



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

CAMPUS TUXTEPEC

---

---

**TESIS**

*ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FOTODEGRADATIVO DE  
NANOCOMPUESTOS DE HULE NATURAL/ARCILLA/DIÓXIDO DE  
TITANIO SOBRE AZUL DE METILENO*

Presentada por:

**BEATRIZ CASTRO HILARIO**

Para obtener el título de:

**LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Director de tesis:

**DR. MARIO VALERA ZARAGOZA**

Universidad del Papaloapan (UNPA)

Co- Director:

**DR. EDUARDO RAMÍREZ VARGAS**

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca. Febrero del 2013





# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## CAMPUS TUXTEPEC

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 5 de febrero de 2013

Asunto: Autorización de impresión de tesis

**L.P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**  
**P R E S E N T E**

Sirva la presente para infórmale que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora de la tesis de la Srta. Beatriz Castro Hilario (pasante de la Licenciatura en Ciencias Químicas de la UNPA, número de matrícula 07060003), manifestamos que después de examinar su trabajo de tesis autorizamos la impresión del manuscrito mismo que lleva por título "Estudio del Comportamiento Fotodegradativo de Nanocompuestos de Hule Natural/Arcilla/Dióxido de Titanio sobre Azul de Metileno" para su posterior presentación y defensa por parte de la sustentante. El trabajo se realizó bajo la dirección de Dr. Mario Valera Zaragoza y la Co-Dirección del Dr. Eduardo Ramírez Vargas.

Sin otro asunto en particular nos despedimos quedando atentos ante cualquier duda o aclaración.

**Atentamente**

terra uberrima, mens aperta  
BØu Lo-tama, chí jí jú

M. en C. Aurelio Ramírez Hernández  
Profesor-Investigador  
Universidad del Papaloapan

Dr. Erick Adrian Juárez Arellano  
Profesor-Investigador  
Universidad del Papaloapan

Dr. Mario Valera Zaragoza  
Profesor-Investigador  
Universidad del Papaloapan

Dr. Andrés Aguirre Cruz  
Profesor-Investigador  
Universidad del Papaloapan

Dr. Eduardo Ramírez Vargas  
Investigador  
Centro de Investigación en Química Aplicada

C.c.p. M. en C. Héctor López Arjona, Vice-Rector Académico de la UNPA, para su conocimiento.  
C.c.p. Dr. Lemuel Pérez Picasso, Jefe de Carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas.

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

Campus Tuxtepec  
Calle Circuito Central, No.200, col. Parque Industrial  
C.P. 68301, Tuxtepec, Oax. Tel: 01 (287) 87 5 92 40

Campus Loma Bonita  
Av. Ferrocarril s/n, Cd. Universitaria  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax. Tel: 01 (281) 87 2 22 39

---

---

## ÍNDICE

RESUMEN.....	i
LISTAS DE TABLAS.....	iii
LISTAS DE FIGURAS.....	iv
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. JUSTIFICACIÓN.....	3
III. HIPÓTESIS.....	4
IV. OBJETIVOS.....	4
4.1. General.....	4
4.2. Específicos.....	4
V. ANTECEDENTES.....	5
5.1. Fotocatálisis heterogénea.....	5
5.2. Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	6
5.2.1. Fotodegradación con TiO <sub>2</sub> .....	7
5.3. Hule natural.....	10
5.4. Arcillas.....	12
5.5. Nanocompuestos poliméricos.....	14
5.6. Nanocompuestos de hule natural.....	16
5.7. Nanocompuestos polímero/TiO <sub>2</sub> .....	17
5.8. Nanocompuestos de hule natural/organoarcilla/dióxido de titanio.....	17
VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	19
6.1. Materiales.....	19
6.2. Procedimiento.....	20
6.2.1. Pruebas Preliminares.....	20
6.2.2. Parte I: Estudio del comportamiento fotodegradativo con lámpara UV de 254 nm.....	21
6.2.3. Parte II: Estudio del comportamiento fotodegradativo en cámara de envejecimiento acelerado.....	22
6.3. Caracterización de las muestras irradiadas y/o envejecidas.....	23
6.3.1. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis).....	23
6.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	24

---

---

6.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	24
6.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	24
6.3.5. Microscopía electrónica de barrido con módulo de transmisión (STEM).....	25
6.3.6. Estereomicroscopía.....	25
VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	26
7.1. Pruebas preliminares.....	26
7.2. Parte I: Estudio del comportamiento fotodegradativo con lámpara UV de 254 nm.....	32
7.2.1. Análisis de la solución de azul de metileno después de ser irradiada.....	32
7.2.2. Análisis estructural y termogravimétrico de los nanocompuestos después de ser irradiados.....	34
7.3. Parte II: Estudio del comportamiento fotodegradativo en cámara de envejecimiento acelerado.....	36
7.3.1. Morfología de los nanocompuestos.....	36
7.3.2. Análisis estructural y termogravimétrico de los nanocompuestos.....	38
7.3.3. Morfología de los nanocompuestos-azul de metileno.....	46
7.3.4. Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos-azul de metileno.	48
VIII. CONCLUSIONES.....	51
IX. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS Y ESTANCIAS.....	52
X. REFERENCIAS.....	53
APÉNDICE A.....	58
A1. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis).....	58
A2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	58
A3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	59
A4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	59
A5. Microscopía electrónica de barrido con módulo de transmisión (STEM)...	60
A6. Estereomicroscopía.....	61

---

---

## RESUMEN

En el presente trabajo se describe el comportamiento fotodegradativo de nanocompuestos de hule natural/arcilla/dióxido de titanio (HN/C30B/TiO<sub>2</sub>) con 1, 5, 7 y 9 % de TiO<sub>2</sub> sobre azul de metileno (AM). El estudio se divide en dos partes, la primera consiste en la irradiación de los nanocompuestos dentro de una solución de AM, con una lámpara de luz ultravioleta (UV) de 254 nm de longitud de onda. La segunda parte consiste en el estudio de envejecimiento tanto de los nanocompuestos como de los nanocompuestos impregnados con AM, utilizando una cámara de envejecimiento acelerado con lámparas de 340 nm y adecuado con un sistema de condensación de agua. En la primera parte, el tiempo de irradiación de las soluciones de AM fue de 1 a 5 horas, analizando las muestras cada hora por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis), mientras que los sólidos fueron analizados por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). En el segundo estudio las muestras se sometieron a envejecimiento acelerado durante 1, 5, 10, 15 y 25 horas. Las muestras expuestas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de barrido con módulo de transmisión (STEM), estereomicroscopía, FTIR y TGA. Los resultados mostraron actividad fotodegradativa en la solución de AM desde la primera hora de irradiación al utilizar el nanocompuesto con 9 % de TiO<sub>2</sub>. No obstante, las muestras con 7 % de TiO<sub>2</sub> también mostraron actividad fotodegradativa de AM, aunque, estas muestras fueron preparadas de manera distinta (placas comprimidas manualmente). En el caso del envejecimiento acelerado, los resultados obtenidos por SEM, STEM y por el estereomicroscopio mostraron degradación de los nanocompuestos desde la primera hora de envejecimiento. Los resultados de FTIR mostraron una evolución de grupos carbonilo en todos los casos, preferentemente con el 9 % de TiO<sub>2</sub>. Formación de huecos y fisuras fueron formados por el efecto de la fotodegradación causado por las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y por los ciclos de irradiación-condensación de la cámara de envejecimiento. Las micrografías confirmaron la buena inmovilización de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre la arcilla y la dispersión de ambos en la matriz de hule natural. Este resultado además, confirma la degradación de los materiales observados. Adicionalmente, el análisis térmico mostró

---

cambios importante en la pérdida de peso, predominantemente en el nanocompuesto con 9 % de TiO<sub>2</sub>.

El presente trabajo muestra que el contenido de TiO<sub>2</sub> en los nanocompuestos, así como la dispersión nanométrica son factores clave para incrementar la eficiencia de estos materiales como fotodegradadores de pigmentos contaminantes. Además, la capacidad de fotodegradar al polímero puede tener la conveniencia de no afectar el medio ambiente después de su vida útil.

---

---

## LISTAS DE TABLAS

Tabla 5. 1. Propiedades fisicoquímicas del hule.....	11
Tabla 6. 1. Propiedades del azul de metileno.....	19
Tabla 6. 2. Serie de experimentos de irradiación con lámpara de luz UV.....	21
Tabla 6. 3. Serie de experimento de irradiación del nanocompuesto-AM sometido a la cámara de envejecimiento acelerado.....	23
Tabla 7. 1. Registro del peso del N9 sin y con AM, antes y después de la irradiación directa.....	26
Tabla 7. 2. Peso de los nanocompuestos antes y después de la irradiación.....	27
Tabla 7. 3. Datos de la temperatura de degradación de N9 a diferentes tiempos de envejecimiento.....	45
Tabla 7. 4. Datos de la temperatura de degradación del N9AM a diferentes tiempos de envejecimiento.....	49

---

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 5. 1. Representación fotoquímica del dióxido de titanio.....	5
Figura 5. 2. Mecanismo de reacción fotoquímica del TiO <sub>2</sub> .....	8
Figura 5. 3. Mecanismo de degradación del AM generado por TiO <sub>2</sub> .....	10
Figura 5. 4. Estructura de la unidad monomérica del hule natural, isopreno.....	10
Figura 5. 5. Representación de la reacción de foto-oxidación del isopreno.....	12
Figura 5. 6. Estructura de los filosilicatos 2:1 (Montmorillonita).....	13
Figura 5. 7. Modificante de la arcilla Cloisite 30B definido como metil, tallow, bis- 2-hidroxiethyl, amonio cuaternario, donde T = tallow y significa cadena alifática de 14 a 18 carbonos.....	14
Figura 5. 8. Formas de dispersión de la arcilla sobre una matriz polimérica: a) fases separadas, b) intercalación y c) exfoliación.....	15
Figura 5. 9. Micrografía por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de diferentes estados de dispersión de una organoarcilla en un polímero: (a) tactoide, (b) intercalación y (c) exfoliación.....	15
Figura 5. 10. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) del nanocompuesto HN/C30B/TiO <sub>2</sub> con 1% de TiO <sub>2</sub> .....	18
Figura 6. 1. Cámara con lámpara de luz UV con longitud de onda de 254 nm.....	21
Figura 6. 2. Cámara de envejecimiento acelerado.....	22
Figura 7.1. Espectros de FTIR del N9 impregnado con AM antes y después de la irradiación con luz UV a 254 nm.....	27
Figura 7.2. Espectros de UV-Vis de la solución de AM después de la irradiación con luz UV.....	28
Figura 7.3. Absorción por UV-Vis: (a) señales de absorción en función del tiempo de irradiación con N7 y (b) relación de los máximos en absorbancia en función del tiempo de irradiación.....	29
Figura 7.4. Estructura del AM y posibles estructuras de la fotodegradación.....	30
Figura 7.5. Espectros de absorción por UV-Vis: (a) señales de absorción de la solución de AM en función del tiempo de agitación y (b) absorción de	

la solución de AM después del lavado con agua.....	31
Figura 7.6. Termograma de pérdida de peso de N9AM a diferentes tiempos de agitación.....	32
Figura 7.7. Espectro de absorción por espectroscopía UV-Vis de los nanocompuestos con AM con irradiación de 1 a 5h: (a) N0, (b) N1, (c) N5 y (d) N9.....	33
Figura 7.8. Espectros por FTIR de los nanocompuestos con AM: (a) sin irradiar y (b) irradiados.....	34
Figura 7.9. Termogramas de descomposición de los nanocompuestos con AM antes y después de ser irradiados a 5 h.....	35
Figura 7.10. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras envejecidas de N0: (a) 5 h y (b) 25 h de exposición en la cámara de envejecimiento acelerado.....	36
Figura 7.11. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras envejecidas a 5 h: (a) degradación del HN e inmovilización del TiO <sub>2</sub> sobre la matriz de HN después de la irradiación y (b) formación de huecos por efecto de la fotodegradación.....	37
Figura 7.12. Micrografías obtenidas por SEM del N9 envejecido a 25 h.....	38
Figura 7.13. Espectros por FTIR de los nanocompuestos sin y con AM envejecidos a diferentes tiempos: (a) N0 sin AM, (b) N0 con AM, (c) N1 sin AM, (d) N1 con AM, (e) N5 sin AM, (f) N5 con AM, (g) N9 sin AM y (h) N9 con AM.....	39
Figura 7.14. Índice de carbonilo de los nanocompuestos con respecto al tiempo de envejecimiento: (a) sin AM y (b) con AM.....	40
Figura 7.15. Índice de carbonilo en función del porcentaje de dióxido de titanio en los nanocompuestos: (a) sin AM y (b) con AM.....	42
Figura 7.16. Termogramas de pérdida de peso de los nanocompuestos envejecimientos: (a) N0, (b) N1, (c) N5, (d) N9 a los diferentes tiempos de envejecimiento.....	43
Figura 7.17. Fotografías de los materiales a 25 h de envejecimiento obtenidas con un estereomicroscopio a 35x a: (a) N0-E25 y (b) matriz de HN.....	44

