

UNPA

Universidad del Papaloapan

Terra Ubberrima, Mens Aperta

TESIS

EFECTO DE LA MOLIENDA MECÁNICA EN LA ARCILLA MONTMORILLONITA Y SU INFLUENCIA EN LA FORMACIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE HULE NATURAL/ DIÓXIDO DE TITANIO/ARCILLA

Presentado por:

DEHESA BLAS SHUNASHI

Para obtener el título de:

MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Asesor de tesis:
**DR. MARIO VALERA
ZARAGOZA**

Co-Asesor:
**DR. ERICK ADRIÁN
JUÁREZ ARELLANO**

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca. Diciembre del 2015

CONTENIDO

RESUMEN	5
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	10
AGRADECIMIENTOS	11
DEDICATORIA.....	13
INTRODUCCIÓN	14
I. ANTECEDENTES	16
1.1. Nanomateriales	16
1.1.1. Nanocompuestos poliméricos	17
1.2. Hule Natural (Hn)	17
1.3. Dióxido de Titanio (TiO ₂)	21
1.3.1. Polímero/dióxido de titanio (P/TiO ₂)	23
1.4. Arcilla.....	23
1.4.1. Polímero/Arcilla	25
1.5. Molienda mecánica (MM)	26
1.5.1. Tipos de molinos	27
1.5.2. Molino planetario de bolas.....	27
1.6. Defectos cristalinos	29
II. JUSTIFICACIÓN	34
III. HIPÓTESIS	35
IV. OBJETIVO GENERAL	35
V. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
6.1. Materia prima	36
6.2. Pruebas preliminares	38
6.2.1. Selección del tipo de tazón en la molienda mecánica	38
6.2.2. Selección de los tiempos de molienda	38
6.2.3. Sistema de mezclado látex-agua	39
6.3. Molienda mecánica	39

6.4. Obtención de los nanocompuestos	39
6.5. Envejecimiento acelerado de los nanocompuestos por fotodegradación	40
6.6. Caracterización de los materiales	41
6.6.1. Difracción de Rayos-X (DRX).....	42
6.6.1.1. Método de Le Bail y determinación del tamaño de cristalito	42
6.6.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
6.6.3. Análisis Térmico Simultáneo (STA).....	46
6.6.4. Análisis superficial (BET).....	47
6.6.5. Microscopia Óptica (MO).....	47
6.6.6. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	47
6.6.7. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	47
6.7 Referencias	48
VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	54
Capítulo 7.1. Efecto del tiempo de molienda sobre la arcilla montmorillonita.....	54
7.1.1. Pruebas preliminares.....	54
7.1.1.1. Variables definidas durante el proceso de molienda	54
7.1.2. Comportamiento estructural de la arcilla montmorillonita modificada.....	56
7.1.3. Cambios en el área superficial de la arcilla modificada y su morfología.....	66
7.1.4 Conclusiones del capítulo.....	70
7.1.5. Referencias	71
Capítulo 7.2. Influencia de la arcilla modificada por molienda mecánica en la formación de nanocompuestos a base de hule natural /dióxido de titanio	73
7.2.1. Pruebas preliminares.....	73
7.2.1.1. Sistema de mezclado látex-agua	73
7.2.2. Estudio de las consecuencias en la estructura de los sistemas bifásicos y trifásicos a causa de la modificación de la montmorillonita	74
7.2.3. Estudio del comportamiento térmico en los sistemas bifásicos y trifásicos .	80
7.2.4. Consecuencias en la morfología de los nanocompuestos.....	84
7.2.5 Conclusiones del capítulo.....	91
7.2.6. Referencias	92

Capítulo 7.3. Estudio de envejecimiento acelerado en nanocompuestos a base de Hule natural, arcilla modificada y dióxido de titanio	95
7.3.1. Estudio del comportamiento del TiO ₂ en los cambios estructurales después del envejecimiento acelerado	95
7.3.2. Estudio del comportamiento térmico después del envejecimiento acelerado	102
7.3.3. Estudios referentes a sucesos de fenómenos químicos en los nanocompuestos después de ser envejecidos	108
7.3.4 Conclusiones del capítulo.....	112
7.3.5. Referencias	113
VIII. POSIBLES APLICACIONES	115
IX. CONTINUACIÓN DEL TRABAJO Y RECOMENDACIONES.....	115
X. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS Y ESTANCIAS	117
APÉNDICE A.....	119
A1. Difracción de rayos-X (DRX).....	119
A2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	123
A3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	124
A4. Análisis termogravimétrico (TGA)	126
A5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	127
A6. Análisis Superficial (BET).....	128
A7. Microscopia Óptica (MO)	129
Referencias	130

RESUMEN

En la presente investigación se estudia el efecto de la molienda mecánica sobre la arcilla montmorillonita y su influencia en la formación de nanocompuestos de hule natural (Hn) / Dióxido de Titanio (TiO_2) / Arcilla. La molienda mecánica se realizó en un molino planetario de bolas de alta energía, variando el tiempo de molienda. Los productos de molienda fueron caracterizados por difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis térmico (TGA) y análisis superficial por el método BET. Se realizaron refinamientos de los difractogramas por el método de Le Bail y se determinó el tamaño de cristalito promedio. Los nanocompuestos fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (SEM), TGA, FTIR, DRX y se realizaron pruebas de envejecimiento acelerado. Por DRX se observaron cambios estructurales de la arcilla en función del tiempo de molienda. FTIR mostró disminución en la intensidad de los picos característicos de las vibraciones moleculares de la montmorillonita. Por SEM y TEM se observó la disminución en el tamaño de los aglomerados de la arcilla, así como el efecto de la delaminación y el aumento del área superficial de la arcilla. El tamaño de cristalito disminuyó, por lo que se generó una mayor cantidad de fronteras de grano. Algunos nanocompuestos presentaron una resistencia favorable en la degradación térmica del hule, indicando con esto una mejor dispersión de la arcilla en la matriz polimérica cuando éste fue sometido a tiempos de molienda cortos. Por DRX se observó que la fase predominante del TiO_2 es rutilo. Mediante SEM se observaron atracciones entre el TiO_2 y la arcilla, y por FTIR se comprobó la incorporación de las partículas en la matriz polimérica. El envejecimiento acelerado, en general, provocó oxidación en los nanocompuestos, pero se observó por TGA y por microscopia óptica que algunos sistemas de TiO_2 /Arcilla-modificada protegen al material del envejecimiento.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Estructura molecular del monómero del hule (isopreno).....	19
Figura 2.- Celdas unitarias de la anatasa y del rutilo... ..	22
Figura 3.- Estructura de la montmorillonita (a) y un esquema para resaltar la diferencia significativa en la longitud con respecto al espesor de las capas (b)....	24
Figura 4.- Representación esquemática de tres conformaciones de nanocompuestos polímero/silicato.	25
Figura 5.- Esquema que representa el movimiento de las bolas en el interior del molino planetario de bolas.....	28
Figura 6.- Defecto formando vacantes	31
Figura 7.- Dislocación de cuña o borde.	32
Figura 8.- Dislocación de tornillo o helicoidal.....	33
Figura 9.- Imágenes de la materia prima: (a) Látex, (b) Dióxido de titanio, (c) Arcilla montmorillonita natural.	36
Figura 10.- (a) Molino planetario de bolas, (b) 15 bolas de 10 mm utilizadas en la molienda y (c) Tazones de acero templado.....	39
Figura 11.- Esquema del proceso de obtención de nanocompuestos por etapas. 40	
Figura 12.- (a) Imagen de la cámara de envejecimiento utilizada y (b) nanocompuestos ternarios Hule/TiO ₂ /Arcilla-modificada colocados en el portamuestras antes del proceso de envejecimiento.	41
Figura 13.- Refinamiento Lebail de los difractogramas de la montmorillonita a diferentes tiempos de molienda.....	44
Figura 14.- Refinamiento del difractograma del óxido de itrio (Y ₂ O ₃) por los métodos de Lebail y Rietveld.	45
Figura 15.- Archivo IRF generado de los parámetros obtenidos del refinamiento del difractograma del material de referencia Y ₂ O ₃	46
Figura 16.- Fotografías digitales de las disoluciones de arcilla modificada a 390 minutos de molienda con el tazón de carburo de tungsteno (a) y acero templado (b).....	55

Figura 17.- Difractogramas de la arcilla natural y la arcilla modificada a 390 minutos de molienda	56
Figura 18.- Difractogramas de la arcilla montmorillonita sometida a MM de alta energía durante los tiempos indicados.....	57
Figura 19.- Espectros de FT-IR de la arcilla modificada por molienda mecánica a los tiempos de molienda indicados.....	60
Figura 20.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso de la arcilla modificada a diferentes tiempos de molienda.....	61
Figura 21.- Geometría del grupo espacial P 6 mm.	64
Figura 23.- Isotermas de la arcilla modificada por molienda mecánica.	67
Figura 24.- Micrografías por TEM: a) M, b) M6, c) M12 y d) M96 (mag. de 100000x).....	68
Figura 25.- Micrografías por TEM: a) M, b) M6, c) M12 y d) M96 (mag. de 200000x).	69
Figura 26.- Mezclado del sistema Látex/TiO ₂ /Arcilla en relaciones 1:2, 1:1.5 y 1:1.....	73
Figura 27.- Difractogramas de los sistemas Hule (Hn) y Hule/Arcilla-modificada (HnAt) donde t es el tiempo de molienda..	75
Figura 28.- Difractogramas de los sistemas HnDA, HnDAn (donde t es el tiempo de molienda).....	76
Figura 29.- Espectro de FTIR del sistema Hn, HnAt (donde t es el tiempo de molienda).....	77
Figura 30.- Espectro de FTIR del sistema HnDA, HnDA _t (donde t es el tiempo de molienda), (a) de 4000 - 400 cm ⁻¹ y (b) de 1700 - 400 cm ⁻¹	79
Figura 31.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso del sistema Hn y HnAt.	81
Figura 32.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso del sistema trifásico HnDA y HnDA _t	83
Figura 33.- Micrografías por SEM del hule/arcilla (HnA) y Hule/Arcilla-modificada a 48 min (HnA48).	84

Figura 34.- Micrografías por SEM y EDX del sistema HnDA, (a) Región total de análisis, (b) región de análisis fuera de la partícula y a su izquierda su EDX, (c) región dentro de partícula y a su izquierda el EDX.	85
Figura 35.- Micrografías por SEM de los sistemas bifásicos (HnA y HnA12) y trifásicos (HnDA y HnDA12).	87
Figura 36.- (a-b) Micrografías por SEM del nanocompuesto HnDA, y (c-d) HnDA12.	89
Figura 37.- Difractogramas de los nanocompuesto no envejecidos (0 horas) HnD, HnDA, HnDA6, HnDA48 y HnDA96.	95
Figura 38.- Difractogramas de los diferentes nanocompuesto, (a) HnD, (b) HnDA, (c) HnDA6, (d) HnDA48, (e) HnDA96, de 0-25 horas de envejecimiento.	97
Figura 39.- Espectros por FTIR de 8 nanocompuestos diferentes, envejecidos a 0, 1, 5, 10, 5, 20 y 25 horas.	101
Figura 40.- Diferencia de peso contra horas de envejecimiento en 4 diferentes nanocompuestos.	102
Figura 41.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso del nanocompuesto HnD a 0, 10 y 25 horas de envejecimiento.	104
Figura 42.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas del termograma de pérdida de peso del nanocompuesto HnDA a 0, 10 y 25 horas de envejecimiento.	105
Figura 43.- (a) TGA y DTG del nanocompuesto HnDA12 a 0, 10 y 25 horas de envejecimiento, (b) TGA y DTG del nanocompuesto HnDA48 a 0, 10 y 25 horas de envejecimiento.	106
Figura 44.- (a) Curvas de pérdida de peso (TGA) y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso del nanocompuesto HnDA96 a 0, 10 y 25 horas de envejecimiento.	107
Figura 45.- Imágenes por Microscopía Óptica del Hn antes y después del envejecimiento acelerado a los tiempos de 0 y 25 horas.	108
Figura 46.- Imágenes de Microscopias Ópticas del HnA a 0, 10 y 25 h de envejecimiento.	109

Figura 47.- Imágenes de Microscopias Ópticas del HnA48 a 0, 10 y 25 h de envejecimiento.	110
Figura 48.- Imágenes por Microscopía Óptica de los nanocompuestos HnDA y HnDA48 después de 25 horas de envejecimiento acelerado.	111
Figura A1.- Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente.....	120
Figura A2.- Producción de rayos X característicos.....	121
Figura A3.- Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.....	123
Figura A4.- Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.....	126
Figura A5.- Componentes básicos de un espectrómetro FTIR.....	127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Composición del látex.....	19
Tabla 2.- Nomenclatura utilizada para los nanocompuestos.....	37
Tabla 3.- Datos obtenidos después del refinamiento Lebail.	63
Tabla 4.- Parámetros de las celdas a los diferentes tiempos de molienda.	64
Tabla 5.- Tamaño de cristalito.....	65
Tabla6.- Resultados de área superficial y diámetro de poro (BET).....	66
Tabla 7.- Resultados de las posiciones de 2θ correspondientes a las muestras envejecidas Hule/TiO ₂ (HnD), Hule/TiO ₂ /Arcilla (HnDA), Hule/TiO ₂ /Arcilla/tiempo-molienda (HnDA6, HnDA48 y HnDA96) a 0,1,10,15 y 25 horas.....	99

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mario Valera Zaragoza mi asesor de tesis por su orientación en este proceso de investigación, por su atención y su disposición de siempre.

Al Dr. Erick Adrián Juárez Arellano mi Co-Aesor por su gran apoyo en completamente todo durante este lindo y largo camino que fue la maestría, mil gracias Doc. Por su tiempo y su paciencia.

A mis revisores de tesis, la Dra. Laura Patricia Rivas Vázquez, el Dr. Alejandro Aparicio Saguilán, el Dr. Andrés Aguirre Cruz, el M.C. Miguel A. García Muñoz y el M.C. Aurelio Ramírez Hernández, por haber contribuido a que este trabajo de investigación fuera mejor, por sus observaciones y su tiempo dedicado.

A la universidad del Papaloapan mi lugar de estudio durante el periodo de la maestría, agradezco al personal administrativo, encargados del laboratorio, y los encargados de seguridad, por su apoyo oportuno en todo momento.

A mis maestros de cursos que me ayudaron a fortalecer mis conocimientos y poder llevar a cabo con mejores herramientas este proceso de investigación en especial a la Dra. Nelda Xanath M.G. y la Dra. Ana Karin N. M.

A Conacyt por becarme y permitir que seguirá aumentando mis conocimientos, consiguiendo contribuir con un granito de arena al área de ciencias.

Al Dr. Javier Reyes Trujeque del Centro de Investigación en Corrosión (CICORR) de la Universidad Autónoma de Campeche (UACAM) por facilitarnos los instrumentos y equipos para poder llevar acabo algunas de las caracterizaciones de nuestros materiales.

Al Dr. Pascual Bartolo Pérez del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV-Unidad Mérida) por permitirnos realizar estudios de Microscopia de Electrónica de Barrido.

Al Dr. Carlos Velasco Santos del tecnológico de Querétaro y al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, por brindarnos la facilidad para realizar estudios a nuestros materiales.

A ese ser supremo en el que yo creo, por permitirme converger en este punto de mi vida y acompañarme desde siempre.

A mis padres y hermanos Guiecniza Dehesa Blas y Nandxo Dehesa Blas por todo su inconmensurable amor y apoyo, por ser mis amigos y siempre enseñarme a ver las cosas desde diferentes perspectivas.

A Jorge Francisco y su familia Antonio García por todo el apoyo incondicional que recibí de su parte durante el tiempo que estuve en Tuxtepec, mil gracias.

A mis súper compañeros de generación Diana, Alfredo y Sandra por compartir momentos únicos durante estos dos años.

Y por supuesto también a Jade y a Lupe, que en la distancia me apoyaron a bajar algunos artículos muchas gracias chicas. Lupe Beltrán, Alexito, y todos mis compañeros de generación pero de la maestría en biotecnología por los momentos compartidos y las clases compartidas.

Y por si no nombro algún compañero o amigo, quiero que sepan que todos con los que conviví en la universidad y fuera de ella durante estos últimos tres años fueron importantes, ya que contribuyeron en este trabajo y en mi persona de forma directa o indirecta, les agradezco porque con sus palabras y opiniones, pude llegar a culminar esta etapa de mi vida.

DEDICATORIA

Con todo mi amor para las personas que me aman incondicionalmente y siempre me hacen ser fuerte ante las adversidades y me recuerdan vivir en felicidad, pues sus enseñanzas y amor siempre han sido mi mayor fuerza en la vida para continuar viviendo mis sueños, Gastón Dehesa Valencia y Josefina Blas López, mis padres.

Acepta la responsabilidad en tu vida. Se consciente de que serás tú quien te llevará a donde quieras ir, nadie más (Les Brown).

Vive como si fueses a morir mañana. Aprende como si fueses a vivir siempre (Mahatma Gandhi).

INTRODUCCIÓN

Un composito polimérico es una combinación de un polímero y un reforzante. Cuando los reforzantes son adicionados sobre la matriz polimérica y al menos una de sus dimensiones está en la escala nanométrica se producen los llamados nanocompuestos. Estos poseen nuevas o mejores propiedades que las del polímero original (Mai y Yu, 2006).

Desde hace un par de décadas se han obtenido nanocompuestos utilizando arcillas como rellenos reforzantes, donde placas nanométricas de arcilla son dispersadas a lo largo de todo el volumen del polímero, favoreciendo así las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del compuesto (Tan *et al.*, 2012). Diversos polímeros han sido utilizados como matrices en la formación de nanocompuestos. Preferentemente se han estudiado los polímeros termoplásticos de alto consumo, tales como el polipropileno, el polietileno de baja densidad, el polietileno de alta densidad, el nylon, entre otros. No obstante, existen varios trabajos que describen la obtención de nanocompuestos basados en polímeros elastoméricos tales como el hule natural (Varghese y Karger-Kocsis, 2003) o el poli (etileno-acetato de vinilo - EVA) (Beltrán *et al.*, 2013). Por otra parte, se ha reportado también la inclusión de partículas inorgánicas como plata, óxido de zinc y dióxido de titanio a diversos polímeros con el fin de aportar propiedades específicas. Por ejemplo, el dióxido de titanio actúa como un fotocatalizador al activarse con luz ultravioleta (Seentrakoon *et al.*, 2013) aportándole al polímero propiedades fotodegradativas y antimicrobianas.

Un material de gran interés en la cuenca del Papaloapan es el hule natural (Hn) debido a su abundancia y su impacto económico. Este polímero natural presenta propiedades interesantes como elevada elasticidad, flexibilidad a bajas temperaturas, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto, resistencia a la corrosión y fácil adhesión a muchos materiales (Van Beilen y Poirier, 2007). En trabajos previos sobre hule natural combinado con arcilla y TiO₂ se observó que

nanopartículas de TiO_2 pueden anclarse sobre la superficie de la arcilla montmorillonita cuando esta última se dispersa sobre el hule natural. Es sabido que la nanodispersión de placas de arcilla sobre un polímero depende tanto del método de procesamiento (considerando esfuerzos cortantes y variables de proceso) como de las interacciones entre el polímero y la arcilla, lo cual provoca la introducción de cadenas macromoleculares en el espacio interplaca de la arcilla y genera la separación de las mismas (Sabu y Ranimol, 2010). Para que la arcilla (especie inorgánica) interactúe con el polímero (especie orgánica) se requiere un proceso de funcionalización con surfactantes derivados de amonio, quienes ayudan a generar un comportamiento organofílico de la arcilla permitiendo la compatibilidad con el polímero. Sin embargo, las interacciones y/o compatibilidad entre la arcilla y el polímero son particulares para cada tipo de polímero, lo cual deriva en la generación y uso de metodologías distintas de formación de nanocompuestos poliméricos dependiendo de la combinación polímero-arcilla.

Por otro lado, existen reportes (Liu *et al.*, 2015) sobre molienda mecánica que han mostrado la formación de defectos superficiales en compuestos inorgánicos. Estos defectos podrían favorecer las interacciones superficiales con otros compuestos o componentes, lo que puede ser aprovechado para la formación de nanocompuestos poliméricos.

Por lo tanto, en este trabajo se muestra el estudio del efecto de la molienda mecánica en la arcilla montmorillonita y su influencia en la formación de nanocompositos de Hule natural/Dióxido de titanio/Arcilla.

I. ANTECEDENTES

1.1. Nanomateriales

Generalmente, los nanomateriales inorgánicos con dimensiones de 1 a 100 nm se pueden clasificar en base a su forma geométrica en las siguientes categorías: esféricos (por ejemplo nanopartículas metálicas y óxidos metálicos (Beija *et al.*, 2011)), en forma de fibrillas (por ejemplo nanotubos de carbono y nanoalambres metálicos (Fernandes y Ruis-Hitzky, 2014)), y como placas o láminas (por ejemplo arcillas naturales de esmectita, grafito y grafeno (Compton y T.Nguyen, 2010)). El meso espacio es un ámbito tridimensional que se desarrolla entre 1 y 100 nanómetros y que, por otra parte, es el origen de propiedades fisicoquímicas inéditas de los nanomateriales. En el ámbito macroscópico predomina el efecto colectivo de millones de átomos. Al aislar objetos con dimensiones entre 1 y 100 nm constituidos por algunos átomos se ponen en evidencia comportamientos particulares, aumento de las superficies de intercambio (reactividad creciente), resistencia mecánica, funciones ópticas, electromagnéticas y térmicas, producidas por el comportamiento cuántico, predominando en este ámbito la organización espacial de los átomos más que la naturaleza química del material (Miguel, 2006).

Los recientes avances en la síntesis de nanomateriales han diversificado la nanotecnología e introducido nuevas aplicaciones, por ejemplo, en los campos optoelectrónicos y biomédicos (Kumar *et al.*, 2009; Bordes *et al.*, 2009; Krishna *et al.*, 2013). El campo de aplicación de los nanomateriales puede extenderse a una amplia variedad de industrias. Por ejemplo, en la industria de la construcción la cual enfrenta una amplia gama de desafíos en el rendimiento de los materiales debido a problemas ambientales y de salud, los acontecimientos recientes en diversas áreas de la nanotecnología muestran una promesa significativa en el tratamiento de muchos de estos desafíos, mejorando el rendimiento de los materiales como por el ejemplo el hormigón y el acero. Mejoras considerables en la resistencia del concreto, y recubrimientos anticorrosivos con el uso considerado de nanopartículas de metal/metal óxido, nanotubos de carbono y nanofibras de

carbono. La nanotecnología también ha generado una nueva gama de materiales con propiedades específicas como de autolimpieza o con aplicaciones tan amplias como remediación medioambiental y tecnologías para almacenamiento de energía (Hanus y Harris, 2013; Gupta *et al.*, 2010).

1.1.1. Nanocompuestos poliméricos

Un nanocompuesto polimérico está definido comúnmente como la combinación de una matriz polimérica y uno o varios reforzantes que tienen al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros. En otras palabras, la mayor diferencia entre un compuesto polimérico convencional y un nanocompuesto polimérico recae en el tamaño de los dominios dispersos. El estudio de la interacción interfacial entre el nanoaditivo y la matriz polimérica ha sido un campo de estudio de gran interés debido a que durante la última década los nanocompuestos poliméricos han atraído considerables beneficios en la industria y la investigación, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas y eléctricas con solo una pequeña cantidad de los nanoaditivos (reforzantes) (Mai y Yu, 2006).

El componente nanométrico que constituye a los nanocompuestos poliméricos puede ser clasificado con base en su forma de la siguiente manera:

- 1) Nanoplacas o nanoláminas. Presentan una dimensión nanométrica, la cual corresponde al espesor de cada placa que es de aproximadamente 1 nm (arcilla montmorillonita).
- 2) Nanotubos. Tienen dos dimensiones nanométricas, las cuales corresponden al diámetro del nanotubo (ancho y alto).
- 3) Nanopartículas esféricas. Presentan las tres dimensiones nanométricas, por lo tanto forman esferas bien definidas; tal es el caso de las nanopartículas de TiO₂.

1.2. Hule Natural (Hn)

El hule natural (Hn) es un biopolímero compuesto principalmente de poli (cis-1,4-isopreno) y otros compuestos minoritarios tales como proteínas, carbohidratos, fosfolípidos, partículas inorgánicas de tamaño nanométrico y iones de calcio

(Rippel *et al.*, 2002). Esta composición compleja le proporciona propiedades únicas al Hn, como lo son una elevada elasticidad, flexibilidad a bajas temperaturas, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto, resistencia a la corrosión y fácil adhesión a muchos materiales (Van Beilen y Poirier, 2007; Cyr, 1991). Debido a este gran conjunto de propiedades el Hn es considerado un material estratégico, por lo que se utiliza actualmente en más de 50,000 productos diferentes, incluyendo neumáticos, materiales para la salud, equipamiento deportivo, adhesivos, guantes quirúrgicos y materiales de sellado (Rippel *et al.*, 2002; Cyr, 1991).

El Hn puede obtenerse de diversos tipos de árboles o arbustos, pero sólo el hule obtenido del árbol *Hevea brasiliensis* se ha explotado comercialmente durante más de un siglo. El *Hevea brasiliensis* es un árbol originario de la región amazónica, pertenece al orden Euphorbiales y la familia Euphorbiaceae, crece en regiones tropicales (máximo a 10° de latitud) a una temperatura óptima de entre 20-28 °C y a una altura máxima de 600 m sobre el nivel del mar. Los Heveas maduros alcanzan de 20 a 30 metros de altura, florecen una vez al año, y no alcanzan la madurez hasta los 5 años, a partir de la cual podrán producir látex. Durante el invierno los árboles pierden las hojas, que serán sustituidas por nuevos brotes, por lo que la producción de látex sufre variaciones estacionales. Para obtener el látex del árbol se practica una incisión diagonal en la corteza, de izquierda a derecha, con un ángulo de 30°, que es el tipo de corte más común y se denomina de media espiral. En cada corte se obtienen alrededor de 100 ml de látex, que contiene un 30-36% en peso de hule, el resto está formado por agua, proteínas, resinas, minerales orgánicos y otras sustancias de la planta. Unas 3 o 4 horas después de efectuar las incisiones, el látex se recoge del árbol y se lleva al centro de procesamiento (Del Valle y Valdes, 1999).

El látex natural en fresco está constituido por citoplasma de las células lactíferas que contiene citosol, partículas de hule y organelas subcelulares (entre ellas los vacuolisomas o lutoides) que se encuentran formando una suspensión coloidal

en una fase acuosa. La **Tabla 1** muestra los principales componentes del látex natural fresco y después de su procesamiento (TSR), donde TSR significa hule natural especificado técnicamente, de acuerdo a los requerimientos físicos y químicos de la Norma ASTM D 2227 – 96 (2007).

Tabla 1. Composición del látex

	Látex natural fresco	Caucho seco TSR (%)
Polímero (hule)	25-45	93.5
Proteínas	1-2	2-3
Carbohidratos	1-2	0.4
Lípidos	0.9-1.7	3.3
Compuestos inorgánicos	0.4-0.6	0.2
Aminoácidos, aminas	0.4	-
Agua	55-65	-

Las partículas de hule tienen forma esférica y contienen cadenas del polímero cis-1,4 poli(isopreno) envueltas por una fina membrana fosfolipoproteica cargada negativamente. Estas partículas tienen un tamaño que varía desde 60 nm hasta 6 μm (Collado *et al.*, 2007).

Desde el punto de vista químico, el caucho natural es un polímero proveniente del metilbutadieno o isopreno (C_5H_8). En la **Figura 1** se esquematiza la estructura del monómero de hule natural.

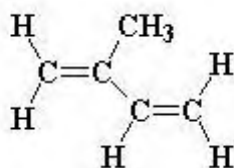


Figura 1. Estructura molecular del monómero del hule (isopreno).

El Hn tiene un grado de polimerización (n) aproximado de entre 2000 a 4500. Se han reportado pesos moleculares promedio en número (M_n) desde 0.25×10^6 hasta 10.0×10^6 g/mol. El Hn es soluble en hidrocarburos alifáticos, tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de -73 °C y reacciona con sustancias químicas reactivas a los dobles enlaces. Adicionalmente, la presencia del grupo metilo en el poli-isopreno aumenta la reactividad de la doble ligadura en comparación con el hule sintético polibutadieno. Esta razón permite que el Hn sea más reactivo a una gran variedad de sustancias químicas, incluyendo las que forman los sistemas de vulcanización, que los hules sintéticos, como el poli (estireno-butadieno) SBR y el polibutadieno, (Agostini *et al.*, 2008). Para mejorar y ampliar este potencial, el Hn generalmente se refuerza con nanopartículas con diferentes morfologías. Estos materiales de refuerzo incluyen partículas tales como la sílice (Bokobza y Chauvin, 2005), arcillas naturales y modificadas (Valadares *et al.*, 2006; Rezende *et al.*, 2010), almidón (Angellier *et al.*, 2005), carbonato de calcio ultra-fino (Cai *et al.*, 2003), negro de humo (Karasek y Sumita, 1996), nanotubos de carbono (CNT) (Bokobza, 2007) (Bhattacharyya *et al.*, 2008) y recientemente el grafeno (Zhan *et al.*, 2011).

El Hn ha sido utilizado como matriz polimérica en la obtención de nanocompuestos, tal como lo reportan López-Manchado *et al.* (2007) quienes obtuvieron, mediante un proceso mecánico y de vulcanización, nanocompuestos de Hn con arcilla organomodificada. Los autores reportaron que debido a la alta relación de aspecto (longitud/espesor) de la arcilla ocurren interacciones que mejoran las propiedades fisicoquímicas del Hn, aún con baja concentración de arcilla en comparación con los reforzantes tradicionales como el negro de humo. De igual forma, Carretero-González *et al.* (2008) han reportado la obtención de nanocompuestos de Hn con arcillas organomodificadas. Ellos determinaron que el reforzamiento de la matriz del Hn está en función de la adhesión interfacial entre la arcilla y la matriz de hule. En comparación con los dos trabajos anteriores, Valadares *et al.* (2006) utilizaron el látex siguiendo un método de dispersión acuosa para obtener nanocompuestos de Hn con arcilla natural (sin modificar).

Los autores identificaron una fuerte adhesión interfacial entre la arcilla y el Hn. Además, establecieron que el aumento del contenido de arcilla en la matriz del Hn causa un gran incremento en las propiedades mecánicas del compuesto; por ejemplo, aumenta el módulo de Young y la resistencia a la tensión de los materiales. Abdollahi *et al.* (2008) trabajaron mediante un método similar que denominaron suspensión acuosa. Utilizaron Hn vulcanizado y diferentes contenidos de arcilla natural como reforzante. Los autores determinaron que la cantidad máxima de arcilla utilizada en la matriz del Hn debe ser de 6 % en peso, ya que pasando este límite las propiedades mecánicas disminuyen. Rezende *et al.* (2010) utilizaron de igual forma el método de mezclado en látex con dispersiones acuosas de arcilla. Ellos observaron la formación de películas macroscópicamente homogéneas con un excelente grado de exfoliación y dispersión de la arcilla en el caucho. Además, observaron un aumento en la resistencia a la tracción directamente proporcional a la concentración de arcilla. Este aumento de la rigidez es acompañada de una disminución en la deformación máxima a la tracción. Para una matriz de caucho puro, el módulo de Young aumenta con el contenido de arcilla, pero el efecto de mejora es significativamente más pronunciado con la adición de sólo el 1 % de arcilla, aumentado hasta 2.5 veces más.

1.3. Dióxido de Titanio (TiO₂)

El TiO₂ es el óxido de origen natural de titanio. Presenta tres estructuras cristalinas diferentes: anatasa (tetragonal, $a = b = 3.78 \text{ \AA}$; $c = 9.50 \text{ \AA}$), rutilo (tetragonal, $a = b = 4.58 \text{ \AA}$; $c = 2.95 \text{ \AA}$), y broquita (romboédrico, $a = 5.43 \text{ \AA}$; $b = 9.16 \text{ \AA}$; $c = 5.13 \text{ \AA}$) (Bae *et al.*, 2009). Rutilo es la forma más común del TiO₂ (Chen *et al.*, 2014). El TiO₂ presenta una separación energética entre la banda de valencia y la de conducción denominada banda prohibida. El polimorfo de anatasa tiene una banda prohibida de 3.2 eV mientras que la banda prohibida de rutilo y de broquita es de 3.0 eV (Benedix *et al.*, 2000).

En la **Figura 2** se muestran las celdas unitarias de la anatasa y del rutilo. Ambas estructuras se pueden describir en términos de octaedros de coordinación Ti-O.

Cada ión Ti^{+4} está rodeado por seis iones O^{-2} . Mientras que los octaedros de coordinación en el rutilo están ligeramente distorsionados, en la anatasa están distorsionados significativamente. La distancia Ti-Ti es más grande en la anatasa mientras que las distancias Ti-O son más cortas en el rutilo. En las estructuras cristalinas del rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (dos pares de oxígeno unidos al borde y ocho átomos de oxígeno unidos en la esquina) mientras que en la estructura de la anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro unidos en el borde y cuatro unidos en la esquina). Esta diferencia en las estructuras causa diferencia en las densidades de masa y bandas electrónicas entre estas dos formas del TiO_2 .

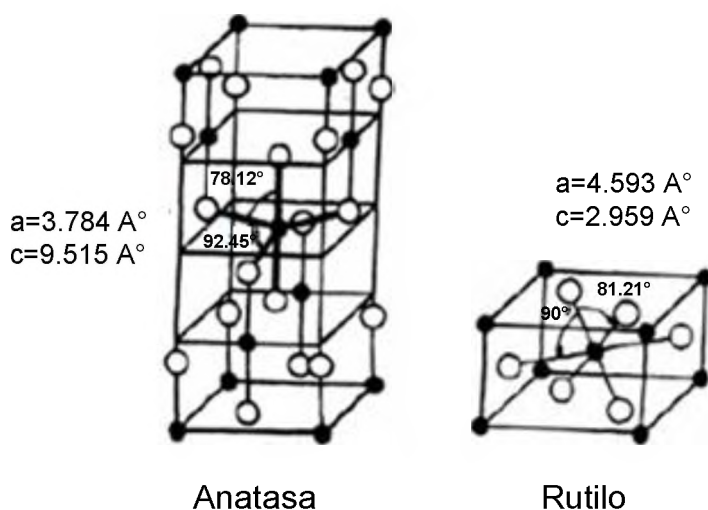


Figura 2. Celdas unitarias de la anatasa y del rutilo.

El TiO_2 es estable en medio acuoso tanto en soluciones ácidas como alcalinas, no es costoso, es reciclable y relativamente fácil de producir. También puede ser sintetizado a escala nanométrica más fácilmente que otros catalizadores. Su banda prohibida es apropiada para iniciar una variedad de reacciones orgánicas (Ahmad *et al.*, 2000).

