicas requieren del uso de equipo especializado para llevar a cabo el depósito de material sobre los diferentes sustratos, lo que genera un costo inicial muy elevado. (Castillo A., Zapata M., Zapata A., Fernández J.L., Guillén J., Valaguez E., & Meléndez M., 2015).

Actualmente, la síntesis de TiO_2 por métodos sol-gel ha demostrado ser una herramienta muy útil para que las reacciones moleculares fotoinducidas tengan lugar en la superficie del dióxido de titanio. Existen variables especiales que afectan las reacciones fotoinducidas, como el tamaño de partícula, la composición de fase, la luz incidente y el método de preparación; por ejemplo, las

nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa han mostrado una mayor actividad fotocatalítica que el TiO₂ de fase rutilo (Santana M., Morán M., Hernández J., Castillo S. & Gómez, R., 2005).

Las nanopartículas de TiO₂ utilizadas en este trabajo fueron obtenidas por el método sol-gel y en fase anatasa del trabajo titulado “Síntesis de nanopartículas de óxido de titanio en fase anatasa y rutilo por diversos métodos”. En este trabajo se sintetizaron las nanopartículas de TiO₂ (NPs -TiO₂) por método sol-gel y Pechini empleando como precursores el tetrabutóxido de titanio y tetracloruro de titanio. Durante el desarrollo experimental se realizaron tratamientos térmicos y se observó que la fase anatasa y rutilo se hacen presentes a temperaturas de 450°C y 600°C respectivamente. Los materiales obtenidos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los tamaños de nanopartículas oscilan entre 50 y 200 nm, observando muy poca aglomeración de las NPs – TiO₂ cuando se emplea acetilcetona como acoemplejante. (Gadea J. L., Torres C., Fuentes Ma. Del C., Alarcón F. B., Vergara J., Montiel E., 2016.)

La introducción de partículas nanométricas en una matriz polimérica es una estrategia bastante utilizada para producir nuevos materiales híbridos con mejores propiedades; eléctricas, térmicas, mecánicas entre otras (Esteves, et al 2004, Henao J., et al 2013, Cabrera, J. et al, 2007). Particularmente las propiedades mecánicas de los nanocompuestos poliméricos dependen en gran medida de una dispersión homogénea de la carga anisotrópica (Cabrera, J., Paredes, C., Urdy, E., & Santiago, J. 2007).

1.3. Objetivos.

1.3.1. Objetivo general.

Desarrollar un sistema fotocatalítico que utilice nanopartículas de TiO₂ inmovilizadas en distintos polímeros (Polipropileno, Poliestireno, Polietileno, Poli(vinil acetato), Policloruro de vinilo y Poli (alcohol vinílico)).

1.3.2. Objetivos específicos.

1. Preparar las diferentes películas de polímero, disolviendo en los solventes correspondientes para fijar las nanopartículas de TiO₂.
2. Demostrar la facilidad de elaboración y de uso de las películas poliméricas.
3. Obtener el costo en pesos mexicanos para la elaboración de las películas.
4. Caracterizar las películas mediante diferentes técnicas; espectroscopía de infrarrojo, dureza, viscosidad y densidad.
5. Evaluar el desempeño de las películas en la degradación fotocatalítica del colorante Genacryl Blue 3G presente en agua utilizando radiación UV.

1.3.3. Hipótesis.

La inmovilización de nanopartículas de TiO₂ en polímeros permitirá obtener un mayor desempeño fotocatalítico y de recuperación que las nanopartículas en suspensión.

1.3.4. Justificación.

Los estudios enfocados a la preservación del medio ambiente prevén que los procesos de oxidación avanzada (POA) serán, en el futuro, una de las tecnologías más utilizadas en el ámbito de

tratamiento de aguas residuales. La fotocatalisis heterogénea (un proceso avanzado de oxidación) será indispensable para el tratamiento de compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en los efluentes de las industrias químicas, textil y de pinturas. Este panorama obliga a tomar acciones para mejorar la eficiencia de estos procesos.

En este trabajo se busca determinar cómo influye la inmovilización de TiO_2 en películas de polímero, para el desempeño del proceso fotocatalítico.

Capítulo II

Marco Teórico.

2. Marco teórico.

2.1. Definición de polímero.

El vocablo polímero se deriva del griego poly, que significa muchos; y meros, que quiere decir parte o segmento. Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a una cadena con eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente al monómero material de partida del que se forma el polímero.

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama grado de polimerización. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. La mayoría de los altos polímeros útiles para plásticos, cauchos o fibras tienen pesos moleculares entre 10 000 y 1 000 000 g/mol. (Billmeyer, F. W. 2004).

Los polímeros son materiales que se utilizan en varias aplicaciones. La industria los utiliza para reemplazar materiales tradicionales de mayor costo, optimizando los procesos pues estos materiales poliméricos cuentan con propiedades de fuerza, menor peso, facilidad de producción, excelente resistencia mecánica y química, tenacidad, amortiguación y alta resistencia al desgaste.

Las propiedades más importantes que definen la utilidad de los polímeros son:

- a) La temperatura de transición vítrea del polímero.
- b) El peso molecular medio del polímero.

2.2. Clasificación de los polímeros.

Los polímeros se pueden clasificar de distintas formas:

En función de la repetición o variedad de los monómeros; divididos en Homopolímeros y Copolímeros.

- a) Homopolímero: Se le denomina así al polímero que está formado por el mismo monómero a lo largo de toda su cadena, el polietileno, poliestireno y polipropileno son ejemplos de polímeros pertenecientes a esta familia.
- b) Copolímero: Se le denomina así al polímero que está formado por al menos dos monómeros diferentes a lo largo de toda su cadena, el acrilonitrilo, butadieno, estireno (ABS) o el caucho estireno-butadieno (SBR) son ejemplos pertenecientes a esta familia.

Otra forma de clasificarlos es por la formación de sus cadenas poliméricas, pues se pueden producir mediante las diferentes polirreacciones que pueden ocurrir entre los monómeros:

- a) Policondensación o de reacción por etapas: es por completo análoga a la condensación en los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continua

hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y los productos (Billmeyer, F. W. 2004).

- b) Poliadicción o de reacción en cadena implica reacciones en cadena en la que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. (Billmeyer, F. W. 2004)

En función de su **respuesta mecánica**, es decir, de cómo se encuentren enlazadas o unidas (enlaces químicos o fuerzas intermoleculares) y la disposición de las diferentes cadenas que conforma el polímero. Se dividen en: elastómeros, plásticos y fibras. Los elastómeros son los que sufren deformaciones elásticas. Los plásticos son los pueden deformarse plásticamente y ser termoestables o termoplásticos. Las fibras son las que se pueden estirar longitudinalmente. El polímero es termoplástico si al aumentar la temperatura, también aumenta la vibración molecular, lo que hace que las cadenas se comporten independientemente resbalando unas sobre otras como si se tratase de un líquido a temperatura de reblandecimiento. Si se enfría, el proceso se invierte, el polímero solidifica. El polímero es termoestable cuando la ramificación conduce a una estructura fuertemente reticulada de modo que no se puede producir el estiramiento por rigidez. Al calentarlo no se fundirá ni se ablandará. La polimerización de un polímero termoestable conlleva una etapa de reticulación o entrecruzamiento.

De acuerdo a su **composición química**, los polímeros pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los polímeros orgánicos se pueden clasificar a su vez en polímeros naturales como las proteínas y en sintéticos como el nylon; y polímeros inorgánicos como los materiales termoestables.

Los polímeros también se clasifican por su **estructura molecular** en: polímeros lineales, que están formados por largas cadenas de macromoléculas no ramificadas, y en los polímeros ramificados que cuentan con una cadena principal que está conectada lateralmente con otras cadenas, (varias cadenas lineales adyacentes que se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes) y los polímeros reticulados (formados por macromoléculas con cadenas y ramificaciones entrelazadas en las tres direcciones del espacio).

Así existen diferentes parámetros que miden las propiedades de los polímeros como el radio de giro, la densidad del polímero, la distancia media entre las cadenas poliméricas, o la longitud del segmento dentro de las cadenas poliméricas.

2.3. Disolución de los polímeros.

Para la preparación de las películas es necesario diluir el polímero por medio de un solvente. Este solvente debe ser el óptimo, pues de esto depende el aceleramiento o condicionamiento de su disolución.

La disolución de un polímero es un proceso lento que acontece en dos fases. En la primera fase ocurre que este se vuelve un gel hinchado (figura 1.), iniciando la disolución las moléculas del polímero en el solvente, comenzando a difundirse lentamente dentro de él. Este cambio de estado

en los polímeros, sucede con la mayoría de los solventes. Si las fuerzas intermoleculares polímero-polímero pueden superarse, dan lugar a la segunda fase. En esta fase, el gel se desintegra gradualmente transformándose en una verdadera disolución. Es necesario llegar a esta fase de disolución, pues las nanopartículas de TiO_2 deben quedar completamente atrapadas dentro del polímero. El proceso de disolución puede acelerarse por medio del incremento de temperatura y la agitación.



Figura 1. Gel hinchado, la primera fase de dilución del polímero.

Para determinar los solventes óptimos, se puede aplicar la regla <<semejante disuelve lo semejante>> donde semejantes significa similares grupos químicos o polaridades. Desde el punto de vista termodinámico el proceso de disolución o mezcla queda definido por la energía libre de Gibbs de la mezcla (Ecuación 1).

Ecuación 1. Energía libre de Gibbs de la mezcla.

$$G^M = H^M - TS^M \quad P, T \text{ cte.} \quad (1)$$

Donde G^M es la energía libre de Gibbs de la mezcla; H^M es la entalpía de la mezcla; TS^M es el producto entre la temperatura y la entropía de la mezcla; P es la presión y T la temperatura de la mezcla. Si $G^M < 0$ el proceso es espontáneo. Cuando no se dan interacciones específicas $TS^M > 0$ (aumenta el desorden del proceso de disolución) por lo que el signo de G^M queda determinado por H^M . La mayoría de las disoluciones son endotérmicas, $H^M > 0$, a excepción de las formadas por sustancias muy polares que interaccionan de forma específica. En este caso se aplica la teoría de Hildebrandt y Scott para establecer un criterio de selección del disolvente óptimo. Cuando H^M sea más cercano a 0 la mezcla será más favorable. La Ecuación 2 se utiliza para calcular la entalpía de la mezcla.

Ecuación 2. Entalpía de la mezcla.

$$H^M = V_M \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

Donde V_M es el volumen molar de la mezcla, φ_1 y φ_2 las fracciones en volumen de los componentes de la mezcla, y δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad de los componentes, definidos como la raíz cuadrada de la energía de vaporización a gas a $P=0$ por unidad de volumen. Esta teoría sólo es aplicable a mezclas endotérmicas, y su gran utilidad radica en que la mayoría de las disoluciones de polímeros son endotérmicas.

La determinación de δ de los líquidos volátiles es inmediata a través de las entalpías de vaporización. En el caso de los polímeros su medida directa no es posible ya que se desnaturalizan antes de pasar al vapor, por ello indirectamente se le asigna el valor de δ del mejor de sus disolventes.

En la Tabla 1 se dan los valores de δ para algunos solventes y polímeros comunes (González P., 2013).

Tabla 1. Valores de δ para algunos solventes y polímeros utilizados (Fuente: Información de González P., 2013, Grupo Verde, 2009, y Cecopieri-Gómez, M. L., & Palacios, J. 2001).

Disolvente	$\delta/(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	Polímero	$\delta/(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$
Xileno	8.8	Polipropileno	8.1
Tolueno	8.9	Polietileno	7.9
Acetona	9.9	Poliestireno	9.1
THF	10.01	Poli (vinil acetato)	9.4
Agua	23.4	Policloruro de vinilo	9.6

2.4. Propiedades de las películas poliméricas.

Las películas poliméricas pueden abarcar un amplio rango de propiedades, dependiendo esto solo del fin para el que son realizadas. Las propiedades generales que pueden llegar a presentar son las siguientes:

- a) Propiedades eléctricas; conductor, aislante, semiconductor.
- b) Propiedades de comportamiento frente a la luz; transparente, reflectante, absorbente.

- c) Propiedades mecánicas; duro, blando, frágil, tenaz.
- d) Propiedades magnéticas; ferromagnético, antiferromagnético, paramagnético.
- e) Propiedades químicas; reactivo, inerte, catalítico, sensor, biocompatible, biocida.

Entre las propiedades específicas y de gran importancia se encuentran las electrocromáticas, las electroquimiomecánicas, las electrocatalíticas y las de electrodisolución. Estas son detalladas a continuación.

Propiedades electrocromáticas. Películas finas de polímero presentan diferentes colores en los estados oxidado y reducido debido a la formación y destrucción reversible de estados polarónicos y bipolarónicos. La combinación de una celda electroquímica y un espectrofotómetro UV-vis permite la construcción de un equipo de electro-reflectancia.

Propiedades electroquimiomecánicas. La oxidación/reducción de una película provoca un aumento/descenso, respectivamente, del volumen debido a la apertura de la red polimérica para dejar entrar a los contraiones solvatados, durante la oxidación; o su cierre, al ser expulsados, durante la reducción. Este cambio reversible de volumen da lugar a un cambio reversible en la longitud y el espesor. Como el proceso es reversible se obtiene un movimiento mecánico, a través del control electroquímico de los procesos redox en el polímero. Esta es una propiedad electroquimiomecánica: una corriente eléctrica promueve reacciones químicas las cuales originan un movimiento mecánico.

Propiedades electrocatalíticas. Las características de estos nuevos materiales conductores permiten que sean usados como electrodos para diferentes reacciones teniendo estas inusuales propiedades. Se pueden inmovilizar en las películas electrocatalizadores específicos, enzimas, etcétera.

Electrodisolución. Si los polímeros conductores son considerados como metales orgánicos se puede esperar ser capaces de generarlos electroquímicamente y disolver las películas, igualmente, por métodos electroquímicos. Estas reacciones serán equivalentes a la electrodeposición catódica de metales y al proceso de electrodisolución anódico, implicados en numerosos procedimientos tecnológicos. La solubilidad de un polímero conductor está íntimamente relacionada con las interacciones relativas polímero-polímero, polímero-contraión-polímero, y polímero-disolvente. La disolución de un polímero conductor solo ocurre si el polímero no está reticulado. Si se puede obtener un polímero soluble la electrodisolución puede ser conseguida cambiando el disolvente o el electrolito. La idea es conseguir una amplia diferencia entre la interacción electrolito-polímero reducido y la interacción electrolito-polímero oxidado (Toribio Fernández Otero 2003).