---

Figura 7.18. N9 con AM y envejecida a 25 h (N9AM-E25): (a) fotografía obtenida por el estereomicroscopio a 35x y (b) micrografía obtenida por STEM a 1000x.....	46
Figura 7.19. Micrografía obtenida por STEM a 5000x de N9AM-E25.....	47
Figura 7.20. Termogramas de la pérdida de peso de los nanocompuestos con AM sometidos a diferentes tiempos de envejecimiento: (a) N0AM, (b) N1AM, (c) N5AM y (d) N9AM.....	48
Figura 7.21. Curvas de las derivadas de la pérdida de peso del N9AM a diferentes tiempos de envejecimiento.....	49
Figura A1. Diagrama de las funciones de un equipo de FTIR.....	59
Figura A2. Diagrama de las funciones de un equipo de SEM.....	60
Figura A3. Señales generadas dentro de un microscopio electrónico de barrido con módulo de transmisión (STEM).....	61

---

---

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) por el apoyo económico para la realización de este trabajo, brindado a través de los proyectos CB-82726 y 103.5/10/0524 respectivamente.

Al Dr. Mario Valera Zaragoza quien fungió como mi director de TESIS, debido que durante el trayecto del proyecto siempre fue paciente, comprensivo hacia mi persona y gracias a sus enseñanzas y críticas constructivas crecí profesionalmente. Creo que le quedo debiendo mucho, por lo cual le estaré agradecida por siempre.

Al Dr. Eduardo Ramírez Vargas quien fungió como mi co-director de esta TESIS y por permitirme trabajar bajo su dirección en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y brindarme su confianza. También por su apoyo en la caracterización de los materiales por microscopia electrónica de barrido y en la realización de las pruebas de envejecimiento acelerado.

A mis sinodales, M.C. Aurelio Hernández, Dr. Erick Juárez y Dr. Andrés Aguirre, por la revisión y sus críticas constructivas para el mejoramiento de este trabajo.

Al Dr. Omar Viñas Bravo por su colaboración con la lámpara de luz ultravioleta, también por su amistad y consejos tan útil.

A la M.C. María C. Cantú por su apoyo con la cámara de envejecimiento acelerado y a la Ing. Myriam por la caracterización del material por microscopia electrónica y por brindarme su amistad.

A los integrantes del cuerpo académico Desarrollo de Materiales por brindarme su apoyo. De igual manera agradezco al Dr. Lemuel, Dr. Abad, Dr. Vladimir, Dra. Lety y Dra. Judith por sus consejos, los cuales me sirvieron mucho para salir adelante.

---

---

Sin duda agradezco el apoyo brindado por la Dra. María Elena Esparza y familia durante mi estancia en el CIQA, porque me abrieron las puertas de su casa a pesar de no conocerme, así mismo sus consejos y su valiosa amistad. También quiero agradecerle a Silvia T., Maricela, Adriana B. y Lily España por brindarme su amistad.

Asunción agradezco por tu amistad y esos días que siempre estuviste cerca de mí y por esas ideas para animarme. A Diana A. V. que decir, sinceramente agradezco tu confianza, amistad y más que nada por ser mi amiga incondicional. Sin duda agradezco a mis amigos: Sandra C., Shunashi, Alex C., Anselmo, Alfredo, Jade A., Clara N., Raúl C. y Martin D., por brindarme su amistad y compartir tantos momentos juntos. A Miguel A. por la confianza y sobre todo por el amor incondicional brindado.

Agradezco por supuesto a la Química Lety, Química. Luz y al Ing. Juan por su apoyo brindado durante mi estancia en los laboratorios de la UNPA. Así mismo a todos los profesores que formaron partes de mi educación durante la estancia en la UNPA.

Sin dejar pasar, agradezco el apoyo de mis hermanas quienes siempre estuvieron cuando más las necesite.

A Dios por permitirme llegar hasta este momento de mi vida.

---

---

## DEDICATORIA

DEDICADO A MAMÁ

Isabel Hilario Montero

*Sin su apoyo incondicional, consejos y confianza no fuera posible este sueño. Gracias por darme la oportunidad y enseñarme que en esta vida se consigue todo, cuando se tiene la voluntad y el esfuerzo de salir adelante.*

## I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la gran cantidad de procesos industriales en los que se producen de manera inevitable productos contaminantes, una vez finalizada su vida útil, es considerable. Muchos de estos productos de desecho son esparcidos al medio ambiente sin control ni tratamiento previo. Como una alternativa, en algunos casos se ha investigado el comportamiento fotocatalítico del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), con el objetivo de degradar compuestos orgánicos de bajo peso molecular y materiales biológicos infecciosos [1-3]. El  $\text{TiO}_2$  es químicamente inerte, abundante y económico [3]. Sin embargo, su capacidad no ha sido totalmente aprovechada, debido a que es utilizado en forma de partículas de tamaño milimétrico o micrométrico, aun cuando el dióxido de titanio está formado por partículas nanométricas. Cuando es utilizado en polvo y suspendido en el medio a descontaminar (preferentemente un medio acuoso) sufre procesos de aglomeración que pueden afectar negativamente su eficiencia fotocatalítica, esto es, disminuye el área superficial disponible. Adicionalmente, su uso requiere la incorporación de una etapa de separación y recuperación. Esta etapa no sería necesaria si el fotocatalizador es depositado en un sustrato fijo o bien en una matriz polimérica. Algunos polímeros ya han sido utilizados como soportes o matrices para la dispersión del  $\text{TiO}_2$ , siendo el hule natural (HN) uno de ellos [2,4].

Sabiendo que hay pocos estudios sobre la dispersión de dióxido de titanio en hule natural, se ha trabajado previamente en dispersar al  $\text{TiO}_2$  sobre este polímero utilizando nanoarcillas como complemento reforzante y como soporte de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Los resultados sobre este trabajo han mostrado una fina dispersión de agregados de partículas de tamaño nanométrico de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre la superficie de la arcilla y ambos componentes inorgánicos dispersados homogéneamente sobre hule natural [5]. A partir de estos resultados se propuso investigar el comportamiento fotodegradativo de estos materiales nanocompuestos. Por lo tanto, en el presente trabajo se describen los resultados del comportamiento fotodegradativo de los nanocompuestos de hule natural/arcilla/ $\text{TiO}_2$  con 0, 1, 5, 7 y 9 % en peso de dióxido de titanio y 4 % en peso de arcilla, sobre azul de

metileno, utilizando una lámpara de luz ultravioleta de 254 nm y una cámara de envejecimiento acelerado.

## II. JUSTIFICACIÓN

Se considera que la dispersión nanométrica de partículas de dióxido de titanio del nanocompuesto HN/C30B/TiO<sub>2</sub> puede generar una alta actividad fotodegradativa sobre el pigmento azul de metileno.

La nanoestructuración del TiO<sub>2</sub> y el posible efecto fotodegradador, puede servir como base para futuros estudios de dispersión del fotocatalizador en diversos polímeros y como consecuencia generar un potencial en el desarrollo de materiales fotodegradables de compuestos orgánicos contaminantes y/o bacterias. Adicionalmente, el uso de hule natural podría generar un valor agregado a este recurso agrícola de la región del Papaloapan.

### **III. HIPOTESIS**

Las características nanométricas del dióxido de titanio soportado en los nanocompuestos de HN/C30B/TiO<sub>2</sub> generarán un buen comportamiento fotodegradativo sobre azul de metileno al ser activados por una fuente de luz ultravioleta. También se considera que los efectos degradativos afectarán a la matriz de hule natural, favoreciendo el comportamiento fotodegradativo del polímero. Además, la arcilla le brindará propiedades incrementadas a los materiales para diversos usos y podría mantener la inmovilización de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

### **IV. OBJETIVOS**

#### **4.1 General**

Estudiar el comportamiento fotodegradativo de nanocompuestos HN/C30B/TiO<sub>2</sub> irradiados con luz ultravioleta sobre azul de metileno.

#### **4.2 Específicos**

- Irradiar sistemas nanocompuestos HN/C30B/TiO<sub>2</sub> impregnados con AM utilizando una lámpara de UV de 254 nm y una cámara de envejecimiento acelerado.
- Determinar la degradación de azul de metileno depositado sobre el nanocompuesto.
- Estudiar el efecto de la irradiación en los nanocompuestos HN/C30B/TiO<sub>2</sub> sin azul de metileno.

## V. ANTECEDENTES

### 5.1. Fotocatálisis Heterogénea

El proceso de fotocatálisis heterogénea se basa en la absorción de luz UV en un material semiconductor produciendo una alteración fotoquímica, es decir, se intercambia un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del material. Así, se obtiene un par electrón-hueco, el cual es el inicio del proceso de degradación de compuestos orgánicos a través del mecanismo de oxido-reducción (Figura 5.1) [1,4,6]. Se reportan tres etapas principales que tienen lugar durante un proceso fotocatalítico, las cuales son: (1) adsorción de los reactivos (aceptores y donadores), (2) reacciones redox superficiales fotoactivadas y (3) desorción de productos. La Figura 5.1 representa el esquema del proceso, donde A es el aceptor, D es el donador, e es el electrón, h el hueco,  $A^{\bullet-}$  la especie reducida y  $D^{\bullet+}$  la especie oxidada.

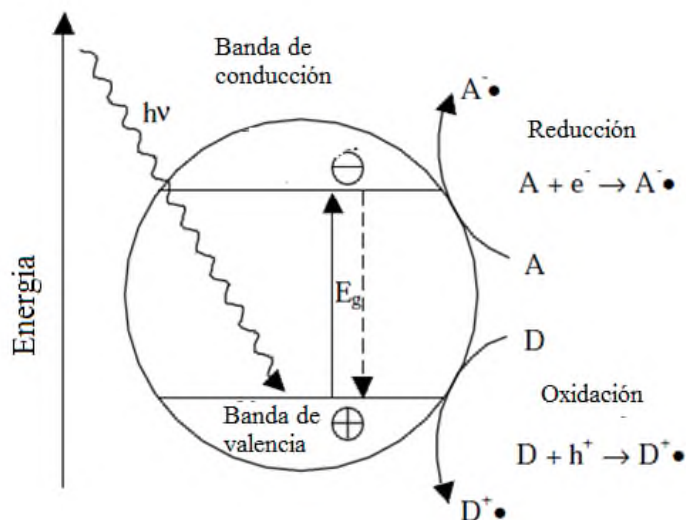


Figura 5.1. Representación fotoquímica del dióxido de titanio [6].

En el mecanismo de fotocatálisis el fotocatalizador es irradiado con fotones cuya energía es mayor que su ancho de banda ( $h\nu \geq E_g$ ), la absorción de los fotones promueve el salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generando un par electrón/hueco (e/h). Si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie se produce la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia las moléculas A, mientras

que las moléculas oxidantes o dadoras (D) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia. Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados por un campo eléctrico, los electrones y los huecos se recombinan en tiempos del orden de los nanosegundos, similar a los procesos redóx, siendo ésta la principal causa del bajo rendimiento fotónico de las reacciones fotocatalíticas, ya que se pierde parte de la energía suministrada. Los procesos fotocatalíticos son procesos complejos que dependen de una multitud de variables, las cuales pueden modificar los procesos de adsorción/desorción. Los fenómenos de transporte (transferencia de materia y de energía radiante) y/o la cinética intrínseca de la reacción dificultan el conocimiento detallado y la comparación de procesos catalíticos llevados a cabo en condiciones diferentes, y por consiguiente el diseño de fotorreactores [7]. Los fotocatalizadores comúnmente utilizados son ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, ZnS, SrTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Este último ha sido frecuentemente reportado como un buen activador para la degradación de compuestos orgánicos [8-10]. Además, es utilizado por ser un material comercialmente viable, de bajo costo y con alta eficiencia en el proceso de fotodegradación [4].