El TiO_2 se ha utilizado ampliamente en los pigmentos, que representan el 70% del volumen total de producción de pigmentos de todo el mundo. Proporciona blancura y opacidad a los productos tales como pinturas, plásticos, papeles, tintas,

Alimentos y pastas de dientes. También se puede encontrar en productos farmacéuticos y en productos cosméticos tales como protectores solares (Baan *et al.*, 2006) debido a sus propiedades fotocatalíticas, biocida y antiproliferativas (Maness *et al.*, 1999).

1.3.1. Polímero/dióxido de titanio (P/TiO₂)

Teniendo en cuenta los diversos sustratos que se han probado para soportar fotocatalizadores (TiO₂), los sustratos de polímeros parecen ser muy prometedores debido a sus amplias ventajas tales como bajo costo, resistencia química, estabilidad mecánica, baja densidad, alta durabilidad y fácil disponibilidad (Singh *et al.*, 2013). El TiO₂ actúa como reforzante para el polímero promoviendo en los sustratos mejores propiedades mecánicas, reológicas y antimicrobianas. El TiO₂ ha sido usado en matrices poliméricas tales como el hule (Sriwong *et al.*, 2012), el polipropileno (Esthappan *et al.*, 2012) o el EVA (Liu *et al.*, 2011).

1.4. Arcilla

Las arcillas se han utilizado a través del tiempo como sistemas adsorbentes por su alta área superficial específica y por su capacidad de adsorción de moléculas orgánicas que son solubles en agua, polares o de actividad catiónica baja; definiendo así su naturaleza hidrofílica (Serge *et al.*, 2008).

Las arcillas son compuestos naturales, constituidos de estructuras laminares de silicatos bien conformados. Al apilarse las estructuras laminares forman aglomerados, cuyos tamaños pueden variar entre 2 y 4 μm . Las propiedades de la arcilla dependen de su tamaño de aglomerado, de su morfología laminar (filosilicatos) y de las sustituciones isomórficas. Estas últimas dan lugar a la aparición de cargas en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

La arcilla más utilizada para la formación de composites o nanocompuestos es la montmorillonita (MMT), la cual consiste de placas formadas por una capa interna

octaédrica de hidróxido de aluminio ligada a dos capas tetraédricas de óxido de silicio (**Figura 3a**). En la capa octaédrica de hidróxido de aluminio, algunos de los átomos de aluminio pueden ser sustituidos por magnesio, y la diferencia de valencia de Al y Mg crea cargas negativas contrarrestadas por contraiones positivos ubicados entre las placas (**Figura 3b**). En el estado natural esta arcilla se encuentra formando apilamientos de placas. Las placas de la arcilla se organizan con una distancia entre ellas llamada galería, donde ocurren interacciones de tipo Van der Waals (Paul y Robeson, 2008; Alexander y Dubois, 2000). El espesor de cada placa mide alrededor de 1 nm y la dimensión lateral puede variar de 30 a cientos de nm.

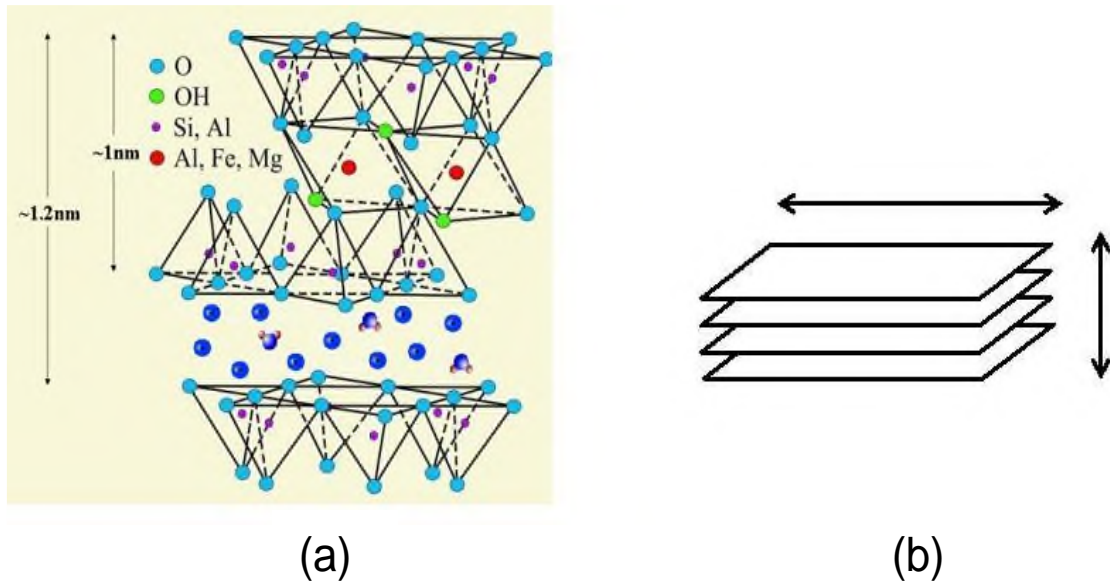


Figura 3. Estructura de la montmorillonita (a) y un esquema para resaltar la diferencia significativa en la longitud con respecto al espesor de las capas (b).

Los sistemas arcilla-polímero consisten en placas de silicatos, tales como las montmorillonitas, de uno a pocos nanómetros de espesor dispersadas homogéneamente en un polímero. Estos sistemas o nanocompuestos poliméricos, han despertado en los últimos años un gran interés científico y tecnológico debido a sus excepcionales propiedades físico-mecánicas. En un nanocompuesto polimérico el polímero puede intercalarse entre las placas del silicato y/o las

placas de silicatos pueden exfoliarse en la matriz polimérica (**Figura 4**). Se conocen diferentes métodos para obtener estos nanocompuestos, entre los cuales hay tres procesos principales: el proceso de exfoliación-adsorción, el de intercalación por polimerización in situ y el de mezclado mecánico en fundido. El método más sencillo es el de exfoliación-adsorción porque solo requiere la mezcla en un disolvente común de la arcilla con el polímero, sin embargo, el resultado no es el más conveniente, debido a que solo se obtienen estructuras intercaladas, dado que después de que es evaporado el disolvente, las placas de la arcilla caen atrapando a las moléculas del polímero. Considerando este inconveniente y además el factor de uso de un disolvente, el método más eficiente de obtención de nanocompuestos es el de mezclado mecánico.

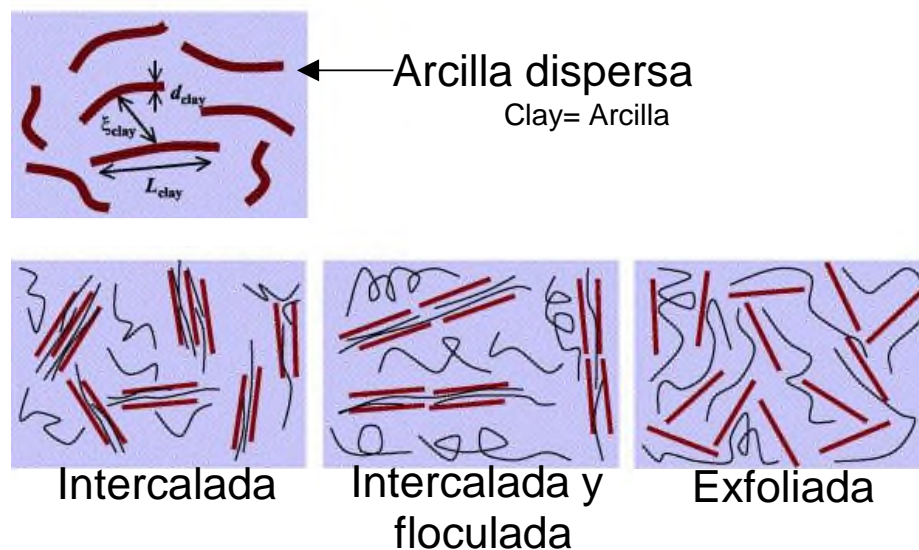


Figura 4. Representación esquemática de tres conformaciones de nanocompuestos polímero/silicato (Ray *et al.*, 2003).

1.4.1. Polímero/Arcilla

En un nanocompuesto polimérico la intercalación o exfoliación es dependiente de las condiciones de procesamiento y de las interacciones entre la superficie de la arcilla y el polímero. Se ha reportado que la modificación orgánica de la arcilla montmorillonita favorece la interacción con polímeros termoplásticos,

preferentemente polímeros polares (Samal *et al.*, 2008). No obstante, en algunos casos, la arcilla natural (montmorillonita sin modificar) ha sido utilizada para la formación de nanocompuestos; tal es el caso de nanocompuestos de almidón (Coativy *et al.*, 2015). Esto último, es debido al comportamiento hidrofílico que tiene tanto la arcilla como el almidón. Por lo tanto, la compatibilidad entre estos dos sistemas es muy buena ya que el medio dispersante entre ellos es el agua, el cual es compatible en ambos casos y permite una buena mezcla entre ellos.

Algunos estudios han mostrado que la arcilla puede ser modificada de forma distinta a la modificación orgánica (incorporación de una sal de amonio cuaternario). Gonzalez Garcia *et al.* (1991) realizaron molienda mecánica de caolines y encontraron cambios morfológicos de la arcilla por efecto de la molienda. Por su parte, Mekhamer (2011) reportó que la bentonita conservó su estructura cristalina con el aumento de tiempo de molienda. Sin embargo, observó la reducción del tamaño de partícula y aumento de área superficial debido al tiempo de molienda implementado. Estos reportes indican que probablemente la molienda mecánica puede ser otro método para generar cambios estructurales en la arcilla, los cuales puedan favorecer la interacción con polímeros, independientemente de las características del polímero.

1.5. Molienda mecánica (MM)

Se denomina MM cuando polvos de composición uniforme tales como los metales puros, intermetálicos o polvos prealeados (donde cada partícula es una aleación que tiene la composición química deseada) son molidos en un molino de bolas de alta energía.

La MM se puede utilizar para elementos orgánicos o inorgánicos como una operación de reducción de tamaño.

1.5.1. Tipos de molinos

Existen diferentes tipos de molinos. Los molinos difieren principalmente en su capacidad, velocidad, temperatura de operación y en algunas otras características de control. Dependiendo del tipo y la cantidad de material a ser procesado se debe de elegir el molino y los medios de molienda. Se ha demostrado recientemente que el grado de contaminación (asociado con el desgaste o fractura de las bolas o contenedores de molienda), el grado de amorfización de la muestra, la temperatura de cristalización y la energía de activación para la recristalización de la muestra dependen del tipo de molino utilizado (Davis *et al.*, 1988). Comercialmente existen diversas marcas y modelos, los molinos SPEX se utilizan comúnmente para la exploración y los molinos planetarios de bolas Fritsch Pulverisette o Attritor se utilizan para producir grandes cantidades de muestra. En este caso nos enfocaremos en el molino planetario de bolas Fritsch Pulverisette utilizado durante esta investigación.

1.5.2. Molino planetario de bolas

Los molinos de bolas planetarios son fabricados por Fritsch GmbH o Retsch. El molino de bolas planetario debe su nombre al movimiento de sus viales como el movimiento de planetas en el sistema solar. Los viales están dispuestos en un soporte de disco giratorio y un mecanismo de accionamiento que causa que roten alrededor de sus propios ejes. De esta forma se tiene la fuerza centrífuga producida por el giro de los viales alrededor de sus propios ejes y la fuerza producida por el soporte del disco giratorio. Dado que los viales y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan en direcciones opuestas. Esto hace que las bolas trituren por efecto de fricción, al correr por la pared interior del vial, y por efecto del impacto de las bolas al despegar y viajar libremente a través de la cámara interior del vial y chocar con la pared (**Figura 5**). Además, las bolas de molienda impactan entre sí intensificando considerablemente el efecto de impacto. Las bolas de molienda en los molinos planetarios adquieren mucha mayor energía de impacto que la que es posible alcanzar con la pura gravedad o en molinos centrífugos. La energía de impacto

adquirida depende de la velocidad del molino planetario y esta puede alcanzar hasta aproximadamente 20 veces la aceleración de la tierra. A medida que se reduce la velocidad del molino se reduce la energía de impacto de las bolas de molienda. Cuando la energía de impacto es lo suficientemente baja deja de existir molienda y sólo un proceso de mezcla tiene lugar en la muestra (Suryanarayana, 2004).

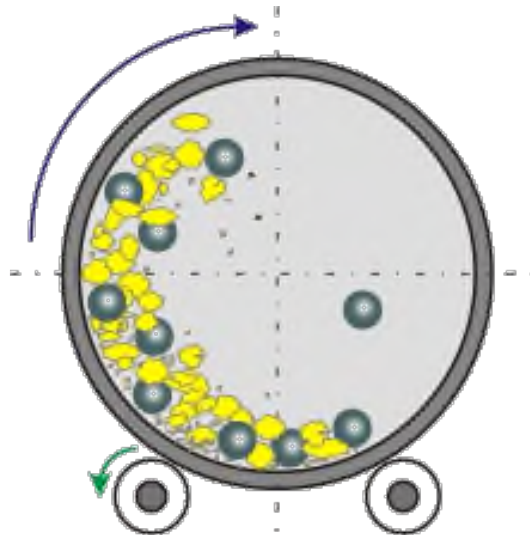


Figura 5. Esquema que representa el movimiento de las bolas en el interior del molino planetario de bolas.

Existen comercialmente tazones con diferentes capacidades: 50, 80, 250 y 500 ml. Los tazones y bolas están disponibles en ocho diferentes materiales: ágata, nitruro de silicio, óxido de circonio sinterizado (corindón), acero inoxidable, acero al cromo, acero cromo-níquel, carburo de tungsteno y poliamida (plástico). A pesar de que la velocidad lineal de las bolas de este tipo de molino es mayor que en los molinos SPEX, la frecuencia de impactos es mucho menor. Por lo tanto, en comparación con los molinos SPEX, Fritsch Pulverisette pueden ser considerados como molinos de energías más bajas. Algunos molinos planetarios de bolas de alta energía han sido desarrollados por científicos rusos, y éstos han sido designados como los molinos AGO, como AGO-2U (Salimon *et al.*, 2000) y AGO-2M (Kwon *et al.*, 2003). La alta energía de estos molinos se deriva de las muy

altas velocidades de rotación alcanzadas (algunos a velocidades de rotación superior a las 2000 rpm).

La molienda mecánica consiste en introducir el material que se desea moler en un recipiente que contiene bolas. El movimiento de rotación-traslación de estos recipientes con polvo hace que las bolas ejerzan elevados esfuerzos deformando severamente las partículas de polvo y terminan fracturándolas por acumulación de dislocaciones reduciendo el tamaño de grano de las mismas (Baracaldo *et al.*, 2007). En este caso, la función de la MM es introducir defectos tales como vacantes, intersticiales, dislocaciones, fronteras de grano, etc. para destruir completamente la estructura cristalina y generar un material amorfo. Por lo tanto, el proceso de aleación mecánica (AM) en realidad promueve la soldadura de las partículas en contraste con las prácticas convencionales de molienda en la que la soldadura es inhibida por el uso de líquidos y tensioactivos. Cada vez que dos bolas de molienda colisionan atrapan partículas entre ellos. La fuerza del impacto deforma las partículas creando nuevas superficies atómicamente limpias. Cuando las superficies limpias entran en contacto, se sueldan. Puesto que tales superficies se oxidan fácilmente, la molienda se lleva a cabo en una atmósfera inerte o de vacío (Soni, 2001).

El progreso y las características del producto final de la aleación mecánica AM se ven muy afectados por un número de parámetros de procesamiento tales como parámetros de molino (energía de impacto, relación bola-polvo, velocidad del molino y el tamaño de distribución de bolas), la temperatura, la atmósfera y la contaminación (Soni, 2001).

1.6. Defectos cristalinos

Con la finalidad de tener una idea de los posibles defectos causados por la molienda mecánica a continuación se describen brevemente los tipos de defectos existentes en las estructuras cristalinas. Aunque en la realidad no existen cristales perfectos, todo material contiene varios tipos de imperfecciones y defectos que

afectan a muchas de sus propiedades mecánicas y físicas; como por ejemplo la conductividad eléctrica y la resistencia a la corrosión.

Las imperfecciones se clasifican según su geometría y forma:

- Defectos puntuales o de dimensión cero.
- Defectos lineales o de una dimensión llamados también dislocaciones.
- Defectos de dos dimensiones.
- Defectos macroscópicos tales como fisuras, poros y las inclusiones extrañas (Ruebensai, 2014).

Defectos puntuales

A) Vacancias.

Constituye el defecto puntual más simple. Es un hueco creado por la pérdida de un átomo que se encontraba en esa posición. Puede producirse durante la solidificación por perturbaciones locales durante el crecimiento de los cristales. También puede producirse por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado como consecuencia de la movilidad de los átomos (**Figura 6**). Son las imperfecciones más comunes en los cristales. Se dan hasta una por cada 10,000 átomos. Las vacantes de no equilibrio tienen tendencia a agruparse formando clusters, que forman di-vacantes o tri-vacantes.

Las vacantes pueden trasladarse cambiando su posición con sus vecinos. Este proceso es importante en la migración o difusión de los átomos en el estado sólido, sobre todo a altas temperaturas donde la movilidad de los átomos es mayor.

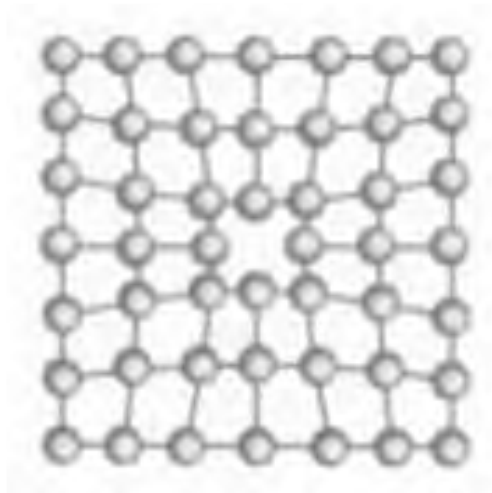


Figura 6. Defecto formando vacantes

B) Intersticiales.

Este defecto se produce cuando un átomo de la red ocupa un lugar intersticial entre los átomos que lo rodean en sitios atómicos normales. Estos se pueden producir en la estructura cristalina por irradiación con partículas energéticas.

C) Impurezas.

Constituidas por átomos extraños a la red cristalina, los que pueden tener un diámetro mayor o menor que los de la red. Estos están presentes desde el inicio del proceso de los materiales y se pueden ubicar en posiciones reticulares o intersticiales.

D) Defecto Schottky.

En cristales iónicos los defectos puntuales son más complejos debido a la necesidad de mantener la neutralidad eléctrica de los mismos. Cuando dos iones de cargas opuestas se pierden en un cristal iónico se producen huecos anión-cación produciendo así defectos Schottky.

E) Defecto Frenkel.

Cuando un catión se mueve a una posición intersticial en un cristal iónico se produce una vacante en la posición del ion, a esta dualidad de vacante-defecto

intersticial se le llama defecto Frenkel. La presencia de estos defectos en un material iónico incrementa su conductividad eléctrica.

Defectos de líneales o dislocaciones.

Las dislocaciones son imperfecciones lineales en una red que de otra forma sería perfecta. Generalmente se introducen en la red durante el proceso de solidificación del material o al deformarlo. En todos los materiales hay dislocaciones, incluyendo los materiales cerámicos y los polímeros, y son de particular utilidad para explicar la deformación y el endurecimiento de los metales (Askeland, 1998).

Las dislocaciones más importantes son: dislocación de cuña o borde y dislocación de tornillo o helicoidal.

Dislocación de cuña o borde.

Una dislocación de borde se puede ilustrar haciendo un corte parcial a través de un cristal perfecto, separándolo y rellenando parcialmente el corte con un plano de átomos adicionales. El borde inferior de este plano adicional representa la dislocación de borde, **Figura 7** (Askeland, 1998).

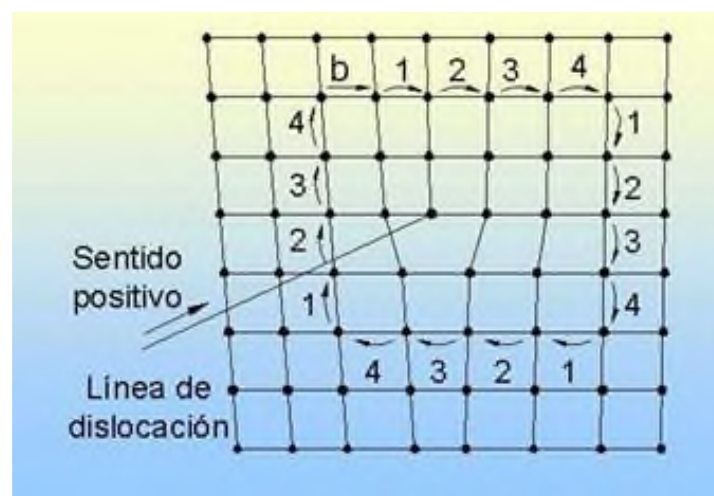


Figura 7. Dislocación de cuña o borde.

El vector que indica la dirección, sentido e intensidad del deslizamiento se denomina vector de Burgers.

Dislocación de tornillo o helicoidal.

La dislocación de tornillo es una imperfección cristalina espacial. La línea de dislocación está alineada con la tensión cortante y avanza átomo a átomo en sentido perpendicular a la tensión cortante hasta alcanzar la deformación total (**Figura 8**).

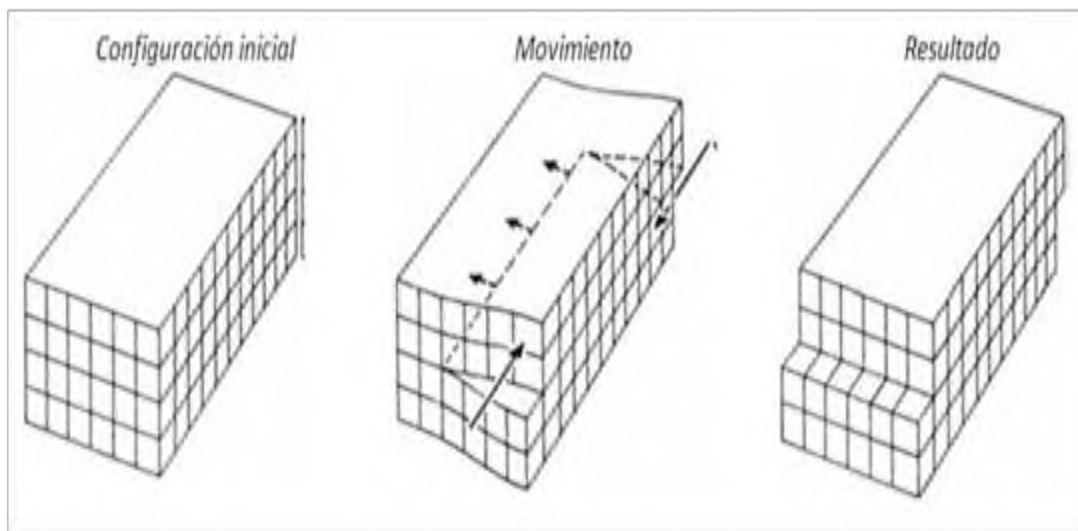


Figura 8. Dislocación de tornillo o helicoidal.

Defectos de dos dimensiones.

Dentro de los defectos de dos dimensiones se pueden mencionar:

- Límites de grano: límite entre dos cristales sólidos de la misma fase.
- Superficie externa: el cristal y el medio que lo rodea.
- Límites de macla: tipo especial de límite de grano que separa dos regiones con una simetría tipo “espejo”.
- Fallas de apilado: ocurre en los materiales cuando hay una interrupción en la secuencia de apilado. (Shackerlford, 1998).

II. JUSTIFICACIÓN

Reconociendo que el hule es altamente utilizado en una gran cantidad de productos, se genera la necesidad de seguir ampliando el conocimiento referente a este polímero. La combinación del hule natural con compuestos inorgánicos para obtener nanocompuestos es una manera de aprovechar y potencializar esta materia prima de la zona de la cuenca del Papaloapan en el sureste mexicano.

Este trabajo toma como base un estudio previo desarrollado en la Universidad del Papaloapan, en el cual se observó la compatibilidad de una arcilla organomodificada (denominada C30B) con TiO_2 y con una matriz polimérica (hule natural). En este trabajo se ha considerado estudiar a la arcilla montmorillonita natural y su modificación mediante molienda mecánica de alta energía con el fin de promover una mayor interacción entre la arcilla con las nanopartículas de TiO_2 y/o con el hule natural. Con ello se pretende controlar la nanodispersión a través del anclaje de las partículas de TiO_2 sobre láminas de arcilla dispersadas en el hule natural. Según investigaciones reportadas sobre el efecto de la molienda en silicatos, es posible obtener un aumento en el área superficial y lograr cambios estructurales de la arcilla. Esto podría generar un mejor anclaje de las partículas de dióxido de titanio y una mejor exfoliación de la arcilla sobre la matriz polimérica, obteniendo así un material con incremento en propiedades como por ejemplo propiedades térmicas debido al efecto de barrera que le puede proporcionar la arcilla.

Con base en lo reportado son pocos los estudios que existen sobre la obtención de nanocompuestos hule natural y arcilla natural, debido principalmente a la dificultad de procesar el hule natural. A su vez, es mucho menor la cantidad de trabajos publicados donde se reporta la obtención de nanocompuestos de hule natural y TiO_2 . Cabe resaltar que no se ha reportado la obtención de nanocompuestos combinando los dos componentes inorgánicos en la misma matriz polimérica, lo cual genera una gran área de oportunidad de estudio.

III. HIPÓTESIS

La molienda mecánica generará defectos en la superficie de la montmorillonita y disminuirá su tamaño de partícula; esta combinación facilitará el anclaje de partículas de TiO_2 sobre la superficie de la arcilla y promoverá su nanodispersión en el hule natural.

IV. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la molienda mecánica en la arcilla montmorillonita y su influencia en el anclaje de partículas de TiO_2 y en su dispersión en el hule natural.

V. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obtener la arcilla modificada mediante molienda mecánica, variando el tiempo de molienda.
- ✓ Caracterizar los productos de molienda.
- ✓ Obtener materiales nanocompuestos elastoméricos vía mezclado en látex, adicionando la arcilla sometida a molienda.
- ✓ Analizar el comportamiento morfológico de los productos obtenidos.
- ✓ Determinar las propiedades fisicoquímicas de los materiales nanocompuestos.

VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1. Materia prima

El látex que contiene el hule natural fue extraído del árbol *Hevea brasiliensis*. Los árboles *Hevea brasiliensis* se encuentran ubicados dentro de las instalaciones de la Universidad del Papaloapan (UNPA), Campus Tuxtepec. El proceso de extracción del látex es el utilizado por los productores de la zona, una incisión diagonal en la corteza de izquierda a derecha en un ángulo aproximado de 30° (**Figura 9a**). El proceso de extracción se realizó por la mañana, aproximadamente una hora y media después se realiza la recolección. El manejo del látex fue a temperatura promedio de 15°C (fue transportado en baño maría para mantener esa temperatura y posteriormente refrigerado) para evitar su coagulación antes del mezclado.

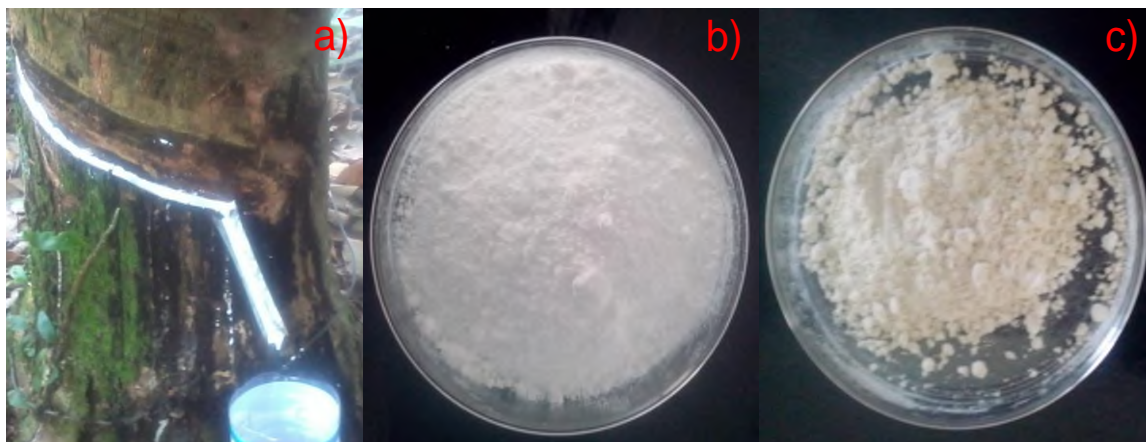
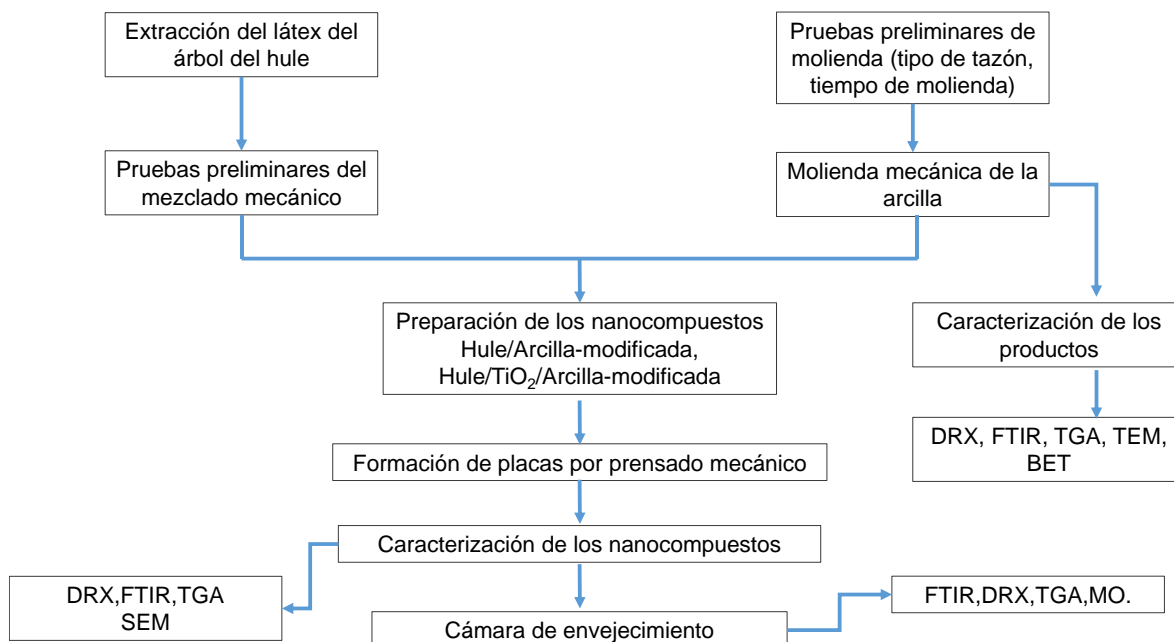


Figura 9.- Imágenes de la materia prima: (a) látex, (b) Dióxido de titanio, (c) Arcilla montmorillonita natural.

La arcilla utilizada fue montmorillonita natural denominada MMTNa⁺ adquirida de Southern Clay Products (**Figura 9c**). El TiO₂ utilizado es el comercialmente denominado P25 de Degussa Inc. (**Figura 9b**).

En el siguiente diagrama de flujo se describe el procedimiento a seguir para la obtención de los materiales y su caracterización.



La nomenclatura utilizada en esta tesis se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 2.- Nomenclatura utilizada para los nanocompuestos.

Nomenclatura de la muestra	Especificaciones
M, Mt	M= Arcilla montmorillonita natural; Mt= Arcilla modificada, donde “t” puede representar cualquiera de los tiempos de molienda propuestos en minutos. Ejemplo; M1, M6 y M48, donde 1, 6 y 48 son los minutos de molienda de la arcilla.
HnA, HnAt	HnA= Hule/Arcilla; HnAt= Hule/Arcilla-modificada, conocido también como sistema bifásico, donde “t” representa cualquiera de los tiempos establecidos para la molienda de la arcilla, ejemplo;

HnDA, HDA_t

HnDA1, HnDA48 y HnDA96.

HnDA= Hule/TiO₂/Arcilla; HnDA_t= Hule/TiO₂/Arcilla-modificada, conocido también como sistema trifásico, donde “t” pertenece a cualquiera de los tiempos establecidos de molienda de la arcilla, ejemplo, HnDA1, HnDA6 y HnDA48.

6.2. Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares como selección del tipo de tazón durante la molienda mecánica, selección de los tiempos de molienda y sistema de mezclado látex-agua, a continuación se describen más a detalle cada una de ellas.

6.2.1. Selección del tipo de tazón en la molienda mecánica

Para determinar el tipo de tazón a utilizar en la molienda se evaluó la dispersión y la compatibilidad del sistema de las arcillas modificadas durante 390 minutos en los tazones de carburo de tungsteno y acero templado, realizando dispersiones de la arcilla en el agua destilada y observando la compatibilidad entre sistemas. Estos resultados serán discutidos posteriormente en el capítulo 7.1 en el apartado de pruebas preliminares.

6.2.2. Selección de los tiempos de molienda

El tiempo máximo de molienda propuesto inicialmente fue de 768 minutos, sin embargo se realizaron estudios por DRX al minuto 390 de molienda, con la finalidad de observar el impacto del tiempo en la estructura de la arcilla y así poder determinar si el tiempo máximo inicial propuesto era idóneo, estos resultados se discutirán en el capítulo 7.1.

6.2.3. Sistema de mezclado látex-agua

Se realizaron pruebas preliminares de mezclado látex-agua, buscando la mejor relación de interacción entre ellos. Se experimentó con las relaciones látex-agua de 1:1, 1:1.5 y 1:2. Se tomaron fotografías al momento del mezclado en la propela, así como las observaciones físicas de cada mezcla y lo que ocurría cuando se coagulaba en metanol dichos sistemas (resultados presentados en el capítulo 7.2).

6.3. Molienda mecánica

La molienda mecánica de alta energía de la arcilla se llevó a cabo en un molino planetario de bolas modelo Pulverisette 7 marca Fritsch (**Figura 10a**). Se utilizó una velocidad constante de molienda de 600 rpm, 3.5 gramos de muestra por tiempo de molienda, 15 bolas de 10 mm (**Figura 10b**) y tazones de 80 ml de volumen (**Figura 10c**). El material de molienda utilizado fue acero templado.



Figura 10.- (a) Molino planetario de bolas, (b) 15 bolas de 10 mm utilizadas en la molienda y (c) Tazones de acero templado.