2.4.1. Técnicas para la obtención de películas poliméricas.

Es necesario tener en cuenta que, dependiendo la técnica utilizada, da como resultado un rango de espesores de las películas. Según su valor de espesor, será el producto de una técnica de obtención de películas delgadas o gruesas.

2.4.1.1. Por extrusión.

El proceso de extrusión de película soplada o película tubular es el método más común para la fabricación de películas o films, y en general se utiliza para fabricar bolsas de plásticos termoplásticos. Más de la mitad de las películas producidas hoy en día se hacen de polietileno, en su mayoría de baja densidad. En algunos casos, mediante el soplado, el material se expande hasta tres veces su diámetro original, y al mismo tiempo es estirado por los rodillos que se encuentran en la parte superior, de modo que se orienta biaxialmente. El material sale de la boquilla en estado fundido, pero conforme asciende se enfría, gracias a la corriente de aire que circula por el exterior de la burbuja, de modo que solidifica, "congelando" la orientación en las dos direcciones, axial y longitudinal. El punto de solidificación se suele apreciar fácilmente debido a la pérdida de transparencia del material al pasar del estado amorfo al cristalino o semicristalino. A este proceso se le conoce como "estabilización de la burbuja". La orientación biaxial confiere muy buenas propiedades mecánicas a la película (Mariano 2012). En la figura 2 se muestra el proceso de extrusión de la película soplada.

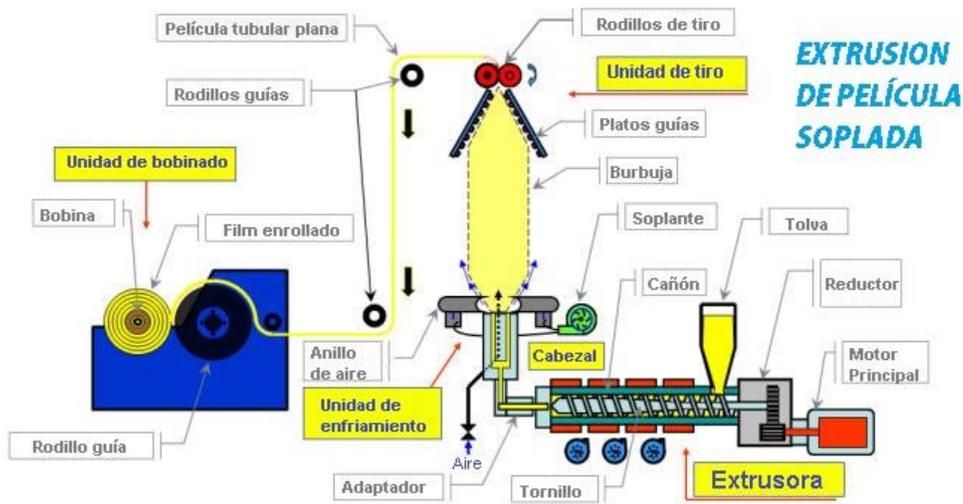


Figura 2. Proceso de Extrusión de la Película Soplada, Fuente: Mariano 2012.

2.4.1.2. Método de evaporación de solvente.

El proceso consiste en generar un vapor por ebullición o sublimación de un material que actúa como fuente, esta etapa puede llevarse a cabo de dos formas: evaporar un óxido (como por ejemplo SnO_2 , In_2O_3 , Cd_2SnO_4), o evaporar un material en presencia de oxígeno obteniéndose láminas deficientes de oxígeno en el caso de partir de óxidos. El vapor generado es transportado desde la fuente hasta la superficie del sustrato provocando una condensación del vapor, y por consiguiente, formando una película sólida sobre la superficie del sustrato. Existe una variante llamada Evaporación Reactiva que consiste en una reacción química entre los constituyentes evaporados y el gas de la atmósfera de la cámara (gas reactivo), depositándose a bajas velocidades. Se suele activar dicha reacción térmicamente o mediante radiación ultravioleta y bombardeo iónico o electrónico. Los equipos utilizados tanto en el proceso de evaporación al vacío (A) como en el proceso reactivo (B) se muestran en la Figura 3.

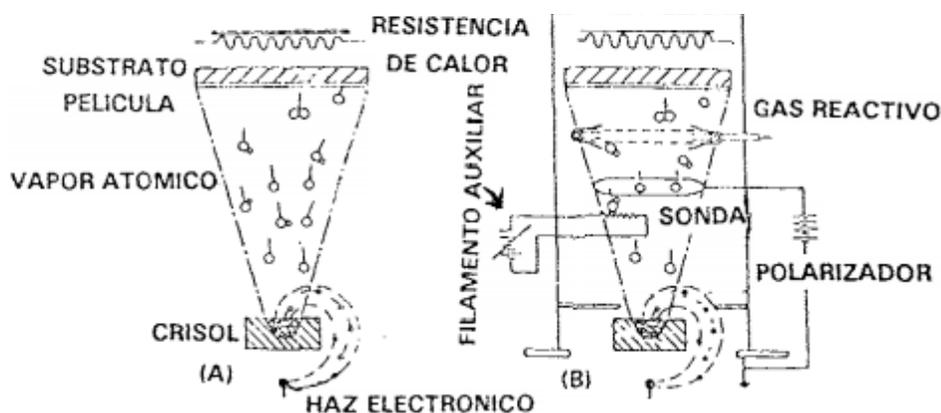


Figura 3. Esquema de los equipos utilizados en el proceso de evaporación al vacío (A) y en evaporación reactiva (B).

2.4.1.3. Método de vaciado en placa.

Este método fue el utilizado en el presente trabajo. El método consiste en solubilizar el polímero en su solvente óptimo en condiciones de temperatura establecidos para cada formulación, la solución (polímero-solvente) es mezclada con el material que se agregarán a la matriz polimérica (en este caso Nanopartículas de TiO_2). Posteriormente, esta mezcla se vierte en placas, ya sea de acrílico, de vidrio, de plástico o de algún tipo de metal que no interfiera químicamente con la solución. Las películas se dejan reposar a temperatura ambiente o en el horno por el tiempo necesario para que se evapore el solvente. Cuando están totalmente secas, estas son recuperadas desprendiéndolas cuidadosamente de la placa y se almacenan a temperatura ambiente en condiciones de nula humedad, hasta su análisis posterior.

2.4.2. Usos de las películas poliméricas.

Las películas son de una gran importancia en la obtención de semiconductores del grupo III-V y II-VI, metales, siliciuros y aislantes. Estos materiales están destinados a dispositivos microondas, optoelectrónicos, sonares, circuitos ópticos integrados monolíticos, juntas de láseres en estado sólido, entre otros. (Mariano 2012).

En vidrios se utiliza para el control de temperatura y luz solar para la privacidad y/o decoración de interiores. Estos vidrios con películas o polarizados se utilizan para autos, camiones, yates, aviones, entre otros. También se ocupan como películas de seguridad, control solar, decorativas y de color para hospitales y bancos.

Las características composicionales y estructurales determinarán las propiedades de cada capa y por ende del conjunto. Entre los campos tecnológicos donde se hace un uso extensivo de películas delgadas se destacan, por su relevancia los siguientes (Fernández, I. 2003 y Espinós, J. P. 2010):

- a) En la fabricación de máquinas, motores y herramientas de corte, para aumentar su dureza y su resistencia a la abrasión, evitar la corrosión y el deterioro térmico de piezas sujetas a desgaste brocas, fresas, rodamientos, engranajes, sierras, pistones, turbinas, etcétera.
- b) En la fabricación de componentes ópticos lentes, espejos, filtros, vidrios planos; para mejorar las propiedades de reflexión y transmisión de luz y evitar su corrosión atmosférica.
- c) En la fabricación de dispositivos electrónicos de estado sólido (transistores, memorias, condensadores, resistores, superconductores, diodos, fotodiodos), que constituyen la base de la electrónica.
- d) En la construcción de superficies bidimensionales, para el almacenamiento magnético de datos y sensores de campo magnético.
- e) En la fabricación de celdas fotovoltaicas y colectores térmicos solares, para el aprovechamiento de la energía solar.
- f) En la fabricación de pantallas monitores, para la comunicación visual entre humanos y entre éstos y sus máquinas.
- g) En la fabricación de sensores químicos, luminosos, acústicos, para modificar su sensibilidad, selectividad y velocidad de respuesta.
- h) Para la modificación de la apariencia estética; color, brillo de elementos ornamentales y de consumo, para hacerlos más atractivos.
- i) Para regular la capacidad de mojado por líquidos, hidrofiliidad o hidrofobicidad, en la obtención de superficies autolimpiables, fachadas, vidrios de ventana, parabrisas, espejos y tejidos.
- j) Para regular la adhesión celular, biocompatibilidad, en las superficies de prótesis quirúrgicas dentales, de cadera, de rodilla, cardíacas y abdominales.

2.5. Colorantes.

El color lo podemos percibir siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: cromóforo y auxocromo. El grupo cromóforo (del griego *kroma* y *forós*, “portador de color”) es un grupo funcional tal como $-C=C-$, $-N=N-$ y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales σ y/o π que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por sí solo el responsable del color. El grupo auxocromo por sí mismo no confiere color y está indicado por la presencia en la molécula de grupos con pares de electrones no compartidos ($-NH_2$; $-OH$; $-NO_2$; $-COOR$, entre otros). Este grupo solo modifica el color y la intensidad de la absorción característica del grupo cromóforo. Cuando son donadores de electrones ($-OH$, $-OMe$, $-NH_2$, NHR ; NR_2), reciben el nombre de batocrómicos, e intensifican la absorción de luz desplazando el máximo del espectro a mayores longitudes de onda (fotones de menor energía); esto quiere decir que cambian el color entre tonos azulados y verdes. Los grupos que atraen electrones ($-NO_2$; $-COOR$), se llaman hipsocrómicos, estos desplazan la absorción a longitudes de onda más cortas cambiando el color entre los tonos amarillos y anaranjados.

La industria química ha desarrollado una amplia gama de colorantes sintéticos que permiten acceder a una gran diversidad de tonalidades. Para nombrar esta variedad de productos no se utiliza la nomenclatura sistemática sino un nombre comercial y un código numérico, que se encuentran registrados en el Índice de Colores (Colour Index). Se pueden clasificar según su aplicación tintórea, su estructura química y su nombre comercial.

Un colorante industrial tiene que cumplir una serie de propiedades imprescindibles las cuales incluyen; fijarse sobre la fibra textil a teñir, tener resistencia al lavado y a la luz, y cumplir determinadas condiciones de carácter sanitario. Por ello en las moléculas de colorante se introducen, además de los grupos cromóforo y auxocrómicos, grupos ácidos, básicos, alquilos u otros que les confieren buenas propiedades.

2.5.1. Clasificación de los colorantes textiles.

En la tabla 2 se muestra una clasificación general de los colorantes comúnmente utilizados en la industria textil.

Tabla 2. Clasificación de colorantes textiles. Fuente: Sandoval Yoval, L., Miranda Mandujano, E., & Moeller Chávez, G. 2013.

Clase	Solubilidad	Producto químico principal	Aplicaciones	% de fijación	Probables contaminantes
Ácidos	Solubles en agua	Tipo azo Antraquinona Trihalometano	Nylon, lana, seda, acrílicos modificados, y también en cierta medida para papel, cuero, impresión de chorro de tinta, los alimentos y los cosméticos.	80-93	Ácidos orgánicos y aminas aromáticas.
Básicos	Solubles en agua	Tipo azo Antraquinona Oxazina Triarilmetano	Papel, nylon, poliéster modificado, seda, lana y el algodón tanino mordentado.	97-98	Ácidos orgánicos y aminas aromáticas.
Dispersos	No iónicos Insolubles en agua	Contienen azoicos, antraquinona, nitro y grupo benzodifuranona	Poliéster, en cierta medida nylon, celulosa, acetato de celulosa y fibras de acrílico.	80-92	Salas, surfactantes, fosfatos, lubricantes y dispersantes.
Directos	Solubles en agua	Contienen poliazos, ftalocianinas y exacinas	Algodón, rayón, cuero y en cierta medida nylon.	70-95	Aminas aromáticas, sales y surfactantes.

Reactivos	Solubles en agua	Contienen grupos cromóforos, como azo, antraquinona, triail metano, ftalocianina	Generalmente se utilizan para el algodón y otros materiales celulósicos, pero también se utiliza en menor medida en lana y nylon.	60-90	Aminas aromáticas, sales y surfactantes.
Sulfurados	Solubles en agua	No poseen estructura una determinada	Algodón, rayón, tienen un uso limitado con fibras de poliamida, seda, cuero, papel y madera.	60-70	Aminas aromáticas, álcalis, agentes oxidantes y reductores.
Mordentes	Solubles en agua	Azo y antraquinona	Lana y seda.	85-98	Aminas aromáticas, sales orgánicas, halogenados, metales pesados y el propio color no fijado.

2.5.2. Colorante Genacryl Blue 3G.

Tabla 3. Hoja de especificaciones del colorante Genacryl Blue 3G. Fuente: Empresa M. Dohmen GmbH. Robert-Bosch-Strasse 2.

Color	Turkis	
Olor	No identificado	
Densidad	250-500 kg/m ³	
Aspecto (presentación)	Polvo	
Solubilidad en agua (20°C)	4.5 g/L	
Solubilidad en agua (90°C)	50.0 g/L	
pH (20°C y 10 g/L)	5-6	
Aplicaciones	Ennoblecimiento y acabado textil	
Protección	Guantes de protección con resistencia a productos químicos, goma butil o látex	
Soluble	Disolventes polares	
Nocivo	Inhalación e ingestión, riesgo de lesiones oculares graves	
Usos	Lana, seda, mezclilla, poliéster, algodón tanino Mordentado	
Toxicidad	Mamíferos	DL ₅₀ 350 mg/Kg
	Peces	CL ₅₀ 1-10 mg/L
	Dafnias	CE ₅₀ 1-10 mg/L
	Bacterias	IC ₅₀ 10-100 mg/L
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	1410 mg O ₂ /g	

Donde:

DL₅₀: Dosis Letal media.