## 5.2. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un óxido metálico que puede encontrarse en tres estructuras cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal,  $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$ ), anatasa (tetragonal,  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$ ) y brookita (romboédrico,  $a = 5.436 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.166 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.135 \text{ \AA}$ ) [10], su índice de difracción es alto [3,11], su punto de fusión es de 1830-1850 °C y su punto de ebullición comprende entre 2500-3000 °C [12]. El dióxido de titanio 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 brookita es de 3.0 eV [6].

El TiO<sub>2</sub> es usado ampliamente en catálisis heterogénea, como catalizador en celdas solares, y se han reportado estudios sobre la acción de tumores cancerígenos en ratas [3,13,14]. También, el TiO<sub>2</sub> es utilizado en electrodos para la producción de energía eléctrica, juega un papel importante en la biocompatibilidad de implantes de huesos y como pigmento en pinturas, cosméticos y como aditivo en alimentos [15]. El mayor uso del TiO<sub>2</sub> como

fotocatalizador es en el tratamiento de aguas residuales, donde se busca la descomposición de contaminantes orgánicos por el proceso fotocatalítico.

### 5.2.1. Fotodegradación con dióxido de titanio

La fotodegradación con  $\text{TiO}_2$  es utilizada ampliamente para degradar compuestos orgánicos como alcoholes alifáticos y pigmentos, tales como; índigo carmín [4], naranja de metileno [16] y azul de metileno [1,9,17], entre otros. También, se ha reportado su utilización en la inactivación del crecimiento de bacterias [18]. El azul de metileno (AM) es uno de los pigmentos más utilizados como modelo de estudio de fotodegradación con  $\text{TiO}_2$ , debido a que es un colorante no biodegradable que provoca graves problemas de contaminación y en cierta cantidad es cancerígeno [19]. Es utilizado como indicador oxido-reducción en: teñido de cuero, para identificación de bacterias, como antiséptico y en otras aplicaciones en la medicina.

El estudio de fotodegradación de los pigmentos generalmente se lleva a cabo en fase acuosa, en la cual el  $\text{TiO}_2$  es suspendido en el medio acuoso e irradiado con luz UV mediante un equipo de simulación solar, lámparas ultravioletas, cámara de envejecimiento acelerado o directamente con el sol [11], provocando la formación de un par electrón-hueco, el cual es producido cuando los fotones inciden en su superficie. Cuando los pares electrón-hueco son separados rápidamente pueden ser usados para reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador, por ejemplo, la oxidación o reducción de especies químicas, tales como; la oxidación de hidroxilos o la reducción del oxígeno de algunos contaminantes [3,6].

En la Figura 5.2 se muestra el mecanismo de la reacción fotoquímica del  $\text{TiO}_2$  cuando es activado por luz UV con una longitud de onda igual o menor que 388 nm. En una primera etapa, se genera el par electrón/hueco (paso 1). El electrón reacciona con la especie aceptora, en este caso con el oxígeno, generando el radical superóxido (paso 2). Algunos radicales pueden ceder el electrón al hueco del  $\text{TiO}_2$  y por lo tanto el oxígeno se regenera (paso 3). Otros radicales reaccionan con agua y  $\text{TiO}_2$  en estado excitado produciendo especies hidroxilo y radicales peróxidos (paso 4). El encuentro de dos radicales hidroxilo

genera la formación del peróxido y oxígeno en un proceso reversible (pasos 5 y 6). El agua genera mayor cantidad de hidroxilos que se mantienen en la superficie del catalizador y/o desprenderse en fase gaseosa atacando a las moléculas orgánicas susceptibles (pasos 7 y 8) [15].

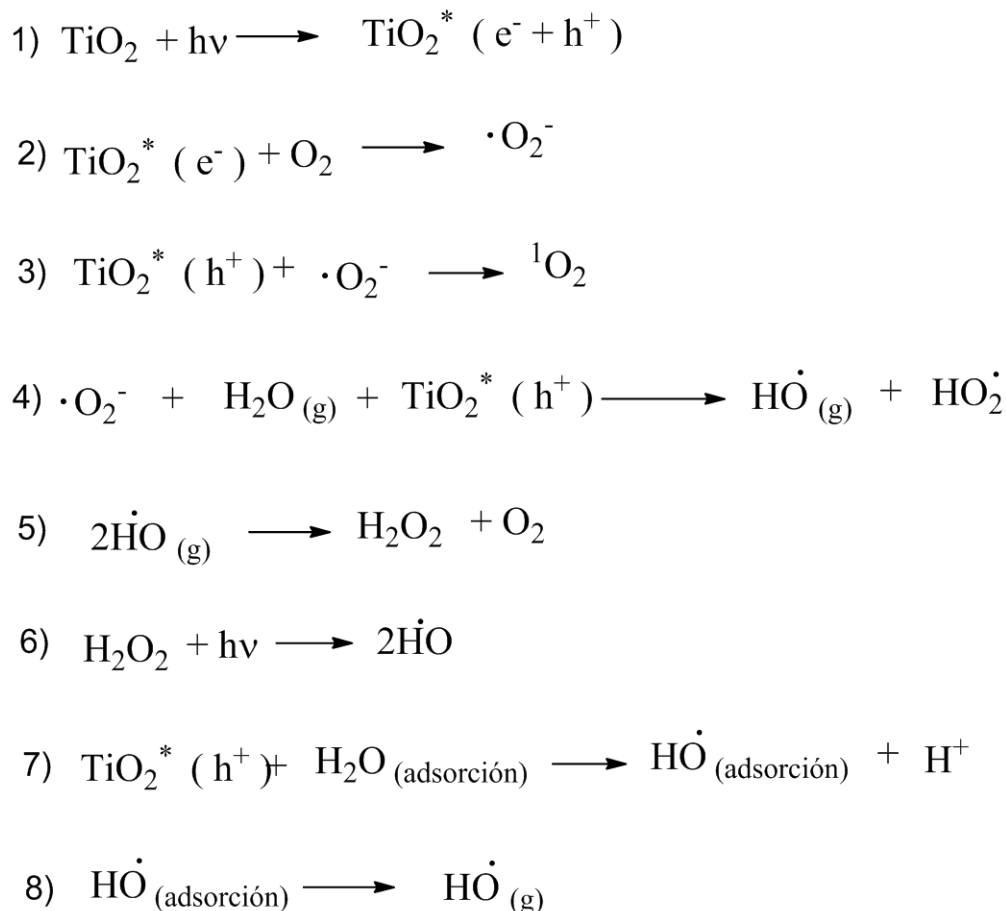


Figura 5.2. Mecanismo de reacción fotoquímica del  $\text{TiO}_2$  [6,15].

La actividad fotodegradativa del semiconductor puede ser afectada por la concentración del compuesto a degradar. En el caso de la degradación de pigmentos, la solución se vuelve menos transparente con alta concentración del pigmento, dado que se presenta una mayor absorbancia a la luz ultravioleta o visible. La estructura molecular del pigmento absorbe la mayoría de la radiación, evitando la absorción de fotones necesarios para excitar al catalizador, esto provoca una disminución de los radicales hidroxilos formados y como consecuencia una deficiencia en la fotodegradación [1,4,8,20,21]. La rapidez de la

degradación depende de la probabilidad de formación de radical  $\cdot\text{OH}$  sobre la superficie del catalizador y de la probabilidad de reaccionar con el pigmento [22].

La fotodegradación del pigmento AM con  $\text{TiO}_2$  provoca la formación de diferentes especies químicas. Por ejemplo, Hidaka y colaboradores [1] reportaron la fotodegradación de AM con  $\text{TiO}_2$  suspendido en una solución acuosa. Como resultado de la actividad del semiconductor, se observó el decoloramiento del AM en la solución, debido a la N-demetilación de la molécula y a la degradación de los grupos auxocromicos del pigmento. Chuang y colaboradores [23] propusieron un mecanismo de degradación del AM, iniciando con la ruptura del anillo aromático hasta la obtención de los productos finales dióxido de carbono, agua y amoniaco, (ver Figura 5.3). La primera reacción química del mecanismo propuesto es la reacción de los hidrógenos del grupo metileno del AM con los grupos hidroxilos y los huecos generados por el semiconductor, generando radicales en el grupo amino seguido con la reacción con  $\text{O}_2$  causando la demetilación, posteriormente ocurre una reacción de transferencia de electrones y protones para obtener la fenotiazina (N-dealquinación) y finalmente ocurre una reacción con los radicales libres provocando la apertura del anillo de la fenotiazina hasta la descomposición del anillo aromático a especies químicas tales como dióxido de carbono, moléculas de agua, iones amonio y sulfato.

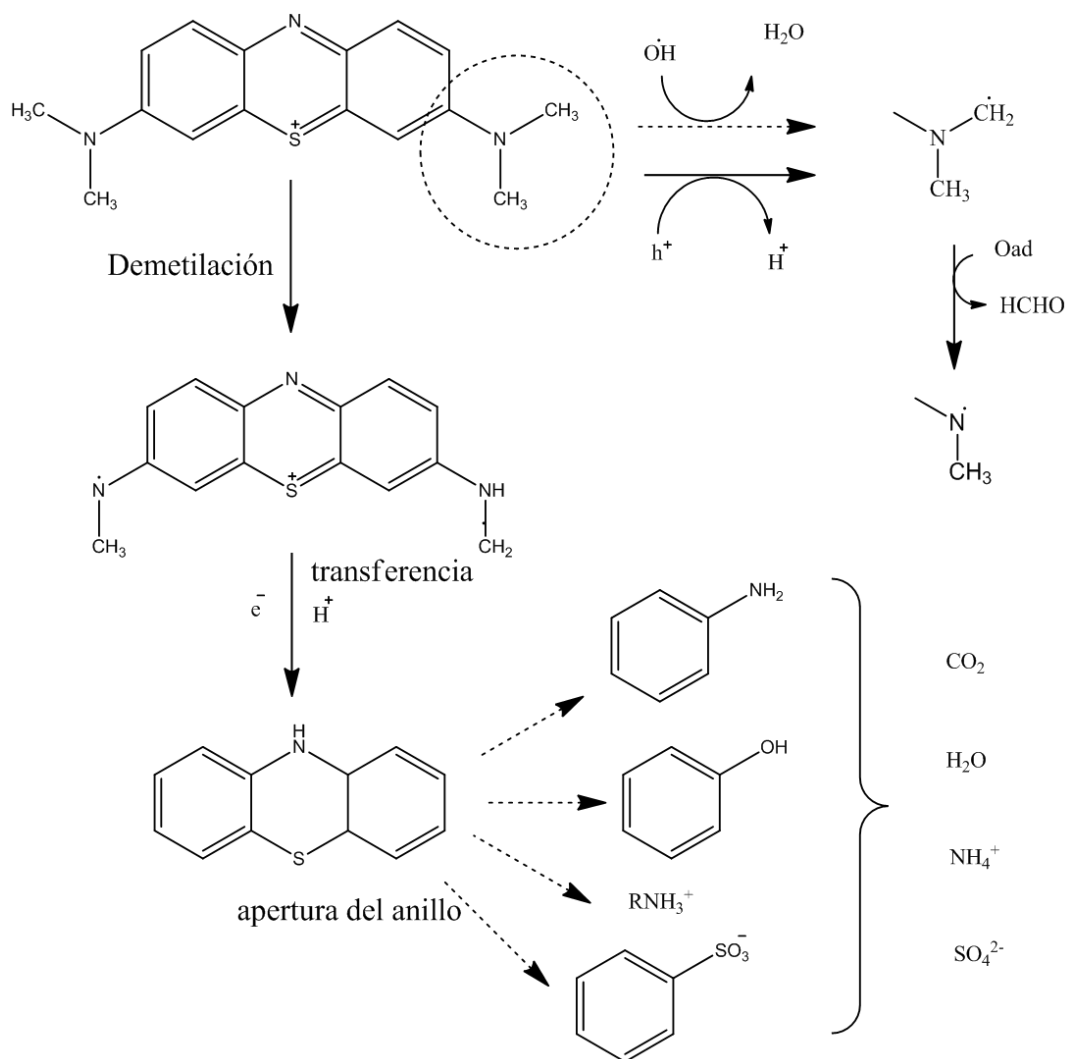


Figura 5.3. Mecanismo de degradación del AM generado por TiO<sub>2</sub> [23].