6.4. Obtención de los nanocompuestos

Para obtener los nanocompuestos binarios Hule/Arcilla-modificada y nanocompuestos ternarios Hule/TiO₂/Arcilla-modificada se utilizó un mezclador mecánico IKA modelo RW20. Al mezclador se le acopló una propela con geometría de 18 dientes alternados hacia adentro y hacia afuera, la cual generó altos esfuerzos cortantes. Para el caso del sistema binario, la arcilla se sónico

previamente durante 40 minutos a temperatura ambiente en un sonicador marca Branson, modelo 1510R-MTH. Para el sistema ternario, el sonicado se realizó primero a la arcilla durante 20 minutos y posteriormente a la combinación TiO_2 /Arcilla-modificada durante 40 minutos más (Etapa 1, **Figura 11**). El tiempo de mezclado mecánico fue de 2 horas (Etapa 2, **Figura 11**). Los contenidos de arcilla y de TiO_2 se mantuvieron constantes en 3 y 5 %, respectivamente. Estos contenidos se consideraron de acuerdo a resultados previos de la formación de nanocompuestos ternarios de hule (Yescas- Yescas, 2012; Castro-Hilario, 2013) Posterior al mezclado mecánico, los productos obtenidos fueron coagulados en exceso de metanol e inmediatamente sometidos a presado hidráulico (prensa marca Carver) para obtener placas con un espesor aproximado de 1.3 mm (Etapa 3, **Figura 11**).

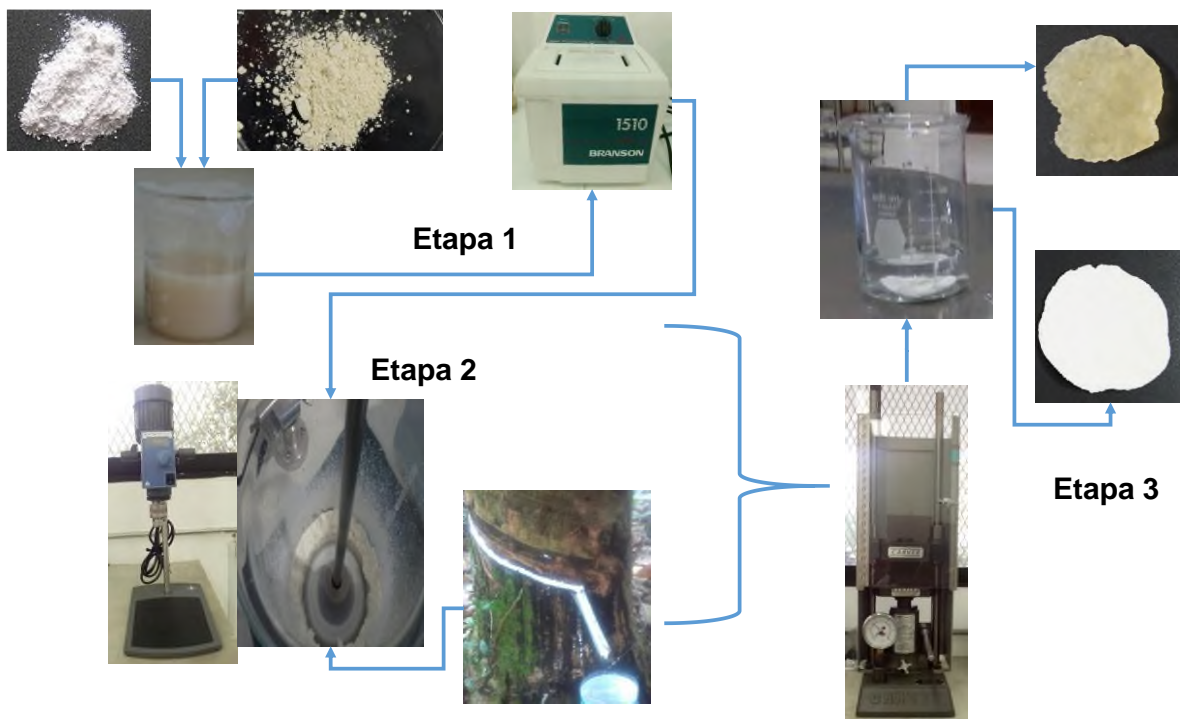


Figura 11.- Esquema del proceso de obtención de nanocompuestos por etapas.

6.5. Envejecimiento acelerado de los nanocompuestos por fotodegradación

Muestras del nanocompuesto ternario Hule/ TiO_2 /Arcilla-modificada se sometieron a una cámara de envejecimiento acelerado con el fin de estudiar el

comportamiento fotocatalítico del TiO_2 sobre el nanocompuesto. La cámara de envejecimiento que se utilizó fue marca Atlas UV-CON modelo UC-327-2 con lámparas UV de longitud de onda de 350 nm (**Figura 12a**). Las condiciones dentro de la cámara de envejecimiento fueron de acuerdo a la norma D4329-99. El envejecimiento se realizó a 18 muestras por triplicado en tiempos de exposición de 1, 5, 10, 15, 20 y 25 horas; 8 horas de irradiación con 4 horas de condensación a una temperatura de 50 °C. Las muestras fueron analizadas por triplicado antes de ser colocadas en los portamuestras y sometidas a la cámara de envejecimiento (**Figura 12b**). Se determinó el peso de las muestras con una balanza granataria marca Adventurer-Pro, y se obtuvieron sus espectros de FTIR en un espectrofotómetro Front-Refl BRUKER ALPHA. Los mismos análisis fueron hechos a las muestras después de ser irradiadas.



Figura 12.- (a) Imagen de la cámara de envejecimiento utilizada y (b) nanocompuestos ternarios Hule/ TiO_2 /Arcilla-modificada colocados en el portamuestras antes del proceso de envejecimiento.

6.6. Caracterización de los materiales

Los productos de la molienda mecánica, los nanocompuestos sin y con sometimiento a la cámara de envejecimiento fueron evaluados por diferentes técnicas de caracterización. A continuación se describen los métodos de caracterización utilizados.

6.6.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

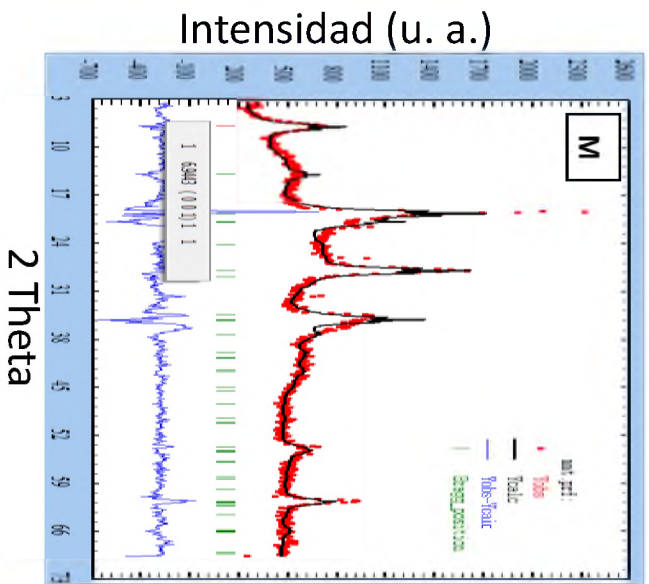
El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos-X marca Bruker AXS, modelo D8 Advance, con las siguientes condiciones: 4° a 40° en 2θ , velocidad de barrido de $1^{\circ}/\text{min}$, incremento de 0.05° , una corriente de 30 mA y un voltaje de 40 kV. Esta técnica permitió identificar los cambios estructurales de la arcilla por efecto de la molienda mecánica así como los cambios estructurales de los nanocompuestos y de las muestras irradiadas.

6.6.1.1. Método de Le Bail y determinación del tamaño de cristalito

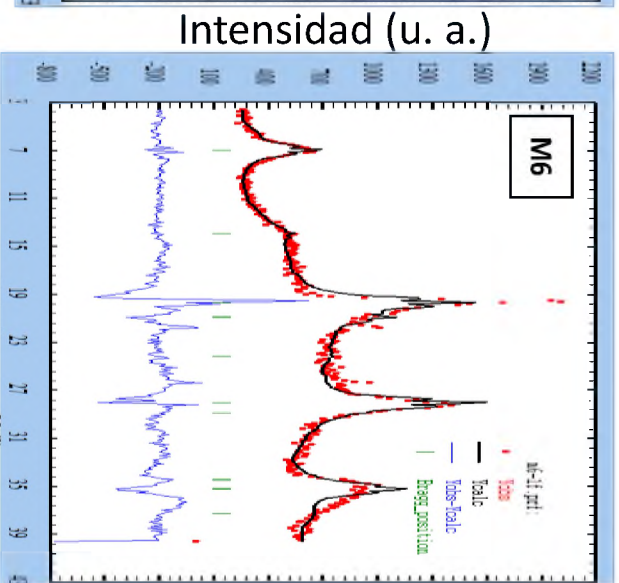
Una vez obtenidos los difractogramas de la arcilla se procedió a extraer información estructural y microestructural de los difractogramas mediante un refinamiento estructural (método de Le Bail). Como modelo estructural se tomó la ficha JCPDS 29-1496 de la base de datos ICDD. El software utilizado fue Fullprof suit. En la **Figura 13** se muestran resultados del refinamiento de Le Bail de la arcilla sometida a diferentes tiempos de molienda. En estas imágenes, el difractograma experimental se muestra en rojo, el calculado en negro y la diferencia entre el experimental y el teórico en azul. Las posiciones de Bragg se muestran como barras en verde; estas posiciones de Bragg representan los ángulos donde se espera una reflexión de acuerdo al modelo estructural utilizado.

El principio del método de Le Bail es simple: se toma un modelo estructural, se simula con esta información un difractograma calculado y se compara con el experimental. Cuando el difractograma calculado es igual o similar al experimental se dice que ese modelo estructural representa la estructura cristalina del material bajo estudio.

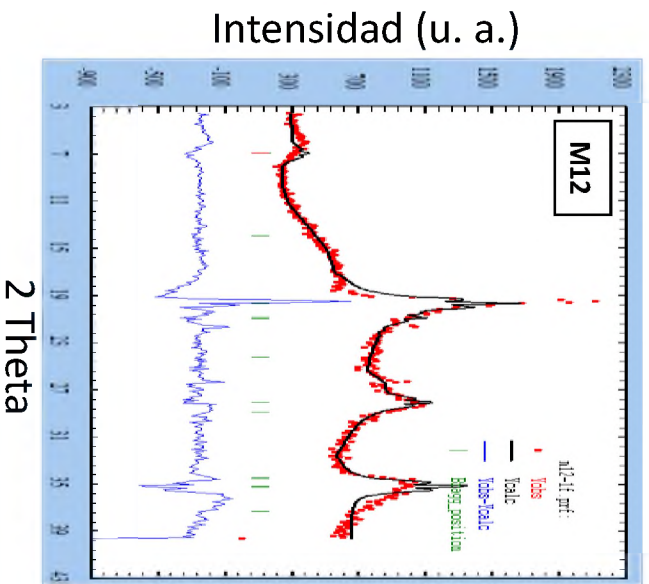
La reflexión que particularmente nos interesa seguir es la del plano (001) que se encuentra asociada con el espacio interlamilar.



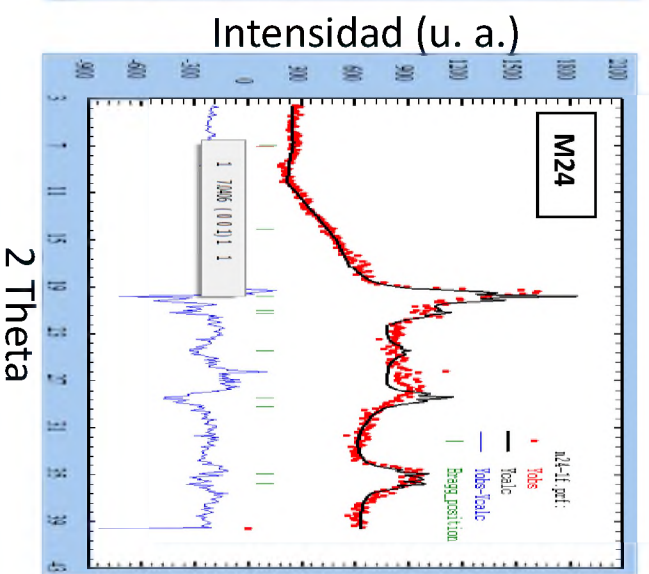
2 Theta



2 Theta



2 Theta



2 Theta

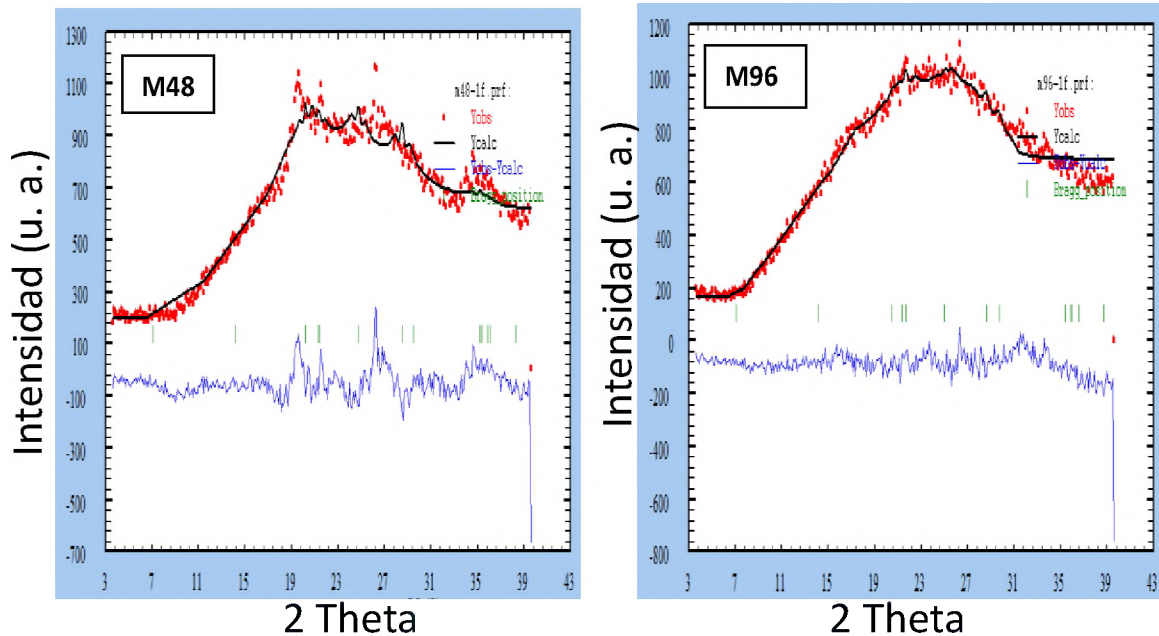


Figura 13.- Refinamiento Leball de los difractogramas de la montmorillonita a diferentes tiempos de molienda.

Por el método de Leball se obtiene información del tipo de celda cristalina, parámetros de red, grupo espacial, etc. Sin embargo, para poder extraer información microestructural es necesario tener un difractograma de un material de referencia (tamaño de grano homogéneo). El material de referencia permitirá estimar y eliminar las contribuciones instrumentales en los difractogramas y obtener de forma más precisa información microestructural (tamaño de cristalito) de las muestras de interés. En este trabajo se utilizó óxido de itrio (Y_2O_3) como material de referencia.

El Y_2O_3 se sometió a un tratamiento térmico en un horno tubular a $1350^\circ C$ durante 72 horas para eliminar esfuerzos residuales e incrementar el tamaño de grano. Posteriormente se obtuvo el patrón de difracción de rayos X y se realizó el refinamiento por el método de Leball y Rietveld (**Figura 14**).

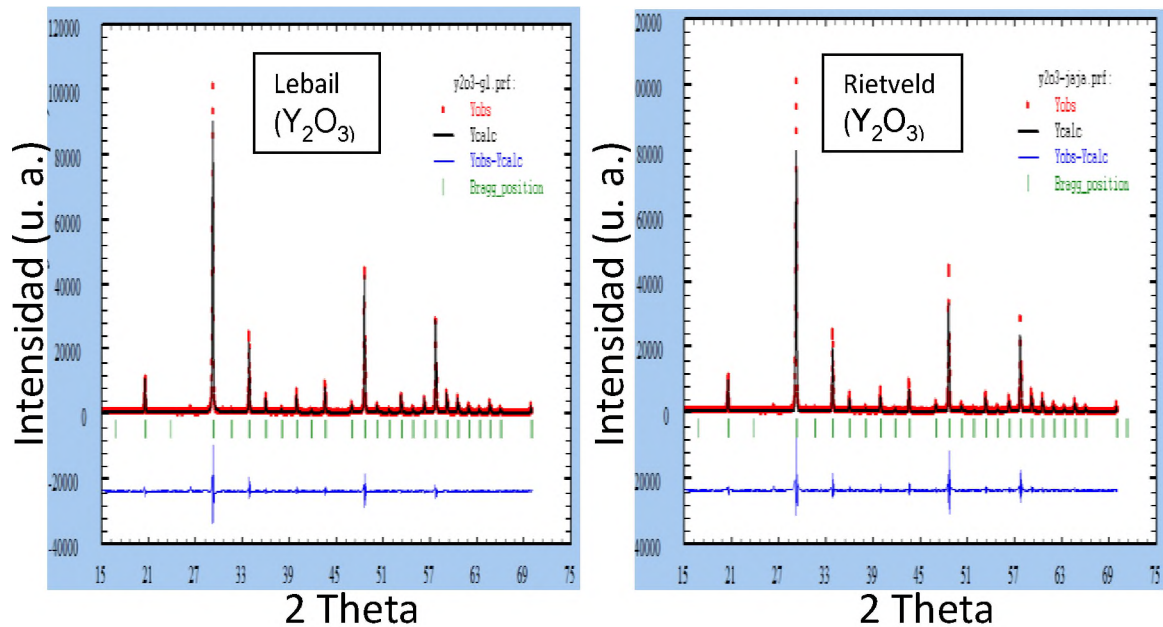


Figura 14. - Refinamiento del difractograma del óxido de itrio (Y_2O_3) por los métodos de Lebail y Rietveld.

Una vez realizado el refinamiento Rietveld se toman los valores de las variables responsables de ajustar el perfil de los picos (U, V y W) y se construye el archivo IRF (**Figura 15**) el cual se utiliza en nuestro refinamiento para poder determinar el tamaño de cristalito y el esfuerzo residual de las muestras en función del tiempo de molienda. Éstos resultados se discuten en el capítulo 7.1.

```
Y2O3 110714 step 0.02 12h ireso 1
!
JOBT
JOBT XR
!
Profile          Shape_1      Shape_2      Shape_3
PROF             7            0.0000      0.0000      0.0000
!
Lambda_1        Lambda_2      Ratio
WAVE             1.540593    1.544414    0.5
!
Geometry Type
GEOM BRAG
!
Th_min          Step          Th_max
THR              15.0000      0.020000    70.0000
!
S_L             S_D
ASYM            0.0000      0.0000
!
U-inst          V-inst        W-inst        X-inst        Y-inst        Z-inst
0.054446      -0.072339    0.037792     0.00          0.000000     0.000000
```

Figura 15.- Archivo IRF generado de los parámetros obtenidos del refinamiento del difractograma del material de referencia Y_2O_3 .

6.6.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó el análisis de los materiales con un equipo de espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) e interferómetro dynascan, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. Se utilizó con la finalidad de identificar posibles cambios en los grupos funcionales de la arcilla modificada y en los nanocompuestos. Condiciones de uso: 60 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} dentro de un rango de $4000\text{-}515\text{ cm}^{-1}$.

6.6.3. Análisis Térmico Simultáneo (STA)

Con esta técnica se identificaron cambios en las curvas de degradación relacionados con la modificación de la arcilla y su efecto en los nanocompuestos. El equipo utilizado fue un analizador térmico simultáneo modelo STA 6000, marca Perkin Elmer. Las condiciones del método utilizado fueron: un barrido de calentamiento desde 30 °C hasta 800 °C , con una rampa de calentamiento de 20 °C/min y atmósfera inerte (N_2) con un flujo de 20.0 ml/min . Se utilizaron $10.0 \pm 0.5\text{ mg}$ de muestra.

6.6.4. Análisis superficial (BET)

Con esta técnica se midió el área superficial y el tamaño de poro de la arcilla montmorillonita modificada a diferentes tiempos de molienda. Se utilizó un equipo modelo Belsorp_mini, marca Bel Japan., Se midió la adsorción de nitrógeno gas a temperatura de nitrógeno líquido. Previo a las mediciones, las muestras se desgasificaron durante 3 horas a 300°C.

6.6.5. Microscopia Óptica (MO)

Esta técnica se utilizó para observar el efecto de la irradiación en la cámara de envejecimiento sobre los materiales. El análisis se llevó a cabo con un microscopio óptico Axioskop40 Carl Zeiss con una cámara acoplada AxioCam ERc5s conectada a la PC, los objetivos utilizados fueron de 5x, 20x y 40x.

6.6.6. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Esem Fei Quanta 200 con una energía de 5.0 kV. Los materiales fueron observados a diferentes magnificaciones, desde 500 x hasta 100,000 x, con el cual se observaron las fases morfológicas del sistema ternario Hule/TiO₂/Arcilla-modificada y binario hule/arcilla-modificada, así como los cambios morfológicos por efecto de la molienda sobre la arcilla montmorillonita. Las muestras fueron fracturadas criogénicamente antes de la observación.

6.6.7. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Con esta técnica se observó con más detalle la microestructura de la arcilla modificada. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1010 operado a un voltaje de aceleración de 80 kV. Los materiales fueron observados a diferentes magnificaciones, desde 500 x hasta 300,000 x. Las muestras fueron previamente preparadas para su observación: primero fueron diluidas con acetona y sonicadas durante 20 minutos, fueron depositadas en rejillas portamuestras, fueron secadas a temperatura ambiente y observadas por el TEM.

6.7 Referencias

- Abdollahi, M., Rahmatpour, A., Aalaie, J., & Khanbabae, G. (2008). Preparation and evaluation of the microstructure and properties of natural rubber/sodium montmorillonite nanocomposites. *Iranian Polymer Journal*, 17, 519-529.
- Agostini, D., Constantino, C., & Job, A. E. (2008). Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 703-707.
- Ahmad, A., Awan, G. H., & Aziz, S. (2000). Synthesis and Applications of TiO₂ Nanoparticles. *Pakistan Engineering Congress. 70th Annual Session Proceedings*, 676, 403-412.
- Alexander, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28, 1-63.
- Angellier, H., Molina-Boisseau, S., & Dufresne, S. (2005). Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber. *Macromolecules*, 38, 9161-9170.
- Askeland, D. R. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México: International Thomson.
- Baan, R., Straif, K., Grosse, Y., Secretan, B., Ghissassi, F. E., Coglianò, V., & Group, W. I. (2006). Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc. *The Lancet Oncology*, 7(295–296).
- Bae, J. Y., Yun, T. K., Han, S. S., Min, B. G., Bako, I., & Suh, S.-H. (2009). Fabrication and characteristics of variable crystalline TiO₂ for photocatalytic activities. *Revue Roumaine de Chimie*, 54, 773–778.
- Baracaldo, R. R., Páramo, J. A., & Marrero, J. M. (2007). Procesos de severa deformación plástica para obtener materiales de grano nanométricos y ultrafinos. *Revista Ingeniería e Investigación*, 27, 101-105.
- Beija, M., Marty, J.-D., & Destarac, M. (2011). RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids. *Progress in Polymer Science*, 36, 845-886.

- Beltrán, M., Benavente, V., Marchante, V., & Marcilla, A. (2013). The influence of surfactant loading level in a montmorillonite on the thermal, mechanical and rheological properties of EVA nanocomposites. *Applied Clay Science*, *83*, 153-161.
- Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., & Orgass, M. (2000). Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer*, *5*, 157-168.
- Bhattacharyya, S., Sinturel, C., Bahloul, O., Saboungi, M., Thomas, S., & Salvétat, J. (2008). Improving reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes. *Carbon*, *46*, 1037-1045.
- Bokobza, L. (2007). Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: a review. *Polymer*, *48*, 4907-4920.
- Bokobza, L., & Chauvin, J. (2005). Reinforcement of natural rubber: use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite. *Polymer*, *46*, 4144-4151.
- Bordes, P., pollet, E., & Avèrous, L. (2009). Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, *34*, 125-155.
- Cai, H., Li, S., Tian, G., Wang, H., & Wang, J. (2003). Reinforcement of natural rubber latex film by ultrafine calcium carbonate. *Journal of Applied Polymer Science*, *87*, 982-985.
- Carretero-González, J., Retsos, H., Verdejo, R., Toki, S., Hsiao, B., & Giannelis, E. (2008). Effect of nanoclay on natural rubber microstructure. *Macromolecules*, *41*, 6763-6772.
- Castro-Hilario, B. (2013). Tesis: Licenciatura en ciencias Químicas. *Estudio del comportamiento fotodegradativo de nanocompuestos de hule natural/arcilla/dióxido de titanio sobre azul de metileno*. Tuxtepec, Oaxaca: Universidad del Papaloapan.
- Chen, T., Yan, J., & Li, Y. (2014). Genotoxicity of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Food and Drug Analysis*, *22*, 95-104.
- Coativy, G., Chevigny, C., Rolland-Sabaté, A., Leroy, E., & Lourdin, D. (2015). Interphase vs confinement in starch-clay bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, *117*, 746-752.

- Collado, C. A., Montoro, A. C., Pérez, L. S., & García, P. V. (2007). *Una aproximación a la situación real de la alergia al látex en España*. Madrid: asociación española de alérgicos al látex.
- Compton, O. C., & T.Nguyen, S. (2010). Graphene oxide, highly reduced grapheneoxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 6, 711-723.
- Cyr, D. (1991). *Encyclopedia of chemical technology*. New York: Wiley-Interscience.
- Davis, R. M., McDermott, B., & Koch, C. C. (1988). Mechanical alloying of brittle materials. *Metallurgical Transactions*, 19, 2867–2874.
- Del Valle, L. F., & Valdes, S. S. (1999). *Vulcanización y Formulación de Hules*. México: Limusa.
- Esthappan, S. K., Kuttappan, S. K., & Joseph, R. (2012). Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers. *Materials & Design*, 37, 537-542.
- Fernandes, F. M., & Ruis-Hitzky, E. (2014). Assembling nanotubes and nanofibres: cooperativeness in sepiolite-carbon nanotube materials. *Carbon*, 72, 296-303.
- Gonzalez Garcia, F., Ruiz Abrio, M. T., & Gonzalez Rodriguez., M. (1991). Effects of dry grinding on two kaolins of different degrees of crystallinity. *Clay Minerals*, 26, 549-565.
- Gupta, R. K., Kennel, E., & Kim, K.-J. (2010). *Polymer Nanocomposites Handbook*. New York: CRC press.
- Hanus, M. J., & Harris, A. T. (2013). Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*, 58, 1056-1102.
- Karasek, L., & Sumita, M. (1996). Characterization of dispersion state of filler and polymer–filler interactions in rubber-carbon black composites. *Journal of Materials Science*, 31, 281-289.
- Krishna, K. S., Li, Y., Li, S., & Kumar, C. S. (2013). Lab-on-a-chip synthesis of inorganic nanomaterials and quantum dots for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65, 1470-1495.

- Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S., & Singh, R. P. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 34, 479-515.
- Kwon, Y.-S., Gerasimov, K., Lomovsky, O. I., & Pavlov, S. V. (2003). Steady state products in the Fe-Ge system produced by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 353, 194-199.
- Liu, Z., Jin, J., Chen, S., & Zhang, J. (2011). Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 43-50.
- López-Manchado, M., Valentín, J., Carretero, J., Barroso, F., & Arroyo, M. (2007). Rubber network in elastomer nanocomposites. *European Polymer journal*, 43, 4143-4150.
- Mai, Y.-W., & Yu, Z.-Z. (2006). *Polymer nanocomposites*. New York Washintong: Cambridge England.
- Maness, P.-C., Smolinski, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfrum, E. J., & Jacoby, W. A. (1999). Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *Applied And Environmental Microbiology*, 65, 4094-4098.
- Mekhamer, W. (2011). stability changes of saudi bentonite suspension due to mechanical grinding. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15, 361-366.
- Miguel, C. J. (2006). Acta bioquímica clínica latinoamericana. *Nanomateriales y contaminación ambiental* (pág. 1). La plata: Federacion Bioquímica de la provincia de Buenos Aires.
- Paul, D., & Robeson, L. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187-3204.
- Ray, S. S., Okamoto, K., & Okamoto, M. (2003). Structure–property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/ layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 36, 2355–2367.

- Rezende, C., Bragança, F., Doi, T., Lee, L., Galembeck, F., & F. Boue. (2010). Natural rubber-clay composites: mechanical and structural properties. *Polymer*, 51, 3644-3652.
- Rippel, M. M., Leite, C. A., & Galembeck, F. (2002). Elemental mapping in natural rubber latex films by electron energy loss spectroscopy associated with transmission electron microscopy. *Analytical Chemistry*, 74, 2541-2546.
- Ruebensai, D. (1 de Abril de 2014). *Universidad nacional de ingeniería en lima Perú, facultad de mecánica*. Obtenido de <http://es.scribd.com/doc/31796055/41/clases-de-defectos-estructurales>.
- Sabu, T., & Ranimol, S. (2010). *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- Salimon, A. I., Korsunsky, A. M., Shelekhov, E. V., & Sviridova, T. A. (2000). Preparation and analysis of quasicrystalline phases by high energy ball milling and X-Ray diffraction. *Materials Science Forum*, 321, 676-681.
- Samal, S. K., Nayak, S. K., & Mohanty, S. (2008). Polypropylene nanocomposites: effect of organo-modified layered silicates on mechanical, thermal & morphological performance. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 21, 243-263.
- Seentrakoon, B., Junhasavasdikul, B., & Chavasiri, W. (2013). Enhanced UV-protection and antibacterial properties of natural rubber/rutile-TiO₂ nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 566–578.
- Serge, N. S., Feijoo, J. L., Suárez, N., Hernández, M., & Mónaco, S. L. (2008). Síntesis de nanocompuestos poliméricos a partir de arcillas orgánicamente modificadas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9, 243-249.
- Shackerford, J. F. (1998). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Prentice Hall.
- Singh, S., Mahalingam, H., & Singh, P. K. (2013). Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General*, 462, 178-195.
- Soni, P. R. (2001). *Mechanical alloying fundamentals and applications*. Stevenage, England: Cambridge International Science Publishing.

- Sriwong, C., Wongnawa, S., & Patarapaiboolchai, O. (2012). Rubber sheet strewn with TiO₂ particles: Photocatalytic activity and Recyclability. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 464-472.
- Suryanarayana, C. (2004). *Mechanical Alloying and Milling*. CRC Press.
- Tan, J., Wang, X., Luo, Y., & Jia, D. (2012). Rubber/clay nanocomposites by combined latex compounding and melt mixing: A masterbatch process. *Materials & Design*, 34, 825-831.
- Valadares, L., Leite, C., & Galembeck, F. (2006). Preparation of natural rubber-montmorillonite composite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion. *Polymer*, 47, 672-678.
- Van Beilen, J. B., & Poirier, Y. (2007). Establishment of new crops for the production of natural rubber. *Trends in Biotechnology*, 25, 522-529.
- Varghese, S., & Karger-Kocsis, J. (2003). Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer*, 44, 4921-4927.
- Yescas- Yescas, A. (2012). Tesis: Licenciatura en Ciencias Químicas. *Estudio de la dispersión de nanoarcillas organomodificadas y de dióxido de titanio (TiO₂) en hule natural*. Tuxtepec, Oaxaca: Universidad del Papaloapan.
- Zhan, Y., Wu, J., Xia, H., Yan, N., Fei, G., & Yuan, G. (2011). Dispersion and exfoliation of graphene in rubber by an ultrasonically assisted latex mixing and in situ reduction process. *Macromolecular Materials and Engineering*, 7, 590-602.

VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Capítulo 7.1. Efecto del tiempo de molienda sobre la arcilla montmorillonita

En esta sección se discuten los resultados obtenidos del efecto causado por el proceso de molienda mecánica en la arcilla montmorillonita. Desde los resultados obtenidos en las pruebas preliminares para realizar el proceso de molienda adecuado hasta el estudio del cambio en la estructura, morfología y área superficial del material obtenido, apoyándose de diversas técnicas de caracterización como fotografía digital, FT-IR, TGA-DTG, BET, DRX y TEM.

7.1.1. Pruebas preliminares

Las pruebas preliminares con respecto a la primera fase que fue la modificación de la montmorillonita consistieron en la selección del tipo de tazón a utilizar durante la MM y la selección de los tiempos de molienda.

7.1.1.1. Variables definidas durante el proceso de molienda

Durante el proceso de molienda mecánica se propusieron como constantes la velocidad de 600 rpm, 3.5 gramos de muestra por tiempo de molienda y 15 bolas por tazón. Las variables a definir durante el proceso de molienda fueron: el tipo de tazón a utilizar y el tiempo máximo de molienda. Esto fue importante ya que debido a su densidad el tipo de material del tazón afecta el producto de molienda y esto recae en la energía con la que golpeará al material.

En la **Figura 16** se comparan las pruebas de disolución en agua destilada de la arcilla modificada con tazones de carburo de tungsteno (**Figura 16a** superior) y con tazones de acero templado (**Figura 16b** superior), así también se muestran sus precipitados (**Figura 16a y 16b** inferior) respectivamente.

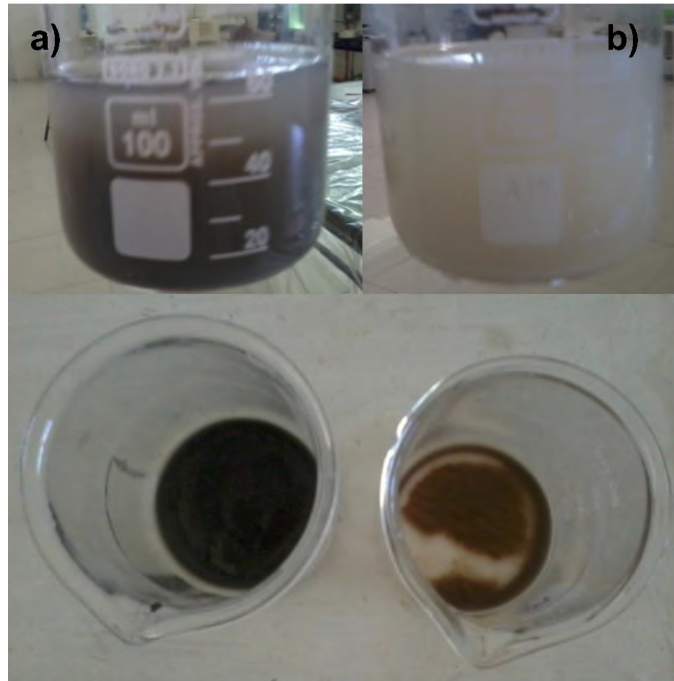


Figura 16. Fotografías de las disoluciones y sus precipitados de arcilla modificada a 390 minutos de molienda con el tazón de carburo de tungsteno (a) y con acero templado (b).