CL₅₀: Concentración letal media.

CE₅₀: Concentración Efectiva media.

IC₅₀: Concentración Inhibitoria media máxima.

Nombre IUPAC: [7-(diethylamino)-9-ethoxyphenoxazin-3-ylidene]-diethylazanium; chloride

Formula molecular: C₂₂H₃₀ClN₃O₂

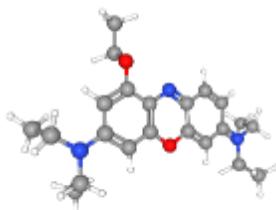
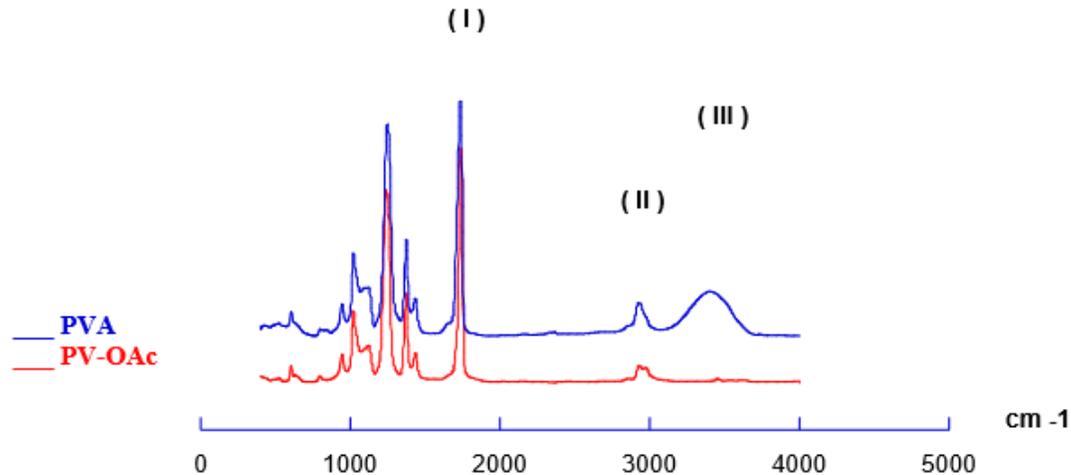


Figura 4. Estructura química de la molecula del colorante Genacryl Blue 3G.

2.6. Técnicas de caracterización.

2.6.1. Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

El espectro de absorción IR de un compuesto es probablemente la principal propiedad física (López F. & Mendizábal E. 2015) y es una de las herramientas más utilizadas en el estudio de polímeros debido principalmente a la facilidad con la que se interpretan de los espectros resultantes.



Gráfica 1. Espectro de IR del PVA-OAc y su modificación a PVA. Fuente: Ramos A. 2018.

Este método se basa en la vibración de los átomos en una molécula orgánica, estos vibran debido a la energía térmica. Cada molécula tiene un punto de vibración resonante, análoga a la resonancia de estructuras mecánicas. Por tanto, la radiación electromagnética que el equipo hace incidir en el material, en este caso la película, es absorbida únicamente en frecuencias correspondientes a las vibraciones moleculares, entonces si se grafica la intensidad de radiación transmitida contra la frecuencia, se obtienen las bandas de absorción del material. La espectroscopia IR permite medir los niveles de energía vibracional de las moléculas.

Los parámetros de las bandas características, medidos en espectroscopia IR son: frecuencias (energía), intensidad (carácter polar), forma de la banda y la polarización de varios modos, esto es, la dirección de transición-momento del sistema molecular. Dado que los niveles de energía vibracional son diferentes para cada molécula (y sus isómeros), el espectro IR se puede considerar como la huella digital de la molécula.

2.6.2. Prueba de dureza.

La escala del durómetro fue definida por Albert Shore alrededor de 1920. Existen varias escalas definidas acorde a las diferentes propiedades de los materiales, pero las más comunes son las escalas A y D, la primera para plásticos blandos y la segunda para los más duros. En total, y según la norma ASTM D2240-00, existen 12 escalas (A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO-S, y R), cuyos valores van de 0 a 100 indicando la dureza del material.

La dureza superficial de un material se define como la resistencia que ofrece a ser rayado o penetrado por otro. Los ensayos normalizados de dureza para polímeros son ensayos de penetración. Las indentaciones (profundidades de penetración) se determinan después de la aplicación de un peso durante un tiempo preestablecido. Los métodos existentes para determinar esta propiedad se diferencian básicamente en la forma del penetrador y las condiciones de aplicación de la carga. La elección del método a aplicar depende de distintos factores relacionados con la geometría y la naturaleza del material. La viscoelasticidad de los polímeros, introduce dificultades en la interpretación de los datos de dureza pues, además de la temperatura, los resultados dependen del tiempo de aplicación de la carga y de la rapidez con la que se mide la huella dejada por el penetrador (Ojados, G. 2013)

El método de medición consiste en generar una indentación o impronta profunda en el material con una fuerza normalizada a través de un penetrador. La profundidad depende de la dureza del material, de sus propiedades viscoelásticas, la forma del penetrador de presión y la duración del ensayo. Cuando se está haciendo la impronta en el material, la medida de la profundidad se transmite a un resorte interno de un reloj comparador, que puede ser análogo o digital, dando un valor determinado de dureza (de Máquinas y herramientas 2015).



Figura 5. Escala de dureza Shore. Fuente: <https://www.demaquinasyherramientas.com/herramientas-de-medicion/durometro-tipos>

2.6.3. Viscosidad.

Las soluciones de polímeros son mezclas líquidas de largas cadenas de polímeros y pequeñas moléculas de disolvente. Ellas juegan un papel muy importante en el campo del estudio y la aplicación de polímeros. La viscosidad es una de las propiedades más importantes, pues esta depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular.

La estructura depende de la naturaleza de la unidad repetitiva y, en el caso de copolímeros, de la composición y la distribución de los monómeros en la cadena. Las macromoléculas pueden ser

lineales o ramificadas y las unidades repetitivas pueden estar arregladas al azar, alternante, en bloque o en injerto.

El método de medición consiste, en colocar el polímero disuelto en el solvente, tal y como se usa para la formación de la película, en un viscosímetro para medir la viscosidad en solución. El viscosímetro proporciona la lectura en centipoise y el porcentaje de error.

2.6.4. Grosor de la película.

Las películas se deben encontrar en un rango de espesor de 0.3 mm a 1 mm. Para que las nanopartículas presenten su mayor eficacia, éstas estarán atrapadas dentro de la película. Las nanopartículas deben tener contacto con el exterior, es decir con el compuesto a degradar, en las dos caras de la película para lograr su máxima efectividad.

Capítulo III

Materiales, reactivos y procedimientos experimentales.

3. Procedimiento, materiales y equipos.

En seguida se describen los materiales y equipos que se utilizaron para llevar a cabo la síntesis de las películas poliméricas.

3.1. Materiales y reactivos.

3.1.1. Materiales.

- a) Matraz Erlenmeyer 250 mL.
- b) Agitador magnético.
- c) Cajas de Petri.
- d) Espátula.
- e) Pizeta 500 mL.
- f) Probeta 25 mL.
- g) Pipeta 5 mL.

3.1.2. Reactivos.

Polímeros.

- a) Polipropileno.
- b) Bolsas de Polietileno.
- c) Poliestireno comercial expandido.
- d) Hojuelas de Poli(vinil acetato) Aldrich Mw~100,000.
- e) Policloruro de Vinilo comercial (tubería).
- f) Alcohol Polivinílico.

Solventes.

- a) Tolueno Golden Bell, 99.9%.
- b) Acetona HPLC, Fermont 99.98%.
- c) Polivinil Acetato, Sigma Aldrich.
- d) Xileno, ACS, 98.5+% (Assay isimers plus etilbenceno) Alfa Aesar.
- e) Tetrahidrofurano Merck 99.9%.

Otros reactivos.

- a) Peróxido de hidrógeno.
- b) Genacryl Blue 3G.

3.2. Equipos.

3.2.1. Equipos utilizados en la síntesis de las películas poliméricas.

3.2.1.1. Balanza analítica.

Para medir la cantidad de polímero a utilizar en cada película se utilizó la balanza analítica marca Chyo, correctamente calibrada y situada sobre una mesa antivibratoria.



Figura 6. Balanza analítica CHYO, modelo JL-180

3.2.1.2. Campana extractora.

Para tener bajo control los vapores emitidos por los solventes tóxicos usados, se utilizó una campana extractora con base tipo armario con ruedas, lámpara LED, llaves de agua y gas, lavabo/fregadero y colador, y ducto de extracción flexible.



Figura 7. Campana extractora.

3.2.1.3. Estufa eléctrica.

Para evaporar los solventes no volátiles se utilizó un horno eléctrico marca felisa.



Figura 8. Horno eléctrico felisa.

3.2.1.4. Termo-agitador eléctrico.

El incremento de temperatura y la agitación constante se proporcionaron con un termo agitador eléctrico C-MAG HS 7.



Figura 9. Termo-agitador eléctrico C-MAG HS 7.

3.2.2. Equipos utilizados en las técnicas de caracterización.

Se utilizaron numerosos equipos para la caracterización fisicoquímica de las películas poliméricas estudiadas en el presente trabajo.

3.2.2.1. Durómetro.

Los valores de dureza en los polímeros se determinaron utilizando un durómetro digital HUATEC-HT6600D para ensayos de dureza Shore D, que cumple con las normas DIN53505, ASTM D2240, ISO7619, JISK7215.



Figura 10. Durómetro digital HUATEC-HT6600D.

3.2.2.2. Espectrofotómetro infrarrojo.

En la obtención de los espectros FTIR se utilizó un Espectrofotómetro ALPHA II.



Figura 11. Espectrofotómetro ALPHA II para análisis FTIR.

3.2.2.3. Micrómetro.

Para determinar el grosor de las películas se utilizó un micrómetro electrónico digital de laboratorio. Con una resolución de 0.001 mm.



Figura 12. Micrómetro electrónico digital.

3.2.2.4. Viscosímetro.

En la medición de la viscosidad en solución del polímero se utilizó un viscosímetro marca brookfield DV-Prime para determinarla.



Figura 13. Viscosímetro DV-Prime.

3.2.3. Equipos utilizados en la técnica de ensayo.

3.2.3.1. Balanza analítica.

Se utilizó una balanza analítica 250/0,0001 G PW254, ADAM para pesar la cantidad de colorante necesaria.



Figura 14. Balanza analítica 250/0,0001 G PW254, ADAM.

3.2.3.2. Contenedor y reactor.

Para la degradación se utilizó un recipiente hecho de vidrio con una capacidad de 798.8 mL . Cuenta con las siguientes medidas: Largo: 19.1 cm, Ancho: 8.2 cm, Alto: 5.1 cm.

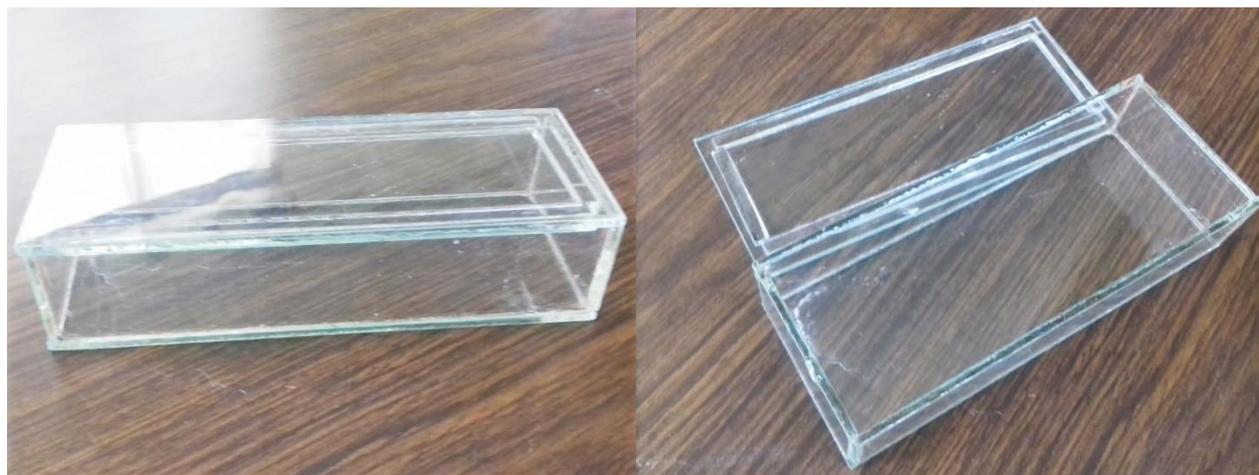


Figura 15. Reactor de vidrio.

El contenedor cuenta con una lámpara UV Tecno Lite F15T8BLB, para activar las nanopartículas de TiO_2 . Está cubierta de papel de aluminio y la base es espejo para asegurar el máximo aprovechamiento de la luz UV.



Figura 16. Contenedor con lámpara UV.

3.2.3.3. Espectrofotómetro UV-Visible.

Se utilizó el espectrofotómetro HACH modelo DR-3900 para la obtención de los espectros de las muestras tratadas con las películas poliméricas.

Las características de este aparato son:

Fuente de luz: Lleno de gas tungsteno (visible).

Sistema óptico: Haz de referencia, espectral.



Figura 17. Espectrofotómetro HACH DR 3900.

3.3. Procedimientos experimentales.

3.3.1. Preparación de caja Petri.

La preparación de las películas se realiza en cajas Petri, estas cajas se preparan con un antiadherente, el Diclorometil-Xilano para que las películas se puedan despegar fácilmente, procedimiento conocido como xilanizado.

Se preparó el Diclorometil-Xilano al 1% en Tolueno para después verterlo en la caja Petri (sin tapa y completamente limpia), hasta estar completamente llena y se dejó en contacto con la solución por dos minutos. Después se recupera la solución para ser reutilizada en otra caja. La caja Petri, ya con una capa de Diclorometil-Xilano, se deja secar por otros dos minutos y después se lavó con una pizeta con agua destilada. Cuando la caja se encuentra completamente seca después del lavado, ésta ya puede ser utilizada.