### 5.3. Hule natural

El hule natural (HN) es un hidrocarburo de naturaleza olefínica cuya estructura química es el cis-1,4 poli (isopreno), (Figura 5.4).

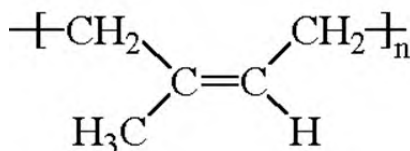


Figura 5.4. Estructura de la unidad monomérica del hule natural isopreno [24].

El hule natural (HN) es obtenido en forma de látex segregado del árbol *Hevea brasiliensis*, el cual tiene una altura máxima entre 25 y 30 m y un diámetro máximo de 1 m. El látex está compuesto del 36 % de hule aproximadamente, 5 % de proteínas, lípidos y glucosa y el resto es agua y contiene además otros elementos como magnesio y boro [24-26]. El HN puro posee características importantes como: elasticidad, resistencia al desgaste, a la fricción, a la compresión y a los ácidos. Características que aun no han sido superadas por el hule sintético y que han permitido que el hule natural sea preferido en la fabricación de ciertos tipos de productos. Por sus propiedades de elasticidad y sus características como aislante el HN es ampliamente utilizado en la fabricación de llantas, mangueras e impermeables, entre otros [24,25,27]. En la Tabla 5.1 se registran algunas de las propiedades fisicoquímicas del hule natural.

Tabla 5.1. Propiedades fisicoquímicas del hule [24].

Característica	Valor
Temperatura de transición vítrea	-73 °C
Temperatura de fusión	25 °C
Tensión a la ruptura	2663 psi
Elongación a la ruptura	696.7 %

El HN puede ser atacado por agentes oxidantes como el oxígeno, el ozono y la luz UV, los cuales reaccionan con los dobles enlaces de la unidad isopreno. Generalmente, el HN es más reactivo que los hules sintéticos estireno-butadieno y polibutadieno debido al grupo metilo en la unidad repetitiva [24,28]. Un ejemplo del ataque a los dobles enlaces del HN, es el mecanismo de la foto-oxidación del HN representado en la Figura 5.5. En una primera etapa se forma el epóxido debido al ataque del peróxido sobre el doble enlace de la cadena del polímero, enseguida se lleva a cabo la apertura del epóxido por el hidroperóxido produciendo alcohol, oxígeno y cetona y/o aldehído. Estos últimos productos pueden reaccionar con el radical alcoxi para la formación de un grupo éster [29,30] o con el hidroxilo para formar ácidos carboxílicos.

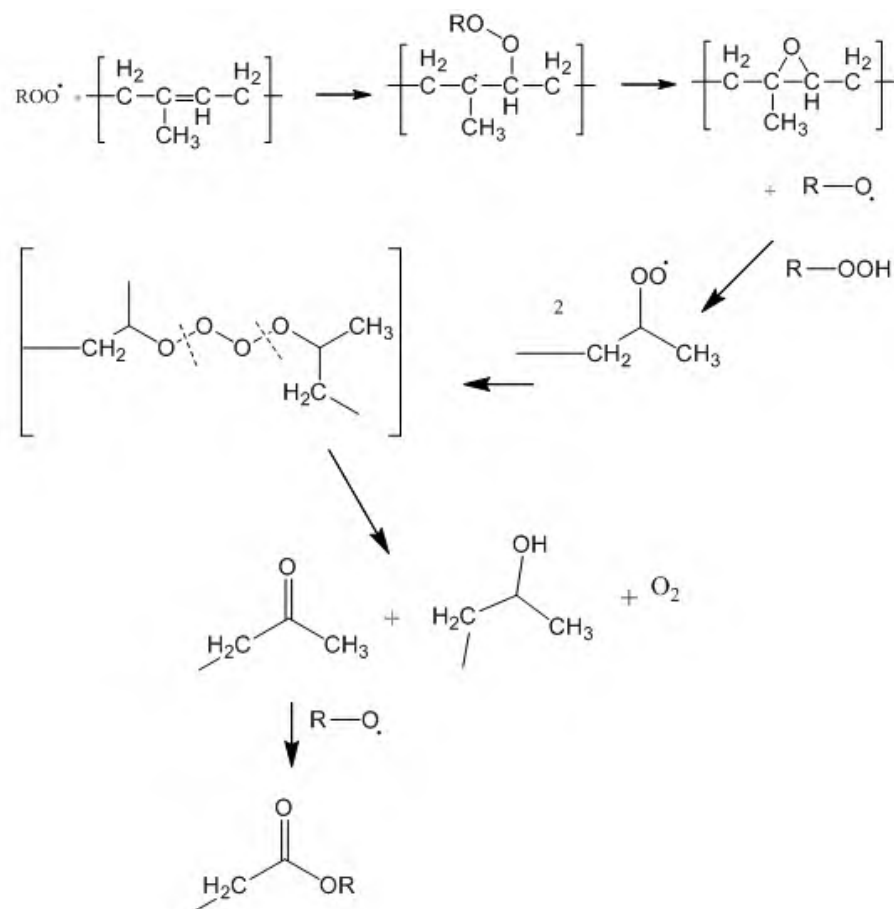


Figura 5.5. Representación de la reacción de foto-oxidación de isopreno [30].

Con el fin de reforzar las propiedades del HN, se han reportado estudios sobre la obtención de nanocompuestos de HN, utilizando arcillas dispersadas a escala nanométrica.

#### 5.4. Arcillas

Las arcillas son materiales naturales de grano muy fino. Están constituidas por partículas, cuyos tamaños pueden variar entre 2 y 4  $\mu\text{m}$ . La arcilla más utilizada para la formación de compositos o nanocompositos es la montmorillonita (MMT), la cual consiste de placas formadas por una capa interna octaédrica de hidróxido de aluminio intercalada entre dos capas tetraédricas de óxido de silicio (Figura 5.6). 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. 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 [31-33]. El espesor de cada placa mide alrededor de 1 nm y la dimensión lateral puede variar de 30 a cientos de nm.

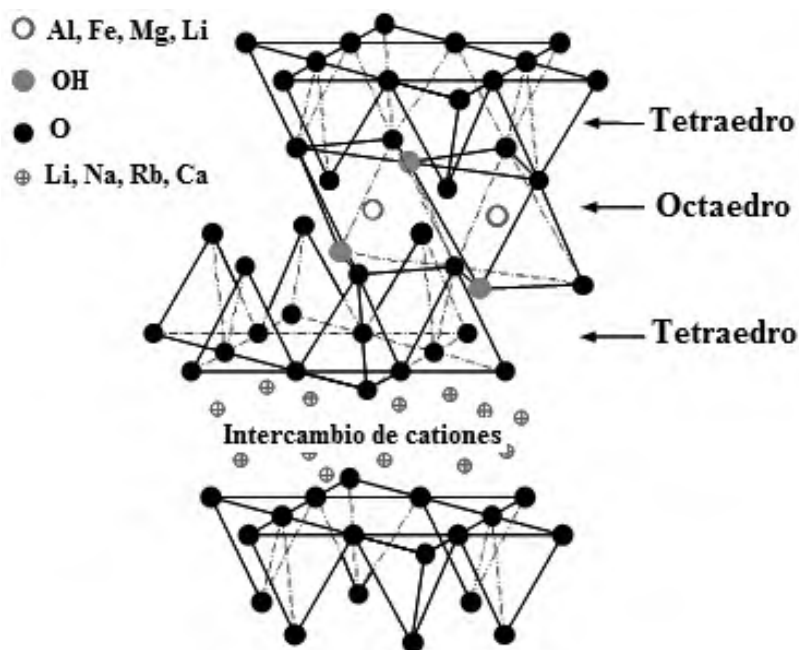


Figura 5.6. Estructura de los filosilicatos 2:1 (Montmorillonita) [31,32].

Las arcillas montmorillonita han sido modificadas para cambiar su estado hidrofílico a organofílico mediante la sustitución de los cationes hidratados que se encuentran en la galería de la arcilla por derivados catiónicos sintéticos. Se han reportado modificaciones con alquilamonio o alquifosfonio [34-36]. La modificación de la MMT incrementa la distancia interplaca de la arcilla. Dicho incremento puede favorecer la difusión de cadenas poliméricas en la galería de la arcilla [36]. Existen varias arcillas organomodificadas comerciales, tales como cloisite 15A, cloisite 20A y la cloisite 30B, entre otras. Esta última es una MMT modificada con una sal amonio cuaternaria (Figura 5.7), contiene una concentración de modificante de 90 meq/100 g arcilla y tiene un espacio interplaca de 18.5 Å [37].

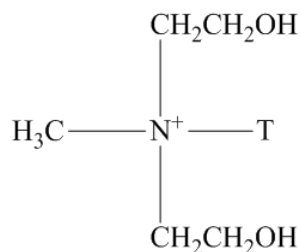


Figura 5.7. Modificador de la arcilla Cloisite 30B definido como metil, tallow, bis-2-hidroxiethyl, amonio cuaternario, donde T = tallow y significa cadena alifática de 14 a 18 carbonos [37].

### 5.5. Nanocompuestos Poliméricos

Se denominan nanocompuestos poliméricos a los materiales formados por dos o más componentes en los cuales uno de ellos se encuentra en escala nanométrica y el otro es un polímero [31-33]. El componente que puede dispersarse a escala nanométrica sobre el polímero puede estar constituido como partículas esféricas, (por ejemplo, sílice, partículas de plata, TiO<sub>2</sub>, etc.); nanotubos de carbono o arcilla [38].

La importancia de los materiales nanocompuestos se debe a sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y fisicoquímicas incrementadas, dependiendo de la dispersión nanométrica. Por lo tanto, han empezado a aplicarse en la industria del automóvil (en recubrimientos como barrera de protección, en tanques del combustible, etc.), del empaque (envases y películas) y de la construcción (tubos y cables) [31-33]. Por ejemplo, en el caso de los nanocompuestos polímero/arcilla, la arcilla dispersada a escala nanométrica sobre el polímero puede retardar la degradación de las cadenas del polímero. Esto se debe a que una vez que las cadenas del polímero son confinadas en las galerías de la arcilla las placas de la arcilla protegen a éstas cadenas de la degradación térmica [5,34].

La combinación de un polímero con arcilla puede generar principalmente tres tipos de morfología: fases separadas, intercalación (intercalación de las cadenas poliméricas entre las placas de la arcilla) y exfoliación (separación total de las placas de la arcilla). La morfología está en función de las interacciones de las placas de la arcilla con la matriz

polimérica y del procesamiento. En la Figura 5.8 se muestra una ilustración de las diferentes morfologías de formación de compuestos polímero/arcilla.

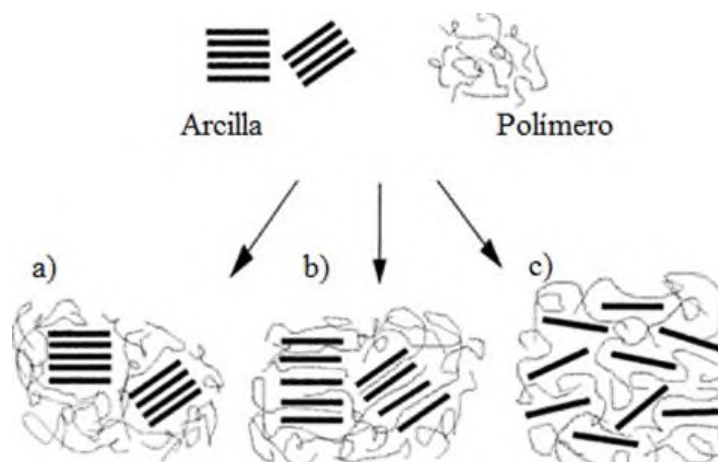


Figura 5.8. Formas de dispersión de la arcilla sobre una matriz polimérica: a) fases separadas, b) intercalación y c) exfoliación [31-33,38].