En la **Figura 16** se aprecia a simple vista una diferencia de color entre una y otra muestra, así como una mayor cantidad de precipitado en la arcilla modificada con carburo de tungsteno. La diferencia de color es un fenómeno químico que indica que está existiendo un cambio en la estructura del material por efecto en la capacidad de disolución (Elizondo *et al.*, 2011) debido a la MM. Por ejemplo, algunos estudios como los de Tsai *et al.* (2009) revelan que existe una relación entre las características de color y las capacidades antioxidantes (estructura química) de los caramelos; también Meléndez-Martínez *et al.* (2007) estudiaron la relación entre el color y la estructura química de los pigmentos carotenoides. Por otro lado, la arcilla modificada usando los tazones de acero templado conserva la coloración más próxima a la arcilla natural (esto es óptimo debido a que nos interesa que no cambie de forma radical su estructura). Se optó por trabajar con el tazón de acero templado.

Continuando con el análisis para establecer los tiempos máximos de molienda, se realizó un estudio por DRX a la arcilla modificada a 390 minutos de molienda (**Figura 17**, M390) y se comparó con el difractograma de la arcilla natural (M). El difractograma de la M390 muestra que ninguno de los picos característicos de la arcilla natural (2θ : 7° , 20° , 28.5° , 35°) permanece, por lo cual la estructura cristalina de la arcilla se desordena completamente a tiempos largos transformándola a amorfa. Por lo anterior se optó por trabajar con los tiempos de molienda 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 48 y 96 minutos.

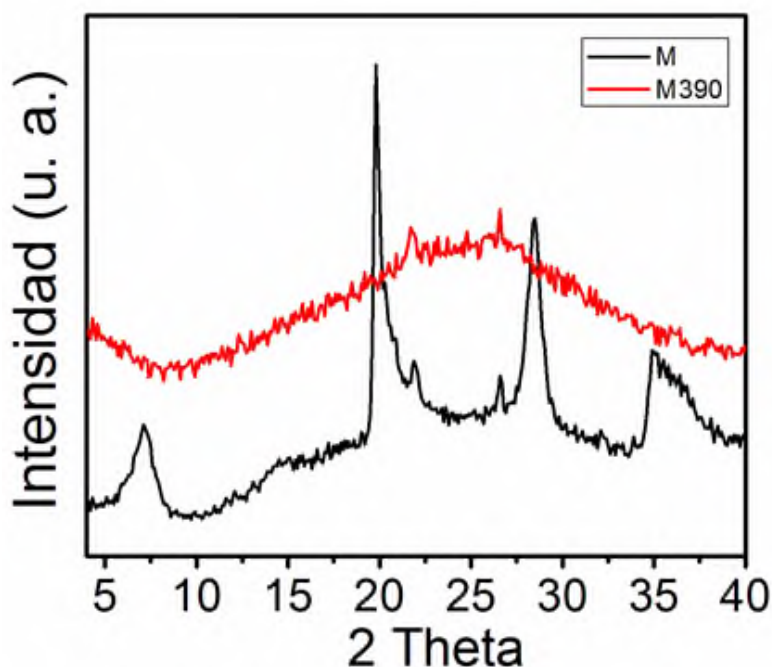


Figura 17.- Difractogramas de la arcilla natural y la arcilla modificada a 390 minutos de molienda

7.1.2. Comportamiento estructural de la arcilla montmorillonita modificada

En la **Figura 18** se presentan los difractogramas de la arcilla modificada a los diferentes tiempos de molienda. El tiempo de molienda mecánica de la arcilla está indicado después de la letra M (ejemplo M6: montmorillonita con 6 minutos de molienda mecánica).

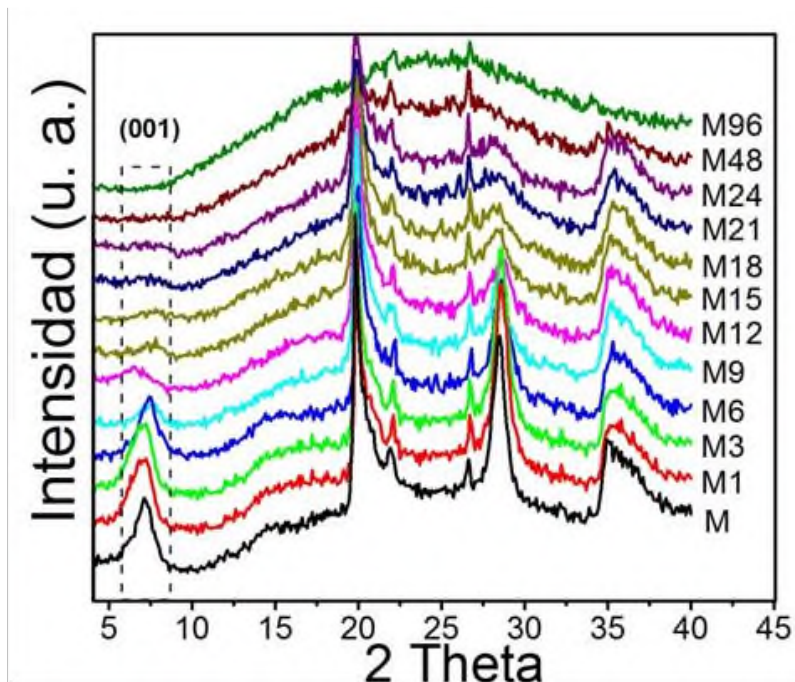


Figura 18.- Difractogramas de la arcilla montmorillonita sometida a MM de alta energía durante los tiempos indicados.

En la **Figura 18** la señal en aproximadamente 7° en 2θ (indicada con el rectángulo punteado) corresponde al plano (001) de la arcilla montmorillonita la cual está asociada con el espaciamiento interplaca de la arcilla. Esta reflexión disminuye con el tiempo de molienda mecánica y desaparece completamente después de 15 min de molienda. Esta tendencia puede estar relacionada con un comportamiento de delaminación o desapilamiento de las placas de la arcilla de manera que la periodicidad de los planos adjudicados al apilamiento disminuye y desaparece con el tiempo de molienda. Aparentemente, los efectos de impacto y alta energía generados durante la MM provocan que las placas de la arcilla se separen o se deformen, de manera que se pierde el comportamiento de apilamiento. Se ha reportado que la MM de alta energía tiene la capacidad de afectar estructuralmente a diversos compuestos inorgánicos. Por ejemplo, Ramadan *et al.* (2010) trabajaron con una arcilla comercial denominada C30B (montmorillonita modificada orgánicamente con derivados de amonio cuaternario) y observaron también la disminución de la intensidad de la señal relacionada con el espaciamiento interplaca. Los autores adjudicaron este comportamiento al cambio

en el apilamiento de la arcilla debido a la energía del impacto durante la molienda. Los trabajos realizados por Dellisanti y Valdre (2005) también indican la desaparición de la señal correspondiente al plano (001) de la arcilla.

Otro efecto observado en los difractogramas de la **Figura 18** es que a 12 min de molienda ocurre un desplazamiento de la señal en 2θ de 7° ($d_{(001)} = 12.61 \text{ \AA}$) a 6.4° ($d_{(001)} = 13.75 \text{ \AA}$). Es sabido que cuando la señal correspondiente al espaciado interplaca se encuentra a menor valor de 2θ indica un incremento en las galerías de la arcilla (espacio interplaca). En sistemas polímero/arcilla, este comportamiento es relacionado con el confinamiento de cadenas poliméricas en el espacio interplaca (Mai y Yu, 2006; Thomas y Stephen, 2010). Sin embargo, aun cuando en el difractograma de la arcilla a 12 min (M12) se observa la señal a un menor ángulo de 7° , no puede considerarse como un cambio significativo de estructura en términos de separación de las placas, dado que el incremento en el espacio interplaca es apenas de 1.2 \AA . No obstante, se puede considerar que en algún momento las placas de la arcilla se separan manteniendo su comportamiento de apilamiento. Aunque, con el impacto continuo de las bolas de molienda con la arcilla la estructura es afectada, disminuyendo el comportamiento de apilamiento de las placas.

Otro efecto importante observado en los difractogramas de la **Figura 18** es la tendencia a la amorfización de la arcilla después de 48 min de molienda mecánica. Algunos autores como Hrachová *et al.* (2007) también observaron por DRX un desorden total de la estructura (amorfización) al modificar la arcilla montmorillonita por molienda mecánica. Los autores adjudicaron este comportamiento a la generación de impactos continuos que afectaron la estructura de la arcilla por el tiempo de molienda extenuante de 3 horas.

Con la intención de identificar un poco más los cambios estructurales que la MM provocó a la arcilla, las muestras de arcilla modificada a diferentes tiempos de molienda fueron caracterizadas por FT-IR. La **Figura 19** muestra los espectros por

FT-IR de la arcilla modificada a los tiempos de molienda indicados (6, 12, 24, 48 y 96 min). A partir de esta caracterización se consideraron solos estos tiempos de molienda, con la intención de hacer más eficiente y acelerar el trabajo de caracterización.

De acuerdo a la **Figura 19** existe una disminución progresiva de la intensidad de la señal situada en la banda a 3624 cm^{-1} , la cual corresponde a las vibraciones moleculares de estiramiento de los grupos Si-OH. Esta señal desaparece completamente a partir de los 48 min de molienda. También ocurre una disminución progresiva de la intensidad de la señal en la banda a 1635 cm^{-1} adjudicada a grupos OH provenientes en parte de moléculas de agua (Ramadán, *et al.*, 2010) confinadas en el espaciado interplaca. Al afectarse la estructura de la arcilla (disminución de los apilamientos de las placas) tal como se comentó anteriormente, las moléculas de agua tienden a migrar o salir del confinamiento. Además, la energía generada durante la molienda provoca la evaporación de estas moléculas. No obstante, esta señal en los espectros de FT-IR no desaparece completamente. Esto se debe a que la estructura de la arcilla contiene también grupos OH en la capa intermedia. Sabiendo que la arcilla montmorillonita estructuralmente está constituida por tres capas; dos capas externas de óxido de silicio y una intermedia de hidróxido de aluminio, es de esperarse que estos grupos no desaparezcan totalmente, a menos que la molienda mecánica afecte también la estructura interna de la arcilla. La banda principal, a 1000 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace Si-O-Si, aparentemente no es afectada. Por el contrario, las señales pequeñas cercanas a esta banda tienden a desaparecer con el tiempo de molienda. Este comportamiento puede ser indicativo de que aun cuando los fenómenos de impacto y generación de energía ocurridos durante la MM pueden afectar la estructura de la arcilla y modificar su orden cristalino, no rompen los enlaces químicos que conforman a las capas oxido de silicio e hidróxido de aluminio de la arcilla montmorillonita. Otras bandas, tales como la flexión de OH a 914 cm^{-1} de Al-Al-OH y a 845 cm^{-1} de Al-Mg-OH y las bandas a 530 y 470 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de Al-O y Mg-O,

respectivamente (Hrachová *et al.*, 2007; Ramadán *et al.*, 2010) también son observables. Notoriamente, en la arcilla modificada a 96 min (M96) y a 6 minutos se observan dos nuevos picos, a 1370 cm^{-1} indicando posiblemente presencia del ion carbonato en el espacio interlaminar (Negrón *et al.*, 2000) y a 1744 cm^{-1} que corresponden a vibraciones moleculares del grupo carbonílico (Suárez *et al.*, 2006) o ácidos carboxílicos (Madrigal-Monarez, 2004).

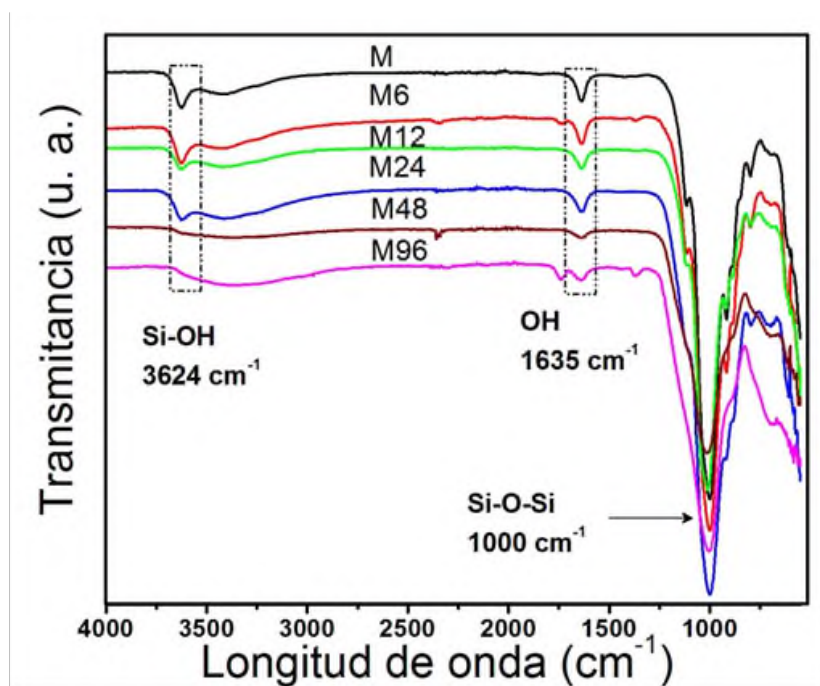


Figura 19.- Espectros de FT-IR de la arcilla modificada por molienda mecánica a los tiempos de molienda indicados.

Con el fin de identificar si los cambios estructurales de la arcilla por los efectos de la MM afectaron el comportamiento térmico, los productos de molienda fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA). La **Figura 20** muestra las curvas de pérdida de peso y la derivada de la pérdida de peso (DTG) en el intervalo de 30 a 900°C .

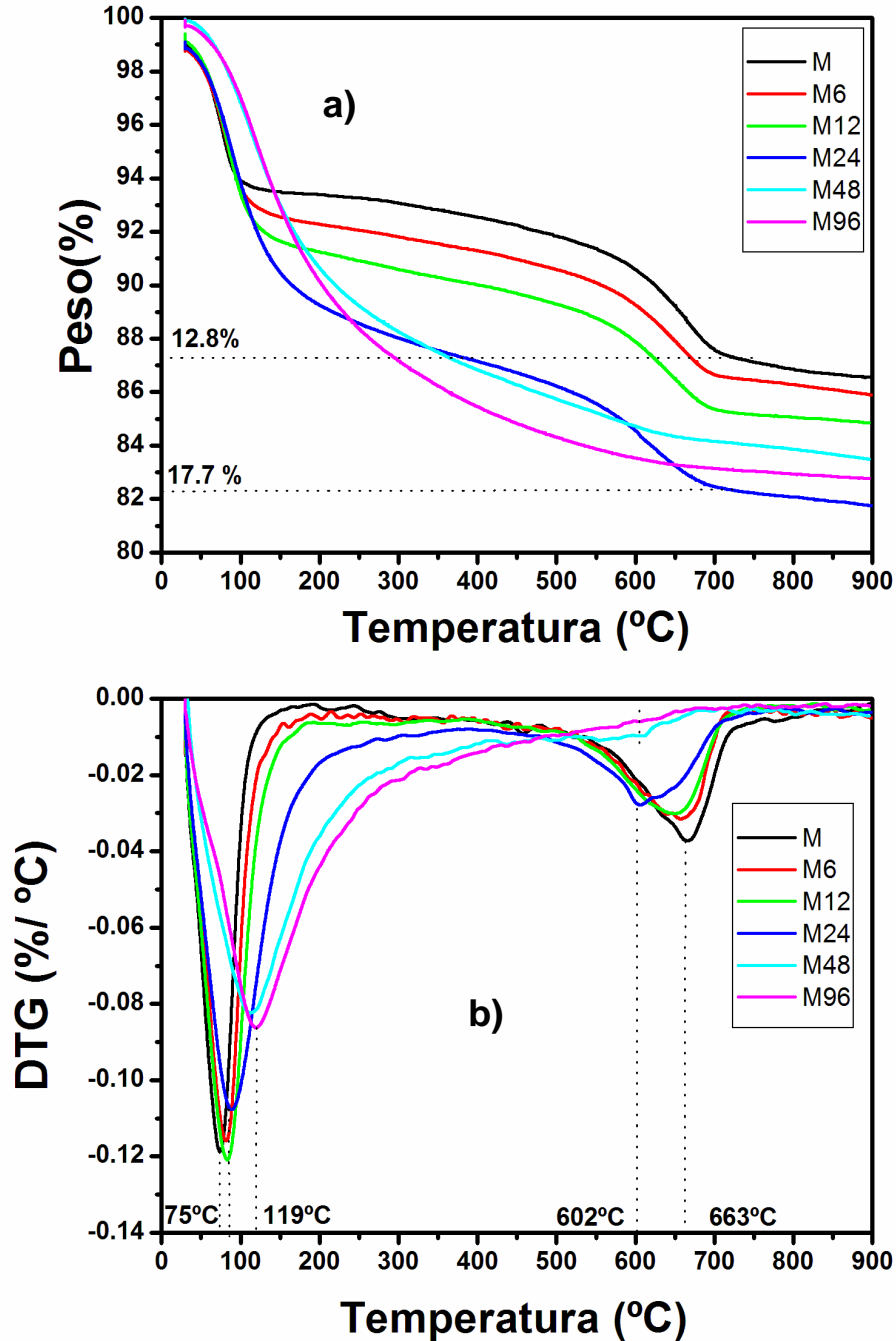


Figura 20.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso de la arcilla modificada a diferentes tiempos de molienda.

En la **Figura 20a** se observa que la pérdida de peso de la arcilla en el intervalo de tiempo estudiado de molienda no rebasa el 20%. Esto implica que la estructura interna de la arcilla no es totalmente afectada, tal como se mencionó en párrafos

anteriores. Es sabido que los componentes cerámicos, en este caso la arcilla, tiene una alta temperatura de degradación mayor a 900° C (Dellisanti y Valdre, 2005). El residuo de la arcilla modificada a 24 min es mayor que el residuo de la arcilla sin modificar, teniendo una diferencia de peso de 4.9%. Esto se debe a los cambios estructurales provocados por la MM. Aunque, de acuerdo a lo observado por FT-IR y TGA se considera que los efectos de la molienda ocurren preferentemente en la superficie de la arcilla.

En la **Figura 20a** también se observan dos reacciones de degradación, una entre 75 y 123 °C con una pérdida de peso de 4.23 a 5.27 % correspondiente a la pérdida de agua adsorbida en la superficie de la arcilla y a las moléculas de agua que pudieron confinarse en los espacios interlaminares (Dellisanti *et al.*, 2006). En este intervalo de temperaturas se observa un desplazamiento del pico máximo hacia valores mayores desde 75 °C hasta 119 °C (**Figura 20b**). Esto implica que los cambios estructurales en la arcilla por MM afectan el comportamiento de adsorción-absorción de agua. La segunda reacción de degradación entre 602°C y 663 °C, con un rango de pérdida de peso entre 11.34 y 15.63 %, corresponde a la deshidroxilación o pérdida de iones OH-unidos a los cationes Al⁺³ (Sertucha y Suárez, 2005; Hrachová *et al.*, 2007). Es notorio, que en las arcillas modificadas a 48 y 96 min de molienda no existe una segunda reacción de degradación. Esto está relacionado con los cambios estructurales en las placas de la arcilla por efectos de alta energía y generación de altos impactos de la molienda, lo cual posiblemente generó debilidad de los enlaces entre las placas adyacentes de la arcilla y por lo tanto la reacción de deshidroxilación es provocada con mayor facilidad, como consecuencia la señal en DTG se vuelve más amplia. Hrachová *et al.* (2007) reportaron que la MM facilita la deshidroxilación de la montmorillonita.

La arcilla es un material cristalino, por lo cual se presentan los siguientes resultados derivados de los difractogramas de la arcilla con la finalidad de observar el efecto de la MM en su estructura cristalina.

En la **Tabla 3** se muestran resultados obtenidos utilizando como base los difractogramas de la arcilla modificada, realizando el refinamiento mediante el programa WinPlotr y tomando como modelo estructural la ficha JCPDS 29-1498 de la base de datos ICDD.

Tabla 3.- Datos obtenidos después del refinamiento Le Bail.

Datos obtenidos a partir de	Tipo de Red	Grupo espacial	a=b (Å)	c (Å)	Alpha= beta	gamma
Ficha-JCPDS 29-1498).	Hexagonal	---	5.165	15.54	---	---
Montmorillonita natural (M) refinamiento	Hexagonal	P 6 m m	5.21(2)	12.72(2)	90°	120°

La arcilla montmorillonita utilizada tiene un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial P6mm, por lo cual podemos ver como características que tiene una celda primitiva, un eje de rotación de orden 6 (60°) y dos planos espejos. La proyección estereográfica de este grupo espacial se presenta en la **Figura 21**.

Los parámetros de celda refinados de la arcilla son a= 5.21(2) Å y c= 12.72(2) Å, y los de la ficha de la base de datos son a= 5.165 Å y c= 15.54 Å. La diferencia entre ellos son de 0.04692 Å para el parámetro de celda “a” y -2.821 Å para “c”. Esta diferencia indica que los parámetros de celda de la arcilla de este trabajo son ligeramente más pequeños a lo reportado especialmente en el parámetro “c”.

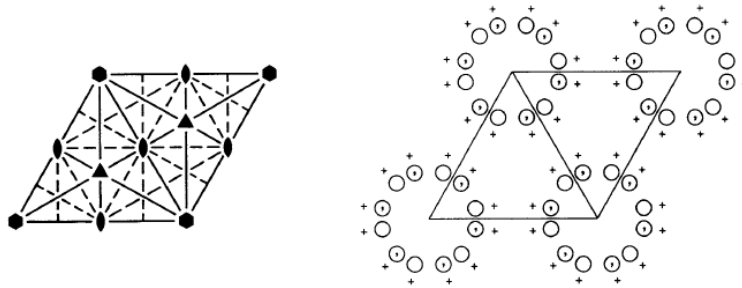


Figura 21.- Geometría del grupo espacial P 6 m m (Hahn, 2005).

La **Tabla 4** muestra los parámetros de celdas de la arcilla modificada a diferentes tiempos de molienda.

Tabla 4.- Parámetros de las celdas a los diferentes tiempos de molienda.

Tipo de Muestra	Parámetros de celdas, Ångström [Å]		
	a	b	c
M	5.21	5.21	12.72
M6	5.21	5.21	12.72
M12	5.21	5.21	12.71
M24	5.17	5.17	12.54
M48	5.01	5.01	12.48
M96	5.01	5.01	12.48

Estos parámetros representan una disminución progresiva en el tamaño de las celdas a causa del tiempo de molienda, con una diferencia entre la arcilla natural y la modificada a 48 minutos de: $a=0.205 \text{ Å}$ y $c=0.239 \text{ Å}$. Sin embargo, al realizar el refinamiento para M96 los datos arrojados son los mismos que para M48 debido a que nuestro sistema ya es amorfo, esto es congruente comparando los resultados de DRX, FT-IR y TGA donde vemos que la molienda causa daño a la estructura. La modificación de la arcilla causa daño hasta el punto de reducir el tamaño de su celda.

Para la información microestructural de la arcilla modificada, presentada en la **Tabla 5**, el material cristalino de referencia fue óxido de itrio (Y_2O_3), el cual permitió estimar y eliminar las contribuciones instrumentales en los difractogramas y obtener de forma más precisa información sobre el tamaño de cristalito en las arcillas modificadas.

Tabla 5.- Tamaño de cristalito

Tiempo de molienda minutos [min.]	Esfuerzo residual	Tamaño del cristalito Nanómetros [nm]
0	348.94 (0.2)	71.31 (0.06)
6	316.38 (0.0)	70.76 (0.03)
12	225.78 (0.1)	84.93 (0.03)
24	343.47 (0.1)	56.66 (0.02)
48	836.35 (0.3)	23.48 (0.01)
96	1020.65 (0.4)	23.29 (0.01)

En la **Tabla 5**, se muestra la información sobre el tiempo de molienda, la tensión residual máxima promedio, y el tamaño de cristalito, lo que se encuentra entre paréntesis en ambos casos es la desviación estándar. Con esta información se confirma la presencia de cristalitos nanométricos, inicialmente con la arcilla natural de 71.31 nm. Se puede observar que a mayor tiempo de molienda, el tamaño de cristalito de la arcilla disminuye, desde 71.31 nm hasta 23.29 nm y que la tensión residual va en aumento, lo que indica que existe una mayor cantidad de defectos, probablemente defectos de tipo lineales o dislocaciones. Algunos autores como Dos Santos *et al.*, (2011) utilizaron también el método de Rietveld para obtener información del tamaño de cristalito en su fase de perovskita.

7.1.3. Cambios en el área superficial de la arcilla modificada y su morfología

Análisis del área superficial por BET

En la **Tabla 6** se muestran los resultados de medición de área superficial de la arcilla modificada.

Tabla 6.- Resultados de área superficial y diámetro de poro (BET).

<i>Muestra</i>	<i>Área superficial</i> ($a_{m\text{ BET}} [\text{m}^2\text{g}^{-1}]$)
M	16.223
M6	25.763
M12	43.977
M24	46.458
M48	28.651
M96	13.580

La arcilla muestra un área superficial inicial de 16.223 m²/g, esta incrementa hasta los 24 minutos de molienda con un valor de 46.458 m²/g. A mayores tiempos de molienda (en referencia a 24 min) el área superficial de la arcilla disminuye, probablemente esto sea por la creación de mayores defectos superficiales (dislocaciones) y como pudimos observar por DRX (**Figura 18**) la arcilla se vuelve amorfa a 98 minutos de molienda. El área superficial disminuye debido a la existencia de aglomeración de placas a mayores tiempos de molienda, sin embargo el incremento de área superficial a los 24 minutos de molienda es conveniente debido a la dispersión que se pretende realizaran del TiO₂/Arcilla en la matriz polimérica.

Algunos autores como Valášková *et al.*, (2011) han observado cambios favorables de aumento de área superficial en la caolita, después de modificarla por MM y tratarla con ácidos.

En cuanto a sus isothermas de absorción / desorción (**Figura 23**) La IUPA maneja isothermas tipo I, II, III, IV, V y VI, he histéresis H1, H2, H3 y H4, nuestras isothermas corresponden al tipo IV típicas de materiales sólidos mesoporosos (Auta y Hameed, 2012; Vargas–Rodríguez *et al.*, 2008) es decir adsorbentes que tienen un tamaño de poro entre 20 y 500 Ångstrom, e histéresis tipo H3 típica de aglomerados de poros de placas (según la IUPA). Este tipo de isothermas e histéresis se observan en todos los casos de modificación por MM de la arcilla presentados en la **Figura 23**.

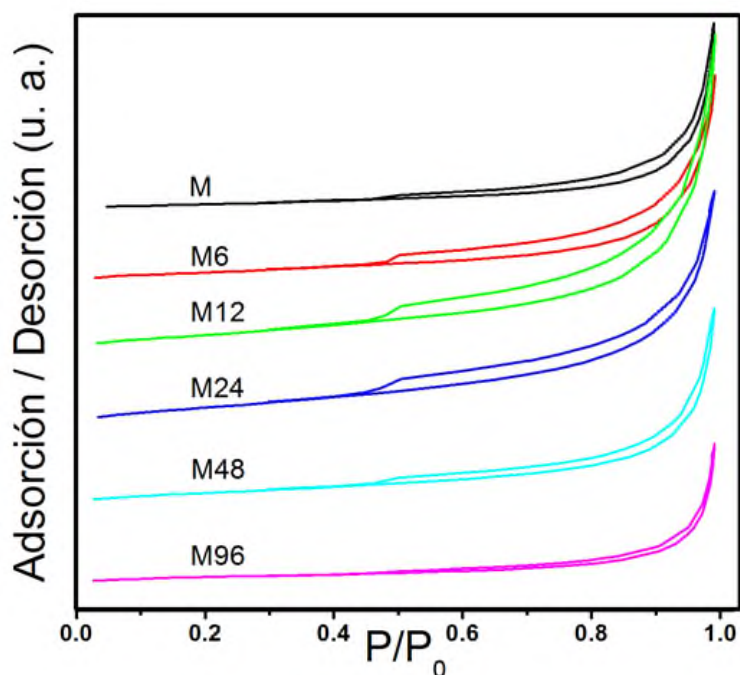


Figura 23.- Isothermas de la arcilla modificada por molienda mecánica.

La morfología de 4 muestras (M, M6, M12 y M96) de arcilla se presenta en la **Figura 24**, dicha morfología fue observada por microscopia electrónica de transmisión.

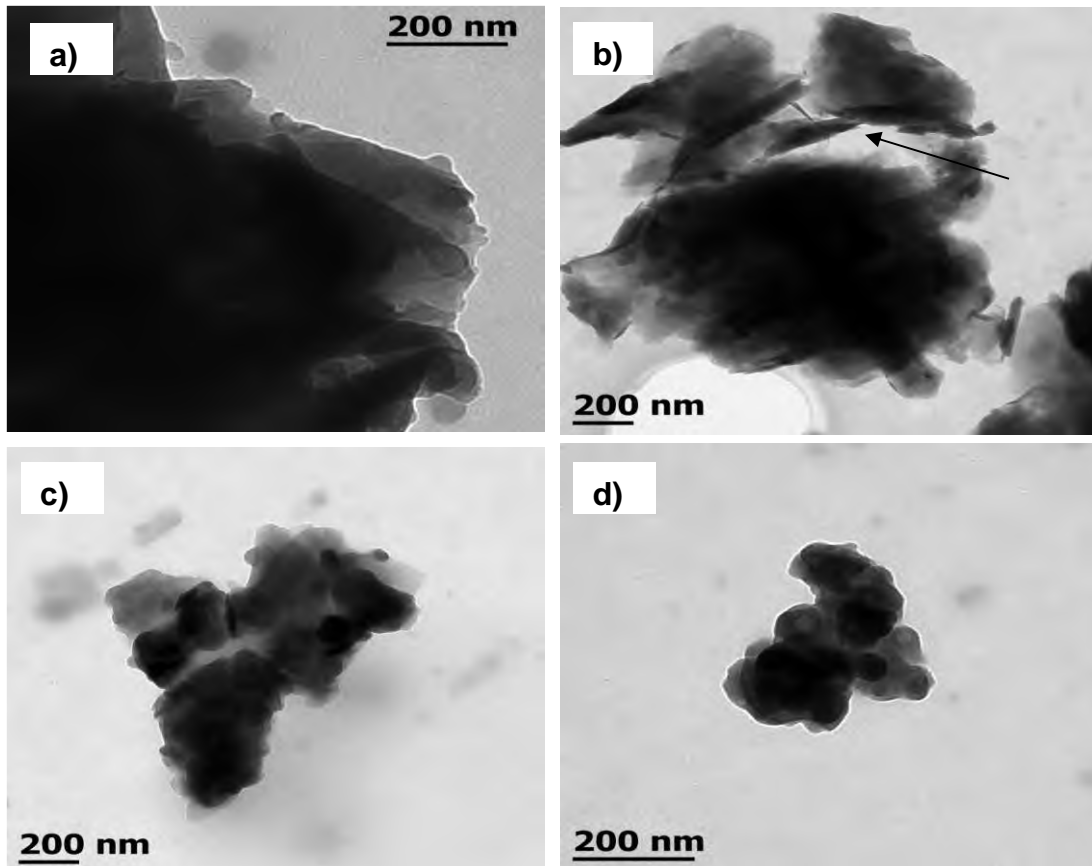


Figura 24.- Micrografías por TEM: a) M, b) M6, c) M12 y d) M96 (mag. de 100000x)

Podemos observar que la arcilla tiene una morfología de láminas aglomeradas (**Figura 24a**), al someterla a molienda mecánica por 6 minutos (M6, **Figura 24b**) se observa la delaminación de las placas (indicado con la flecha en negro). Se puede apreciar claramente en estas imágenes que a medida que el tiempo de molienda aumenta existe una reducción de tamaño de partículas (**Figura 24c y d**), así como un cambio de morfología debido al impacto de las bolas con la arcilla durante el proceso de molienda. En las mismas muestras pero a mayores aumentos (**Figura 25**) se observa a través de las micrografías la disminución del aglomerado de las placas, también se puede apreciar un cambio morfológico en las partículas (forma esférica) debido al impacto por molienda mecánica la cual provoca la pérdida de la forma original de las placas, probablemente porque estas sufren los mayores defectos en sus bordes, lo que provoca que haya un desdoblamiento y vayan adquiriendo esta forma esférica. Después de 6 minutos

de molienda se empiezan a notar la delaminación de las placas en forma de divisiones en el material (área señalada con las flechas blancas) a medida que el tiempo de molienda aumenta. Estas divisiones desaparecen a los 96 minutos de molienda acompañado de la pérdida del arreglo laminar. Este estudio corrobora los resultados de área superficial donde existe un incremento de área a tiempos de molienda cortos y un decremento después de 24 minutos de molienda. Por TEM y DRX se observó que existe una delaminación de la arcilla a tiempos cortos, indicando con ello la gran cantidad de defectos que pudieron haberse creado durante el proceso de molienda mecánica, distorsionando y fragmentando las placas. Estos resultados concuerdan con los estudios realizados por Dellisanti & Valdre (2005) y Ramadán *et al.*, (2010), quienes demostraron por TEM cambios de morfología y disminución de tamaño en la arcilla modificada por molienda.