3.3.2. Preparación de películas.

Se prepararon las películas mezclando en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, el polímero a utilizar con su respectivo solvente (datos en la tabla 4), y por medio de un termo agitador se proporcionó agitación magnética y si fuese necesario calentamiento directo o indirecto utilizando un baño María.

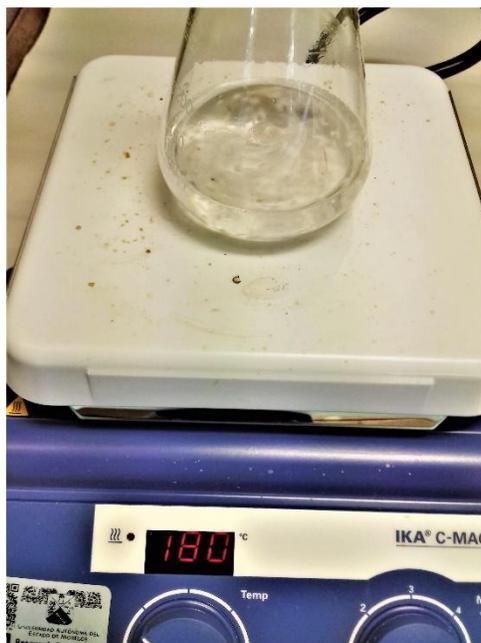


Figura 18. Dilución del polímero por medio de agitación magnética y con aumento de temperatura.

La mezcla se trasvasa a cajas Petri (25 mL en cada una) previamente xilanizadas y añadiendo en promedio 1.5 mg de NPs – TiO₂, para cada película. Se hizo evaporar el solvente bajo una campana de extracción (si el solvente es volátil) o introduciéndolas al horno (si el solvente es no volátil).

Al cabo de dos semanas, cuando el solvente se evaporó totalmente se quedó una delgada película del polímero con las nanopartículas atrapadas dentro de ella; con ayuda de una espátula se despegó para después almacenarse en una bolsa de polietileno para evitar humedad. Se realizaron tres películas de cada polímero, dos de ellas con nanopartículas y una sin ellas, la cual se utilizó como blanco.

En la tabla 4 se muestran las cantidades utilizadas de solvente y polímero para cada película.

Tabla 4. Cantidades de polímeros y solventes utilizados en la síntesis de películas.

Polímero [g]	Solvente [mL]	NPs de TiO₂ [mg]	Incremento de temperatura	Precauciones
Polipropileno. 2.508	Xileno 25	1.5	Sí 50 °C	Realizar la dilución y la evaporación bajo una campana de extracción. Alejar fuentes de ignición.
Polietileno. 2.518	Xileno 25	1.51	Sí 60 °C	Realizar la dilución y la evaporación bajo una campana de extracción. Alejar fuentes de ignición.
Poliestireno expandido 2.5533	Tolueno 16.667	1.53	No T. Ambiente	Realizar la dilución y la evaporación bajo una campana de extracción. Alejar fuentes de ignición.
Poli(vinil acetato) 2.667	Acetona 25	1.6	No T. Ambiente	Realizar la dilución y la evaporación bajo una campana de extracción. Alejar fuentes de ignición.
Policloruro de Vinilo 2.5205	Tetrahidro furano 25	1.51	Sí. 40 °C en baño maría.	Realizar la dilución y la evaporación bajo una campana de extracción. Alejar fuentes de ignición.
Alcohol polivinílico 2.6667	Agua 25	1.6	Sí 60-80 °C	Evaporar el agua a una temperatura máxima de 80 °C

3.3.3. Especificaciones de la síntesis de películas poliméricas.

3.3.3.1. Polipropileno (PP).

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se añadieron 75 mL de xileno y 7.524 g de polipropileno previamente cortados. La mezcla se puso sobre el termoagitador magnético y se mantuvo en agitación por aproximadamente 1.5 horas con un aumento gradual de temperatura hasta 50°C. Al terminar la disolución, con una probeta de 25 mL, se midieron y vaciaron 25 mL para cada caja Petri, en las cuales se habían colocado previamente los 1.5 mg de nanopartículas de dióxido de titanio.



Figura 19. Polipropileno siendo pesado.

3.3.3.2. Polietileno (PE).

El polietileno se obtuvo de bolsas, estas fueron pesadas y cortadas en pequeños trozos de aproximadamente 1.5 cm² para su más rápida dilución en el xileno.

En el matraz Erlenmeyer de 250 mL se añadieron; 75 mL de xileno y 7.554 g de polietileno previamente cortados y pesados. La mezcla se puso sobre el termoagitador magnético y se mantuvo en agitación por aproximadamente 2.5 horas con un aumento de temperatura de 60 °C, ya que de 60 a 65°C aumenta la solubilidad. Al terminar la disolución, con una probeta de 25 mL, se midieron y vaciaron 25 mL en cada caja Petri, en las cuales se habían colocado previamente los 1.51 mg de nanopartículas de dióxido de titanio.



Figura 20. Bolsas de polietileno siendo pesadas.

3.3.3.3. Poliestireno (PS).

Este polímero se obtuvo del poliestireno expandido comercial (unicel), se pesó en partes de 25 cm² hasta reunir los 7.6599 g necesarios. Después fue cortado en partes más pequeñas, así estas pudieron pasar por el cuello del matraz.

En el matraz Erlenmeyer de 250 mL, se añadieron 50 mL de tolueno y 7.554 g de poliestireno previamente cortados. La mezcla se puso sobre el termoagitador magnético y se mantuvo en agitación por aproximadamente 30 minutos a temperatura. Al terminar la disolución, con una probeta de 25 mL, se midieron y vaciaron 16.7 mL para cada caja Petri, en las cuales se habían colocado previamente los 1.53 mg de nanopartículas de dióxido de titanio.

3.3.3.4. Poli(vinil acetato) (PV-Ac).

En el matraz Erlenmeyer de 250 mL se añadieron; 75 mL de acetona y 8.001 g de Poli(vinil acetato) previamente pesado. La mezcla se puso sobre el termoagitador magnético y se mantuvo en agitación por aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente. Al terminar la disolución, con una probeta de 25 mL, se midieron y vaciaron 25 mL para cada caja Petri, en las cuales estaban previamente los 1.6 mg de nanopartículas de dióxido de titanio.

3.3.3.5. Policloruro de vinilo (PVC).

Se utilizó un tubo de PVC, con ayuda de unas pinzas se cortó en pequeños trozos para acelerar su disolución, como se observa en la Figura 21.



Figura 21. PVC cortado.

En el matraz Erlenmeyer de 250 mL se añadieron 75 mL de tetrahidrofurano y 7.5615 g de PVC previamente cortado. La mezcla se puso sobre el termo-agitador magnético y se mantuvo en agitación por aproximadamente 2 h con un aumento de temperatura de 40 °C. Al terminar la disolución, con una probeta de 25 mL, se midieron y vaciaron 25 mL en cada caja Petri, en las cuales estaban los 1.6 mg de nanopartículas de dióxido de titanio.

3.3.3.6. Alcohol polivinílico (PVOH).

En el matraz Erlenmeyer de 250 mL se añadieron 75 mL de agua y 8.0001 g de PVOH. La mezcla se puso sobre el termo-agitador magnético y se mantuvo en agitación por aproximadamente 2 h con un aumento de temperatura de 60 °C. Al terminar la disolución, con una probeta de 25 mL, se midieron y vaciaron 25 mL en cada caja Petri, en las cuales estaban los 1.6 mg de nanopartículas de dióxido de titanio.

3.4. Técnicas de caracterización.

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas poliméricas. Se obtuvieron los espectros de infrarrojo (IR), los valores de dureza y los de viscosidad, así como el grosor promedio de las películas preparadas

3.4.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

La identificación de los grupos funcionales de un compuesto se efectuó mediante espectroscopía de infrarrojo.

Se analizaron cada una de las muestras, así como cada reactivo utilizado, con un espectrofotómetro Bruker FTTR, en donde se obtuvieron los espectros de infrarrojo.

La metodología consistió en limpiar la base de cuarzo con alcohol isopropílico, colocar la muestra en el equipo, ajustar este y medir (el equipo automáticamente proporciona el espectro de infrarrojo).

3.4.2. Prueba de dureza.

Para poder medir la dureza de las películas, se tuvieron que cortar en tiras de 7 mm de ancho aproximadamente y de largo indistinto. Se apilaron una encima de otra y se fijaron con ayuda de unas pinzas, hasta que midieron 6 mm de ancho. No es necesario tener un área específica, ya que la dureza de la película se mide de forma transversal y no longitudinal. El área de contacto que tiene la punta del durómetro con el material es de 0.1mm.

Se presionó con la punta shore D del durómetro la superficie, haciendo cinco indentaciones por película, nunca cerca a los bordes o de alguna indentación previa. Los resultados fueron leídos en la pantalla digital del equipo. Las condiciones ambientales fueron de 29°C y humedad de 20%.

3.4.3. Viscosidad.

Para la medición de la viscosidad, en el soporte del viscosímetro se adaptó una pinza de tres dedos con una de doble nuez, para poder sostener los tubos tipo falcon (donde se realizó la prueba).

Se prepararon 25 mL de cada polímero con su respectivo solvente, a la misma concentración en la que se prepararon las películas. Se añadieron los componentes en el orden que muestra la Figura 22.

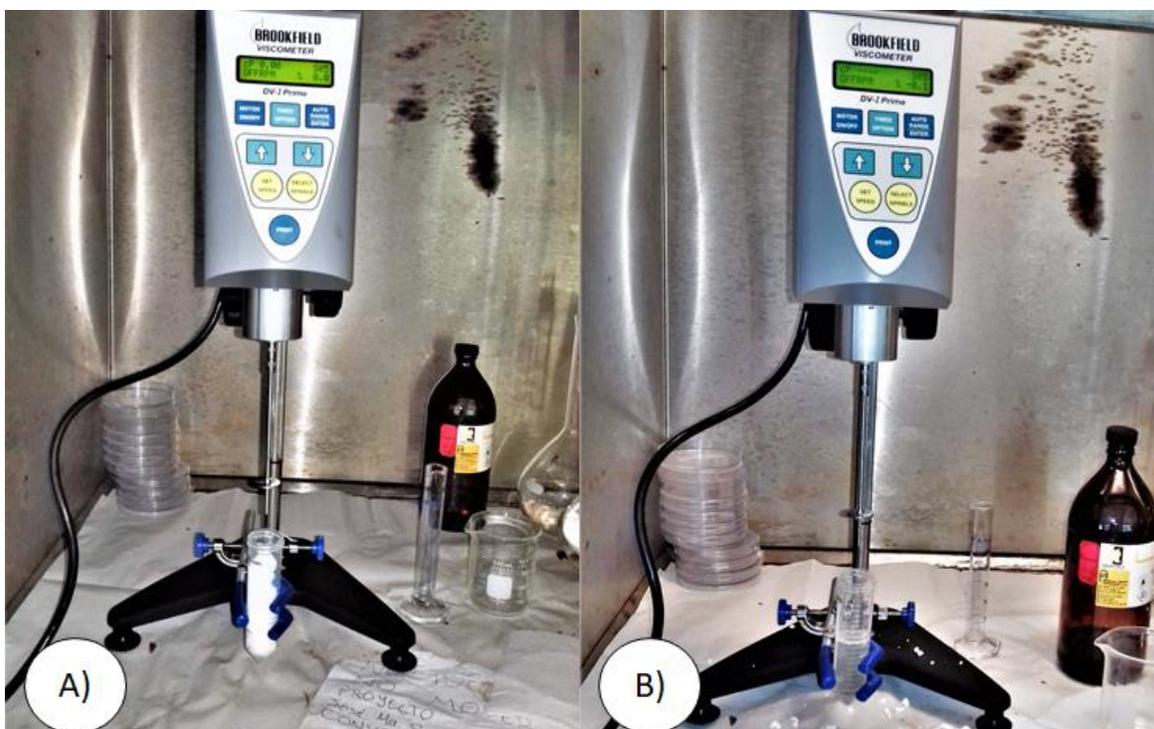


Figura 22. A) Se añade al tubo el polímero. B) Se vierte el solvente y se diluye el polímero.

En algunos casos fue necesaria la agitación y ésta se proporcionó manualmente. En caso de necesitar incrementar la temperatura, esta se proporcionó mediante el termoagitador eléctrico.

3.4.4. Grosor de la película.

El grosor de las películas fue medido con un micrómetro electrónico digital de laboratorio con una resolución de 0.001 mm. Las películas se midieron en 5 puntos distintos, cuidando realizar las mediciones lejos una de la otra, y se consideró el valor promedio.



Figura 23. Medición de las películas poliméricas con un micrómetro electrónico.

3.4.5. Técnica de prueba: Degradación del colorante Genacryl Blue 3G.

Se utilizó el colorante verde-azul doracryl (Genacryl Blue 3G) a una concentración de 0.3 mM. Se preparó la solución en un matraz aforado de 1L pesándose 0.127g del colorante.



Figura 24. Solución del colorante Genacryl Blue 3G a 0.3 mM.

En el reactor se colocan aproximadamente 29 cm² de la película polimérica a utilizar, cortada en tiras de aproximadamente 7 mm de ancho. Se colocaron las tiras de dos formas distintas una de ellas se puede observar en la Figura 25; por medio de hilos moldeables se colgaron, las tiras de película, por encima de las paredes del reactor. La otra forma de colocación fue en el fondo del reactor sin ningún tipo de fijación.



Figura 25. Reactor con las tiras de película polimérica colocadas (primera forma).

En seguida se procedió a colocar el reactor dentro del contenedor y vaciar dentro de él 50 mL de la solución preparada del colorante, añadiendo con una pipeta peróxido de hidrógeno al 4% (0.2 mL) para acelerar la oxidación.