Las diferentes morfologías de los nanocompuestos pueden observarse por microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 5.9). La Figura 5.9a muestra un tactoide de arcilla sobre una matriz polimérica [39]. La Figura 5.9b muestra una morfología de intercalación, donde se observan también apilamientos de algunas placas de la arcilla, mientras que en la Figura 5.9c se visualizan las placas de la arcilla separadas y dispersadas por toda la matriz polimérica [31].

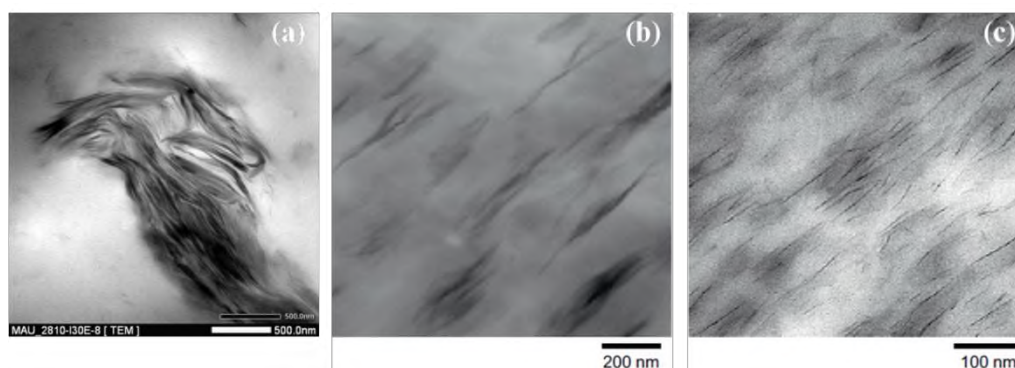


Figura 5.9. Micrografía por microscopio electrónico de transmisión (TEM) de diferentes estados de dispersión de una organoarcilla en un polímero: (a) tactoide [39], (b) intercalación y (c) exfoliación [31,32].

Los pioneros en la línea de investigación de nanocompuestos fueron los investigadores de los laboratorios de Toyota en Japón, en la década de los 90's, quienes crearon el nanocompuesto nylon-6/arcilla [31]. Actualmente la arcilla montmorillonita es utilizada para obtener diversos nanocompuestos polímero/arcilla. La morfología del material no solo depende de la compatibilidad entre la fase orgánica e inorgánica sino del método de preparación. Se pueden obtener nanocompuestos con estructuras intercaladas o exfoliadas dependiendo del grado de confinamiento del polímero en las galerías de la arcilla. Existen tres técnicas para la preparación de los nanocompuestos; vía líquida, que consiste en utilizar un disolvente, polimerización in situ, la cual se lleva a cabo a través de combinar un monómero con la arcilla bajo condiciones de polimerización y mezclado en estado fundido utilizando un extrusor monohusillo o doble husillo ó un mezclador interno [33].

Se han reportado también nanocompuestos con dispersión de partículas esféricas como es el caso del dióxido de titanio, en matrices de hule natural, polipropileno, polietileno de baja densidad, etc. Al igual que con arcilla, las propiedades de estos nanocompuestos dependen principalmente de la dispersión de las partículas sobre la matriz polimérica.

## **5.6. Nanocompuestos de hule natural**

Existen varios reportes sobre nanocompuestos de hule natural/arcilla, en algunos casos se ha reportado que el modulo de Young aumenta a mayor contenido de arcilla [40,41], en otros casos, han comparado a la arcilla natural MMT con una organomodificada. Los nanocompuestos con la organoarcilla presentaron mejores propiedades de resistencia mecánica, resistencia a la flama, propiedades de barrera y de retardación al envejecimiento que utilizando la arcilla natural [42]. Una arcilla organomodificada con la cual se han obtenido buenos resultados ha sido la denominada cloisite 30B, la cual fue dispersada sobre una matriz de HN vulcanizado, logrando una separación entre las placas de arcilla de 3 nm, cuando inicialmente la separación de las placas en la arcilla sin hule es de 1.85 nm. Esta morfología favoreció incrementos en las propiedades mecánicas del HN [43]. Se ha reportado también la obtención de nanocompuestos de HN con la MMT por un método denominado co-coagulación. Como resultado se obtuvo una morfología combinada de placas exfoliadas y no exfoliadas [41].

### **5.7. Nanocompuestos polímero/dióxido de titanio**

Los nanocompuestos con  $\text{TiO}_2$  han atraído la atención debido a la capacidad fotocatalítica que le otorga el  $\text{TiO}_2$  al sistema compuesto. Se ha reportado la agregación de  $\text{TiO}_2$  en matrices poliméricas tales como; poliacrilonitrilo (PAN) [44], polianilina [45], polietileno de baja densidad (LDPE) [46], policloruro de vinilo (PVC) [47,48], polipropileno (PP), entre otros. Aglomerados de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pueden incrementar la resistencia térmica del PP [49]. La preparación de estos nanocompuestos se ha llevado a cabo mediante mezclado mecánico, por polimerización in situ y otra técnica como es el caso de sol-gel para la obtención de  $\text{TiO}_2$  en presencia del polímero [50].

El efecto fotocatalítico de  $\text{TiO}_2$  en polímeros ha sido mostrado en diferentes estudios, por ejemplo, se ha reportado que bajo 300 h de irradiación con luz UV el compuesto PVC- $\text{TiO}_2$  ha mostrado una disminución en el peso molecular del polímero. Estos cambios fueron monitoreados mediante espectroscopía infrarroja, donde se detectó la evolución del dióxido de carbono. [47,48]. Otro resultado en este estudio fue la formación de cavidades en el polímero alrededor de las partículas de  $\text{TiO}_2$  detectadas por microscopía electrónica de barrido. Otro ejemplo fue reportado por Salem, quien estudio compuestos de LDPE/ $\text{TiO}_2$  irradiados con luz UV a diferente porcentaje de  $\text{TiO}_2$  y a diferentes tiempos de irradiación [46]. Como resultado de esta prueba, aumento la tensión del material y hubo presencia de nuevas banda de absorción en el espectro infrarrojo. El tamaño de los aglomerados de  $\text{TiO}_2$  afecta el comportamiento fotodegradativo de este semiconductor, tal como lo reporta Zhongyang y colaboradores [11], quienes estudiaron el efecto de la dispersión de partículas de  $\text{TiO}_2$  sobre una mezcla de polímeros etilen vinil acetato/polietileno de baja densidad, mediante envejecimiento acelerado. Los resultados mostraron diferencias importantes en la decoloración de los polímeros como consecuencia de la fotodegradación con  $\text{TiO}_2$  a escala micro y nanométrica.

### **5.8. Nanocompuestos de hule natural/organoarcilla/dióxido de titanio**

Previo al presente trabajo se obtuvieron nanocompuestos de hule natural/organoarcilla/dióxido de titanio a través de un método en látex, en donde los componentes inorgánicos fueron primeramente dispersados en glicerol para facilitar el

mezclado con el látex. Los nanocompuestos HN/C30B/TiO<sub>2</sub> fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), en donde se observó claramente la dispersión de partículas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre la arcilla y ambos sobre la matriz de HN (Figura 5.10).

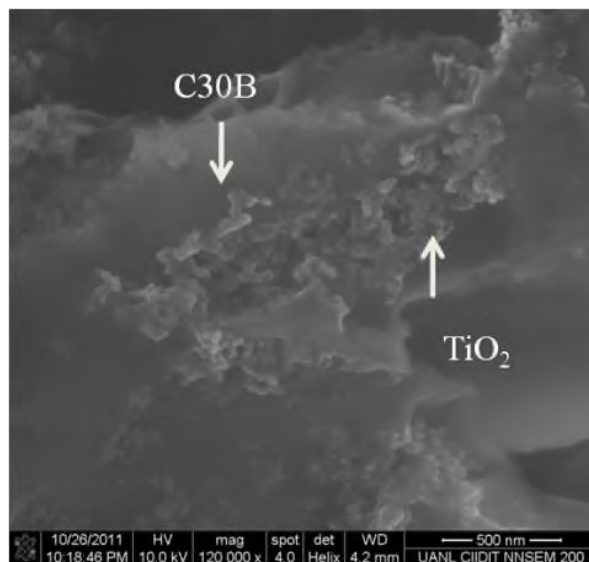


Figura 5.10. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) del nanocompuesto HN/C30B/TiO<sub>2</sub> con 1 % de TiO<sub>2</sub>.

Además, mediante análisis térmico de los nanocompuestos se observaron desplazamientos de la temperatura de descomposición del hule por el reforzamiento con la arcilla y por efecto de la dispersión de las nanopartículas de dióxido de titanio [5].

## VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 6.1. Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo fueron el nanocompuesto de hule natural/organoarcilla/dióxido de titanio y una solución de azul de metileno (AM) a una concentración constante de  $1 \times 10^{-4}$  M. La concentración de la solución de AM fue determinada a partir del estudio de intensidad de la absorción por espectrofotometría UV-Vis a diferentes concentraciones. Las concentraciones utilizadas fueron:  $1.6 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $4 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-3}$  M. Se determinó utilizar la concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M de AM ya que a alta concentración de AM la fotodegradación puede ser deficiente, debido a que las moléculas del pigmento absorben los fotones de la luz UV y no permiten ser absorbido por el catalizador  $\text{TiO}_2$  [1,51,52] y a bajas concentraciones, las señales de absorción son débiles.

En la Tabla 6.1 se describen algunas propiedades fisicoquímicas del AM utilizado en este trabajo.

Tabla 6.1. Propiedades del azul de metileno [53].

Características	Valor
Masa molecular	319.85 g/mol
Densidad	1.757 g/ cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	100 °C
Punto de ebullición	Se descompone

Los nanocompuestos de hule natural/organoarcilla/dióxido de titanio utilizados en este trabajo fueron con los porcentajes de 1, 5 y 9 % en peso de  $\text{TiO}_2$ , abreviados como N0, N1, N5 y N9. El material nanoestructurado fue preparado a través de un método en látex, establecido en un trabajo previo [5], en donde los componentes inorgánicos fueron primeramente dispersados en glicerol para facilitar el mezclado con el látex. Placas de un espesor aproximado de 0.1 mm fueron obtenidas mediante prensado mecánico, utilizando una prensa hidráulica de piso tipo H. A cada material de prueba se le aplicó 5 toneladas de carga.

El presente trabajo se divide en dos partes. La primera parte es la utilización de una lámpara de luz ultravioleta de 254 nm para irradiar soluciones de azul de metileno y la segunda parte es utilizando una cámara de envejecimiento acelerado con lámparas de 340 nm y ciclos de irradiación-condensación para estudiar el comportamiento de fotodegradación en los nanocompuestos.

## 6.2. Procedimiento

### 6.2.1. Pruebas Preliminares

Como en todos los experimentos es importante establecer condiciones de trabajo para optimizar el proceso, a continuación se especifican algunas pruebas preliminares.

#### *Forma de pellet de la muestra a irradiar*

Para establecer la forma de la muestra a irradiar se utilizó primeramente el nanocompuesto con 9 % en peso de TiO<sub>2</sub> en forma de pellet de aproximadamente 0.5 cm de diámetro. Los pellets fueron sumergidos en 2 mL de AM por 24 h, después de este tiempo la muestra fue secada a temperatura ambiente, luego colocada en un portaobjeto y por último irradiada durante 7 h.

#### *Forma de círculo de la muestra a irradiar*

Otra prueba fue utilizando N0, N1, N5 y N9 en forma de círculos de 3 cm de diámetro con un espesor de 1 mm. Para cada prueba se utilizó un círculo, el cual fue introducido en un tubo de ensaye con 2.5 mL de solución de AM ( $1 \times 10^{-4}$  M). Posteriormente, las muestras fueron irradiadas durante 5 h. Para este caso, solo se consideró el estudio de este tiempo de irradiación. A partir del N7, se probó utilizar 4 círculos de 3 cm de diámetro sumergidos en el tubo de ensaye y separados a distancias equivalentes. En este caso, el monitoreo de los efectos de irradiación fue a cada hora, desde 1 hasta las 5 horas.