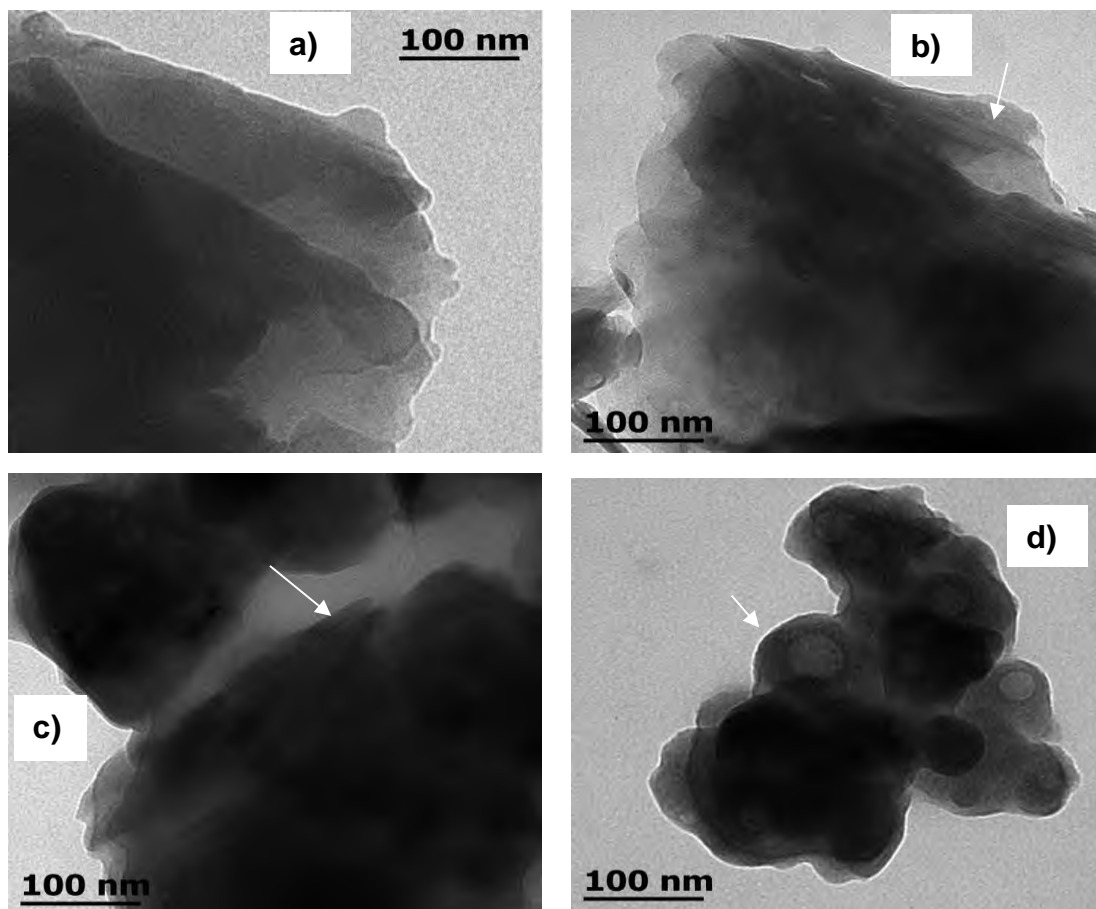


Figura 25.- Micrografías por TEM: a) M, b) M6, c) M12 y d) M96 (mag. de 200000x)

7.1.4 Conclusiones del capítulo

- ✓ La molienda mecánica generó cambios importantes en la estructura de la arcilla desde los 15 min de molienda. Provocó delaminación y daño estructural de la arcilla por los choques y la alta energía generada durante la molienda.
- ✓ Tanto las curvas por análisis térmico, como los análisis por FTIR corroboran cambios estructurales y la delaminación de la montmorillonita.
- ✓ El área superficial se incrementó hasta los 24 min de molienda, decreciendo a tiempos mayores.
- ✓ Por TEM se observó que los aglomerados de arcilla disminuyeron, así como un cambio morfológico a tiempos mayores de molienda.
- ✓ El refinamiento de los difractogramas de las arcillas indican una disminución progresiva en el tamaño de las celdas, así como una disminución del cristalito, existiendo con ello, una mayor cantidad de defectos en las fronteras a causa del tiempo de molienda.

7.1.5. Referencias

- Auta, M., & Hameed, B. (2012). Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 198, 219–227.
- Dellisanti, F., & Valdre, G. (2005). Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite. *Applied Clay Science*, 28, 233–244.
- Dellisanti, F., Minguzzi, V., & Valdre, G. (2006). Thermal and structural properties of Ca-rich Montmorillonite mechanically deformed by compaction and shea. *Applied Clay Science*, 31, 282–289.
- Dos Santos, A. G., Fontes, F. A., De Sousa, J. F., & Souza, C. P. (2011). Síntesis y Refinado por el Método Rietveld de la fase perovskita obtenida a partir del Método de Co-precipitación vía Oxalato. *Información Tecnológica*, 22, 17-28.
- Elizondo, M. C., Baudrit, J. V., & Gallo, A. C. (2011). Uso de nanomateriales en polímeros para la obtención de bioempaques en aplicaciones alimentarias. *Revista de la Sociedad Química de Perú*, 77, 292-306.
- Hahn, T. (2005). *International Tables for Crystallography*. Netherlands: Springer.
- Hrachová, J., Komadel, P., & Fajnor, V. S. (2007). The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite. *Materials Letters*, 61, 3361-
- Liu, X. C., Zhang, H. W., & Lu, K. (2015). Formation of nano-laminated structure in nickel by means of surface mechanical grinding treatment. *Acta Materialia*, 96, 24–36.
- Madrigal-Monarez, I. (2004). Retención de plaguicidas en suelos de dispositivos amortiguadores: Barreras de hierba y zonas arboladas: Papel de las materias orgánicas. *Presentada para obtener el título de Doctor del Institut Agronomique Paris-Grignon*. Universidad Autonoma del estado de Morelos y Institute National de la Recherche Agronomique.
- Mai, Y.-W., & Yu, Z.-Z. (2006). *Polymer nanocomposites*. England: Woodhead Publishing.

- Meléndez-Martínez, A. J., Britton, G., Vicario, I. ..., & Heredia, F. J. (2007). Relationship between the colour and the chemical structure of carotenoid pigments. *Food Chemistry*, *101*, 1145-1150.
- Negrón, G., Soto, L., Guerra, A., Lomas, L., & Méndez, J. (2000). Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas. *Revista de la sociedad Química de México*, *44*, 251-256.
- Ramadán, A. R., Esawi, A. M., & Gawad, A. A. (2010). Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B). *Applied Clay Science*, *47*, 196–202.
- Sertucha, J., & Suárez, R. (2005). Materiales inorgánicos aplicados en la fabricación de piezas de fundición. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, *3*, 17-27.
- Suárez, M., Vicente, M. Á., Rives, V., & Sánchez, M. J. (2006). *Materiales arcillosos: De la geología a las nuevas aplicaciones*. Salamanca: Sociedad española de arcillas.
- Thomas, S., & Stephen, R. (2010). *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*. Singapore: John Wiley & Sons.
- Tsai, P.-J., Yu, T.-Y., Chen, S.-H., Liu, C.-C., & Sun, Y.-F. (2009). Interactive role of color and antioxidant capacity in caramels. *Food Research International*, *42*, 380-386.
- Tuesta, E. G., Vivas, M., Sun, R., & Gutarra, A. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista de la Sociedad Química de Perú*, *71*, 26-36.
- Valášková, M., Barabaszová, K., Hundáková, M., Ritz, M., & Plevová, E. (2011). Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures. *Applied Clay Science*, *54*, 70–76.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., Gómez-Vidales, V., Vázquez-Labastida, E., García-Bórquez, A., Aguilar-Sahagún, G., Murrieta-Sánchez, H., & Salmón, M. (2008). Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, *25*, 135-144.

Capítulo 7.2. Influencia de la arcilla modificada por molienda mecánica en la formación de nanocompuestos a base de hule natural /dióxido de titanio

Durante este capítulo se discutirán los resultados de los efectos estructurales, morfológicos y térmicos que causa la incorporación de la arcilla modificada al hule natural y de igual forma en el sistema Hule/TiO₂/Arcilla-modificada.

7.2.1. Pruebas preliminares

Como se mencionó anteriormente el agua destilada se utilizó como medio dispersante para nuestros componentes inorgánicos. El látex tiene una concentración aproximada de 55 % de agua. Por lo que se realizaron las pruebas preliminares de relación Látex-agua de 1:2, 1:1.5 y 1:1, con la finalidad de observar cuál de estas relaciones propuestas podría permitir un proceso de mezclado más adecuado y una buena coagulación con metanol.

7.2.1.1. Sistema de mezclado látex-agua

La **Figura 26** muestra las imágenes del mezclado en el sistema látex/TiO₂/arcilla a diferentes concentraciones de látex- agua.



Figura 26.- Mezclado del sistema látex/TiO₂/arcilla en relaciones 1:2, 1:1.5 y 1:1.

En la **Figura 26** se observa una solución homogénea en la relación 1:2, así como una gran fluidez del líquido. Sin embargo, al momento de realizar el proceso de coagulación con metanol este proceso tarda mucho más tiempo, por lo cual se tiene la hipótesis que existe un exceso de agua y es por esto que es más difícil poder coagular en metanol. Para el caso de la relación 1:1 durante el proceso de mezcla mecánica se coagulo el látex rápidamente sin necesidad de metanol. Sin embargo, es necesario coagular la muestra en metanol ya que este ayuda a inhibir el crecimiento microbiano (Yescas-Yescas, 2012). Se sabe que el TiO_2 tiene propiedades antimicrobianas (Seentrakoon *et al.*, 2013) pero éste solo se activa al ser expuesto a la luz UV (Erdem *et al.*, 2010) y por tanto necesita la actividad antimicrobiana del metanol. Si dejamos que el sistema se coagule por agitación mecánica existe un crecimiento microbiano que se hace evidente entre los 5 y 7 días.

Para el caso de la relación 1:1.5 no se coagula en el transcurso del mezclado mecánico y al momento de realizar el coagulado por metanol este fue casi instantáneo, por lo que se optó por trabajar con esta relación, recordando que se partió de un sistema Hule/ TiO_2 /Arcilla. Durante todo el proceso de la creación de nuestros nanocompositos se utilizaron la misma relación 1:1.5.

7.2.2. Estudio de las consecuencias en la estructura de los sistemas bifásicos y trifásicos a causa de la modificación de la montmorillonita

La **Figura 27** representa los difractogramas de los sistemas bifásicos Hule/Arcilla-modificada (HnA, HnA6, HnA12, HnA24, HnA48, HnA96), así como el difractograma del hule natural (Hn).

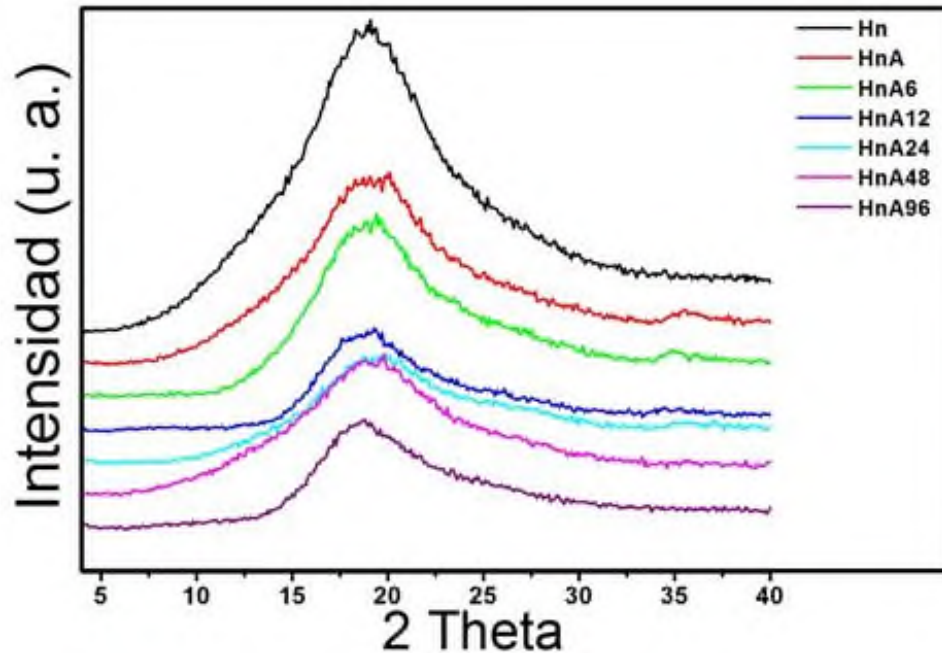


Figura 27.- Diffractogramas de los sistemas Hule (Hn) y Hule/Arcilla-modificada (HnAt) donde t es el tiempo de molienda.

El Hn es considerado como un material amorfo, en el difractograma se puede apreciar un pico ancho que empieza desde 10° hasta 30° en 2theta. En los siguientes difractogramas (**Figura 27**) se ve sólo el pico ancho del Hn, esto debido a que solo se utilizó el 3% de arcilla y posiblemente sea este el motivo de que no podemos observar ningún pico correspondiente a la arcilla.

En la **Figura 28** se presentan los difractogramas correspondientes al sistema trifásico o ternario Hule/TiO₂/Arcilla-modificada.

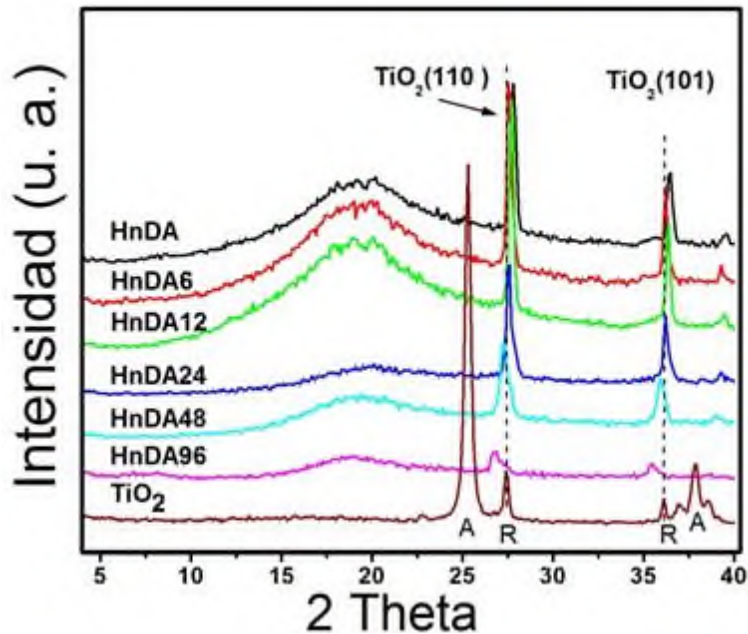


Figura 28.- Difractogramas de los sistemas HnDA, HnDA_t (donde t es el tiempo de molienda).

Los picos característicos de la montmorillonita no aparecen en los difractogramas de los sistemas trifásicos (**Figura 28**), sin embargo, los picos característicos del TiO₂ si fueron observados, principalmente los que corresponden a las fases anatasa (predominante) y rutilo. Los difractogramas de los sistemas trifásicos muestran solamente los picos característicos de la fase rutilo (Seentrakoon *et al.*, 2013), lo que indica que no existe presencia de fase de anatasa en los nanocompuestos obtenidos. Este comportamiento es debido al proceso de sonicación acuosa que se realizó a los reforzantes (TiO₂ y arcilla) durante el trascurso de creación de los nanocompuestos. Se observa también que los picos empiezan a desplazarse a ángulos más bajos (este efecto será mejor discutido en el capítulo 7.3, correspondientes a la **Figura 37**).

Algunas Investigaciones realizadas por Patil & Pandit (2007) y Moholkar *et al.* (2000) mencionan que durante la cavitación (fenómeno que se da en la sonicación) existe un colapso de millones de burbujas de vapor microscópicas en el líquido, el colapso o implosión de estas cavidades crea altas temperaturas y

presiones más o menos alrededor de 5,000-10,000 K y 1,000 a 2,000 atm. Prasad *et al.* (2010) reportaron que la sonicación genera la energía suficiente para que el TiO_2 cambie de fase, predominando la fase de rutilo desapareciendo completamente la anatasa.

En la **Figura 29** se presentan los resultados de FT-IR de los nanocompuestos. En el espectro de transmitancia característico del hule natural (Hn) podemos observar bandas vibracionales a 836, 1090, 1128, 1375, 1450, 1663, 2915, 2928 y 2961 cm^{-1} que están relacionadas con las unidades monoméricas del cis-1,4-poliisopreno (Silva *et al.*, 2011).

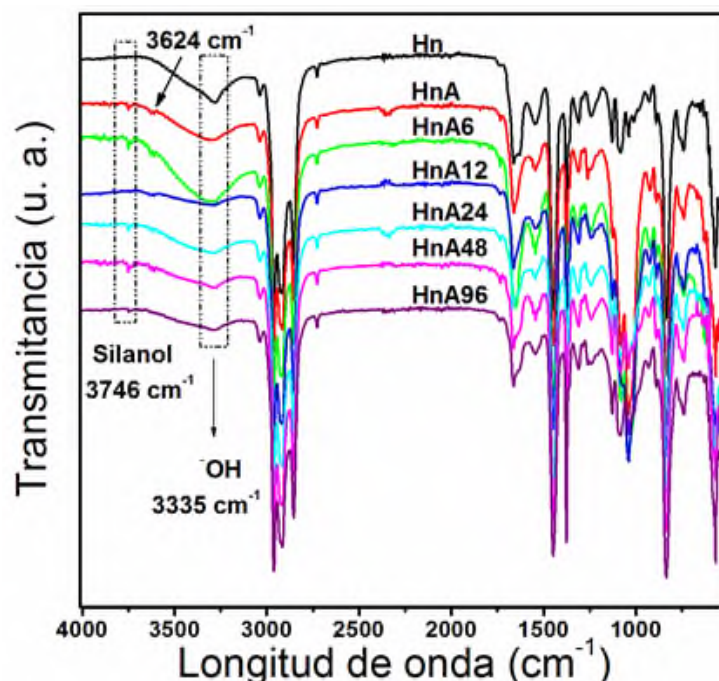


Figura 29.- Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) del sistema Hn, HnAt (donde t es el tiempo de molienda).

La banda situada en 3746 cm^{-1} (primer rectángulo de la **Figura 29** marcado con líneas punteadas) pertenece al grupo silanol (Beltrán *et al.*, 2003), silicio con la conectividad de O-H que aparece en los nanocompuestos de Hule/Arcilla-modificada, esta señal tiende a aumentar y posteriormente disminuir de intensidad con relación al tipo de arcilla incorporada en el hule natural, es importante

mencionar que esta banda no es característica de las vibraciones correspondientes a la montmorillonita, por lo que se piensa que puede ser por las moléculas de agua absorbidas durante el proceso del mezclado en solución acuosa, debido a la capacidad de la arcilla de adsorción de moléculas orgánicas o polares (Serge *et al.*, 2008; Sabu y Ranimol, 2010). A 3335 cm^{-1} (**Figura 29**) se observa la banda de vibración del grupo -OH correspondientes al metanol, el cual fue el disolvente (Castro *et al.*, 2008; Valera-Zaragoza *et al.*, 2014). El disolvente se utilizó para coagular los sistemas de látex y probablemente se quedaron partículas de metanol atrapadas durante el proceso. La intensidad de la banda aumenta con pocos minutos de molienda y después disminuye conforme aumenta el tiempo de molienda por lo que se piensa que la modificación por MM de la arcilla afecta directamente la interacción del nanocompuesto en el proceso de coagulación (es importante mencionar que esto fue evidente al momento de coagular nuestros sistemas HnA24, HnA48 y HnA96, el proceso requirió de más tiempo). La señal a 3624 cm^{-1} tiende a disminuir hasta desaparecer (solo aparece en las muestras con arcilla). En el capítulo 7.1 (**Figura19**) se determinó que esta banda corresponde a la arcilla montmorillonita y está asociada a las vibraciones moleculares de estiramiento de los grupos Si-OH. La señal a 3624 cm^{-1} disminuye debido a la modificación de la estructura de la arcilla causada por la molienda mecánica.

En el caso de las muestras con la incorporación de TiO_2 (**Figura 30**, sistemas trifásicos) el espectro de referencia es el de HnDA. La banda a 3624 cm^{-1} corresponde a los enlaces entre el hidrógeno del agua interlaminar con los oxígenos superficiales de la arcilla (Si-OH). La señal disminuye de intensidad hasta desaparecer, debido a la modificación estructural sufrida por la arcilla causado por la molienda mecánica. La banda a 3335 cm^{-1} corresponde a la vibración -OH del metanol y tiende a disminuir. Mientras que la banda correspondiente a la vibración Si-OH (3746 cm^{-1}) se mantiene sin cambio. Esto indica que la adición del TiO_2 está siendo compatible con nuestro sistema debido a

que como observamos en la **Figura 29** estos cambios no se ven reflejados, sino hasta la adición del TiO_2 a la matriz polimérica.

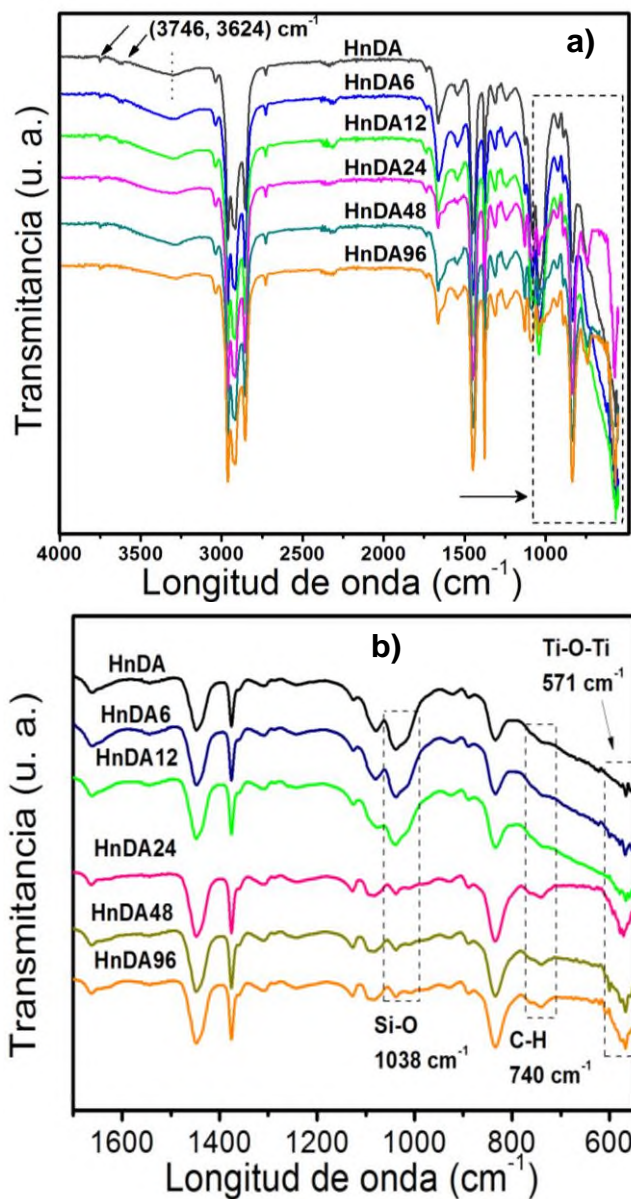


Figura 30.- Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) del sistema HnDA, HnDA_t (donde t es el tiempo de molienda), (a) de 4000 - 400 cm^{-1} y (b) de 1700 - 400 cm^{-1} .

Por otro lado, los nanocompuestos que contienen arcillas a mayores tiempos de molienda (HnDA24, HnDA48 y HnDA96) tienen una disminución de intensidad de la banda de transmitancia de las vibraciones de Si-O (Hernández-Torres *et al.*, 2014) en la región a 1038 cm^{-1} (**Figura 30b**). En estos espectros aparecen dos nuevas bandas, a 740 cm^{-1} ; vibraciones de C-H (Quintero *et al.*, 2014) y a 571 cm^{-1} ; vibraciones Ti-O-Ti (Enríquez *et al.*, 2011).

De acuerdo a Panrata *et al.* (2012), la presencia de componentes dispersos en hule natural a través de bandas de FT-IR puede ser indicativo de compatibilidad de los componentes en el sistema. Los autores utilizaron como soporte trietilcitrato (TEC) y dióxido de titanio (TiO_2) en una matriz de hule natural con la finalidad de obtener un producto farmacéutico y establecieron cierta compatibilidad del sistema cuando algunas de las bandas características del TEC se vieron reflejadas en el espectro final del nanocompuesto.

7.2.3. Estudio del comportamiento térmico en los sistemas bifásicos y trifásicos

A continuación se presentan los resultados por análisis térmico gravimétrico para los sistemas bifásicos y trifásicos con la finalidad de evaluar el efecto de la incorporación de la arcilla modificada y el TiO_2 en la estabilidad de degradación del hule natural. Se sabe que el hule natural normalmente degrada a 390°C . En la **Figura 31** se presentan los resultados para los sistemas bifásicos.

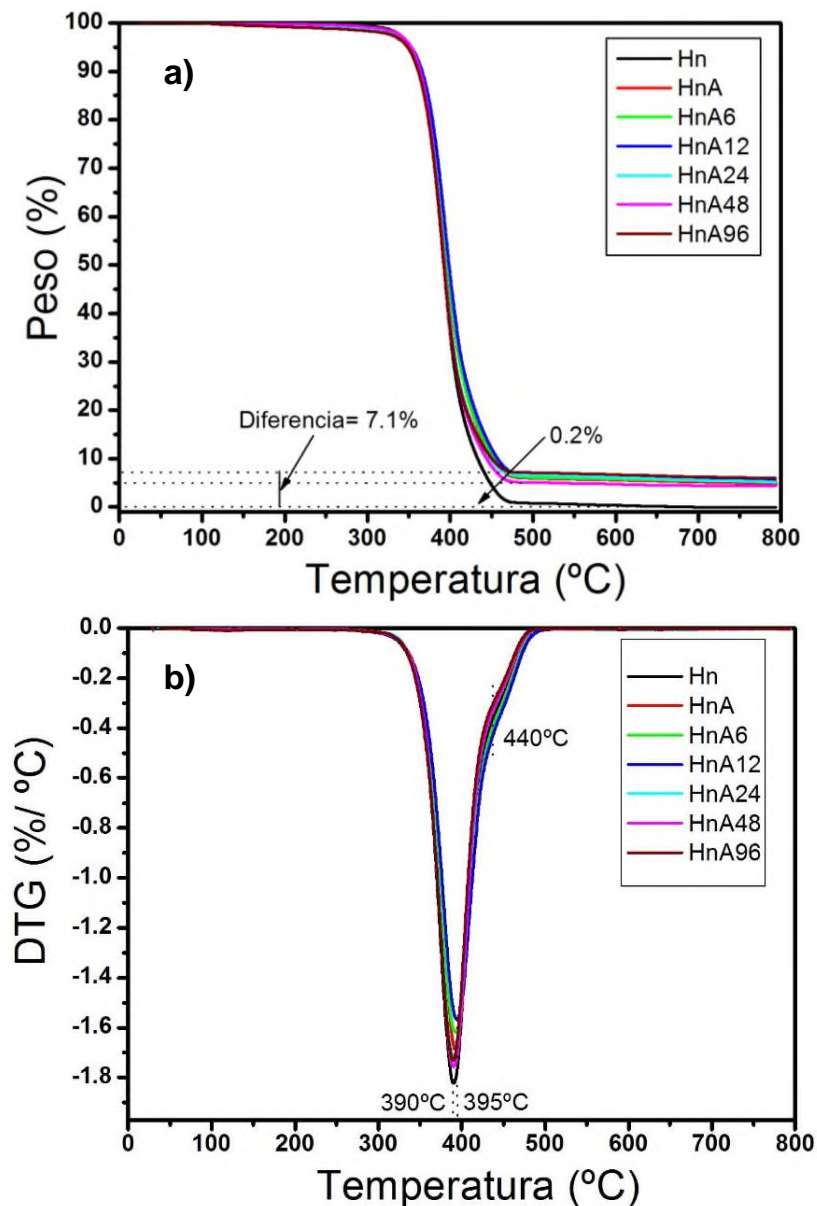


Figura 31.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso del sistema Hn y HnAt.

Para el caso del Hn la temperatura promedio de degradación es de 390°C por lo cual el residuo es casi nulo (0.2%, **Figura 31a**). Sin embargo, para los compuestos con incorporación de arcilla modificada la degradación no fue completa, existiendo una diferencia de hasta 7.1% con el Hn. Lo anterior se asocia a que la temperatura de degradación de la arcilla está por arriba de los 800°C (Dellisanti y Valdre, 2005). En el caso del nanocompuesto HnA48 muestra un residuo del 5% lo que

puede estar indicando que ya no hay buena dispersión en la matriz polimérica. Es importante mencionar que se realizaron varias pruebas por TGA de este nanocompuesto y se realizó un promedio. De la primera derivada de los termogramas (**Figura 31b**) se puede identificar un pequeño hombro alrededor de 440 °C el cual se atribuye a las redes cicladas de las cadenas moleculares y a su entrecruzamiento (Martins *et al.*, 2008). De la misma forma se observan dos picos a 390°C y 395°C. El pico a 390°C corresponde a la temperatura de degradación del hule natural. En las muestra HnA6 y HnA12 se observó un incrementando en la temperatura de degradación a 395°C. Por DRX no se pudo observar ninguno de los picos característicos de la arcilla y por tanto no se pudo identificar si presentaban exfoliación o una mejor dispersión en el polímero. Sin embargo, el hecho de que exista un desplazamiento favorable en la temperatura de degradación en los nanocompuestos HnA12 y HnA6 indica que existe una mejor dispersión de la arcilla modificada en el polímero, aunque solo en estos sistemas. Lo anterior se fortalece debido a que se sabe que la protección térmica del hule depende de la dispersión de sus componentes nanométricos (Valera-Zaragoza *et al.*, 2008).

En la **Figura 32** se muestran las curvas de TGA y DTG del sistema trifásico Hule/TiO₂/Arcilla-modificada, el blanco corresponde al nanocompuesto HnDA. Todos los termogramas (**Figura 32a**) muestran una sola caída de pérdida de peso que corresponde a la degradación del hule natural. Sin embargo es evidente un residuo sobrante de hasta un 14.61% debido a la adición del segundo reforzante (TiO₂). Las partículas de TiO₂ también se degradan por arriba de los 800°C, por lo tanto comparado con la figura 31a la cantidad de residuo es mayor. Otro punto importante es la menor diferencia de residuo que existe entre el blanco HnDA en comparación con las muestras HnDA24 y HnDA96. Sin embargo, las muestras HnDA6, HnDA12 y HnDA48 no presentan cambios con respecto al blanco. Como en el caso anterior (**Figura 31a**) puede deberse a la dispersión no homogénea de las partículas en la matriz. A partir de 24 minutos de molienda la dispersión del TiO₂ en la matriz polimérica no es adecuada.

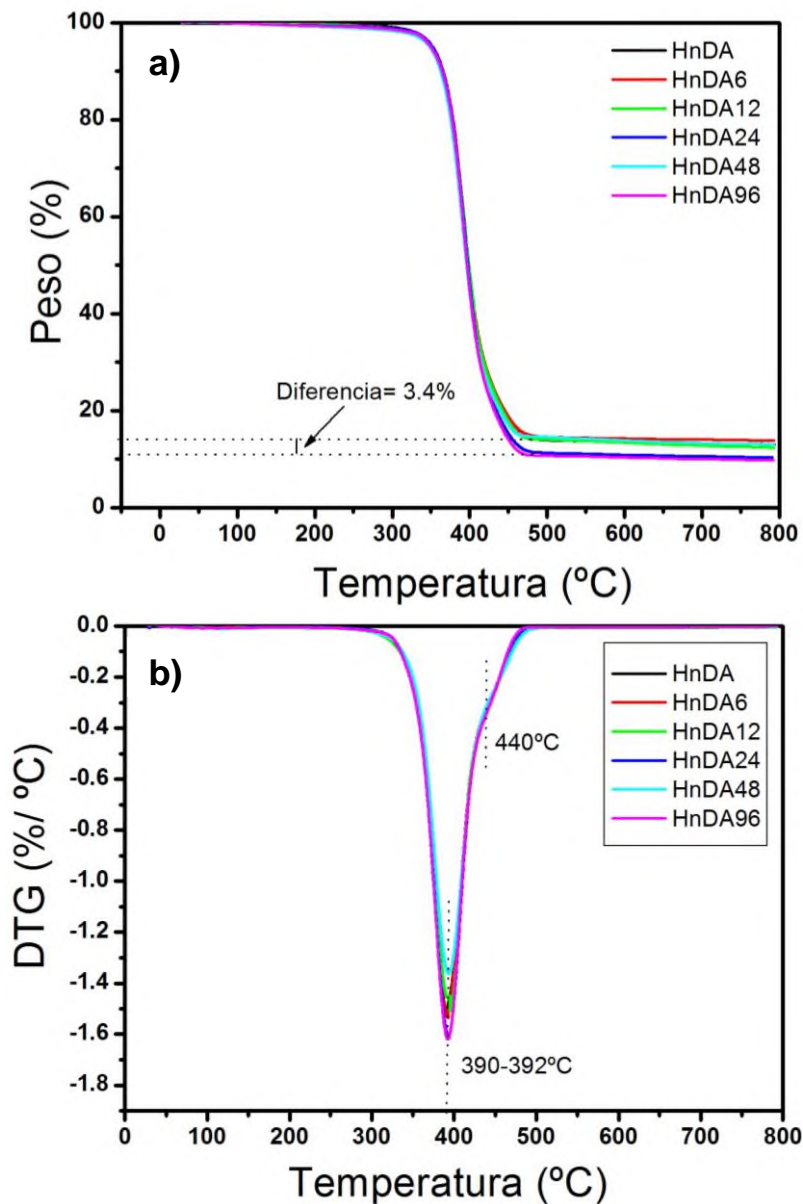


Figura 32.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso del sistema trifásico HnDA y HnDA_t.

En la **Figura 32b** se observa que la temperatura de degradación del HnDA se encuentra entre 390-392 °C, temperatura que corresponde a las cadenas poliméricas del hule natural. Las muestras que contienen arcilla modificada y TiO₂ adoptan la misma temperatura de estabilidad térmica, no existiendo cambios significativos.

7.2.4. Consecuencias en la morfología de los nanocompuestos

Microscopia electrónica de barrido (SEM) y estudio de la composición química por EDX

En la **Figura 33** se muestran dos imágenes por SEM de Hn con arcilla natural y modificada, las imágenes fueron obtenidas por electrones secundarios. La primera imagen corresponde a HnA, se observa claramente un aglomerado de capas apiladas de arcilla lo que se debe a las atracciones interfaciales entre ellas (Koo *et al.*, 2003). Sin embargo, no se observaron placas individuales de arcilla. En HnA48 la arcilla sufre una gran disminución de tamaño y pierde su forma laminar adoptando una forma esférica.

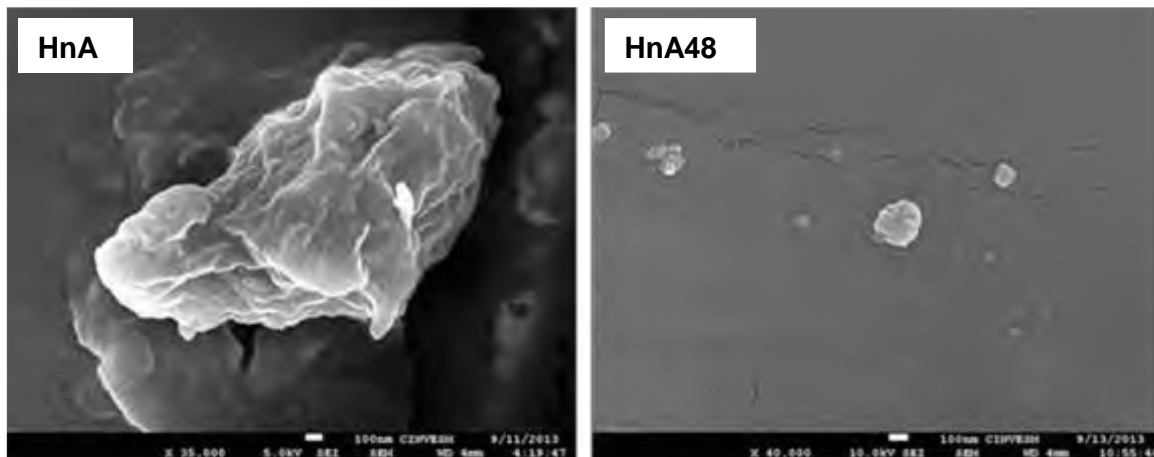


Figura 33.- Micrografías por SEM del hule/arcilla (HnA) y Hule/Arcilla-modificada a 48 min. (HnA48).