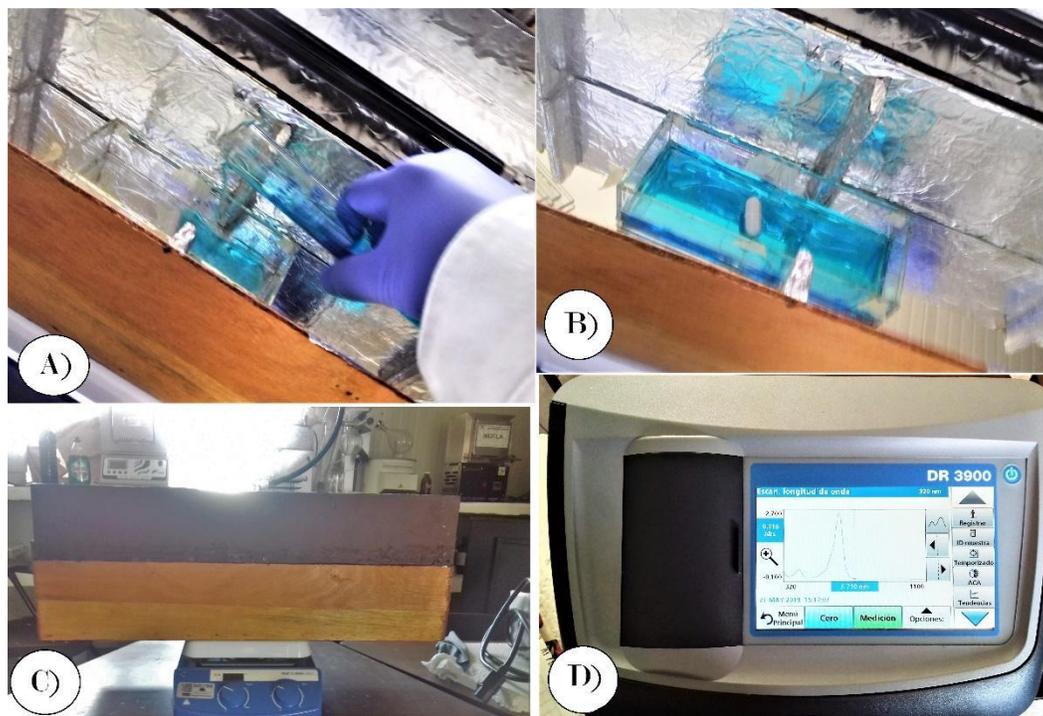


Figura 26. A) Solución preparada del colorante siendo vaciada en el reactor. B) La agitación constante debe ser proporcionada con un agitador magnético. C) Contenedor con tapa sellada. D) Cada media hora se hizo una prueba de absorbancia a la solución.

La prueba de degradación se realizó con agitación constante, con el reactor tapado y el degradador totalmente sellado para aprovechar al máximo la luz UV de la lámpara. La prueba duró dos horas, y cada media hora se tomó una muestra de 10 mL para medir la absorbancia. Después de realizada la medición de la absorbancia, la muestra se regresó al reactor.

Por último se reutilizaron los catalizadores soportados en películas de poliestireno y poli(vinil acetato) en la degradación del colorante para comprobar si mantenía su eficiencia.

Capítulo IV

Resultados y análisis de resultados.

4. Resultados y análisis de resultados.

Se obtuvieron en total nueve películas poliméricas con nanopartículas inmovilizadas, además de cinco películas de polímero (blancos). Las películas fueron caracterizadas por infrarrojo. En todas se observó una correcta interacción entre el catalizador y la red polimérica. Las películas están casi en su totalidad clasificadas como plásticos blandos (excepción de una) Cada una de ellas presentó características visuales y táctiles muy notables que las hacen fácilmente diferenciables.

Se realizó la degradación del colorante Generacryl 3G con las películas usadas de poliestireno y Poli(vinil acetato) resultando igual de efectivas que los catalizadores nuevos.

En base a los costos de los materiales utilizados se realizó un cálculo para obtener el costo de preparación de las películas, estos resultaron ser muy accesibles.

4.1. Elaboración de películas.

4.1.1. Polipropileno.

No fue posible la elaboración de las películas con este polímero, debido a que en el proceso se obtuvo un gel con alta viscosidad como se aprecia en la figura 27, lo que impidió que se pudiera vaciar totalmente en la caja Petri donde se realizaría el secado. La solución no tenía una consistencia líquida, al vaciarla en la caja Petri se transformó en un gel sin consistencia firme y al secarlo quedó muy débil, como se puede observar en la figura 28. Lo anterior muy probablemente se deba a la temperatura que se aplicó en la disolución, pues fue elevada (50 °C), pues el intervalo de estabilidad es de -40 a 40°C. El aumento excesivo de temperatura causó su desnaturalización, y ocasionó que las películas obtenidas resultaran frágiles y quebradizas.



Figura 27. Polipropileno gelificado remanente.

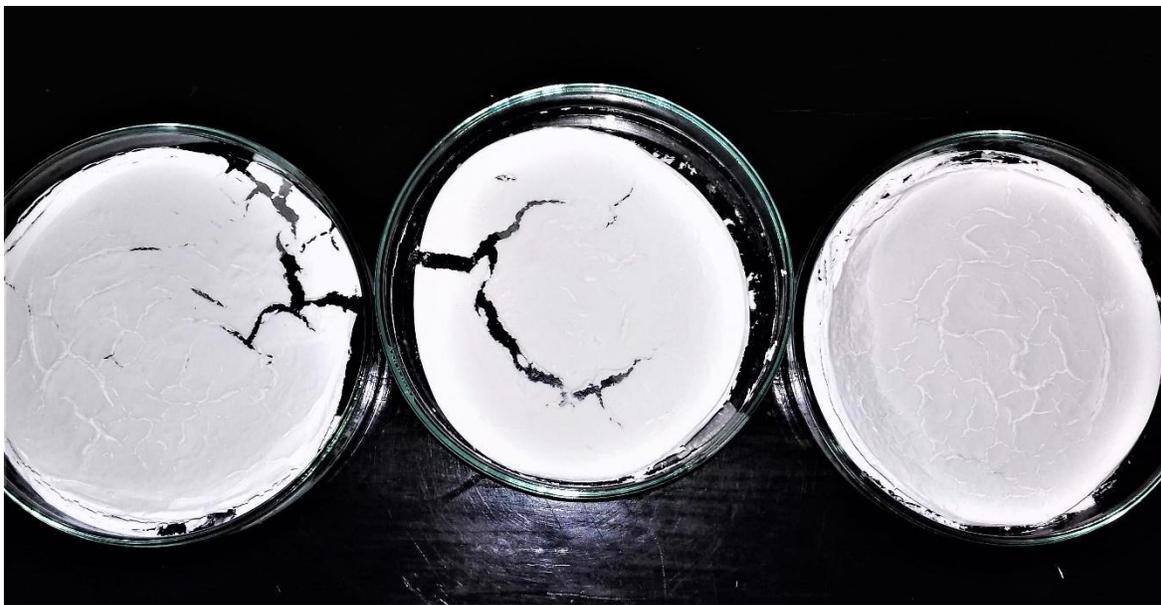


Figura 28. Películas obtenidas de polipropileno.

Por esta razón, se recomienda que la síntesis de las películas de polipropileno se efectúe a una temperatura máxima de 35 °C. Por estos problemas presentados, estas películas no fueron caracterizadas.

4.1.2. Polietileno.

Las películas de este polímero resultaron extremadamente gruesas debido a que se dejaron secar en el horno y no hubo control de la evaporación del solvente, ocasionando que ésta se deformara. Debido a que la evaporación del solvente se realizó en el horno eléctrico, y el tiempo fue excesivo.

4.1.3. Poliestireno.

La figura 29 muestra las películas de poliestireno resultantes. Se puede apreciar a simple vista que son uniformes en grosor, de material firme y resistente, totalmente útiles para el fin deseado.



Figura 29. Películas obtenidas del poliestireno.

4.1.4. Poli(vinil acetato).

En la figura 30 se muestran tiras y una película completa de Poli(vinil acetato). Estas películas resultaron flexibles y un tanto más delgadas que las de poliestireno, pero adecuadas para el uso al que se destinan.



Figura 30. Películas obtenidas del Poli(vinil acetato) .

4.1.5. Policloruro de vinilo.

La figura 31 muestra las películas resultantes de Policloruro de vinilo son uniformes, además, estas películas fueron resistentes y flexibles.



Figura 31. Películas obtenidas del Policloruro de vinilo.

4.1.6. Alcohol polivinílico.

La figura 32, se muestran las películas resultantes de Alcohol polivinílico. Se observa que estas películas no son uniformes.

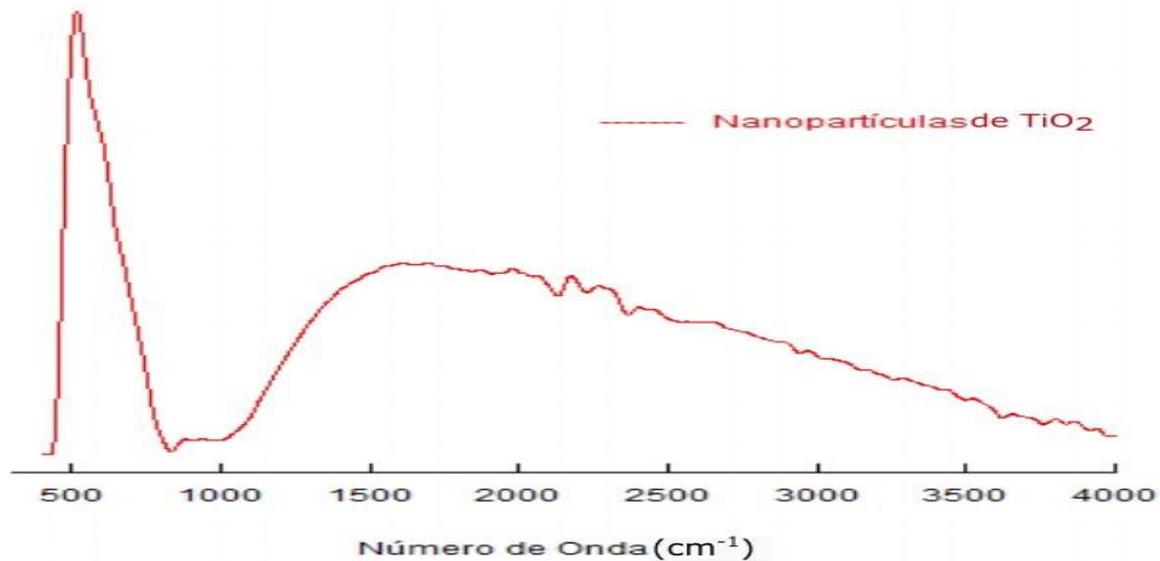


Figura 32. Películas obtenidas del Alcohol polivinílico.

4.2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La interpretación de los espectros IR se realizó con ayuda de las gráficas de L. G. Wade, Jr. 2011 contenidas en el Anexo 1. Todas las gráficas están normalizadas.

En la Gráfica 2 se presenta el espectro de IR de las nanopartículas en fase anatasa utilizadas en las películas de polímeros realizadas.

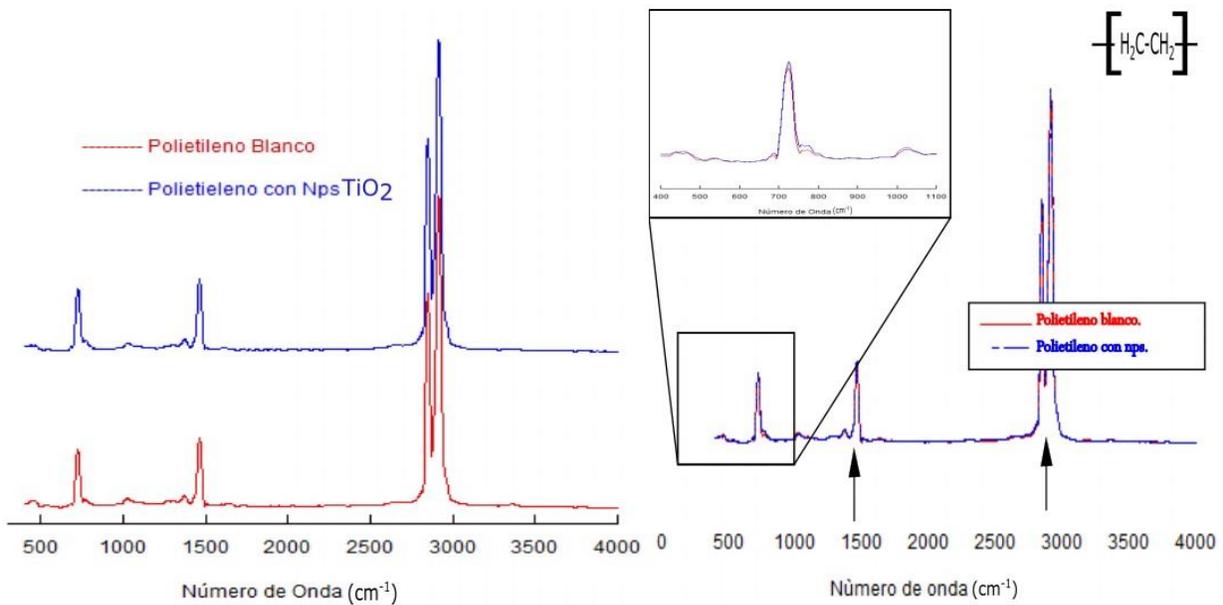


Gráfica 2. Gráfica del espectro FTIR de las Nanopartículas de TiO₂ utilizadas en las películas.

En las gráficas de la 3 a la 7 se presentan los espectros de infrarrojo de cada una de las películas fabricadas en este trabajo. En todas ellas es posible observar que existen bandas situadas en el intervalo de 450-550 cm⁻¹ características de enlaces Ti-O-Ti. Mientras que las bandas ubicadas a 566 cm⁻¹ y 581 cm⁻¹ corresponden a los enlaces formados entre el oxígeno y el titanio (O-Ti-O).