#### *Análisis de la impregnación del AM sobre el nanocompuesto.*

Con el fin de descartar que los resultados obtenidos en las pruebas anteriores hayan sido atribuidos solo al efecto de adsorción del AM sobre el nanocompuesto, lo cual reduciría la

concentración de AM en la solución, expresada en los datos de espectrofometría UV-Vis, se realizaron pruebas de impregnación de AM sobre el material nanoestructurado utilizando una agitación constante de 300 rpm durante los tiempos de 2, 4, 6, 8 y 12 h utilizando como nanocompuesto modelo la muestra N9. Después de la impregnación, y una vez secado a temperatura ambiente, las muestras fueron sumergidas en agua durante 4 h para obtener una solución residual de azul de metileno y caracterizarla por espectrofometría UV-Vis.

**6.2.2. Parte I: Estudio del comportamiento fotodegradativo utilizando una lámpara UV de 254 nm.**

En este apartado se describe el procedimiento de irradiación de las muestras considerando las condiciones de las pruebas preliminares y agregando agitación de 300 rpm durante la irradiación. La irradiación de los nanocompuestos con AM se llevó a cabo utilizando una lámpara de luz ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm en una cámara oscura (Figura 6.1). El tiempo máximo de irradiación fue de 5 h.

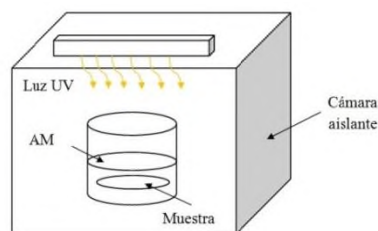


Figura 6.1. Cámara con lámpara de luz ultravioleta con longitud de onda de 254 nm.

En la Tabla 6.2 se describen las designaciones de los experimentos que se llevaron a cabo para la evaluación de la fotodegradación de AM en el sistema acuoso.

Tabla 6.2. Serie de experimentos de irradiación con lámpara de luz UV.

Tiempo de irradiación (h)	Muestra			
1	N0AM-I1	N1AM-I1	N5AM-I1	N9AM-I1
2	N0AM-I2	N1AM-I2	N5AM-I2	N9AM-I2
3	N0AM-I3	N1AM-I3	N5AM-I3	N9AM-I3
4	N0AM-I4	N1AM-I4	N5AM-I4	N9AM-I4
5	N0AM-I5	N1AM-I5	N5AM-I5	N9AM-I5

Donde: N = nanocompuesto, I = irradiación.

### 6.2.3. Parte II: Estudio del comportamiento fotodegradativo en cámara de envejecimiento acelerado.

Los nanocompuestos con y sin AM fueron sometidos a una prueba de envejecimiento acelerado, utilizando una cámara de envejecimiento acelerado modelo Quv/se con control de irradiación solar, serie 09-3506-77-S. La Figura 6.2 representa el esquema general de la cámara.

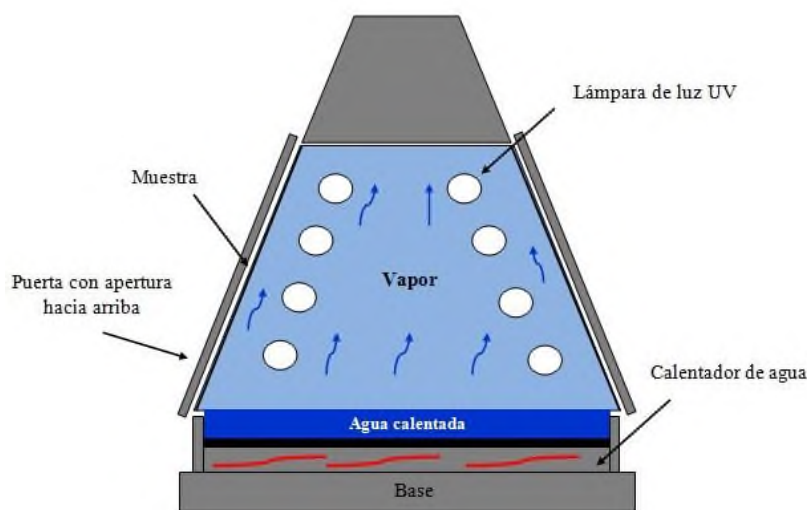


Figura 6. 2. Cámara de envejecimiento acelerado.

La cámara de envejecimiento contiene 8 lámparas de luz ultravioleta de 340 nm. De acuerdo a la norma D4329-92, se utilizaron ciclos de 8 h de irradiación con luz UV seguida por 4 h de condensación, a una temperatura de 50 ° C, con una intensidad constante de 0.83 W/m<sup>2</sup>.

Los nanocompuestos fueron previamente impregnados con agitación durante 2 h con la solución de AM, posteriormente se sacaron de la solución y se secaron a temperatura ambiente durante 12 horas en ausencia de luz, para el aseguramiento de una buena adsorción sobre el material nanoestructurado.

En la Tabla 6.3 se indican las claves de los experimentos que se llevaron a cabo en la cámara de envejecimiento, considerando el material sin dióxido de titanio.

Tabla 6.3. Serie de experimentos de los nanocompuestos con y sin AM sometidos a la cámara de envejecimiento acelerado.

Tiempo (h)	Muestras			
0	N0-E0	N1-E0	N5-E0	N9-E0
1	N0-E1	N1-E1	N5-E1	N9-E1
5	N0-E5	N1-E5	N5-E5	N9-E5
10	N0-E10	N1-E10	N5-E10	N9-E10
15	N0-E15	N1-E15	N5-E15	N9-E15
25	N0-E25	N1-E25	N5-E25	N9-E25
	Muestra con AM			
0	N0AM-E0	N1AM-E0	N5AM-E0	N9AM-E0
1	N0AM-E1	N1AM-E1	N5AM-E1	N9AM-E1
5	N0AM-E5	N1AM-E5	N5AM-E5	N9AM-E5
10	N0AM-E10	N1AM-E10	N5AM-E10	N9AM-E10
15	N0AM-E15	N1AM-E15	N5AM-E15	N9AM-E15
25	N0AM-E25	N1AM-E25	N5AM-E25	N9AM-E25

Donde: E= envejecimiento

### 6.3. Caracterización de las muestras irradiadas con lámpara UV y envejecidas.

La solución de AM irradiada en la primera parte fue analizada por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis). Los nanocompuestos tanto de la primera parte como de la segunda fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). Además, los materiales de la segunda parte fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y estereomicroscopía.

#### 6.3.1. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta técnica sirvió para verificar la variación de absorbancias de la solución de AM antes y después de la irradiación UV. Las soluciones de AM después de la irradiación fueron analizadas mediante un espectrofotómetro UV-Vis, modelo Lambda 25 L600-00BB con software uvwinlad, marca Perkin Elmer, serie 5015081127112, dentro un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm.

### **6.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Esta herramienta permitió estudiar los cambios en los grupos funcionales presentes en los nanocompuestos antes y después de la irradiación o envejecimiento, además de identificar la evolución de los grupos carbonilos obtenidos por efecto de la degradación del material. Los nanocompuestos estudiados en la primera parte se analizaron utilizando un espectrómetro FTIR con aditamento ATR modelo Spectrum 100, marca Perkin Elmer, a 50 barridos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  dentro de un rango de  $4000\text{-}515\text{ cm}^{-1}$ . Por su parte, los nanocompuestos envejecidos fueron analizados utilizando un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) modelo Nicolet 550, con accesorio micro-ATR, bajo las mismas condiciones que en el anterior equipo. Este último instrumento se encuentra ubicado en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) ubicado en Saltillo, Coahuila, en donde también se llevaron a cabo las pruebas de envejecimiento acelerado.

### **6.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico (TGA) permitió determinar la descomposición térmica de los nanocompuestos una vez irradiados en función de la temperatura, bajo una atmosfera controlada. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo de análisis térmico simultáneo (STA) modelo STA 6000, marca Perkin Elmer, bajo el siguiente método: calentamiento en un rango de  $30\text{ °C}$  a  $900\text{ °C}$  a una velocidad de  $10\text{ °C/min}$  utilizando  $10 \pm 0.5\text{ mg}$  de muestra y bajo una atmosfera de nitrógeno con velocidad de flujo de  $20\text{ mL/min}$ .

### **6.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Mediante la técnica de SEM se analizaron algunos de los materiales irradiados de la cámara de envejecimiento, con el fin de identificar la morfología y comprobar la degradación. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido, TOPCON modelo sm-510, con  $4\text{ kV}$ , a  $5.5\text{ mm}$  de distancia de trabajo. Las muestras fueron previamente recubiertas con oro-paladio.

### **6.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido con Módulo de Transmisión (STEM)**

Otro microscopio utilizado para el análisis de algunos de los nanocompuestos irradiados en la cámara de envejecimiento fue el microscopio electrónico de barrido con módulo de transmisión, modelo JOEL, JSM-7401F, en modo SEM, con una distancia de trabajo de  $5.5$

mm y 16 kV. La muestra fue previamente recubierta con oro-paladio. Esta técnica permitió también visualizar la morfología de las muestras después del envejecimiento.

#### **6.3.6. Estereomicroscopía**

Mediante un estereomicroscopio acoplado con una cámara digital modelo DFC290, marca Leica se tomaron fotos de algunas muestras envejecidas, con fin de observar el daño del polímero causado por envejecimiento acelerado.

## VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de fotodegradación del presente trabajo se discuten en dos partes, la primera se refiere a los resultados obtenidos utilizando una lámpara de luz ultravioleta de 254 nm de longitud de onda y la segunda parte consiste en analizar los resultados utilizando una cámara de envejecimiento acelerado con lámpara de luz UV de 340 nm.

### 7.1. Pruebas preliminares

Antes de considerar las condiciones adecuadas de estudio, se realizaron algunas pruebas preliminares para eficientar el método de irradiación.

#### *Forma de pellet de la muestra a irradiar*

La Tabla 7.1 muestra los resultados de peso de N9 en forma de pellet impregnado con AM después de ser irradiado por 7 horas. Se indica una ligera diferencia de 0.3 mg del N9-I7 después de la irradiación, el cual entra en el intervalo de medición. Sin embargo, en N9AM-I7 hay una diferencia de 96.2 mg con respecto al peso del nanocompuesto impregnado. Esto indica una pérdida del pigmento por efecto de la fotodegradación.

Tabla 7.1. Registro del peso del N9 sin y con AM, antes y después de la irradiación directa.

Muestra	Peso (mg)	Después de la irradiación (mg)	Diferencia (mg)
N9	205	-	0.0
N9-I7	205	205.3	0.3
N9AM-I7	309	212.8	96.2

La Figura 7.1 muestra el espectro de N9 impregnado con AM e irradiado durante 7 horas. Antes de la irradiación se observa la señal del grupo hidroxilo tanto en N9 como en N9AM. En el segundo caso es por la presencia del agua de la solución de AM. Esta señal desaparece después de la irradiación. De manera semejante la señal a aproximadamente  $1665\text{ cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento de C=C disminuye en intensidad (indicada con líneas punteadas). En el espectro de N9-I7 se observa un ligero hombro (indicado con un asterisco) a  $1797\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo [54], el cual podría ser un efecto

de la ligera degradación del nanocompuesto. Esto podría deberse a que posiblemente existe degradación de las moléculas de glicerol que se encuentran dentro del nanocompuesto y tal vez existe una degradación superficial del hule natural por el ataque del  $\text{TiO}_2$  a los dobles enlaces de la macromolécula.

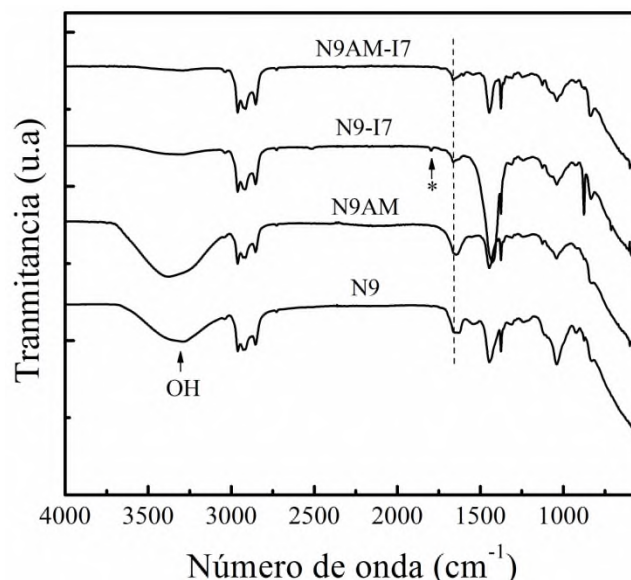


Figura 7.1. Espectros de FTIR del N9 impregnado con AM antes y después de la irradiación con luz UV a 254 nm.