Tal como se observó en las **Figuras 24** y **25** del capítulo 7.1 la arcilla a mayores tiempos de molienda reduce su tamaño y cambia su morfología laminar por lo cual es evidente observar estos resultados.

En la **Figura 34** se muestra una imagen de electrones dispersados del nanocompuesto HnDA.

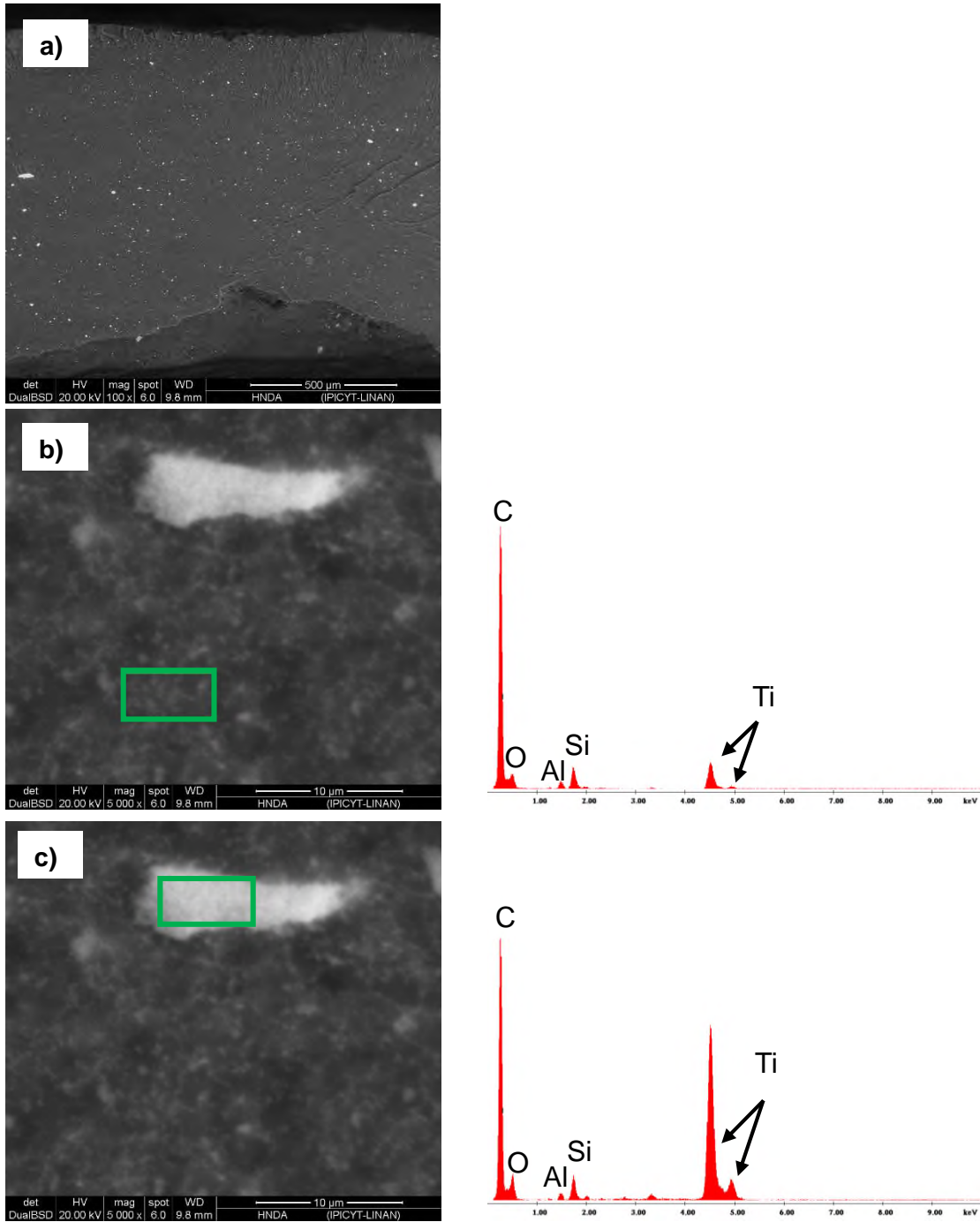


Figura 34 .- Micrografías por SEM y EDX del sistema HnDA, (a) región total de análisis, (b) región de análisis fuera de la partícula y a su izquierda su EDX, (c) región dentro de partícula y a su izquierda el EDX.

La **Figura 34a** muestra una zona representativa de la muestra HnDA. El análisis de EDX (**Figura 34b**) confirma la presencia de carbono, característico del Hn,

silicio, aluminio y oxígeno propios de la arcilla montmorillonita así como titanio del dióxido de titanio también son observados en el EDX asociado a la zonas oscuras (**Figura 34b**). El EDX de la zonas claras (**Figura 34c**) revela un aumento en las señales de titanio por lo que se infiere que las partículas más brillantes son de dióxido de titanio aun cuando estas no conserven su forma esférica (presumiblemente debido a la formación de aglomerados). Algunas investigaciones realizadas por Prasad *et al.* (2010) observaron morfologías parecidas a las observadas en este trabajo y las asocian a las aglomeraciones. No obstante por el análisis de EDX de las zonas brillantes se siguen observando señales asociadas a la arcilla, por lo cual se piensa que existe interacción entre el dióxido de titanio y la arcilla. Valera-Zaragoza *et al.* (2014) mostraron evidencias de la interacción Arcilla-TiO₂ en donde el TiO₂ se deposita o se ancla en las láminas de arcilla. Una vez identificadas las partículas más brillantes como TiO₂ se explora los sistemas con y sin TiO₂ para HnDA y HnDA12.

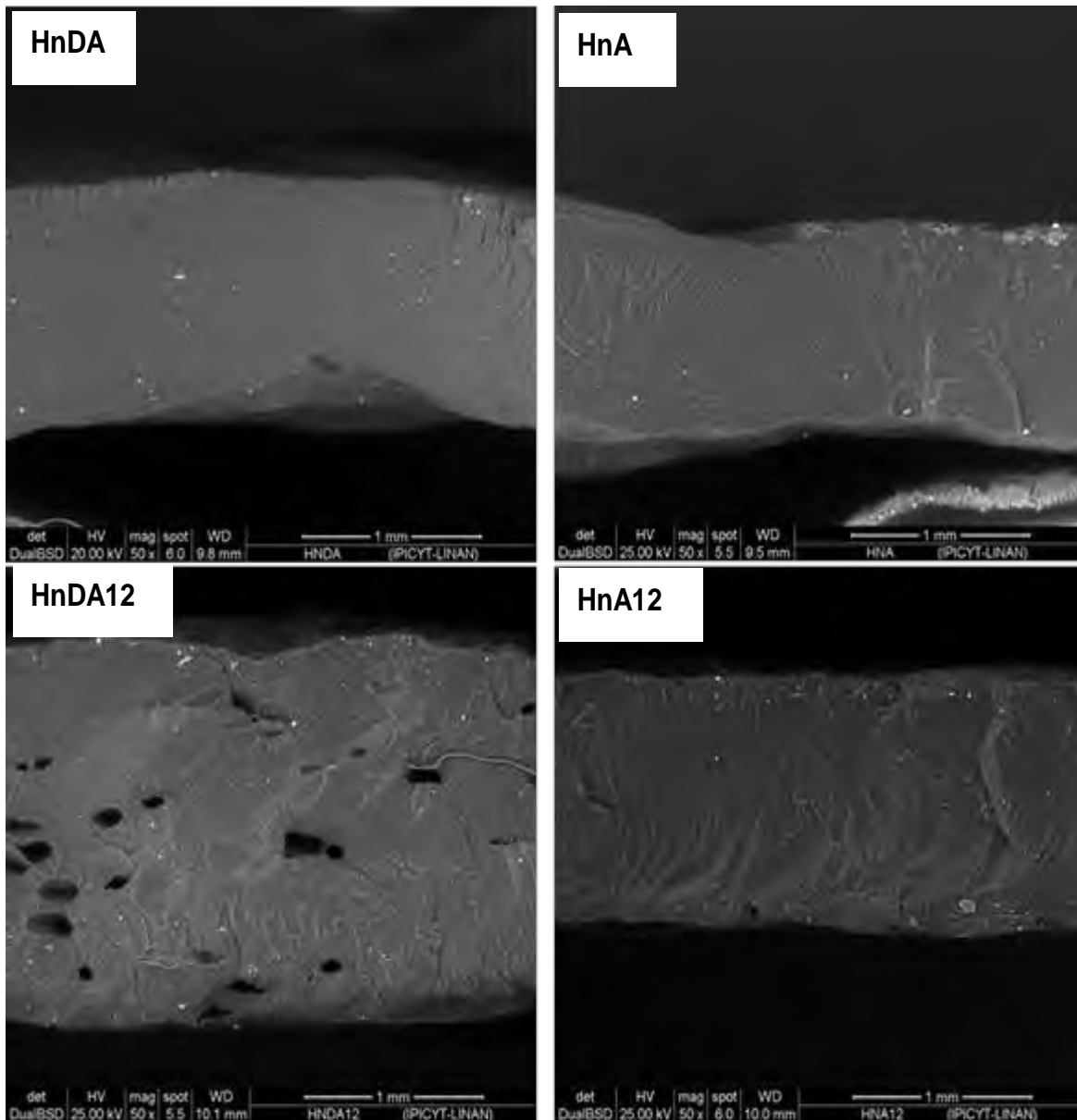


Figura 35.- Micrografías por SEM de los sistemas bifásicos (HnA y HnA12) y trifásicos (HnDA y HnDA12).

En HnDA se observa una buena dispersión, donde aparentemente las fases se encuentran intercaladas, las partículas con mayor brillo fueron identificadas como TiO_2 . La fractura se realizó criogénicamente. La textura de la fractura es lisa y no tiene huecos. En HnA la textura es rugosa y la dispersión del sistema no se puede apreciar. La rugosidad de la fractura es una evidencia que el material es más dúctil. Para HnDA12 existe la presencia de huecos por toda la región observada,

así como presencia de partículas brillosas con buena dispersión, tiene una textura rugosa. En HnA, HnDA y en HnA12 no hay presencia de huecos, por lo cual la interacción TiO_2 con la arcilla modificada a 12 minutos de molienda es la causante de este fenómeno en el sistema. El mismo fenómeno se encontró en otras muestras como en la muestra HnDA6. El tamaño de los huecos que presenta la **Figura 35** (nanocompuesto HDA12) se encuentra entre 0.25 μm -0.125 μm .

Las micrografías presentadas a continuación fueron realizadas con electrones secundarios por lo que podemos observar la morfología de las muestras superficialmente. La **Figura 36** (a) y (b) pertenecen a la muestra HnDA, mientras que (c) y (d) a HnDA12.

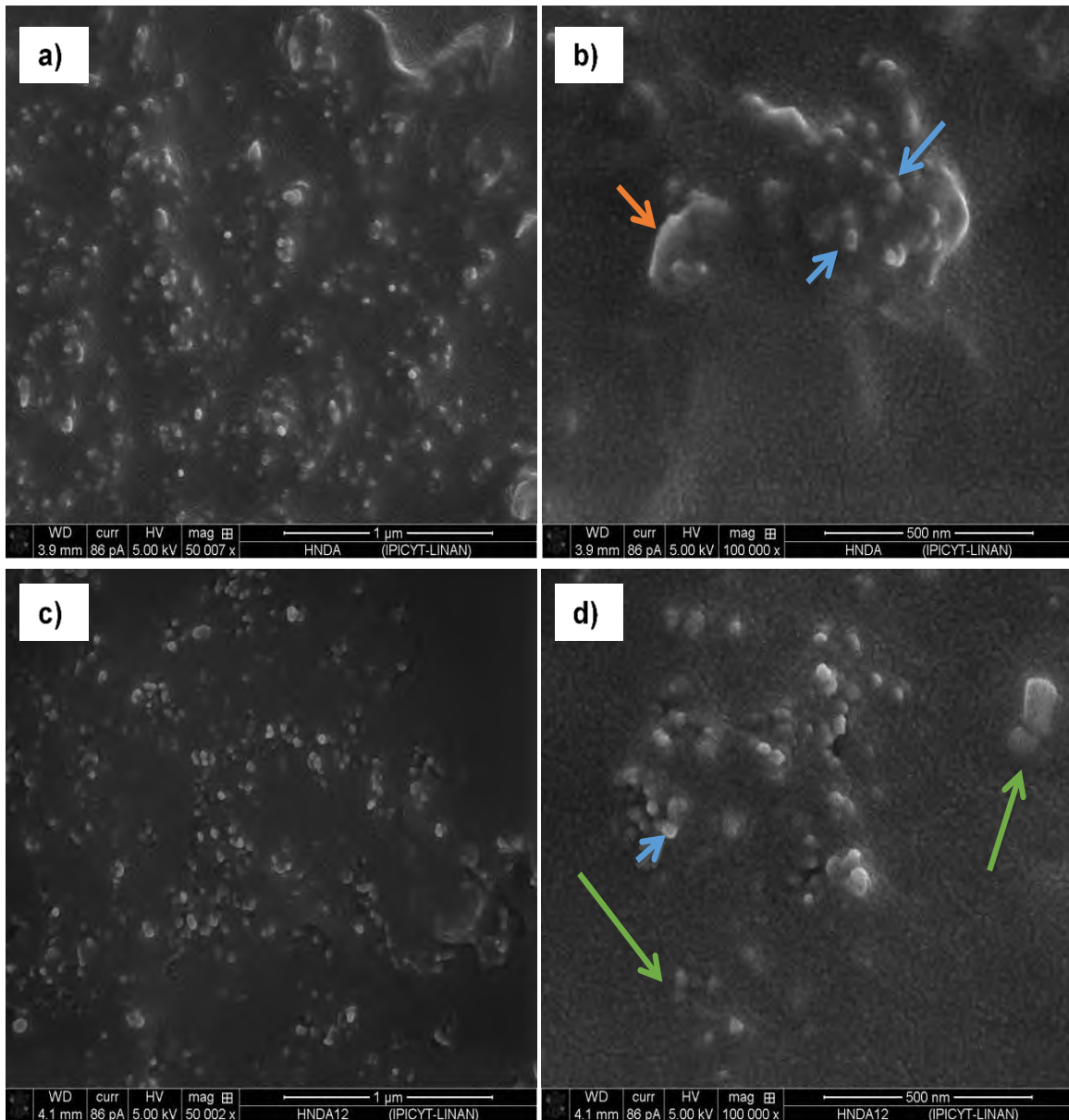


Figura 36.- (a-b) Micrografías por SEM del nanocompuesto HnDA, y (c-d) HnDA12.

Se identifican a las partículas esféricas como TiO_2 (**Figura 36a**). Se nota que tienden a estar unidas formando aglomerados en una misma región. Las partículas señaladas con la flecha de color azul (**Figura 36b**) tienen un tamaño de 20 nm, la flecha de color naranja señala lo que posiblemente sea el borde de la arcilla, cabe resaltar que no se ve completamente las láminas de arcilla. Se piensa que la montmorillonita se encuentra detrás de las partículas de TiO_2 tal como lo observó

Yescas-Yescas (2012) en los sistemas trifásicos con 3% de arcilla y Castro-Hilario (2013) por SEM. Se observa un posible anclaje de partículas.

En la **Figura 36c** se observa que el área en donde se encuentran unidas las partículas de TiO_2 es más plana que en la **Figura 36a**. Esto debido a la delaminación de la arcilla. Las flechas en verde (**Figura 36d**) señalan lo que posiblemente sea TiO_2 suelto y no anclado a la arcilla, la pequeña flecha azul señala la partícula de tamaño de 30 nm, que se encuentra interactuando con la lámina de arcilla. Esta interacción entre Arcilla/ TiO_2 también se ha reportado por Kun *et al.* (2006) en donde la interacción se da mediante atracción electrostática del campo de fuerza de las láminas de la montmorillonita. Por otra parte Seentrakoon *et al.* (2013) observaron por SEM una morfología esférica del TiO_2 .

7.2.5 Conclusiones del capítulo

- ✓ Los resultados en la dispersión de la arcilla modificada sobre la matriz polimérica, revelan por TGA cambios importantes ya que incrementa la temperatura de degradación térmica del Hule natural de 390°C a 395°C, indicando una mejor dispersión en la matriz polimérica con las arcillas modificadas a tiempos cortos como 6 y 12 min de molienda.
- ✓ Las micrografías por SEM corroboran la disminución de tamaño y cambio de morfología de la arcilla a tiempos mayores dispersada en hule natural.
- ✓ Los resultados para los sistemas trifásicos (Hule/TiO₂/Arcilla-modificada) revelan por DRX en la incorporación de TiO₂ que este se mantiene en fase rutilo únicamente, debido al proceso de sonicación.
- ✓ En TGA la temperatura de degradación térmica del polímero no es tan buena con la adición del TiO₂ en comparación con el sistema bifásico que contiene a la arcilla modificada, sin embargo también se ve incrementada.
- ✓ El resultado por SEM deja ver que existe una interacción TiO₂/Arcilla. Se observa anclaje de TiO₂ en láminas de arcilla así como partículas de TiO₂ no ancladas. Esta interacción TiO₂/Arcilla-modificada genera huecos en la matriz polimérica.
- ✓ Los análisis por FTIR corroboran la incorporación del TiO₂ y la arcilla en el hule natural.
- ✓ A mayor tiempo de molienda la arcilla ya no favorece tanto al polímero ni sus propiedades, además que la dispersión es muy mala a pesar del tamaño pequeño que pueda lograr alcanzar, 12 min de molienda fue el mejor.

7.2.6. Referencias

- Beltrán, M. B. (2013). The influence of surfactant loading level in a montmorillonite on the thermal, mechanical and rheological properties of EVA nanocomposites. *Applied Clay Science*, 83, 153-161.
- Castro, A. A., Anzola, A., Cagua, I., Rodríguez, L. I., Agámez, Y., Hernández, O., & Díaz, J. d. (2008). Efecto del carbonato de potasio en la evolución de los grupos funcionales de los biocrudos de conversión hidrotérmica de biomasa lignocelulósica alrededor del punto crítico del agua. *Revista Colombiana de Química*, 37, 243-251.
- Castro-Hilario, B. (2013). Tesis: Licenciatura en ciencias Químicas. *Estudio del comportamiento fotodegradativo de nanocompuestos de hule natural/arcilla/dióxido de titanio sobre azul de metileno*. Tuxtepec, Oaxaca: Universidad del Papaloapan.
- Dellisanti, F. &. (2005). Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite. *Applied Clay Science*, 28, 233– 244.
- Enríquez, J. M., Alamilla, R. G., & al, e. (2011). Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50, 245-252.
- Erdem, N., Erdogan, U., Cireli, A., & Onar, N. (2010). Structural and ultraviolet-protective properties of nano-TiO₂-doped polypropylene filaments. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 152-157.
- Hernández-Torres, E. M., Rodríguez-González, F. J., González-González, V. A., & Vázquez-Rodríguez, S. (2014). Influencia de la criomolienda en la morfología y propiedades de materiales compuestos de polipropileno y organoarcilla. *Ingenierías*, 17, 11.
- Koo, C. M., Kim, S. O., & Chung, I. J. (2003). Study on morphology evolution, orientational behavior, and anisotropic phase formation of highly filled polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 36, 2748-2757.

- Kun, R., Mogyorósi, K., & Dékány, I. (2006). Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 32, 99–110.
- Martins, M. A., Moreno, R. M., & et, a. (2008). Thermooxidative study of raw natural rubber from Brazilian IAC 300 series clones. *Thermochimica Acta*, 474, 62-66.
- Moholkar, V., Sable, S., & Pandit, A. (2000). Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission. *AIChE Journal*, 46, 684–694.
- Panrata, K., Boonmea, P., Taweepredab, W., & Pichayakorna, W. (2012). Formulations of Natural Rubber Latex as Film Former for Pharmaceutical Coating. *Procedia Chemistry*, 4, 322–327.
- Patil, M., & Pandit, A. (2007). Cavitation – a novel technique for making stable nanosuspensions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 519–530.
- Prasad, K., Pinjari, D., Pandit, A., & Mhaske, S. (2010). Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 409–415.
- Quintero, K., López, L., & Lima, L. D. (2014). Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier - Reflectancia total atenuada (IRTF/RTA) aplicada a la caracterización de crudos y su relación con la gravedad API. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 29, 93-102.
- Sabu, T., & Ranimol, S. (2010). *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- Seentrakoon, B., Junhasavasdikul, B., & Chavasiri, W. (2013). Enhanced UV-protection and antibacterial properties of natural rubber/rutile-TiO₂ nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 566–578.
- Serge, N. S. (2008). Síntesis de nanocompuestos poliméricos a partir de arcillas orgánicamente modificadas. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 9, 243-249.
- Silva, M. A., Vieira, M. G., Maçumoto, A. C., & Beppu, M. M. (2011). Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural

- polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. *Polymer Testing*, 30, 478–484.
- Valera-Zaragoza, M., Ramírez-Vargas, E., & et, a. (2006). Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1319-1325.
- Valera-Zaragoza, M., Ramírez-Vargas, E., & Medellín-Rodríguez, F. J. (2008). Preparation and morphological evolution of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites: Effect of the nanoclay organic modifier. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1986-1994.
- Valera-Zaragoza, M., Yescas-Yescas, A., Juárez-Arellano, E. A., Aguirre-Cruz, A., Aparicio-Saguilán, A., Ramírez-Vargas, E., Sepúlveda-Guzmán, S., Sánchez-Valdes, S. (2014). Immobilization of TiO₂ nanoparticles on montmorillonite clay and its effect on the morphology of natural rubber nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 71, 1295–1313.
- Yescas-Yescas, A. (2012). Tesis: Licenciatura en ciencias Químicas. *Estudio de la dispersión de nanoarcillas organomodificadas y de dióxido de titanio (TiO₂) en hule natural*. Tuxtepec, Oaxaca: Universidad del Papaloapan.

Capítulo 7.3. Estudio de envejecimiento acelerado en nanocompuestos a base de Hule natural, arcilla modificada y dióxido de titanio

Durante este apartado abordaremos y discutiremos los resultados de la caracterización (DRX, pérdida de peso, TGA-DTG, FT-IR, MO) de los sistemas bifásicos y trifásicos después de haber sido sometidos a envejecimiento acelerado (8 horas de irradiación y 4 de condensación), esto con la finalidad de estudiar el comportamiento del fotocatalizador TiO_2 .

7.3.1. Estudio del comportamiento del TiO_2 en los cambios estructurales después del envejecimiento acelerado

La **Figura 37** contiene los difractogramas de los nanocompuestos HnD, HnDA, HnDA6, HnDA48 y HnDA96.

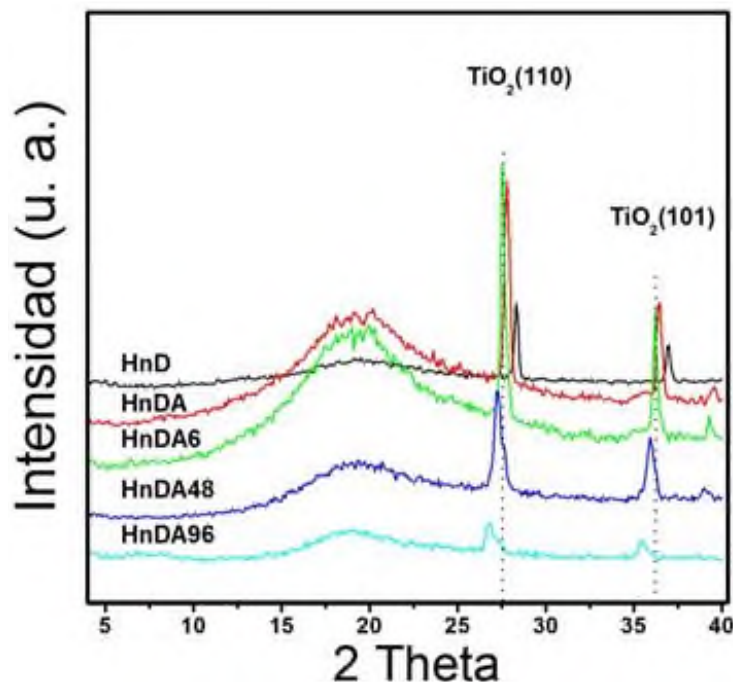


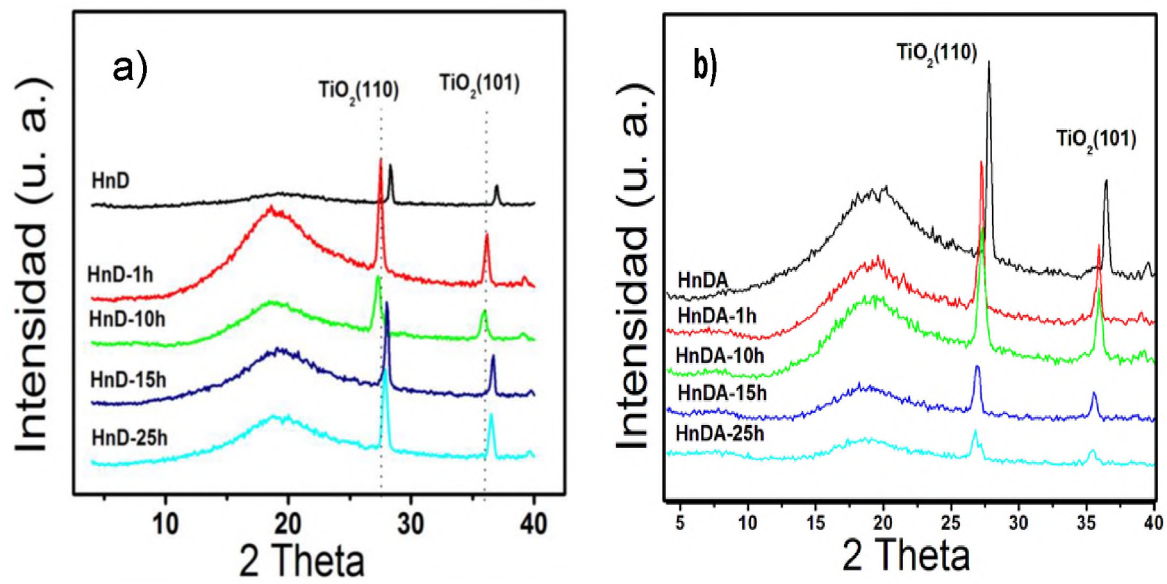
Figura 37.- Difractogramas de los nanocompuesto no envejecidos (0 horas) HnD, HnDA, HnDA6, HnDA48 y HnDA96.

En la **Figura 37** se puede observar que el TiO_2 se mantiene en fase rutilo en las muestras HnDA y HnDA6. En las muestras HnDA48 y HnDA96 existe un

desplazamiento del plano (110) de la fase rutilo, lo que indica que las arcillas modificadas están interactuando de forma diferente con el TiO_2 .

Con la finalidad de realizar el análisis del desplazamiento de las reflexiones (110) y (101) del TiO_2 (**Figura 37**) y evaluar la existencia de un cambio de fase, a continuación se muestra la información estructural del rutilo y de la anatasa. De acuerdo a lo reportado en la literatura: la fase rutilo presenta reflexiones en $2\theta = 27.5^\circ$, 36.1° y 39.21° (ICSD #9161; Gao *et al.*, 2014), mientras que anatasa son en $2\theta = 25.32^\circ$, 36.98° , 37.82° y 38.62° (ICSD #9852; Masuda y Kato, 2007). En los difractogramas de la Fig. 37 solo se logran ubicar las posiciones en 2θ correspondientes a la fase rutilo. La interacción de la arcilla modificada con el TiO_2 es la que causa el desplazamiento observado.

Los difractogramas de la **Figura 38** corresponden a los nanocompuestos HnD, HnDA, HnDA6, HnDA48, HnDA96 a diferentes horas de envejecimiento acelerado (1, 10, 15 y 25 h). Se considera el desplazamiento de los planos (110) y (101) de la fase rutilo, la cual es evidente en los nanocompuestos sin sometimiento de envejecimiento acelerado.



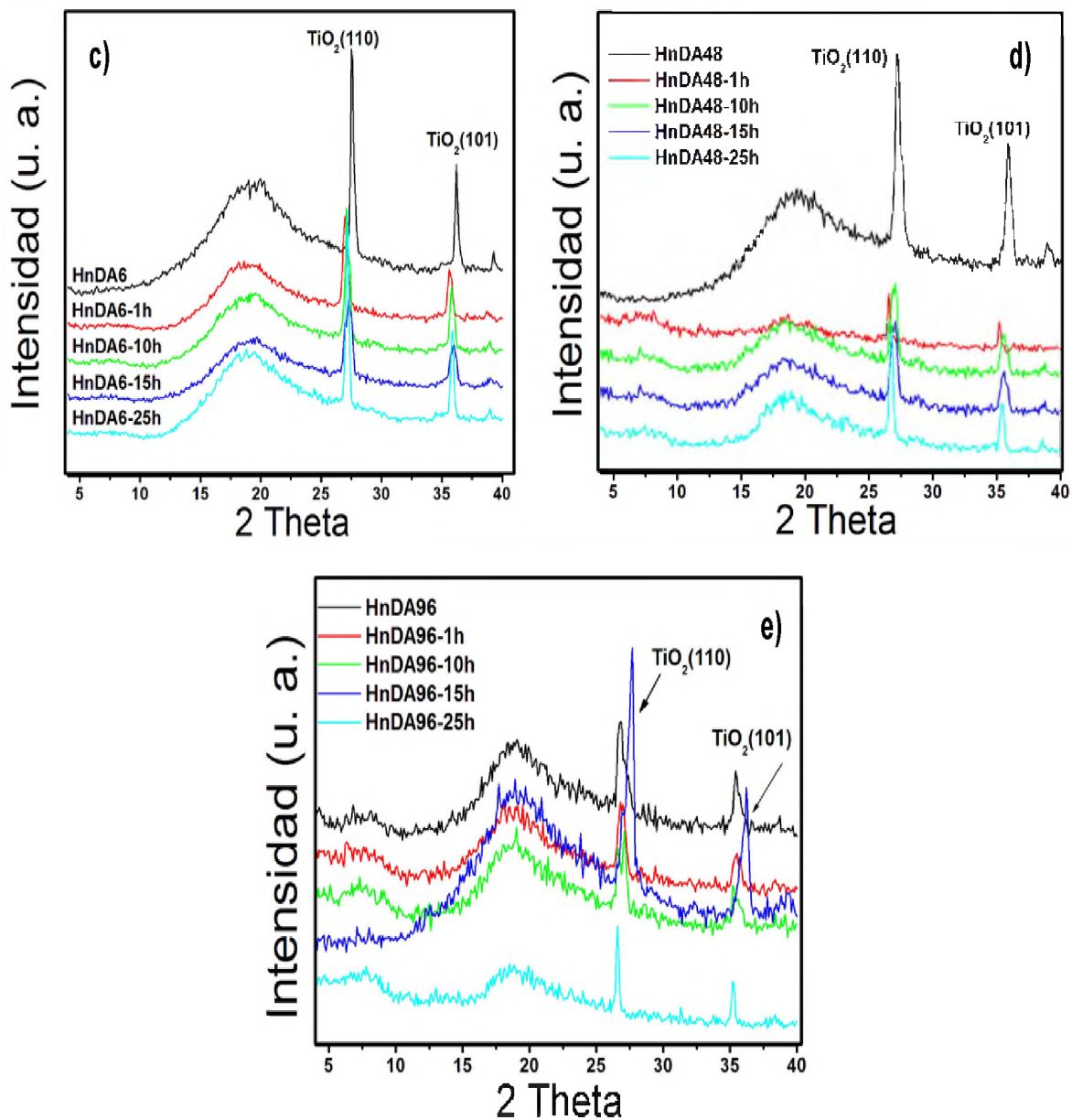


Figura 38 .- Difractogramas de los diferentes nanocompuesto, (a) HnD, (b) HnDA, (c) HnDA6, (d) HnDA48, (e) HnDA96, de 0-25 horas de envejecimiento.

En el nanocompuesto HnD (**Figura 38a**) los desplazamientos se dan a ángulos menores en 1 y 10 horas de envejecimiento (HnD-1h y HnD-10h) llegando estas a las posiciones características del TiO₂ en fase rutilo (**Figura 37**). Los picos de las muestras HnD-15h y HnD-25h tiende a desplazarse hacia la posición inicial (HnD sin envejecimiento). Otro fenómeno observado a partir de la muestra HnD-1h es la

disminución de la intensidad de los picos asociados al TiO_2 lo que permite distinguir la presencia del pico ancho característico del hule natural (Figura 27, capítulo 7.2). Esto nos puede indicar la existencia de interacciones entre las moléculas de hule natural y el dióxido de titanio durante el proceso de envejecimiento.

En la **Figura 38b** los picos de difracción del nanocompuesto HnDA se desplazan a ángulos más bajos además de la disminución en la intensidad. Existe una clara disminución en la señal del hule lo que podría ser un reflejo de la degradación del mismo. En las **Figuras 38 (c, d, f)** se muestra el comportamiento de los nanocompuestos HnDA6, HnDA48 y HnDA96. El comportamiento de estos nanocompuestos es similar a HnDA. Sin embargo, esta tendencia de desplazamiento de los picos a ángulos más bajos no es constante como en el caso de HnDA. Otra característica es que en las muestras HnDA48 y HnDA96 existe la formación de una nueva reflexión alrededor de 7.5° . La intensidad de esta señal llega a ser mayor que la intensidad de la señal del hule en la muestra HnDA96 después de 25 h de envejecimiento. Con la información que tenemos hasta el momento no podemos decir con certeza a que se debe esta señal. Sin embargo, considerando que este nuevo pico se presenta únicamente en las muestras envejecidas, entonces la señal debe ser asociada a un producto de la degradación del hule.