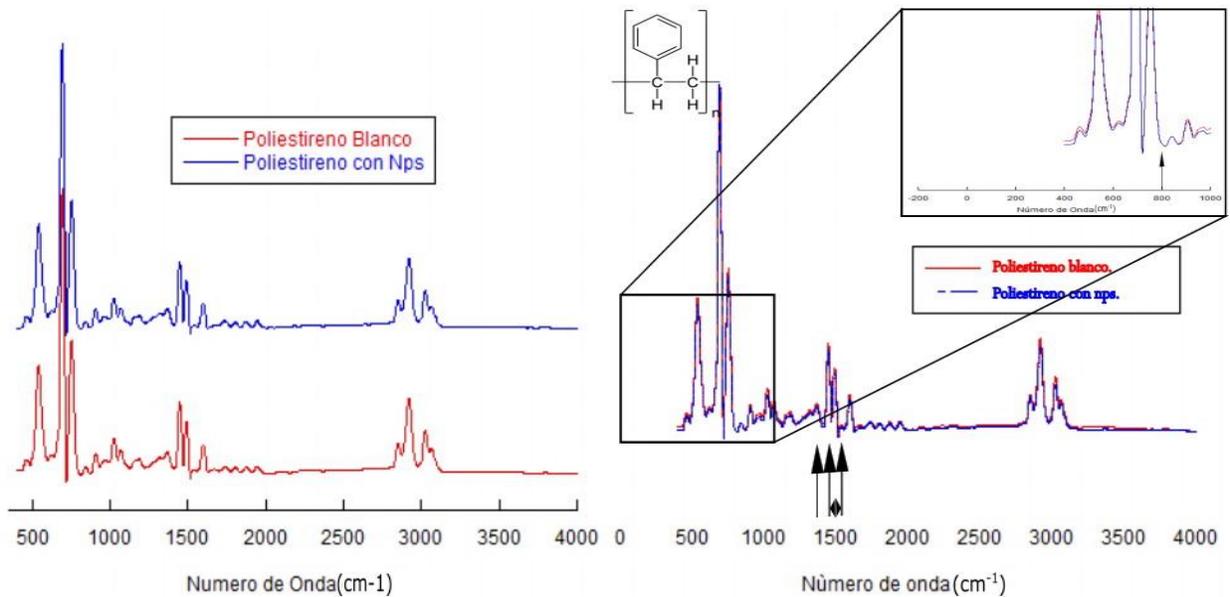
También existe una señal en la región de 600 cm⁻¹, que se puede asociar a un modo vibracional del enlace Ti-O. Por otro lado, las bandas a 1045, 1075 y 1130 cm⁻¹, que se pueden asignar al enlace (Ti-O-C).

En la gráfica 3 se observa el espectro de IR de la película del polietileno con y sin nanopartículas de TiO₂. Además de las bandas propias de la presencia de TiO₂, se pueden observar bandas características del polímero, pues como se puede notar hay dos bandas intensas, una en 2850 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del enlace (C - H) y también una señal media en la región de 1450 cm⁻¹ que corresponde a la presencia del enlace (- CH₂).



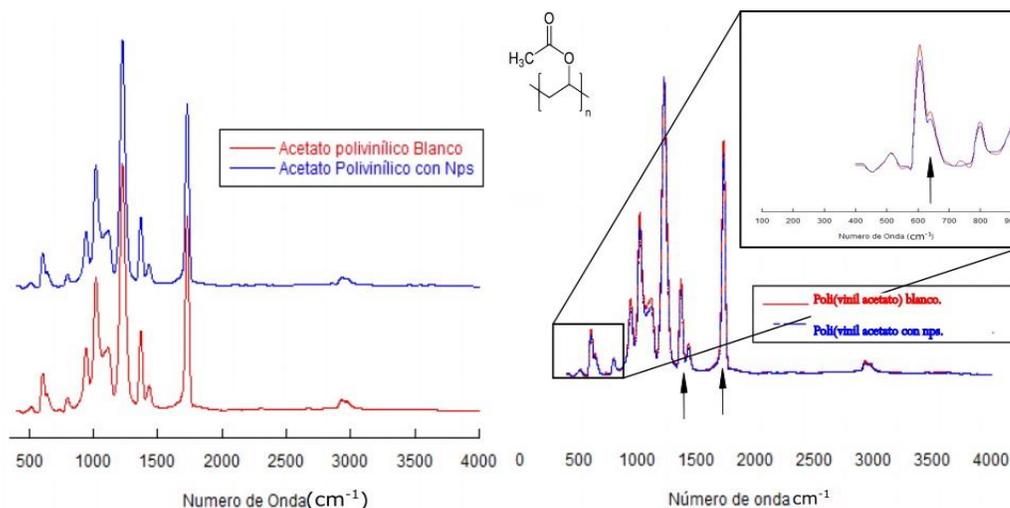
Gráfica 3. Gráfica de espectros FTIR de las películas de Polietileno puro y con nanopartículas de TiO_2 .

En la gráfica 4 se observa el espectro IR de la película de poliestireno con y sin nanopartículas de TiO_2 . Además de las bandas propias por la presencia del TiO_2 , se pueden distinguir bandas características del poliestireno; pues como se observa hay tres señales medias en 1650 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} y 800 cm^{-1} que corresponden al anillo aromático mono sustituido. También hay una señal débil en 1450 cm^{-1} que corresponde a la presencia del enlace metileno ($-\text{CH}_2$).



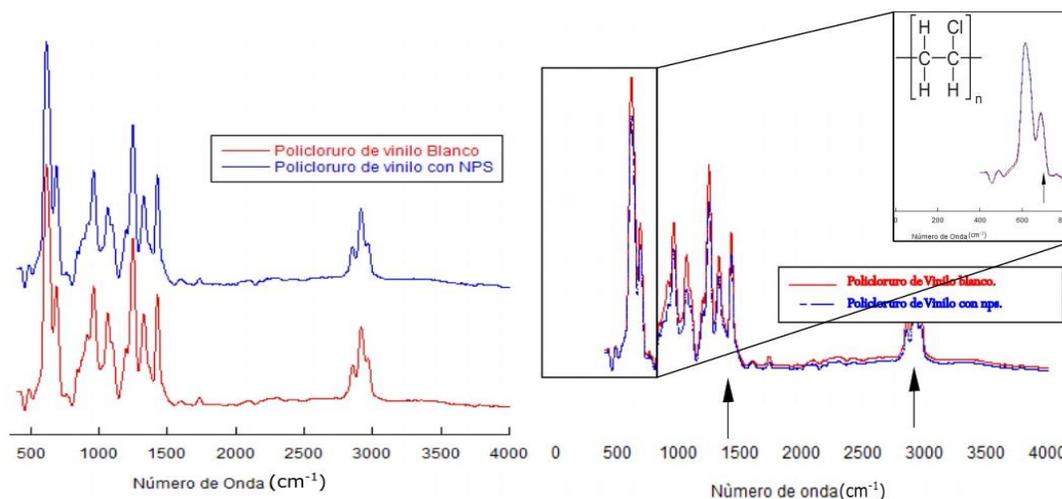
Gráfica 4. Gráfica de espectros FTIR de las películas de Poliestireno puro y con nanopartículas de TiO_2 .

En la gráfica 5 se observa el espectro IR de las películas de Poli(vinil acetato) con y sin nanopartículas de TiO_2 . Además de las bandas propias de las nanopartículas se pueden observar bandas propias del Poli(vinil acetato). El polímero está representado por una señal en 1450 cm^{-1} que corresponden a una señal media causada por el enlace ($\text{C}-\text{CH}_3$) y otra señal en 1650 cm^{-1} causada por el enlace del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$); así como por la una señal media de 600 a 700 cm^{-1} que corresponde al enlace ($-\text{C}=\text{C}-$).



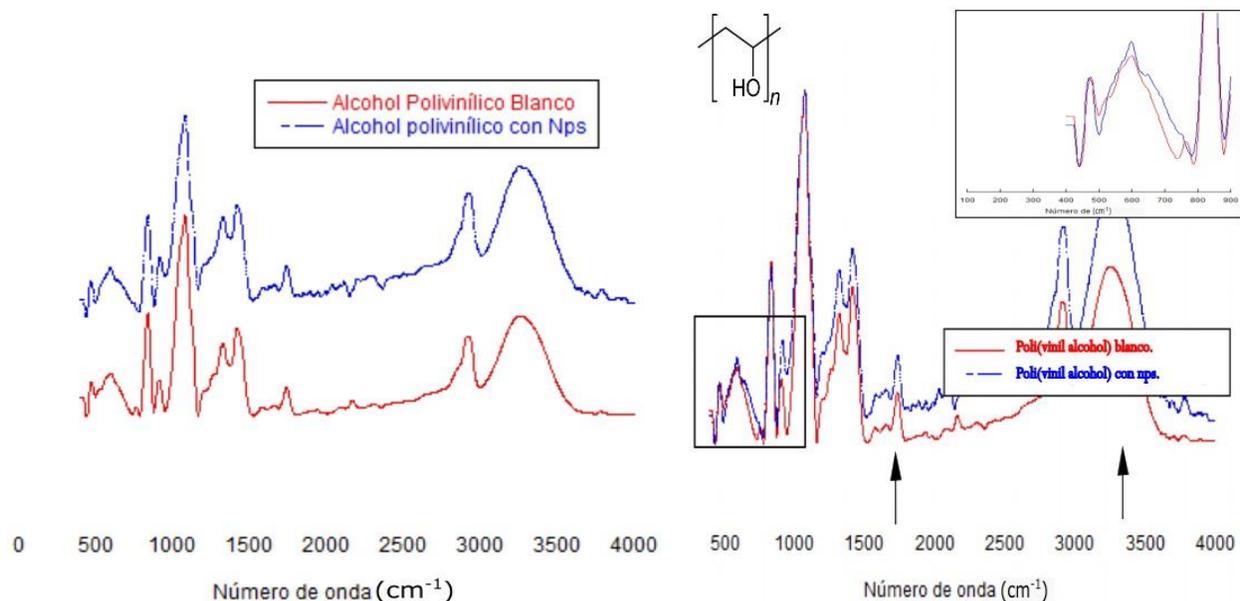
Gráfica 5. Gráfica de espectros FTIR de las películas de Polivinil Acetato puro y con nanopartículas de TiO_2 .

En la gráfica 6 se puede observar el espectro de IR de las películas de Policloruro de Vinilo con y sin Nanopartículas de TiO_2 . Además de las bandas características de la presencia de TiO_2 se encuentran una banda de 650 cm^{-1} - 750 cm^{-1} correspondiente al enlace ($\text{C}-\text{Cl}$) y la banda de señal media en 1450 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} correspondiente al enlace metilo (CH_3-C); señales que indican la presencia del Policloruro de Vinilo.



Gráfica 6. Gráfica de espectros FTIR de las películas de Policloruro de Vinilo puro y con nanopartículas de TiO_2 .

En la gráfica 7 se muestra la gráfica del espectro IR de las películas de Alcohol Polivinílico con y sin Nanopartículas. Además de las bandas características del TiO_2 se muestra una banda intensa y muy ancha en 3400 cm^{-1} correspondiente al enlace ($\text{R}_2\text{CH-OH}$) del Alcohol polivinílico y una señal media en 1700 cm^{-1} que corresponde al enlace C=O , presente debido a trazas de Poli(vinil acetato).



Gráfica 7. Gráfica de espectros FTIR de las películas de Polivinil Alcohol puro y con nanopartículas de TiO_2 .

4.3. Prueba de dureza.

Los valores obtenidos en dureza de las películas, ubican a los polímeros desde los plásticos blandos hasta un poco antes de los medios duros. La película con menos dureza resultó ser la hecha de Poli(vinil acetato) con un valor de 20.2 HD, seguida por la de polietileno con 22.1 HD, en tercer lugar está la película de Policloruro de vinilo con 33.9 HD, seguida muy cerca por el Alcohol polivinílico con 34.7 HD, y la que cuenta con mayor dureza es la película de Poliestireno superando con mucho a las demás con 45 HD. Los datos fueron comparados con la escala de dureza Shore (de máquinas y herramientas).

Tabla 5. Dureza de las películas obtenidas.

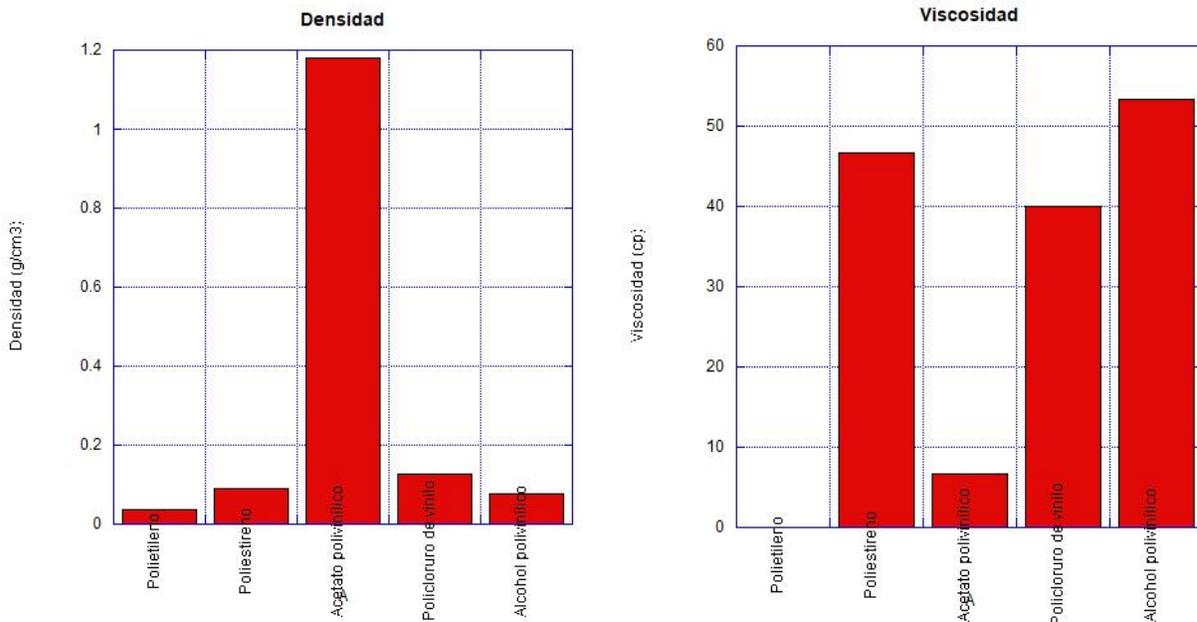
Material de la película	Dureza [HD]
Polietileno	22.1
Poliestireno	45.0
Poli(vinil acetato)	20.2
Policloruro de vinilo	33.9
Poli(alcohol vinílico)	34.7

4.4. Prueba de viscosidad y densidad.

Antes de vaciar el polímero en las cajas Petri se midió su densidad y su viscosidad en solución, los resultados se muestran en la tabla 6. En las gráficas 8 A) y 8 B) se puede observar una ligera correlación, las medidas de densidad y viscosidad fueron tomadas a igual temperatura, esto hace que tengan comportamientos opuestos. Las mediciones de polietileno y polipropileno no se efectuaron debido a que el solvente utilizado, el xileno, se terminó y el tiempo de entrega es muy extenso y el costo muy alto.