Con fin de evitar la aglomeración de los pellets del nanocompuesto en la solución se consideró trabajar a través de la formación de círculos.

#### *Forma circular de la muestra a irradiar*

La Tabla 7.2 muestra los pesos antes y después de la irradiación durante 5 h de las muestras N0, N1, N5 y N9 cortadas en forma circular

Tabla 7.2. Peso de los nanocompuestos antes y después de la irradiación.

Muestra	Peso antes de la irradiación, sin AM (mg)	Peso después de la irradiación, con AM (mg)	Diferencia (mg)
N0	0.2319	0.2375	5.6
N1	0.3239	0.3283	4.4
N5	0.2561	0.2613	5.2
N9	0.2675	0.2740	6.5

Existe una diferencia en peso de cada uno de los nanocompuestos debido a que una gran parte del azul de metileno de la solución es adsorbido sobre la superficie del nanocompuesto durante el proceso de irradiación. Los resultados de absorción por espectroscopía UV-Vis de la solución de AM después de la irradiación son mostrados en la Figura 7.2.

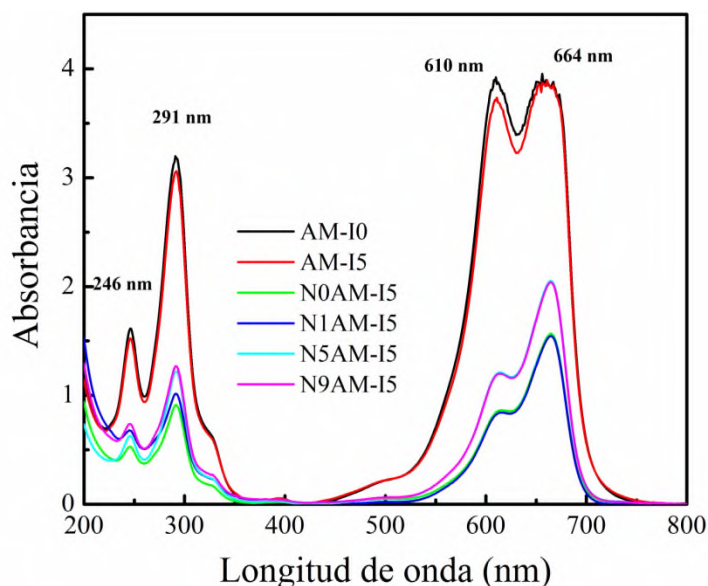


Figura 7.2. Espectros de UV-Vis de la solución de AM después de la irradiación con luz UV.

De acuerdo a la literatura se comprobó que el AM presenta cuatro picos de absorbancia característicos a 246, 291, 610 y 664 nm. Las bandas a 291 nm y a 664 nm son atribuidas al estado oxidado del AM [53], mientras que la forma reducida, tiene efecto sobre la banda a 246 nm y la estructura atribuida a este estado es leuco azul de metileno (LAM) [1,16,52]. Estas bandas de absorción disminuyen más del 50 % (efecto hipocrómico). La disminución de todas las bandas ocurre principalmente por la disminución de AM en la solución, como consecuencia de la adsorción en el sólido. La banda a 664 nm tiende a definirse, mientras que la banda de 610 disminuye en mayor proporción y con un ligero desplazamiento a longitudes de onda mayores (efecto batocrómico), posiblemente por el efecto de adsorción y destrucción del AM. En la misma Figura 7.2 se muestra que la AM-I5 tiene el mismo

comportamiento que la muestra AM-I0, esto nos indica que la luz UV sola no afecta a la solución de AM.

Con el fin de tener mayor contacto con la solución se consideraron 4 círculos del nanocompuesto N7 para la impregnación con AM. El estudio de fotodegradación fue monitoreando cada hora hasta las 5 h.

Los resultados por espectroscopía UV-Vis mostrados en la Figura 7.3a indican que la degradación del AM ocurre en función del tiempo de irradiación, a través de la N-demetilación (formación de fenotiazina). La disminución de la banda de absorbancia a 246 nm y 291 nm, indica la descomposición oxidativa de fenotiazina en función del tiempo de irradiación [51,55]. El comportamiento de los máximos de absorbancia con respecto al tiempo de irradiación se puntualiza en la Figura 7.3b. Se observa que a partir de una hora ocurre una disminución mayor al 40 % de cualquiera de las señales. La tendencia que mejor describe la degradación del AM es la absorción a 664 y 610 nm. De acuerdo a este resultado el color del pigmento disminuye en intensidad por la degradación de los grupos metilo y/o metilamino [1,51,52].

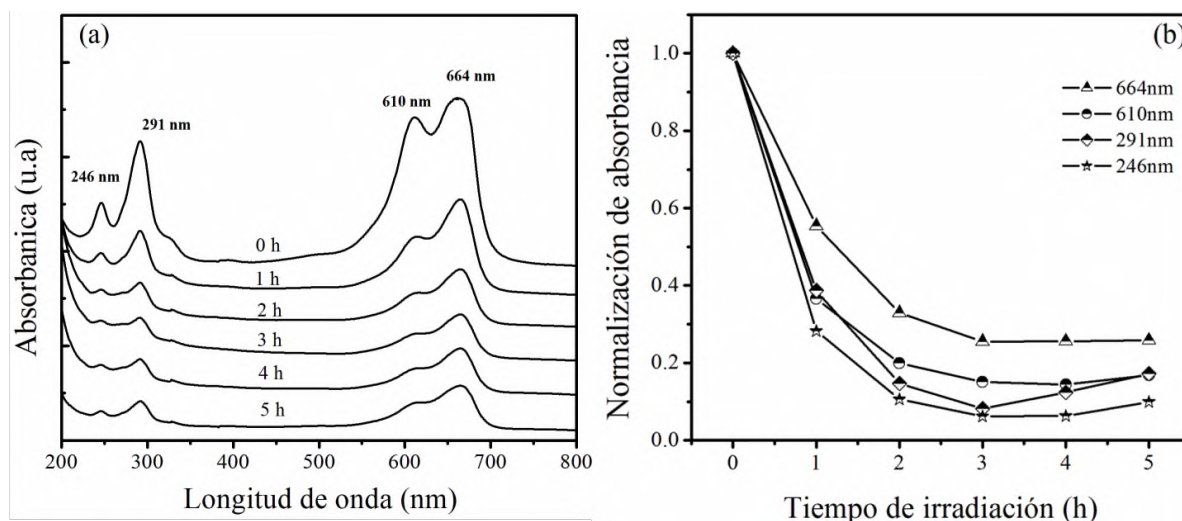


Figura 7.3. Absorción por espectroscopía UV-Vis: (a) señales de absorción en función del tiempo de irradiación con N7 y (b) relación de los máximos de absorbancia en función del tiempo de irradiación.

Adicionalmente, se aprecia también una estabilidad de degradación de AM desde la tercera hora debido a un equilibrio en la actividad fotodegradativa del nanocompuesto, posiblemente las moléculas degradadas se quedan adsorbidas sobre el material impidiendo que la irradiación UV tenga contacto con las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. La tionina es una de las moléculas que se producen por la degradación del AM (demetilación), es insoluble en agua y como consecuencia tiende a adsorberse en la superficie del nanocompuesto [1]. La Figura 7.4 muestra el posible mecanismo de degradación de AM y adsorción de las especies degradadas sobre el nanocompuesto.

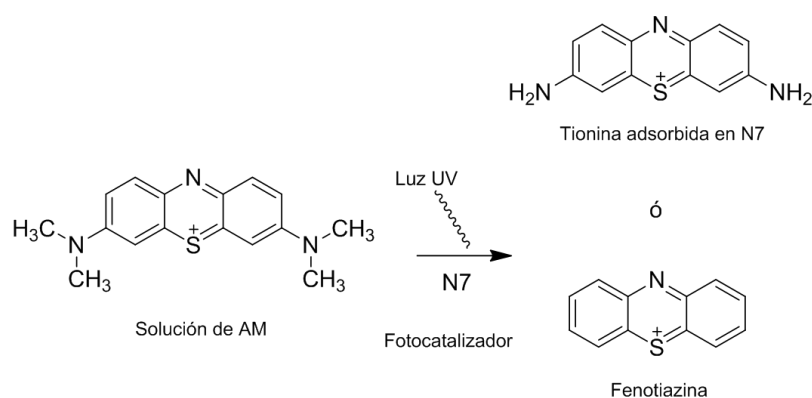


Figura 7.4. Posibles estructuras de la fotodegradación y adsorción sobre N7 [1,51].

#### *Análisis de la impregnación del AM sobre el nanocompuesto*

Las Figuras 7.5a y 7.5b muestran los espectros de absorbancia por UV-Vis de la solución de AM después de la impregnación en el N9 y la solución residual. De acuerdo a la Figura 7.5a existe una disminución de las señales de absorbancia del AM desde las 2 h. Esto indica que parte del AM se queda impregnado en el nanocompuesto. No obstante, la disminución no es dependiente del tiempo. Dado que la disminución de las absorbancias de la solución después de la impregnación no es comparable con la disminución de la solución irradiada (ver Figura 7.3a) implica que la disminución de la intensidad de las bandas del AM no es atribuida a la adsorción del AM sobre el nanocompuesto sino a la fotodegradación. La Figura 7.5b muestra la absorbancia de la solución recolectado después de lavar el nanocompuesto con agua. De acuerdo a los resultados, la concentración de solución residual es baja, menor a 0.15 en absorbancia y con señales no bien definidas. Esto indica

que la mayor cantidad de AM adsorbido en la superficie del nanocompuesto permanece adsorbido.

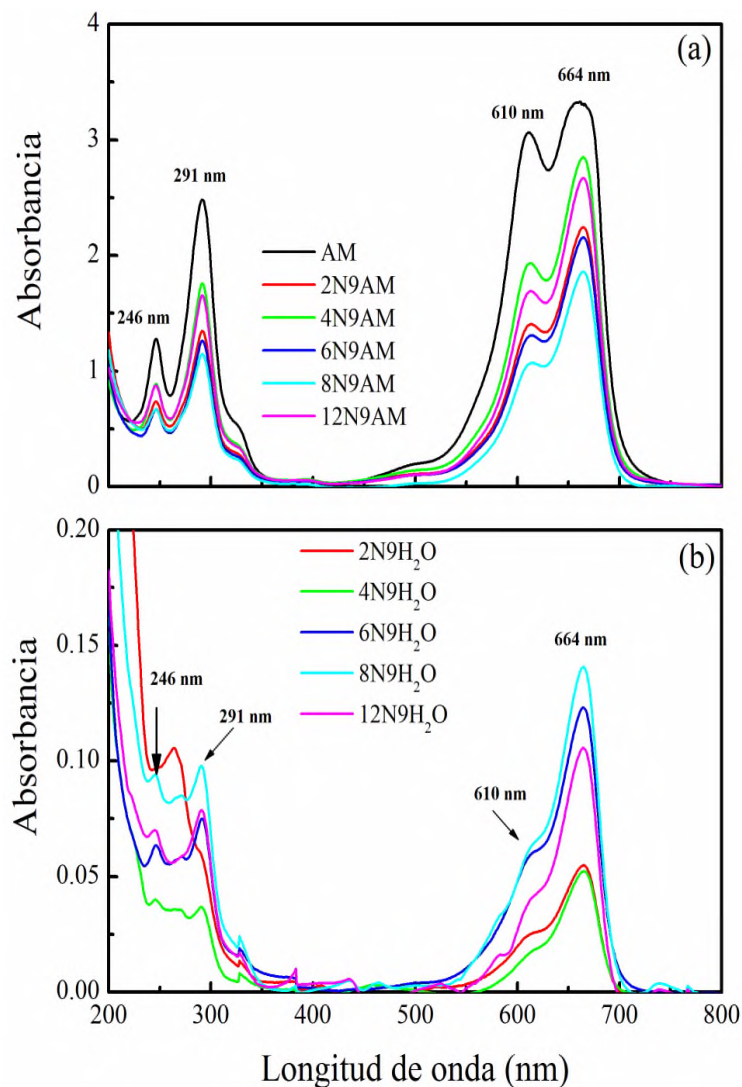


Figura 7.5. Espectros de absorción por espectroscopía UV-Vis: (a) señales de absorción de la solución de AM en función del tiempo de agitación y (b) absorción de la solución de AM después del lavado con agua.