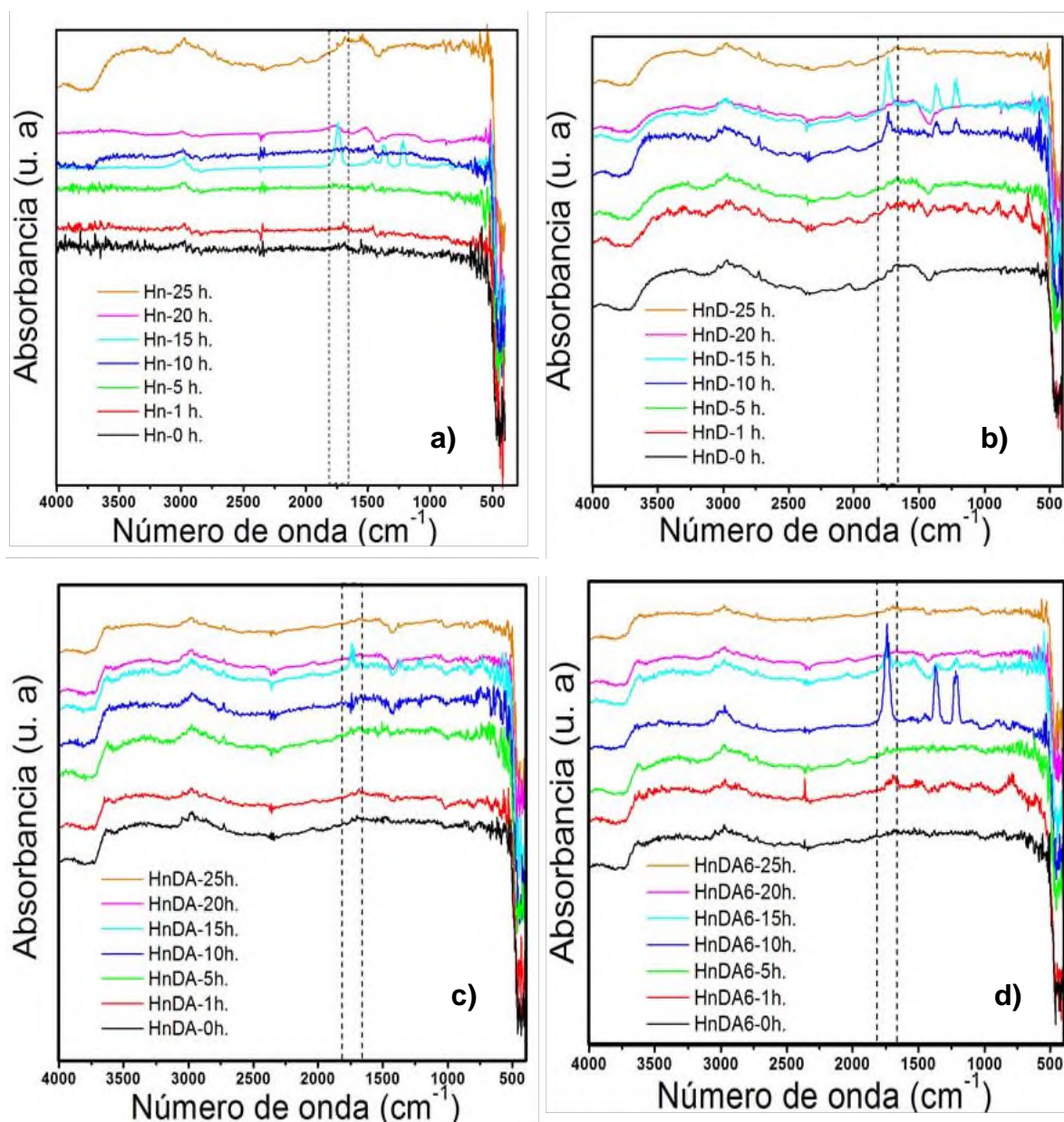
Con la finalidad de poder observar más claramente el desplazamiento de los planos (110) y (101) de rutilo en función del tipo de nanocompuesto, las horas irradiadas y las posiciones que tiene en cada caso, en la **Tabla 7** se muestran dichos valores.

Tabla 7.- Resultados de las posiciones en 2θ de los planos (110) y (101) de rutilo correspondientes a las muestras envejecidas HnD, HnDA, HnDA6, HnDA48 y HnDA96 a 0,1,10,15 y 25 horas.

Nanocompuesto	Posiciones 2θ correspondientes a los planos (110) y (101)				
	Horas irradiadas				
	0h.	1h.	10h.	15h.	25h.
HnD	28.4°	27.5°	27.3°	28°	27.8°
	37°	36.2°	36°	36.7°	36.6°
HnDA	27.8°	27.2°	27.2°	26.9°	26.8°
	36.4°	35.9°	35.9°	35.6°	35.4°
HnDA6	27.5°	27°	27.2°	27.3°	27.2°
	36.1°	35.6°	35.8°	36°	35.8°
HnDA48	27.2°	26.6°	27°	27°	26.8°
	36°	35.2°	35.6°	35.6°	35.4°
HnDA96	26.8°	26.9°	26.9°	27.6°	26.6°
	35.4°	35.5°	35.5°	36.2°	35.2°

Los difractogramas (**Figura 38**) y los valores de la **Tabla 7** muestran en general cambios estructurales debido al envejecimiento acelerado. Se pensaba que el material cambiaría a la fase anatasa, fase más estable, debido al envejecimiento pero según lo observado en los 5 nanocompuestos presentados esto no sucedió, probablemente porque no fue suficiente la energía suministrada para que existiera un cambio de fase. No hay transición de fase a anatasa. Lo que si cambia y es evidente es la distancia interplanar, lo que es consecuencia de la interacción con el hule natural.

Los espectros FTIR de las muestras antes descritas se muestran en la **Figura 39**. En estos espectros no se pueden apreciar todos los picos característicos del hule natural, por lo que no se puede discutir de forma precisa los resultados. Sin embargo, se observan señales a 1715 cm^{-1} que son asignados a las vibraciones C=O de grupos carbonilo (Delor *et al.*, 1998).



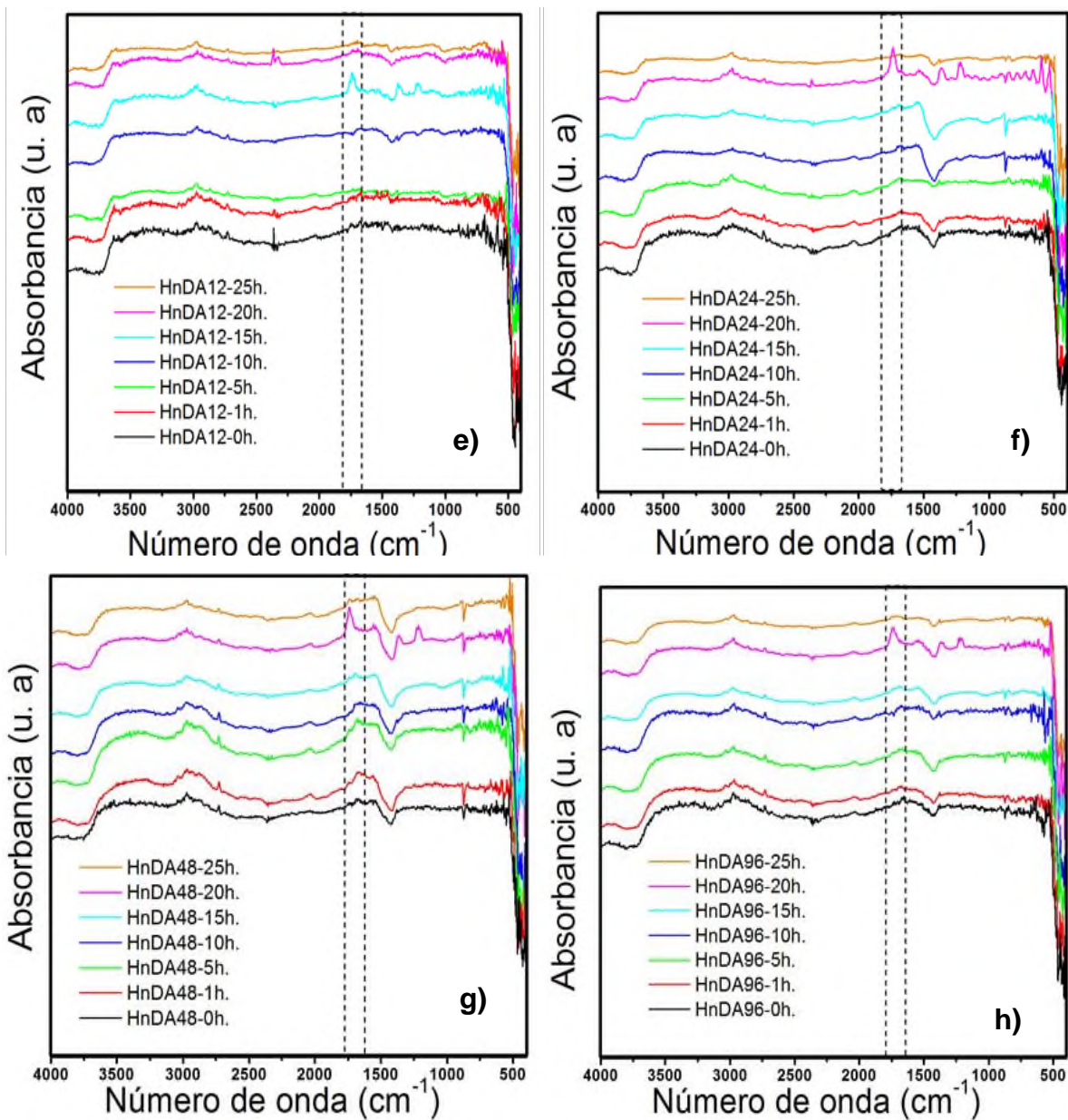


Figura 39.- Espectros por FTIR de 8 nanocompuestos diferentes, envejecidos a 0, 1, 5, 10, 5, 20 y 25 horas.

Estos grupos son formados por efecto de la foto-oxidación de la cadena principal del hule natural. Este modo vibracional presenta una mayor intensidad en los tiempos de 10, 15 y 20 h. de envejecimiento.

7.3.2. Estudio del comportamiento térmico después del envejecimiento acelerado

Antes de someter a proceso de envejecimiento nuestros nanocompuestos se pesaron al inicio y al final de dicho proceso por triplicado. Los resultados son mostrados en la **Figura 40**. Los valores de las barras de la gráfica son el valor promedio entre las tres muestras de cada condición (cada muestra se midió por triplicado).

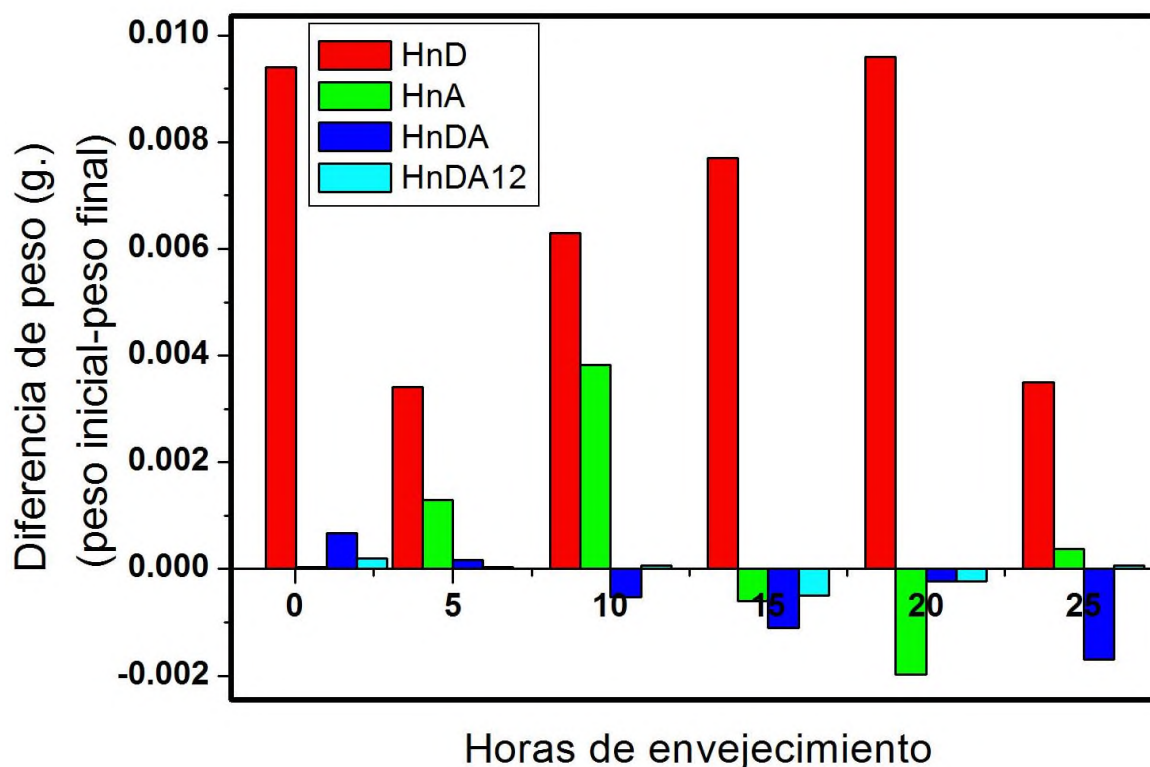


Figura 40.- Diferencia de peso contra horas de envejecimiento en 4 diferentes nanocompuestos.

Para el caso del HnD, donde no se cuenta con arcilla, la cantidad de pérdida de peso es mayor que en cualquier otra muestra. Lo anterior indica que el TiO_2 está funcionando como catalizador en el proceso de degradación del hule. Lo anterior está en perfecta concordancia con el comportamiento del TiO_2 , ya que es un fotocatalizador en presencia de luz ultravioleta (Kasanen *et al.*, 2011). La pérdida de peso se debe a que la irradiación UV provoca la degradación del hule natural a través del proceso de foto-oxidación, roturas de cadena, generando varios

productos oxidados (Mouillet *et al.*, 2008). Estos procesos se llevan a cabo durante las 8 horas de irradiación (primer ciclo). Cuando vemos que nuestra muestra gana peso es debido al ciclo de condensación por lo que es probable que hayan absorbido una pequeña cantidad de agua. La diferencia de peso es mínima en los nanocompuestos HnA, HnDA, HnDA12 antes y después del envejecimiento, la diferencia más significativa es en HnD. Es importante mencionar que no se pudo pesar el hule natural e incorporar esta información en esta comparación ya que después de someterlo a envejecimiento fue muy difícil manipularlo debido a que mostro una consistencia muy pegajosa, adhiriéndose al soporte que lo contenía. Lo mismo sucedió con el nanocompuesto HnA48 (ambos compuestos no contenían dióxido de titanio).

Los termogramas de los nanocompuestos HnD, HnDA, HnDA12, HnDA48 y HnDA96 después de 0, 10 y 25 horas de envejecimiento se muestran en las siguientes figuras. En el TGA (**Figura 41a**) se obtiene un residuo de 18% para el HnD y de aproximadamente 10% para HnD-10 h y HnD-25 h. Estos resultados son consistentes con la **Figura 40** puesto que concuerdan con la reducción de peso debido al tiempo de exposición en la cámara de envejecimiento y la degradación del material. En la **Figura 41b** se observa un cambio de 394°C a 390°C en la temperatura de degradación del nanocompuesto Hule/TiO₂, lo que indica claramente que el envejecimiento afecta la temperatura de degradación térmica del material. Estos resultados coinciden con Liu *et al.* (2011) quienes observan desplazamientos de la temperatura de degradación del compuesto de etilenoacetato de vinilo (EVA)/polietileno de baja densidad (LDPE) con diferentes contenidos de TiO₂ después de someterlos a envejecimiento UV.

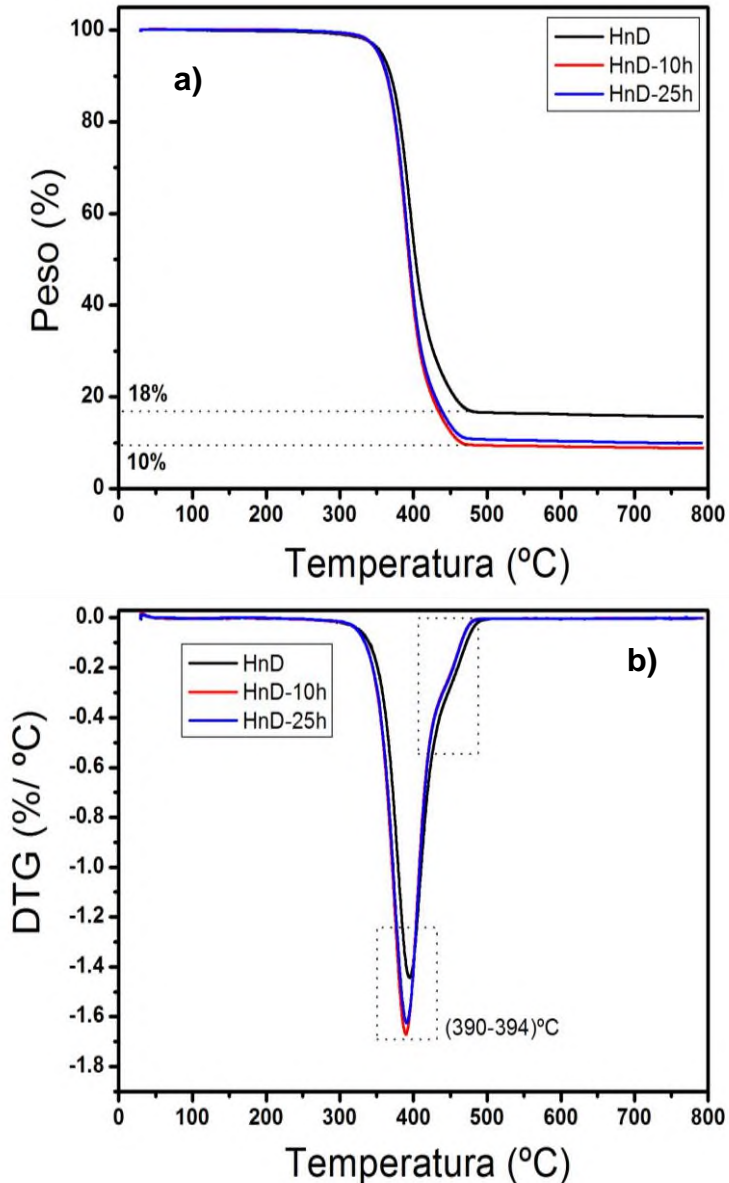


Figura 41.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso del nanocompuesto HnD a 0, 10 y 25 horas de envejecimiento.

Para las muestras HnDA con diferentes tiempos de degradación (**Figura 42**) no existen cambios. Esta estabilidad hace suponer que la interacción $\text{TiO}_2/\text{Arcilla}$ mejora la protección del polímero ante la radiación UV. Kun *et al.* (2006) observaron que hay mejor eficiencia fotocatalítica de TiO_2 debido a la intercalación que tiene en las láminas de arcilla, esta prueba la realizaron sobre la fotooxidación del fenol. Se sabe que el hule natural sufre un gran deterioro ante la exposición de

radiación UV debido al deterioro de los dobles enlaces de su cadena. Así, el dióxido de titanio le está aportando protección a la degradación UV debido a su capacidad de absorber radiación UV (Seentrakoon *et al.*, 2013).

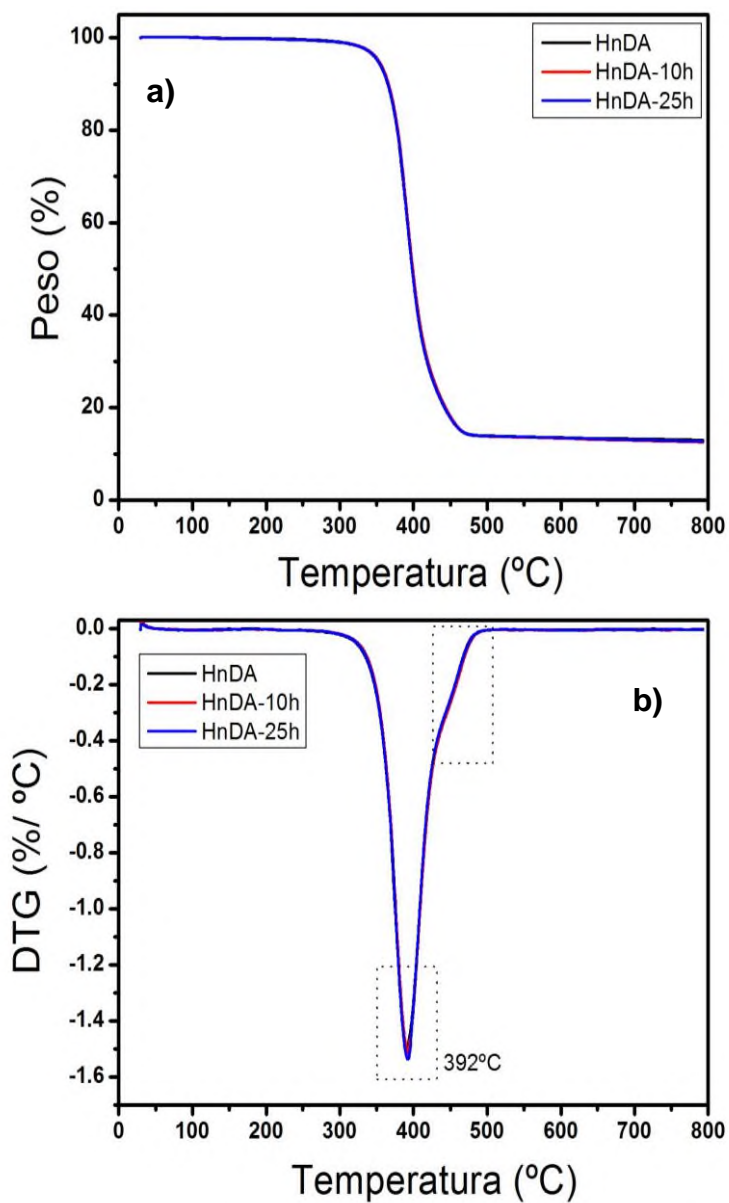


Figura 42.- (a) Curvas de pérdida de peso y (b) derivadas del termograma de pérdida de peso del nanocompuesto HnDA a 0,10 y 25 horas de envejecimiento.

Para los nanocompuestos HnDA12 y HnDA48 (**Figura 43**) y los nanocompuestos HnDA96 (**Figura 44**) de igual forma tampoco se notaron cambios significativos ni en la pérdida de peso ni en la temperatura de degradación.

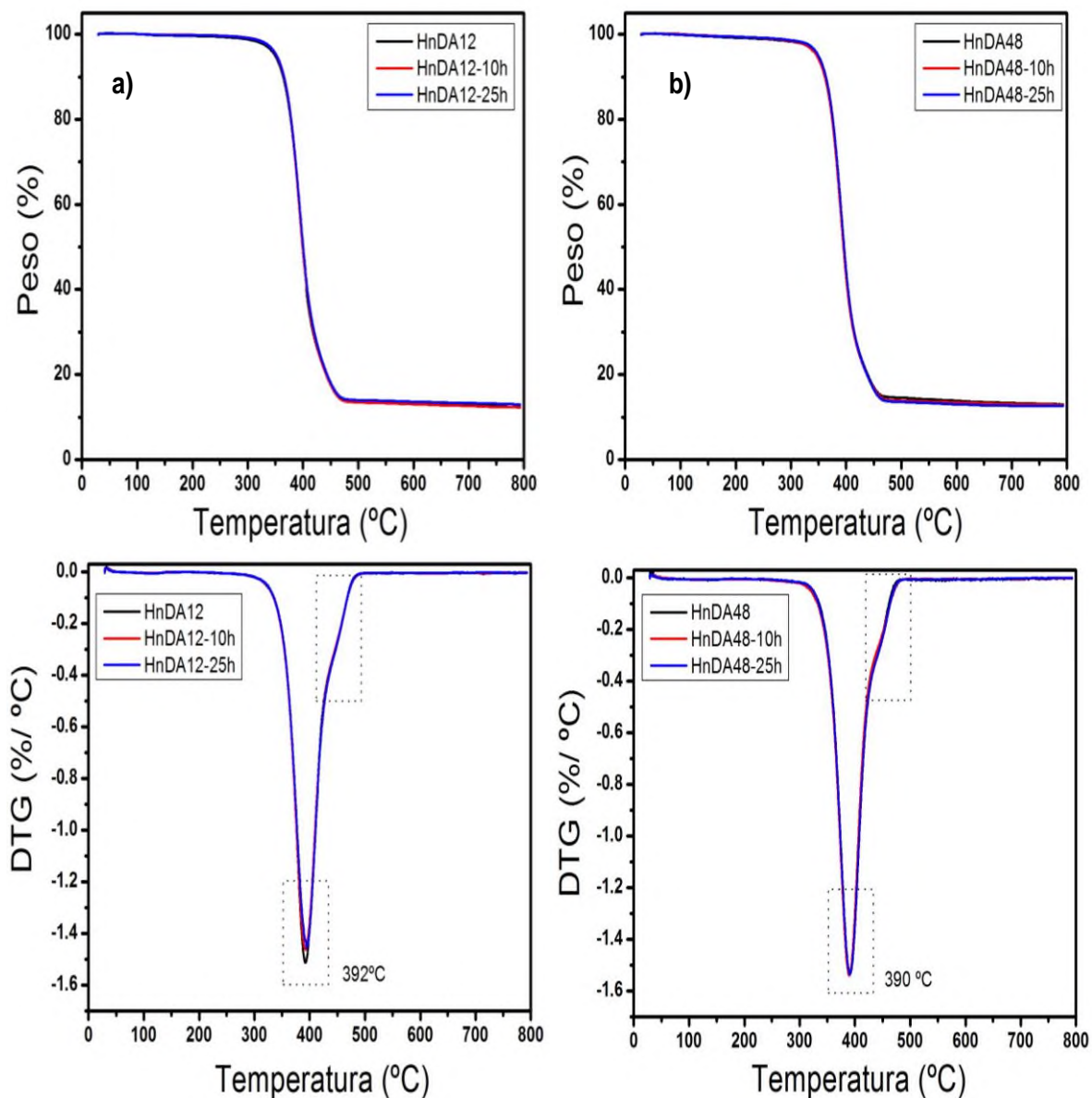


Figura 43.- (a) TGA y DTG del nanocompuesto HnDA12 a 0,10 y 25 horas de envejecimiento, (b) TGA y DTG del nanocompuesto HnDA48 a 0,10 y 25 horas de envejecimiento.

En nuestro último termograma existe un ligero cambio en el DTG (**Figura 44b**), la temperatura de degradación del nanocompuesto disminuye 2°C debido al tiempo de envejecimiento. Lo anterior puede indicar que a tiempos mayores de molienda mecánica la arcilla ya no interactúa de forma efectiva con el TiO₂, este resultado también está de acuerdo con los resultados de BET (**Tabla 6**) donde se ve que el área superficial de la arcilla disminuye con el tiempo de molienda.

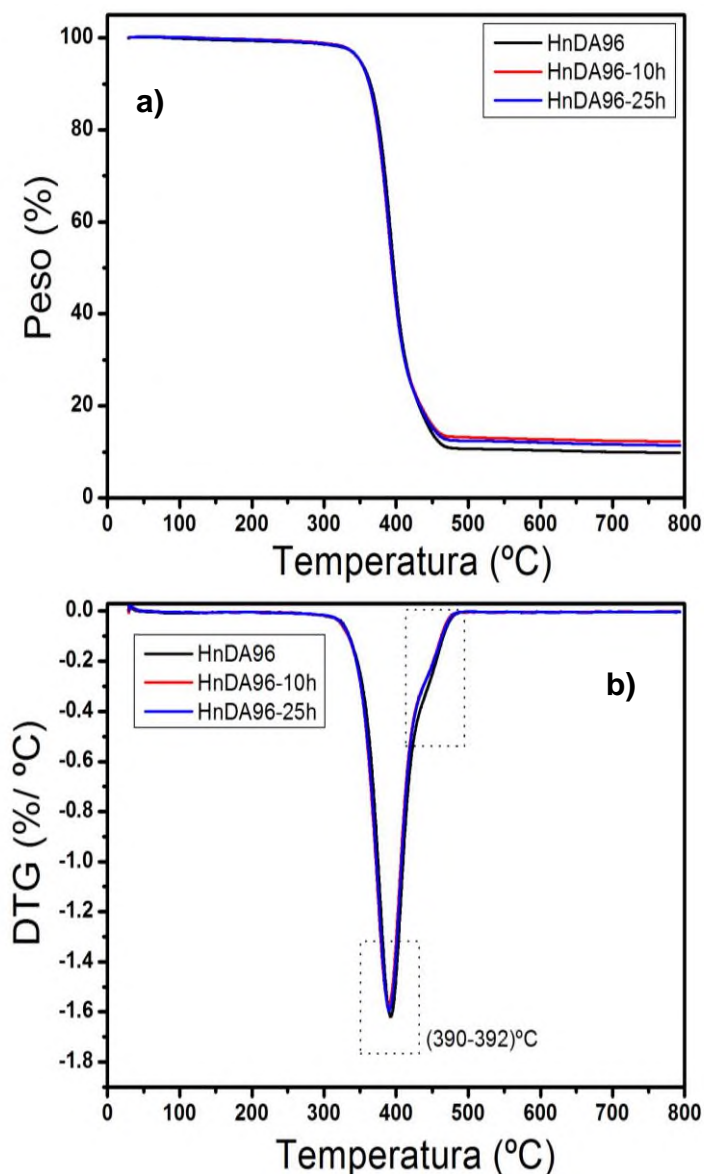


Figura 44.- (a) Curvas de pérdida de peso (TGA) y (b) derivadas de los termogramas de pérdida de peso del nanocompuesto HnDA96 a 0,10 y 25 horas de envejecimiento.

7.3.3. Estudios referentes a sucesos de fenómenos químicos en los nanocompuestos después de ser envejecidos

Con la finalidad de observar los cambios de color y de textura de los materiales después del envejecimiento acelerado, y para evaluar el efecto de la adición de arcilla modificada y del TiO_2 en el hule natural, a continuación se presentan varias micrografías ópticas.

En la **Figura 45** se observan las microscopías ópticas del hule natural al tiempo 0 ($t=0\text{h}$) y 25 horas ($t=25\text{h}$) después de haber sido expuesto al proceso de irradiación y condensación. Al tiempo cero ($t=0\text{h}$) se observa un sistema solido-viscoso y posteriormente un sistema fluido-viscoso ($t=25\text{h}$). Este comportamiento es característico del hule natural ante la luz UV. El Hn es fuertemente atacado por la irradiación UV debido a que tiende a la foto-oxidación por sus dobles enlaces, por lo que la degradación de las cadenas poliméricas provoca un incremento en la fluidez provocando características de pegajosidad.

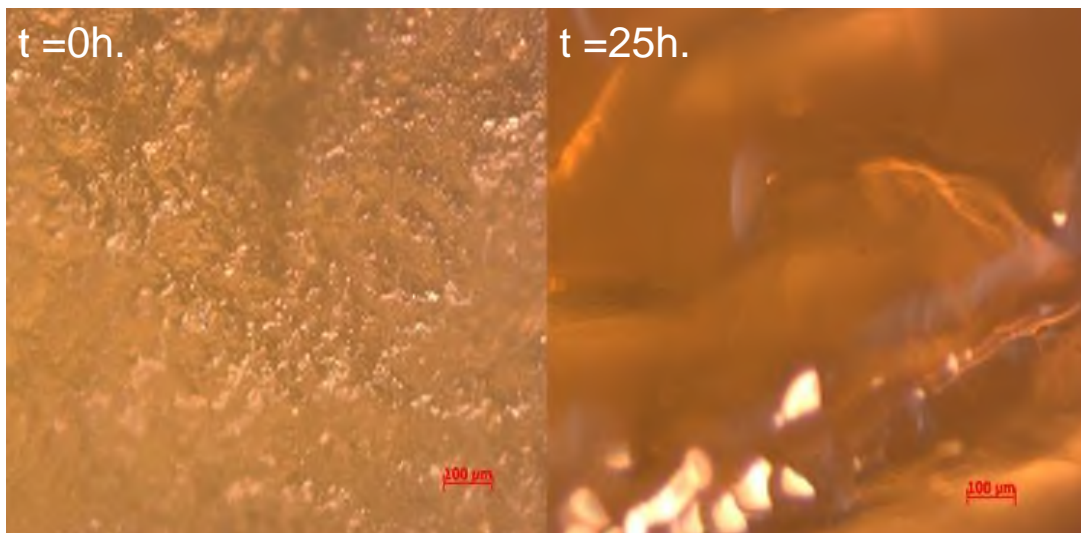


Figura 45.- Imágenes por microscopía óptica del Hn antes y después del envejecimiento acelerado a los tiempos de 0 y 25 horas.

En la **Figura 46** se muestra las microscopías ópticas del nanocompuesto HnA. A tiempo cero ($t=0$) se observa un material rígido con una tonalidad clara. Después

de 10 horas ($t=10h$), los cambios de color y textura son significativos; el material se vuelve más fluido debido a la degradación de las cadenas poliméricas. Para $t=25h$, el nanocompuesto pasa de un estado fluido-viscoso a un estado rígido. Visualmente no observaron grietas en las muestras hasta $t=25h$, este efecto se encuentra relacionado con el rompimiento de las cadenas macromoleculares y con la generación de huecos por efecto de la movilidad (fluidez) del polímero.

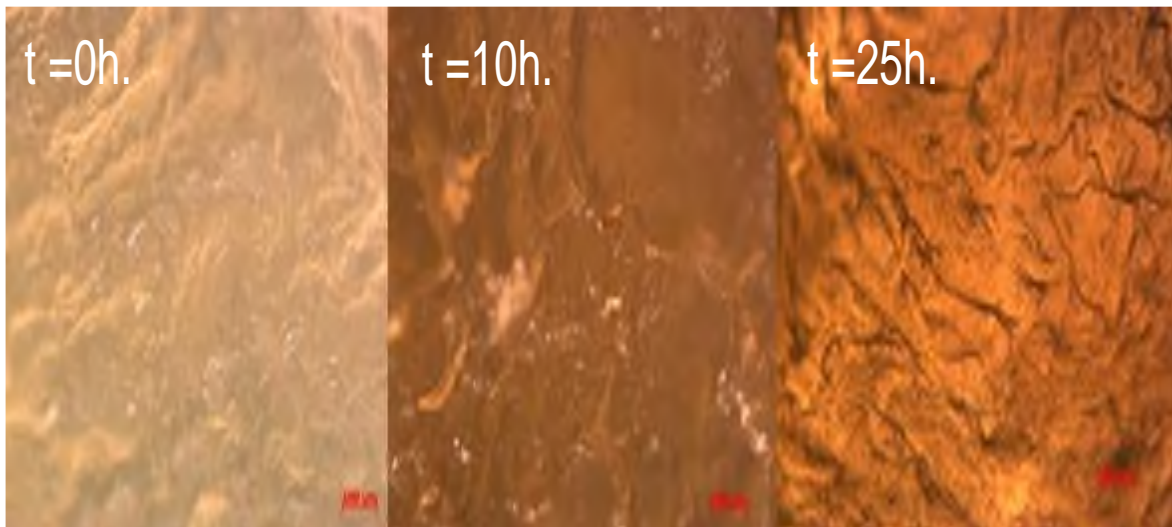


Figura 46.- Imágenes de microscopías ópticas del HnA a 0, 10 y 25 h., de envejecimiento.