Tabla 6. Densidad y viscosidad de los polímeros en solución. Fuente: Datos propios.

Polímero	Densidad [g/mL]	Viscosidad		
		η [cp]	Error [%]	Temperatura [°C]
Polietileno	0.0369			
Poliestireno	0.0888	46.7	0.7	36.0
Poli(vinil acetato)	1.1800	6.7	0.1	36.0
Policloruro de vinilo	0.1269	40.0	0.6	40.0
Alcohol polivinílico	0.0754	53.3	0.7	60.8



Gráfica 8. A) Densidad y B) Viscosidad de los polímeros utilizados.

4.5. Grosor de las películas.

En la tabla 7 se muestran los grosores de las distintas películas. Como se puede observar se hicieron tres películas por polímero; un blanco y dos con nanopartículas, únicamente se realizaron tres películas con nanopartículas de Poliestireno, ya que fue el material que más se prestó para la preparación de las mismas.

Se muestra también el grosor promedio por polímero; las que resultaron más gruesas fueron las de polietileno. Sin embargo, estas películas no fueron de utilidad debido a que se encogieron. En segundo lugar están las de poliestireno con un grosor promedio de 0.389 mm, y las más delgadas fueron las de Poli(vinil acetato) con un grosor promedio de 0.299 mm.

El grosor promedio entre todas las películas realizadas fue de 0.3344 mm (sin tomar en cuenta las películas de polietileno).

Tabla 7. Grosor de las películas obtenidas.

Material de la película	Blanco [mm]	Película 1 [mm]	Película 2 [mm]	Película 3 [mm]	Grosor promedio [mm]
Polietileno	1.6162	1.9456	1.6062		1.7227
Poliestireno	0.4162	0.3743	0.4412	0.4162	0.3896
Poli(vinil acetato)	0.2504	0.3134	0.3324		0.2987
Policloruro de Vinilo	0.2600	0.3362	0.3200		0.3054
Alcohol polivinílico	0.5494	0.2176	0.24625		0.3443

4.6. Técnica de prueba: Degradación del colorante Genacryl Blue 3G.

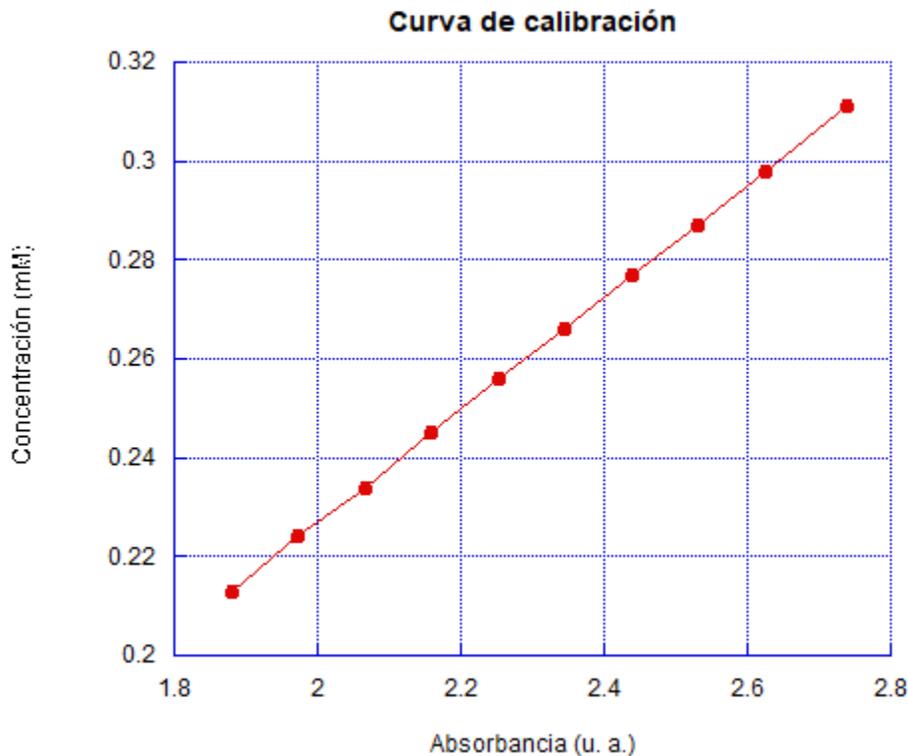
4.6.1. Curva de calibración.

Se realizó una curva de calibración utilizando los valores de absorbancia a diferentes concentraciones del colorante a 625 nm (Gráfica 9) para conocer la ecuación que relaciona la absorbancia con la concentración del colorante. La ecuación 3 vincula ambas variables.

Ecuación 3. Concentración de la muestra.

$$C = 0.1135(abs) \quad (3)$$

Donde C es la concentración de la muestra (milimolar) y abs es la absorbancia (unidades arbitrarias) obtenida de la muestra. Se realizó un ajuste lineal y se obtuvo una $R^2=1$. Lo cual indica que la concentración y la absorbancia se correlacionan al 100%. Los datos usados para graficar (Gráfica 9) se muestran en la Tabla 11, contenida en el Anexo 2.



Gráfica 9. Curva de calibración de la concentración como función de la absorbancia a 625 nm.

4.6.2. Degradación del colorante Genacryl Blue 3G.

De entre las películas sintetizadas se eligieron, para la degradación fotocatalítica, las de poliestireno y Poli(vinil acetato), pues son las más fáciles de preparar, debido al tiempo de disolución y a que no es necesario un incremento de temperatura. Otra razón de su selección es que físicamente son muy diferentes; la película de poliestireno (película más gruesa) es rígida y en cierto grado quebradiza, mientras que la de Poli(vinil acetato), película más delgada, es blanda y flexible.

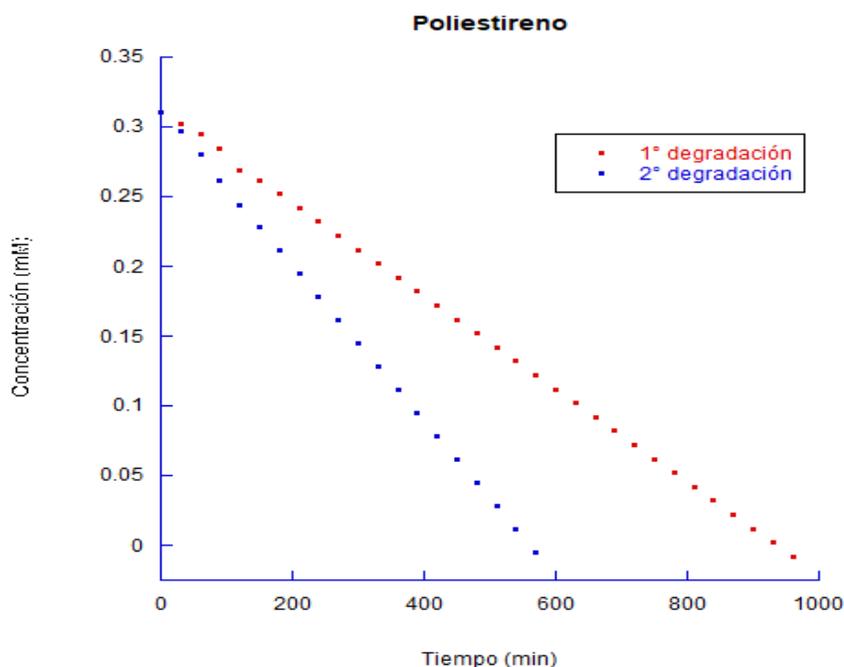
4.6.2.1. Degradación con la película de poliestireno.

Se realizó la degradación con la película de poliestireno usando un área total de 28.904 cm^2 . Se hicieron dos degradaciones con la misma película para comprobar si mantienen su desempeño fotocatalítico al ser reutilizadas. Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Resultados de la degradación con la película de poliestireno.

Tiempo de degradación [h]	1° degradación a 626 nm		2° Degradación a 625 nm	
	Absorbancia [u. a.]	Concentración [mM]	Absorbancia [u. a.]	Concentración [mM]
0,0	2,736	0.310	2,738	0.310
0,5	2,667	0.302	2,628	0.297
1,0	2,605	0.295	2,471	0.280
1,5	2,507	0.284	2,315	0.262
2,0	2,378	0.269	2,153	0.244

Los primeros cinco puntos de la gráfica 10 son los resultados obtenidos en la degradación con la película de poliestireno, en base a su comportamiento se realizó una extrapolación para estimar el tiempo de degradación total, suponiendo que el catalizador degradara a velocidad constante. Basándose en esta gráfica, la segunda degradación sería más eficiente, pues la concentración tendría un valor de cero antes de las 9.5 horas (570 min.) de degradación. Por el contrario, la primera degradación terminaría hasta las 16 horas (960 min). Aunque estos datos son solo especulaciones en base a los resultados obtenidos, estos resultados demuestran la factibilidad de reutilización de las películas de poliestireno.



Gráfica 10. Estimación de la disminución de la concentración de la muestra en el tratamiento con la película de Poliestireno (nueva y reutilizada).

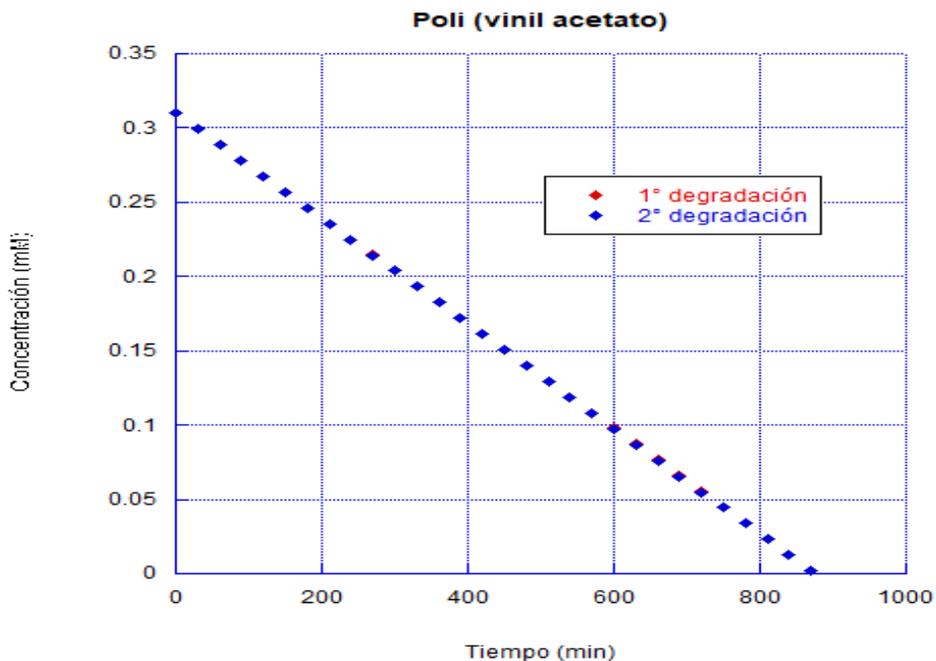
4.6.2.2. Degradación con la película de Poli(vinil acetato).

En la degradación con la película de Poli(vinil acetato) se usó un área total de 29.345 cm², y de igual manera se realizaron dos degradaciones con una misma película. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados de la degradación con la película de Poli(vinil acetato) .

Tiempo de degradación [h]	1º degradación a 626 nm		2º Degradación a 625 nm	
	Absorbancia [u. a.]	Concentración [mM.]	Absorbancia [u. a.]	Concentración [mM.]
0	2.717	0.308	2.713	0.308
0.5	2.654	0.301	2.66	0.302
1	2.558	0.290	2.554	0.290
1.5	2.463	0.280	2.455	0.279
2	2.342	0.266	2.358	0.268

La gráfica 11 es la extrapolación de los datos obtenidos en la degradación con la película de Poli(vinil acetato), y según ésta ambas pruebas llegarían a la concentración nula de colorante, aproximadamente, a las quince horas (900 min.) de degradación. Estos resultados demuestran la factibilidad de reutilizar las películas de poliestireno.



Gráfica 11. Estimación de la disminución de la concentración de la muestra en el tratamiento con la película de Poli(vinil acetato).

Como se indica en la metodología, se colocaron los trozos de película de dos distintas formas, y se comprobó que éstas no sufren daño mecánico. En ambos casos las degradaciones del colorante fueron similares.

De acuerdo con los resultados de ambas películas se concluyó que su reutilización es factible, pero serían necesarias más pruebas para concluir cuantas veces pueden ser utilizadas sin disminuir su desempeño fotocatalítico.

4.7. Costo en pesos mexicanos de la preparación de películas poliméricas.

En la tabla 10 se calcularon los costos de cada película preparada. Las películas de poliestireno fueron las más económicas debido principalmente a la pequeña cantidad utilizada de solvente, y al bajo costo del propio polímero.

El costo total de preparar las películas fue de \$323.11, y el costo unitario promedio fue de \$53.85. Este costo se incrementó debido al uso del solvente xileno, siendo el solvente con mayor precio entre los utilizados en este estudio. El costo de las películas de polipropileno y polietileno fue mayor a \$100.00, mientras que las otras estuvieron entre \$5.00 y \$32.00, siendo costos muy accesibles para el fin esperado.

Los costos de los solventes, polímeros y demás reactivos se encuentran en la tabla 12 del anexo 3.

Tabla 10. Costos de las películas elaboradas.