En la **Figura 47** se presenta el nanocompuesto HnA48 a tiempos de envejecimiento de 0, 10 y 25 horas. A $t=0$ se observa un material característico del hule natural como se ha observado en todas las microscopías ópticas discutidas hasta el momento: tonalidad más clara y un sistema sólido-viscoso. A $t=10h$, el material se vuelve más líquido-viscoso adoptando un gran parecido al Hn a $t=25h$, esto debido a que la modificación de la arcilla tiende a cambiar sus propiedades. En la discusión de los resultados anteriores se mencionó que la arcilla después de 48 minutos de molienda presenta un cambio de morfología, una gran disminución del tamaño de cristalito, y una reducción del área superficial debido a la formación de aglomerados. A $t=25h$, el material se vuelve más sólido con tendencia a pasar

a un estado rígido, así como también se puede observar claramente cambios de coloración a mayor tiempo de envejecimiento.

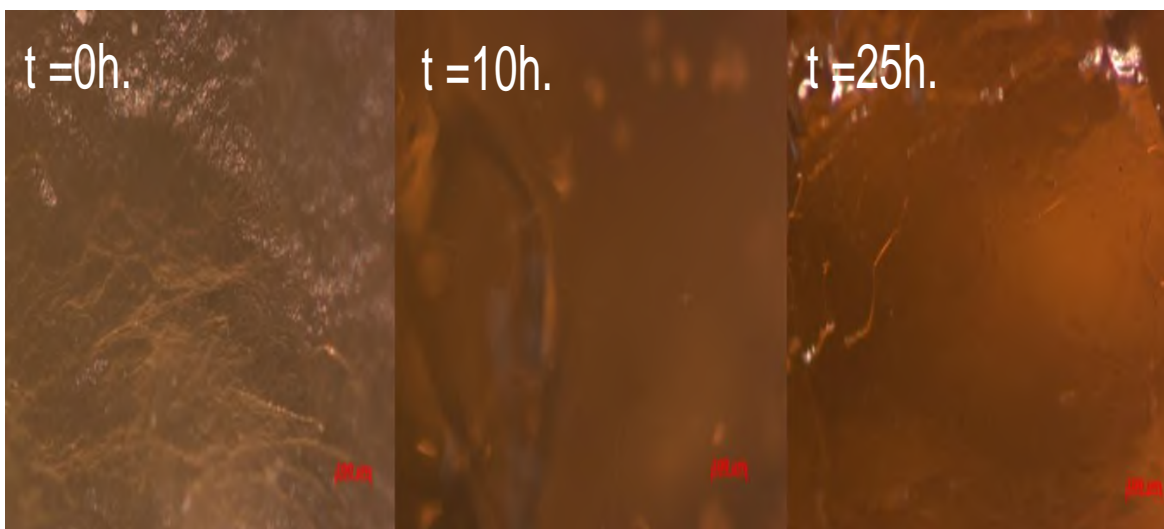


Figura 47.- Imágenes de microscopías ópticas del HnA48 a 0,10 y 25 h, de envejecimiento.

En la **Figura 48** se comparan los sistemas HnDA y HnDA48 a 25 horas de envejecimiento, donde se cuenta con el efecto del TiO_2 . En estas muestras no existe un cambio significativo en la coloración después del envejecimiento acelerado (**Figura 47**). Como se discutió anteriormente él TiO_2 genera interacciones que hacen que el hule natural sea más resistente a la degradación, por tanto no existen cambios considerables después de 25h de degradación. Se puede observar también que HnDA-25h presenta una textura más rígida-viscosa lo que indica que está siendo protegida de la degradación. Para el caso de HnDA48-25h el proceso de envejecimiento es más notorio ya que su textura se vuelve fluida- viscosa, una característica muy parecida a lo observado en la **Figura 45** del hule natural a 25 horas de envejecimiento. Lo anterior permite suponer que la interacción TiO_2 /Arcilla ya no es muy buena en estas condiciones.

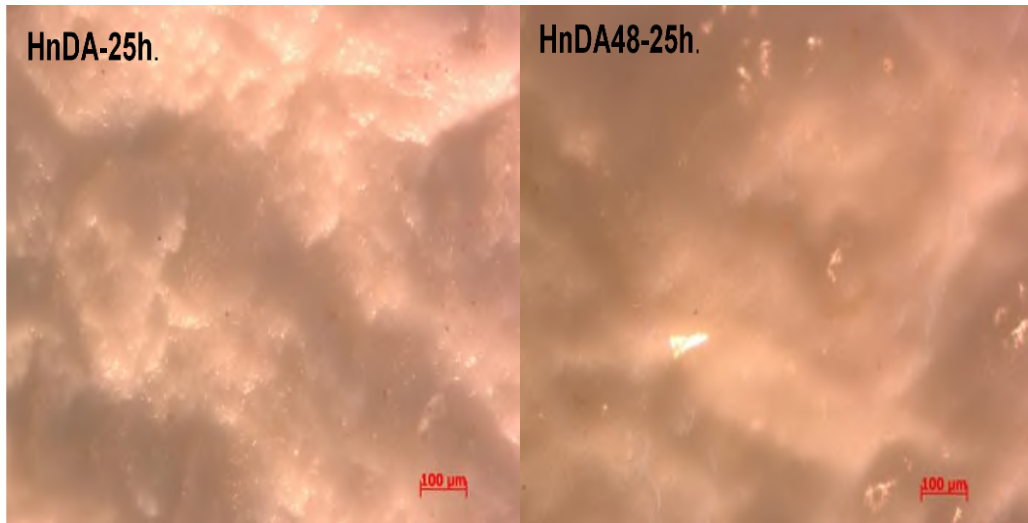


Figura 48.- Imágenes por microscopía óptica de los nanocompuestos HnDA y HnDA48, después de 25 horas de envejecimiento acelerado.

Es importante mencionar que todas las muestras correspondientes a nanocompuestos ternarios se pudieron manipular sin ninguna complejidad. Sin embargo, las muestras Hn y HnA48 presentaron complicaciones en el manejo; esto se debe aparentemente a que predominan más las características del hule natural y es menos la influencia de protección a la degradación que da la arcilla modificada a 48 minutos de molienda.

7.3.4 Conclusiones del capítulo

- ✓ Los resultados por envejecimiento acelerado mostraron por DRX que el TiO_2 interactúa con hule natural, así como desplazamientos en la distancia interplanar durante el proceso de envejecimiento.
- ✓ La diferencia de peso es mayor para el nanocompuesto hule / TiO_2 en comparación con los que contienen arcilla.
- ✓ Los resultados por TGA revelan que la temperatura de degradación del material HnD se ve afectado a causa del envejecimiento acelerado sin embargo en el caso de las muestras con arcilla modificada no es así, con excepción de HnDA96.
- ✓ El TiO_2 y la arcilla protegen al material del envejecimiento.
- ✓ Las imágenes de microscopia óptica (MO) dejan ver la clara oxidación del hule natural por efecto de la irradiación UV y condensación.
- ✓ Por MO se observó que el nanocomposito HnA48 tiene un comportamiento fotodegradativo muy similar al Hn no reforzado.
- ✓ La pigmentación blanca de los sistemas con TiO_2 permanece después del envejecimiento acelerado.

7.3.5. Referencias

- Delor, F., Barrois-Oudin, N., Duteurtre, X., Cardinet, C., Lemaire, J., & Lacoste, J. (1998). Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, *62*, 395-401.
- Gao, M., Ito, A., & Goto, T. (2014). Effect of laser wavelength on phase and microstructure of TiO₂ films prepared by laser chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, *244*, 166–172.
- Kasanen, J., Salstela, J., Suvanto, M., & Pakkanen, T. T. (2011). Photocatalytic degradation of methylene blue in water solution by multilayer TiO₂ coating on HDPE. *Applied Surface Science*, *258*, 1738–1743.
- Kun, R., Mogyorósi, K., & Dékány, I. (2006). Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, *32*, 99–110.
- Liu, Z., Jin, J., Chen, S., & Zhang, J. (2011). Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. *Polymer Degradation and Stability*, *96*, 43-50.
- Masuda, Y., & Kato, K. (2007). Liquid-Phase Patterning and Microstructure of Anatase TiO₂ Films on SnO₂:F Substrates Using Superhydrophilic Surface. *Chemistry of Materials*, *20*, 1057-1063.
- Mouillet, V., Farcas, F., & Besson, S. (2008). Ageing by UV radiation of an elastomer modified bitumen. *Fuel*, *87*, 2408–2419.
- Reddy, M. A. (2007). Lithium Intercalation into Nanocrystalline Brookite TiO₂. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *10*, A29-A31.
- Seentrakoon, B., Junhasavasdikul, B., & Chavasiri, W. (2013). Enhanced UV-protection and antibacterial properties of natural rubber/rutile-TiO₂ nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, *98*, 566-578.
- Singh, S., Mahalingam, H., & Singh, P. K. (2013). Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General*, *462*, 178-195.

Sriwonga, C., Wongnawaa, S., & Patarapaiboolchaib, O. (2012). Recyclable thin TiO₂-embedded rubber sheet and dye degradation. *Chemical Engineering Journal*, 191, 210–217.

VIII. POSIBLES APLICACIONES

Los materiales estudiados en este trabajo podrían ser utilizados en aplicaciones ambientales, como remediación de contaminantes orgánicos en aguas residuales por su efecto fotodegradador ante la radiación UV. Ya que es bien sabido que el TiO_2 es un fotocatalizador el cual puede degradar ciertos contaminantes ante la exposición de UV. Algunos estudios como los de Sriwong *et al.*, (2012) comprueban la eficiencia de la degradación de un contaminante orgánico presente en aguas residuales (colorante Índigo Carmín) mediante pruebas en películas de hule impregnado de TiO_2 . Con la presencia de arcilla en nuestros nanocompuestos se piensa que puede haber aún mayor eficiencia.

Los materiales pueden ser empleados en áreas donde se requiera higiene y seguridad antimicrobiana (ejemplos, Guantes quirúrgicos y bacnicas) Se ha reportado que la fase rutilo dispersado en hule natural presenta propiedades antibacterianas eficaces contra *Escherichia coli* (*E. coli*) y *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) (Seentrakoon et al., 2013).

IX. CONTINUACIÓN DEL TRABAJO Y RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar pruebas mecánicas a los nanocompositos, con la finalidad de conocer sus propiedades mecánicas e identificar el efecto de la incorporación de la arcilla modificada y del TiO_2 .

Someter los materiales a envejecimiento acelerado cuidando seguir las características de las normas ASTM para poder comparar los resultados con otros sistemas.

Se recomienda realizar una variación en el proceso de formación de películas para obtener películas homogéneas y de grosor estándar.

Se recomienda realizar pruebas de permeabilidad con las muestras HnDA12 y HnDA6 con el fin de ver si el material puede retener líquidos por los huecos observados en SEM en estos nanocompositos.

Se recomienda extender el proceso de sonicación a mayores tiempos con el fin de estudiar las transiciones de fase del TiO₂.

Orientar el trabajo hacia la creación de un producto en específico, teniendo como base esta investigación.

Por último, se recomienda realizar pruebas antibacterianas a los nanocompositos.

X. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS Y ESTANCIAS

Dehesa Blas, S., (Conferencia Oral), modificación de montmorillonita por molienda mecánica y su influencia en la formación de nanocompositos de hule natural, V Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales, en Villahermosa Tabasco, 2014.

Dehesa Blas, S., Valera Zaragoza, M., Juárez-Arellano, E. A., Bartolo Pérez, P. Efecto de la modificación de montmorillonita y su influencia en la formación de nanocompositos de hule natural, 2ª Reunión de Materiales, Nanotecnología y Química Aplicada, Instituto Tecnológico de Oaxaca. Diciembre 2013.

Shunashi Dehesa Blas, IUCr-UNESCO-OpenLab on Single-crystal X-ray Diffraction for Structure Solution and Refinement. La plata y Buenos Aires, Argentina. 2014

Shunashi Dehesa Blas, International School on Fundamental Crystallography Fourth MathCryst School in Latin American and Worksop on Twinning. La plata, Argentina. 2014.

Dehesa-Blas S., Valera-zaragoza M., Velasco-Santos C., Martínez- García A. y Juárez-Arellano E.A. Characterization of high energy ball milled montmorillonite clay by DRX, TEM, and BET. 10º Congreso Internacional de Ingeniería, Querétaro, Querétaro. México. 2014.

Shunashi Dehesa Blas, Erick A. Juarez-Arellano, Javier Reyes Trujeque, Pascual Bartolo Pérez, Mario Valera Zaragoza. Formación de nanocompositos de hule incorporando arcilla montmorillonita modificada por molienda mecánica. Congreso de la Academia Mexicana de investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ).Puerto Vallarta, Jalisco. México. 2014.

S. Dehesa Blas, Efecto de la molienda mecánica de alta energía en la estructura cristalina de la arcilla montmorillonita. VII Congreso Nacional de Cristalografía, Villahermosa tabasco. México. 2014.

Estancia en el centro de investigación en corrosión (CICORR) de la universidad Autónoma de Campeche (UACAM), en la ciudad de Campeche, Cam. México y en el CINEVSTAV-Unidad Mérida, en la ciudad de Mérida Yucatán, en el periodo del 19/08/2013 al 20/09/2013. Durante la estancia se realizaron pruebas de envejecimiento acelerado a nuestros nanocompuestos, así como caracterizaciones por microscopia óptica, SEM, determinación de peso y FTIR.

APÉNDICE A

A continuación se describen a detalle las técnicas de caracterización utilizadas en el transcurso de la investigación.

A1. Difracción de rayos-X (DRX)

Los rayos-X utilizados para difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas en el rango de 0.05 a 0.25 nm. Para tener una comparación, consideremos que una longitud de onda de luz visible es, por ejemplo, 600 nm. Para obtener rayos X para su uso en difracción, es necesario suministrar un voltaje entorno a los 35KV entre un cátodo, emisor de electrones, y un ánodo metálico o blanco, ambos contenidos en vacío (Smith, 1998)

Producción de rayos X

El método más habitual y práctico de producción de rayos X, se basa en el hecho de que cuando una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X. Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de tubo de rayos X. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente, cuyo esquema se muestra en la **Figura A1**. Los elementos básicos de este tipo de tubos son: un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico, situados ambos dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío.

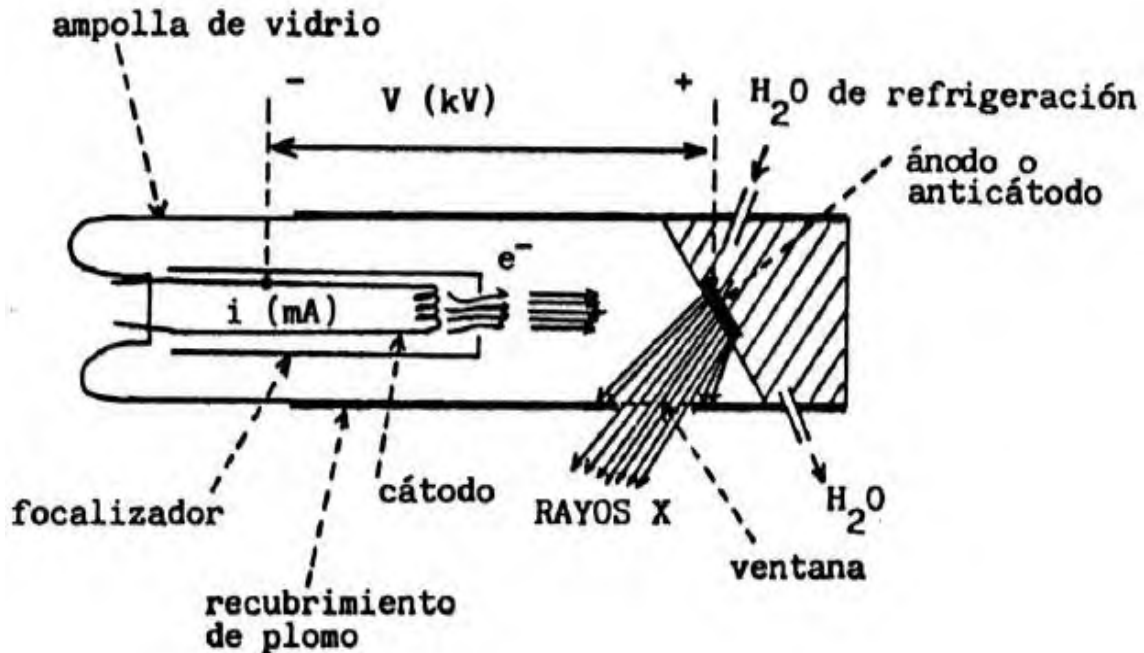


Figura A1.- Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente.

Origen del espectro característico de los rayos X

El proceso de producción del espectro característico, puede esquematizarse del modo siguiente (**Figura A2**):

Excitación: el choque de un electrón incidente (procedente del cátodo) con un electrón de las capas internas de un átomo (del elemento al que corresponde el ánodo), produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado excitado.

Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía entre los dos niveles en los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de los rayos X. A esta excitación producida por el bombardeo de partículas se la denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se la llama radiación X primaria. Al ser, las energías de los distintos

niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

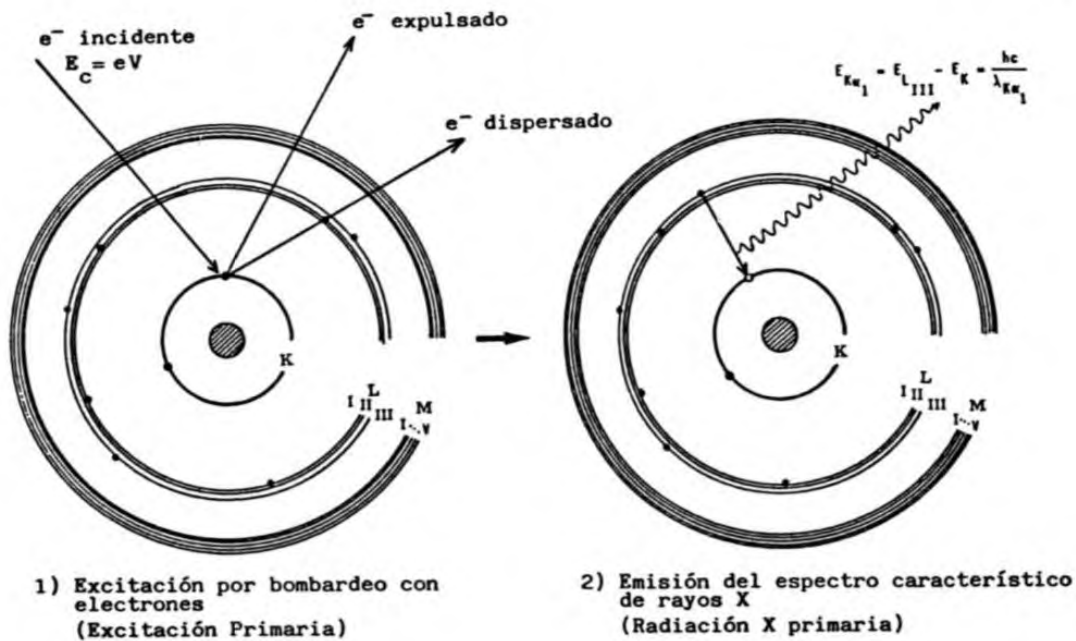


Figura A2.- Producción de rayos X característicos.

Técnicas de dispersión (“scattering”) de los rayos X.

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir ésta sobre la materia es el de la dispersión, que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón. En la dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción de rayos X por los cristales. Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada.

Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde la distancia que se repite es aproximadamente 10^{-8} cm, distancia que hay entre átomos. Así, pues, debemos esperar, y ciertamente se encuentran, patrones de difracción cuando los rayos X de 10^{-8} cm de longitud de onda aproximadamente, pasan a través de los cristales. Analicemos qué ocurre cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), como en la figura 12, y son difractados en un ángulo θ . Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector (con una cresta o con un valle), es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero. La **Figura A3** ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima. En dicha figura vemos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot dhkl \cdot \sin\theta$, donde dhkl es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl). Así tenemos

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot dhkl \cdot \sin\theta \quad \dots\dots (1)$$

Para la condición que debe cumplirse a fin de obtener un máximo de intensidad difractada. A la ecuación (1) se la llama ecuación de Bragg. Luego si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg, ecuación (1), a dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma. La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan. Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, si decíamos que no existen dos

sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es como una huella dactilar de las sustancias cristalinas en la obtención de la información que nos proporciona la difracción de rayos X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla unidad del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

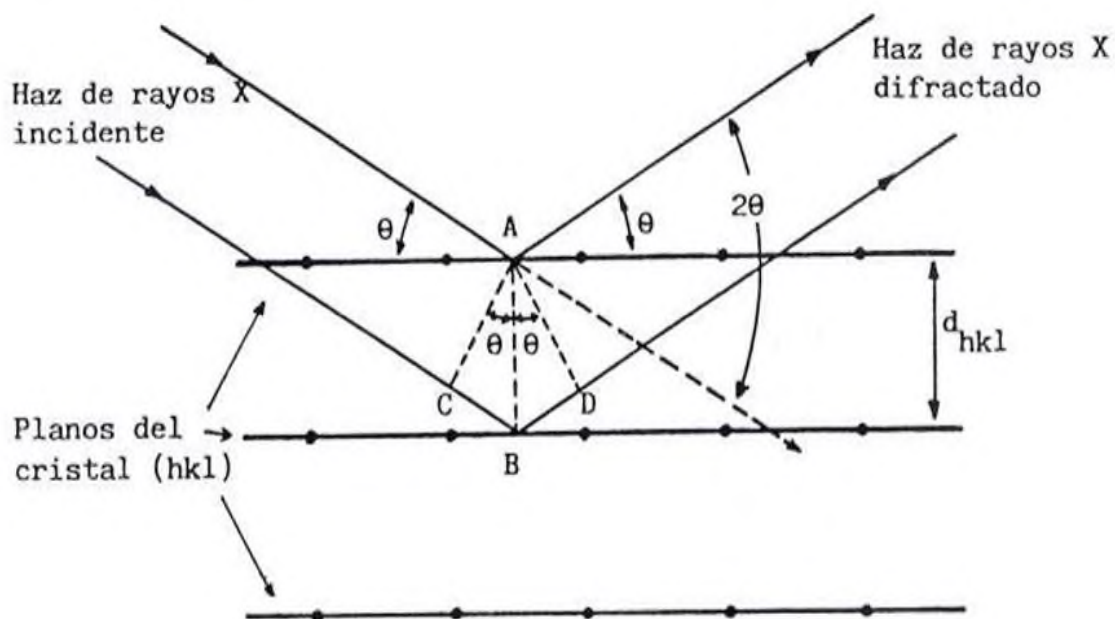


Figura A3.- Difracción de los rayos X por los planos de un cristal. (Albella et al., 1993).

A2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este caso en particular hay dos tipos de microscopio electrónico, el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de

transmisión de barrido (STEM). Estos son dispositivos de alto costo y todos requieren medidas que se iniciarán en el vacío, a excepción del SEM ambiental. También, las muestras deben ser conductoras (con la finalidad de acelerar los electrones sobre la muestra) y, por lo tanto, una muestra biológica debe tener una capa de oro depositada en su superficie. En STEM, la muestra es muy delgada y el contraste dentro de la imagen se debe a las variaciones espaciales en la intensidad del haz de electrones transmitida a través de la muestra. En la SEM, la imagen puede ser producida de varias maneras - por variaciones en la intensidad de electrones secundarios, electrones retrodispersados, también a través de la emisión de rayos X (Clarke & Eberhardt, 2002).

Cuando el haz de electrones incide en la superficie de la muestra, se genera electrones secundarios y electrones retrodispersados. El modo de detección primaria es la imagen de electrones secundarios, lo que puede producir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra con las características topográficas en aproximadamente 1-5 nm de resolución. SEM tiene una profundidad focal por lo que resulta en una apariencia característica de 3-D útil para la comprensión de la estructura de la superficie de los especímenes (Sabu & Ranimol, 2010).

Las otras señales tales como los electrones retrodispersados y los rayos-X también dan información adicional, tal como análisis elemental y composición de la superficie observada.

A3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión convencional (CTEM, o TEM para abreviar) (**Figura A4**), una muestra delgada se irradia con un haz de electrones de la densidad de corriente uniforme. El voltaje de aceleración de los instrumentos de rutina es de 100-200 kV. Los Instrumentos de media tensión trabajan a 200-500 kV para proporcionar una mejor transmisión y resolución. En microscopía electrónica de alta tensión (Hvem) la tensión de aceleración alcanza 500 kV-3 MV.

Los electrones son emitidos en el cañón de electrones por termoiónica, Schottky, o emisión de campo. Un sistema de condensador-lente de tres o cuatro etapas permite la variación de la abertura de iluminación y el área de la muestra iluminados. La distribución de la intensidad de electrones detrás de la muestra forma la imagen con un sistema de lentes, compuesto de tres a ocho lentes, sobre una pantalla fluorescente. La imagen puede ser grabada por la exposición directa de una emulsión fotográfica o una placa de imagen dentro del vacío, o digitalmente a través de una pantalla fluorescente acoplado por una placa de fibra de PTIC a una cámara CCD. Los electrones interactúan fuertemente con los átomos de dispersión elástica e inelástica. Por lo tanto, la muestra debe ser muy delgada, típicamente del orden de 5-100 nm para 100 keV electrones, dependiendo de la densidad y la composición elemental del objeto y la resolución deseada. Se necesitan técnicas de preparación especial para este; electropulido, haz de iones de grabado en la ciencia de materiales, ultramicrotomía de tejidos teñidos y embebidos o criofijación en las biociencias.

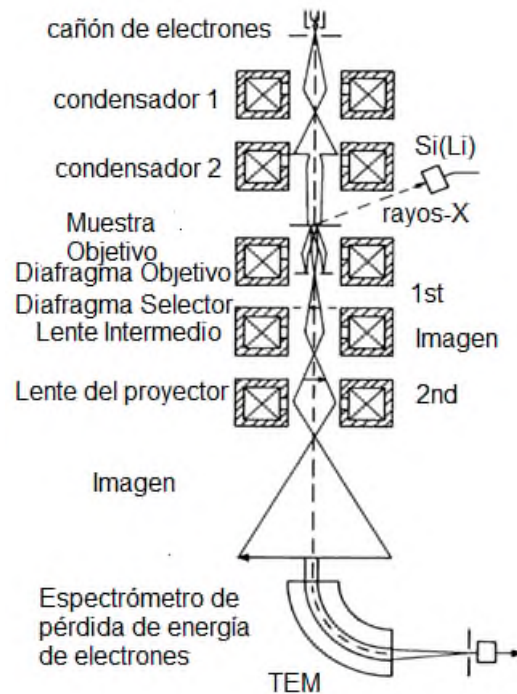


Figura A4.- Esquema de un microscopio electrónico de transmisión. (Reimer & Kohl, 2008).

A4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) o termogravimetría (TG) es una técnica en la que la masa de un polímero se mide como una función de la temperatura o el tiempo mientras que la muestra se somete a un programa de temperatura controlada en una atmósfera controlada (Earnest, 1988). Los rangos de temperatura de los TGA comercial son típicamente ambiente hasta 1000 ° C o más, un límite superior suficiente para aplicaciones de polímeros. El gas de purga debido a través del equilibrio crea una atmósfera que puede ser inerte, tal como nitrógeno, argón, o helio; oxidante, tal como aire u oxígeno; o reductor, tal como gas de formación (8 - 10% de hidrógeno en nitrógeno). Con polímeros, rara vez es necesaria una atmósfera reductora.

Procesos de pérdida de masa puede ser caracterizados por TGA para producir información tales como la composición, grado de curado, y estabilidad térmica. La

cinética de estos procesos también se puede determinar para modelar y predecir cura, estabilidad térmica, y el envejecimiento debido a los procesos térmicos y termo oxidativos (Menczel & Prime, 2009).

A5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se basa en la idea de la interferencia de la radiación entre dos haces para obtener un interferograma. Esta última es una señal producida como una función del cambio de longitud de trayectoria entre las dos haces. Los dos dominios de la distancia y la frecuencia son interconvertibles por el método matemático de Fourier-transformación. Los componentes básicos de un espectrómetro FTIR se muestran esquemáticamente en la **Figura A5**. La radiación que emerge de la fuente pasa a través de un interferómetro hacia la muestra antes de llegar a un detector. Tras la amplificación de la señal, en el que las contribuciones de alta frecuencia se han eliminado por un filtro, los datos se convierten a forma analógica a digital y se transfieren al ordenador por transformada de Fourier (Stuart, 2004).

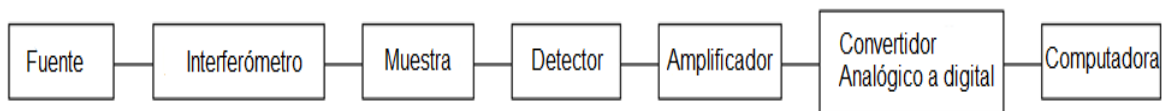


Figura A5.- Componentes básicos de un espectrómetro FTIR.

La salida desde el instrumento se conoce como un espectro. La mayoría de los instrumentos comerciales presentan un espectro con el número de onda que disminuye de izquierda a derecha.

El espectro infrarrojo se puede dividir en tres regiones principales: infrarrojo lejano (<400 cm^{-1}), el infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}) y el infrarrojo cercano (13 000-4000 cm^{-1}). Muchas aplicaciones se emplean en la región del infrarrojo medio, pero las regiones de infrarrojo corto y lejano también proporcionan información importante acerca de ciertos materiales. La escala de ordenadas se puede

presentar en % de transmitancia con 100% en la parte superior del espectro. Es común tener una opción de absorbancia o transmitancia como medida de la intensidad de la banda (Stuart, 2004)

A6. Análisis Superficial (BET)

El método de adsorción de gas de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se ha convertido en el procedimiento estándar más ampliamente utilizado para la determinación de área superficial y diámetro de poro. A pesar de la simplificación teórica de la cual se basa este modelo.

Es habitual aplicar la ecuación BET en la forma lineal

$$\frac{p}{n^a \cdot (p^o - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C-1) p}{n_m^a \cdot C p^o}$$

Donde n^a es la cantidad adsorbida en la presión relativa p/p^o y n_m^a es la capacidad de la monocapa. Según la teoría BET C , está relacionada exponencialmente a la entalpía (calor) de la adsorción en la primera capa.

La ecuación BET requiere una relación lineal entre $p/na (p^o - p)$ y p/p^o . El rango de linealidad se limita a una parte de la isoterma - por lo general no fuera de la p/p^o entre 0,05-0,30.

La segunda etapa en la aplicación del método BET es el cálculo del área superficial (a menudo denominado el área BET) de la capacidad de la monocapa. Esto requiere un conocimiento de la zona media, a_m (área de la sección transversal molecular), ocupada por la molécula de adsorbato en la monocapa completa. Así

$$A_s(\text{BET}) = n_m^a \cdot L \cdot a_m$$

Y

$$a_s(\text{BET}) = A_s(\text{BET}) / m$$

Donde A_s (BET) y un a_s (BET) son las áreas totales y específicas de la superficie, respectivamente, del adsorbente (de masa m) y L es la constante de Avogadro.

En la actualidad, el nitrógeno se considera generalmente que es el adsorbente más adecuado para la determinación de área superficial.

El procedimiento BET estándar requiere de la medición de al menos tres y preferiblemente cinco o más puntos en el rango de presión apropiada sobre la isoterma de adsorción de N_2 en el punto de ebullición normal del nitrógeno líquido. (Sing et al., 1985).

A7. Microscopia Óptica (MO)

La técnica de microscopia óptica es utilizada en múltiples disciplinas con la finalidad de observar muestras o partes en específicas que se encuentren fuera del límite de resolución del ojo humano. La aplicación de microscopia óptica se da a nivel de micras y submicrónico. La última década del siglo XIX fue testigo de las innovaciones en la MO, incluyendo microscopios metalográficos, lentes fotográficas anastigmática, microscopios binoculares con prismas imagen de montaje rápido, y el primer microscopio estereoscópico (Unit, 1996).

La formación de la imagen dentro del microscopio se da, cuando la luz de la lámpara del microscopio pasa a través del condensador y luego a través de la muestra. La luz difractada por la muestra causa interferencia destructiva y reduce la intensidad de lo que resulta en más o menos las zonas oscuras. Estos patrones de luz y oscuridad son lo que reconocemos como una imagen de la muestra. Debido a que nuestros ojos son sensibles a las variaciones en el brillo, la imagen se convierte en una reconstitución más o menos fiel de la muestra inicial. (Abramowitz, 1987)

Referencias

- Abramowitz, M. (1987). *Contrast Methods in Microscopy: Transmitted*. Melville, New York: Olympus America, Inc.
- Albella, J., Cintas, A., Miranda, T., & Serratosa, J. (1993). *Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de preparación y caracterización*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Clarke, A. R., & Eberhardt, C. N. (2002). *Microscopy Techniques for materials science*. England: Woodhead Publishing limited.
- Earnest, C. M. (1988). *Compositional Analysis by Thermogravimetry*. Philadelphia: ASTM International.
- Reimer, L., & Kohl, H. (2008). *Transmission electron microscopy*. New York: Springer.
- Menczel, J. D., & Prime, R. (2009). *Thermal analysis of polymers fundamentals and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Menczel, J. D., & Prime, R. B. (2009). *Thermal analysis of polymers*. Canada: John Wiley & Sons.
- Sabu, T., & Ranimol, S. (2010). *Rubber nanocomposites*. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- Seentrakoon, B., Junhasavasdikul, B., & Chavasiri, W. (2013). Enhanced UV-protection and antibacterial properties of natural rubber/rutile-TiO₂ nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 566-578.
- Sing, K. S., Everett, D. H., Haul, R. A., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniowska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems — with special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of Pure*, 57, 603—619.
- Sriwong, C., Wongnawa, S., & Patarapaiboolchai, O. (2012). Rubber sheet strewn with TiO₂ particles: Photocatalytic activity and Recyclability. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 464-472.
- Smith, W. F. (1998). *Principles of materials science and engineering*. España: Mc Graw Hill.

Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Sydney:
John Wiley & Sons, Ltd.

Unit, Z. G. (1996). *Anticipating the Future*. Jena, Germany.