Costo por película	Película sin nanopartículas	Película con nanopartículas
Polipropileno	\$ 118.32	\$ 118.39
Polietileno	\$ 102.80	\$ 102.87
Poliestireno	\$ 5.28	\$ 5.35
Poli(vinil acetato)	\$ 31.34	\$ 31.41
Policloruro de vinilo	\$ 39.51	\$ 39.58
Poli(alcohol vinílico)	\$ 25.42	\$ 25.49
Total	\$ 322.68	\$ 323.11
Total unitario promedio	\$ 53.78	\$ 53.85

Capítulo V

Conclusiones.

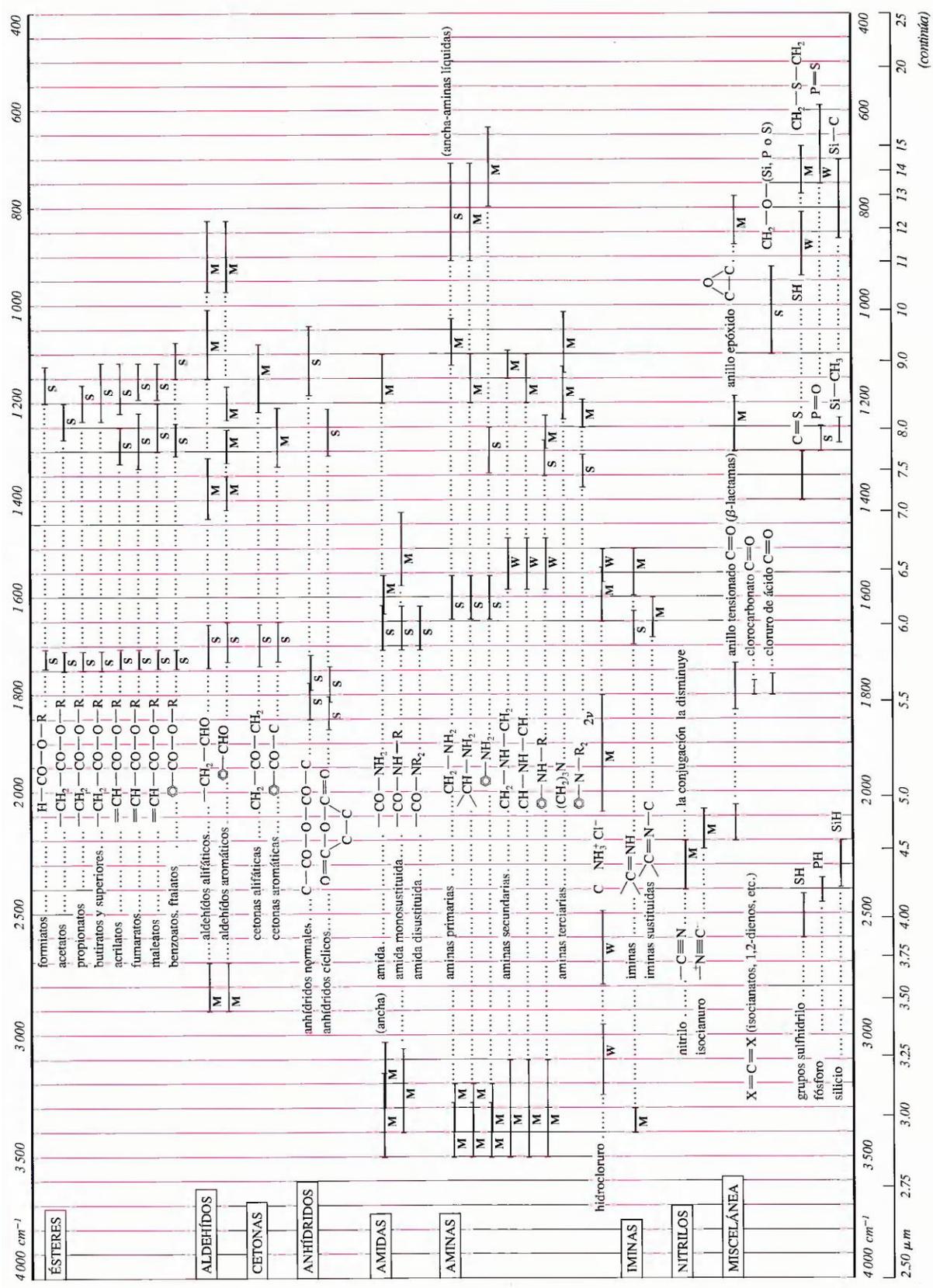
5. Conclusiones.

Después de analizar los resultados en este Proyecto de Investigación se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se lograron elaborar un total de nueve películas de varios polímeros; dos de ellos de materiales reciclados: bolsas de polietileno y poliestireno, el resto de las películas fueron elaboradas de reactivos con alta calidad: Polipropileno, Poli(vinil acetato), Poli(cloruro de vinilo), Poli(alcohol vinílico). Todas las películas fueron elaboradas con una concentración de 600 ppm con nanopartículas de TiO_2 . Se demostró que las películas de poliestireno y poli(vinil acetato) fueron elaboradas con mayor facilidad y a un menor costo, el precio de cada una fue de \$ 5.1 y \$ 31.2 respectivamente.
- Todas las películas elaboradas fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo FTIR en donde se comprobó en los espectros que existe una interacción entre el catalizador (TiO_2) y la red polimérica; esta interacción se observó en las regiones que corresponden a las bandas de absorción características del titanio.
- La viscosidad y la densidad promedio tiene una relación directa con la rigidez de la película, todo parece indicar que entre menos viscosa se la solución es mas flexible la película.
- La prueba de dureza permitió establecer que todas las películas, exceptuando la de poliestireno, se encuentran en la clasificación de plásticos blandos según la escala de dureza Shore. La película de poliestireno en encuentra en la clasificación de plásticos medio duros según la misma escala.
- Debido a la facilidad y bajo costo de preparación; se efectuó la degradación del colorante mediante las películas de poliestireno y poli(vinil acetato). La degradación fotocatalítica con estas películas se realizó en medio acuoso, empleando el colorante Genacryl Blue 3G con una concentración de 0.3 mM obteniéndose un porcentaje de degradación, después de dos horas de tratamiento, cercano al 13.23%. Realizando una extrapolación de resultados, se obtendría una degradación total a las 16 horas de tratamiento aproximadamente, equivalente a ambos polímeros.

Capítulo VI

Anexos.



6.2. Anexo 2. Datos de la curva de calibración

Tabla 11. Datos de la curva de calibración obtenidos a una longitud de onda de 625 nm.

Absorbancia [u. a.]	Concentración [mM]
2.738	0.311
2.624	0.298
2.531	0.287
2.438	0.277
2.345	0.266
2.252	0.256
2.159	0.245
2.066	0.234
1.973	0.224
1.88	0.213

6.3. Anexo 3. Costos.

Tabla 12. Costos de los solventes, polímeros y demás reactivos utilizados en el experimento.

Polímero	Costo	Neto	Volumen o masa (ml o g)	Material usado por película (ml o g)	Cantidad de películas	Costo por Material
Polipropileno	\$1,433.60	\$ 1,662.98	250	2.508	99.68102	\$ 16.68
Polietileno	\$ 180.00	\$ 208.80	453.592	2.518	180.1398	\$ 1.16
Poliestireno	\$ 29.23	\$ 33.91	1000	2.5533	391.65	\$ 0.09
Poli (vinil acetato)	\$4,022.50	\$ 4,666.10	500	2.667	187.4766	\$ 24.89
Policloruro de vinilo	\$ 4.87	\$ 5.65	1000	2.5205	396.7467	\$ 0.01
Alcohol polivinílico	\$4,027.50	\$ 4,671.90	500	2.6667	187.4977	\$ 24.92
Xileno	\$1,748.12	\$ 2,027.82	500	50	10	\$ 202.78
Tolueno	\$1,021.94	\$ 1,185.45	4000	66.67	59.997	\$ 19.76
Acetona HPLC	\$ 855.99	\$ 992.95	4000	25	160	\$ 6.21
Agua	\$ 72.41	\$ 200.00	20000	25	800	\$ 0.25

Diclorometil Xilano	\$2,600.00	\$ 3,016.00	1000	0.5	2000	\$ 1.51
Tetrahidrofurano	\$5,413.00	\$ 6,279.08	4000	25	160	\$ 39.24
Nps de TiO2		\$ 37.89	0.7927	0.00154	514.1838	\$ 0.07
Total por 6 películas		\$24,950.63				\$ 337.57
					Por una película	\$ 56.26

Capítulo VII

Bibliografía.

7. Bibliografía.

- (2015) Introducción al durómetro. Septiembre 1, 2019, de De Máquinas y Herramientas.
- Billmeyer, F. W. (2004). Ciencia de los polímeros. Reverté.
- Cabrera, J., Paredes, C., Urday, E., & Santiago, J. (2007). Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO₂. Recuperado en 11 de diciembre de 2018, de Revista iberoamericana de Polímeros, 8, 4.
- Caicedo C., Crespo D., Lina M., Cruz R., Hever de la, Álvarez J., & Norman A. (2017). Propiedades termo-mecánicas del Polipropileno: Efectos durante el reprocesamiento. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 18(3), 245-252. Recuperado en 06 de febrero de 2020.
- Castillo-Ballesteros, A., Zapata-Torres, M., Zapata-Navarro, A., Fernández Muñoz, J.L., Guillén-Rodríguez, J., Valaguez-Velazquez, E., & Melendez-Lira, M.. (2015). Crecimiento de Películas de TiO₂ por electrodeposición pulsada: Influencia de la frecuencia de los pulsos de voltaje. *Superficies y vacío*, 28(4), 119-123. Recuperado en 12 de diciembre de 2018.
- Cecopieri-Gómez, M. L., & Palacios, J. (2001). Cálculo teórico y experimental del parámetro termodinámico de interacción de Flory del Poli (adipato de etileno).
- Espinós, J. P. (2010). Aplicaciones tecnológicas de películas delgadas.
- Esteves, Ana Catarina C., Ana Barros-Timmons, and Tito Trindade. (2004). "Nanocompuestos de matriz polimérica: estrategias de síntese de materiais híbridos." Recuperado en 12 de diciembre de 2018.
- Fernández, I. (2003). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(2), 1-14.
- Gadea J. L., Torres C., Fuentes Ma. Del C., Alarcón F. B., Vergara J., Montiel E., (2016). Síntesis de nanopartículas de óxido de titanio en fase anatasa y rutilo por diversos métodos. *Sociedad Mexicana de Física*, 226.
- Garcés L., Mejía E. & Santamaría J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.
- González Prolongo M "Propiedades químicas y físicas de los polímeros". Universidad Politécnica de Madrid, 2013.
- Grupo Verde. (2009). Solventes Industriales. Marzo 22, 2019, de Bing.
- Henao-Guzmán, J., Gómez-Botero, M., & Calderón, J. (2013). Depósito electroquímico de recubrimientos compuestos de Ni-SiC y evaluación de su comportamiento anticorrosivo. *Revista Facultad de Ingeniería*, 0(49), 70-80.

Isarain E., Ramírez S., Maldonado M., Lambert J. & Peralta J. (2015). Superficie de respuesta aplicada al tratamiento de aguas residuales acoplado DSA y fotocátalisis. *Tecnología y ciencias del agua*, 6(2), 51-67. Recuperado en 10 de diciembre de 2018.

K. Allen, D. Cohen, A. Culver, A. Cummins, S. Curtis, M. Eriksen, M. Gordon, A. Howe, N. Lapis, B. Thorpe & S. Wilson.. (2017). B.A.N. LIST 2.0. julio 24,2019, de 5Gyres.

L. G. Wade, Jr. (2011). Apéndice 2A IR: Frecuencias infrarrojas características de los grupos. En *QUÍMICA ORGÁNICA* (pp.710-712). México: PEARSON.

López A.. (2004). Influencia del proceso de reciclado sobre las propiedades de los materiales compuestos obtenidos por inyección de poliestireno reforzado con fibras Lignucelulósicas. diciembre 13, 2018, de Universidad de Girona.

López F. & Mendizábal E. (2015). Introducción a la ciencia de los polímeros. Guadalajara, Jalisco.: Universidad de Guadalajara.
D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).

Mariano/mrn.ojeda2009@gmail.com. (2012). Extrusión de película soplada. Septiembre 10, 2019, de Tecnología de los Plásticos.

Martínez, D. R., & Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 7(1).

Memoria, Plásticos Disponible en:
https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/6174/03_Mem%C3%B2ria.pdf?sequence=4&isAllowed=y

National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Genacryl Blue 3G, CID=165029.

Ojados, G. (2013). Resistencia al desgaste y a la abrasión de polímeros técnicos y nanocomposites. Julio 05, 2019, de Universidad Politécnica de Cartagena, Ingeniería de Materiales y Fabricación.

Ramos A. (2018). Hidrogeles biodegradables de PEG/PVA para captura y degradación de herbicidas tóxicos en el suelo mediante plasma frío. Julio 5, 2019, de Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Rodríguez M., Demanda bioquímica de oxígeno de efluentes con productos xenobióticos. *Ingeniería del agua*, [S.l.], v. 5, n. 4, dic. 1998. ISSN 1886-4996.

Sandoval Yoal, L., Miranda Mandujano, E., & Moeller Chávez, G. (2013). Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil.

Santana M., Morán M., Hernández J., Castillo S. & Gomez, R.. (2005). Physical properties of TiO₂ prepared by sol-gel under different pH conditions for photocatalysis. *Superficies y vacío*, 18(1), 46-49. Recuperado en 10 de diciembre de 2018.

Setién J., Casado J. A., Diego S. & Thomas C.. (2009). *Materiales-G704/G742 Lección'16.'Polímeros'*. diciembre 13, 2018, de Departamento de Ciencia Ingeniería del Terreno y de los Materiales.

Soto-Borbón, M.A., Sánchez-Corrales, V.M., & Trujillo-Camacho, M.E.. (2014). Caracterización de películas serigráficas de TiO₂/alginato. *Revista mexicana de ingeniería química*, 13(1), 227-236. Recuperado en 12 de diciembre de 2018.

Toribio Fernández Otero. (2003). *POLIMEROS CONDUCTORES: SINTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES ELECTROQUIMICAS*. Septiembre 10, 2019, de *Revista Iberoamericana de Polímeros*.