En la Figura 7.6 se muestra la curva de pérdida de peso de N9 a diferentes tiempos de agitación, en donde se aprecia una mayor estabilidad de los nanocompuestos con AM a temperaturas menores de 350 °C, a excepción del N9 con 8 h de impregnación, en el cual la curva está por debajo. Esto indica pérdida de agua alrededor de los 100 °C. La pérdida de

peso de las macromoléculas coinciden en todas las muestras. Aunque, la cantidad de residuo de cada muestra es diferente. El porcentaje de residuo de la cantidad de AM adsorbido en el nanocompuesto sin haber una relación con el tiempo de agitación.

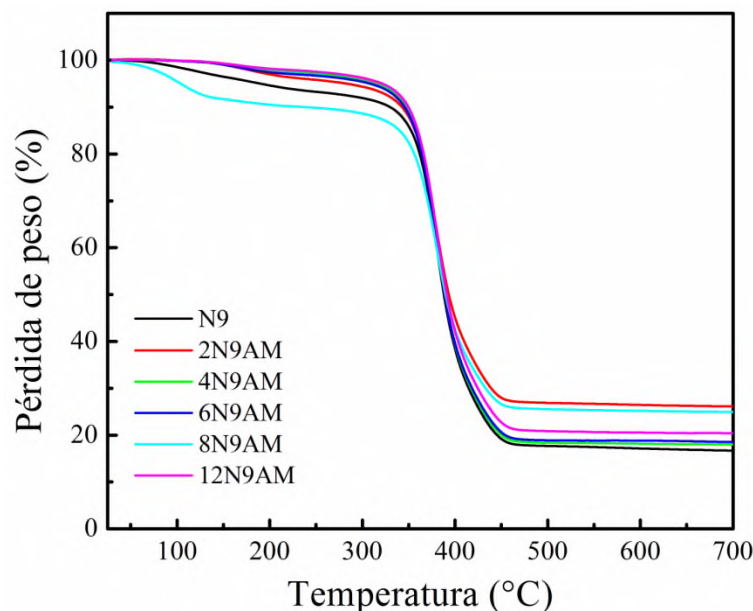


Figura 7.6. Termograma de pérdida de peso de N9AM a diferentes tiempos de agitación.

## 7.2. Parte I: Estudio del comportamiento fotodegradativo utilizando una lámpara UV de 254 nm.

### 7.2.1. Análisis de la solución de AM por espectrofotometría UV-VIS.

La Figura 7.7 muestra los resultados de espectrofotometría UV-Vis de la solución de AM irradiada con agitación a 300 rpm. En la Figura 7.7a se muestran los espectros de absorción del nanocompuesto sin  $\text{TiO}_2$ . Los picos de absorbancia disminuyen ligeramente, siendo la banda a 610 nm la más significativa, esto podría deberse a que exista adsorción de las moléculas de AM sobre el hule natural o sobre los aglomerados de arcilla que se encuentran dispersados en la matriz polimérica. Ya que la arcilla no interviene en la fotodegradación, la adsorción podría deberse a la propiedad de intercambio catiónico [58]. Los resultados de absorbancia del N1AM (Figura 7.7b) presentan casi el mismo comportamiento que con el material con arcilla solamente, de igual forma con el 5 % (Figura 7.7c). En todos los casos de irradiación, la superficie de las muestras está totalmente uniforme por el moldeo por

compresión, por lo que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  difícilmente estarían disponibles para la absorción de fotones y como consecuencia para la degradación del colorante [56]. Por tal motivo en todas las gráficas no hay una alta disminución de las bandas principales de absorción, a excepción del N9 mostrado en la Figura 7.7d, en la cual se observan disminuciones de intensidad de todas las bandas. Esto se debe preferentemente a la alta concentración de  $\text{TiO}_2$  (9 %). Se ha reportado que la textura del material es un factor importante para la adsorción del AM sobre la superficie del nanocompuesto, ya que cuando el material de soporte presenta ranuras, en ellas pueden quedar atrapadas las moléculas del pigmento y los oxígenos del  $\text{TiO}_2$  pueden migrar fácilmente hacia la superficie de la matriz polimérica y su carga negativa puede interactuar con el colorante o repelerlo dependiendo de la carga de este último [4].

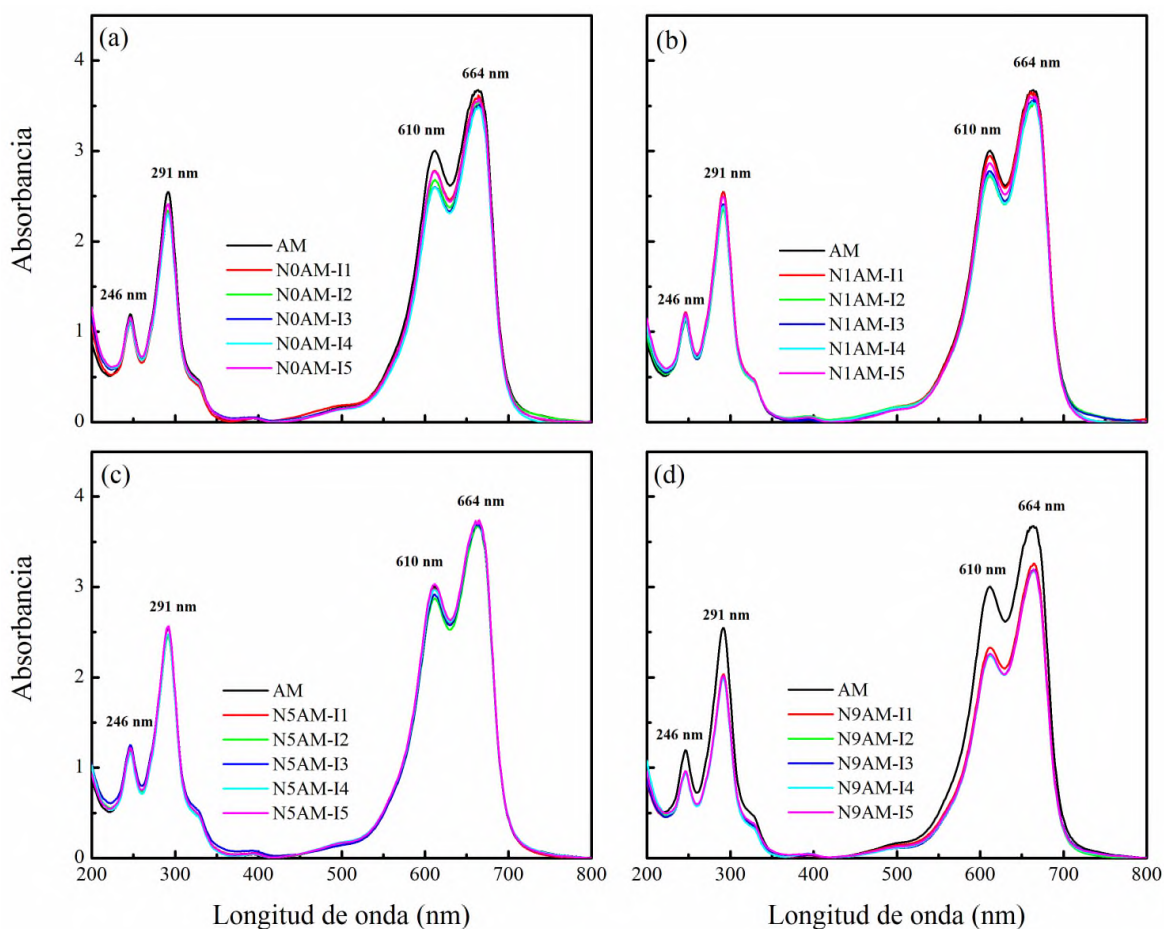


Figura 7.7. Espectro de absorción por UV-Vis de los nanocompuestos con AM con irradiación de 1 a 5 h: (a) N0, (b) N1, (c) N5 y (d) N9.

### 7.2.2. Análisis estructural y termogravimétrico de los nanocompuestos después de la irradiación

En la Figura 7.8a y 7.8b se muestran los resultados de FTIR del nanocompuesto a diferente contenido de TiO<sub>2</sub> impregnado con AM antes y después de la irradiación de 5 horas. En la Figura 7.8a el N9AM presenta mayor intensidad a 1043 cm<sup>-1</sup>, señal correspondiente al alargamiento del C-O, atribuida a la molécula de glicerol. En la Figura 7.8b el espectro de N0AM-I5 no muestra cambios en los grupos funcionales. Sin embargo en el espectro de N1AM-I5, la señal a 3291 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo hidroxilo es más pronunciada con respecto a la N1AM sin irradiar, posiblemente debido a una ligera degradación del nanocompuesto. En el N9AM-I5 aparece una banda débil a 1742 cm<sup>-1</sup> (señalada con una flecha) la cual corresponde a la formación de grupo éster, indicando degradación de las moléculas de HN.

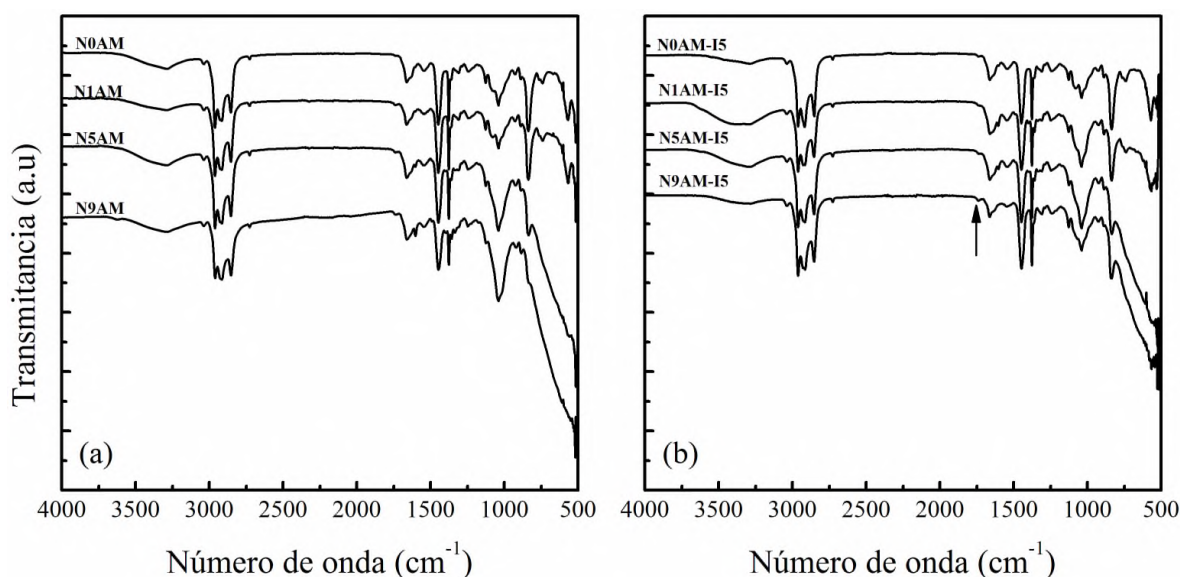


Figura 7.8. Espectros por FTIR de los nanocompuestos con AM: (a) sin irradiar y (b) irradiados.

Para confirmar si ocurrió degradación del AM o del nanocompuesto se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de los sólidos después de la irradiación con la lámpara UV de 254 nm.

En la Figura 7.9 se visualiza la descomposición térmica de los nanocompuestos N0, N1, N5 y N9 con AM antes y después de la irradiación. La curva de pérdida en peso del N0-AM antes y después de la irradiación no muestra cambios, esto indica que la arcilla organomodificada no interviene en la actividad fotodegradativa del AM [57]. No obstante, ocurre la adsorción de AM sobre la superficie del nanocompuesto.

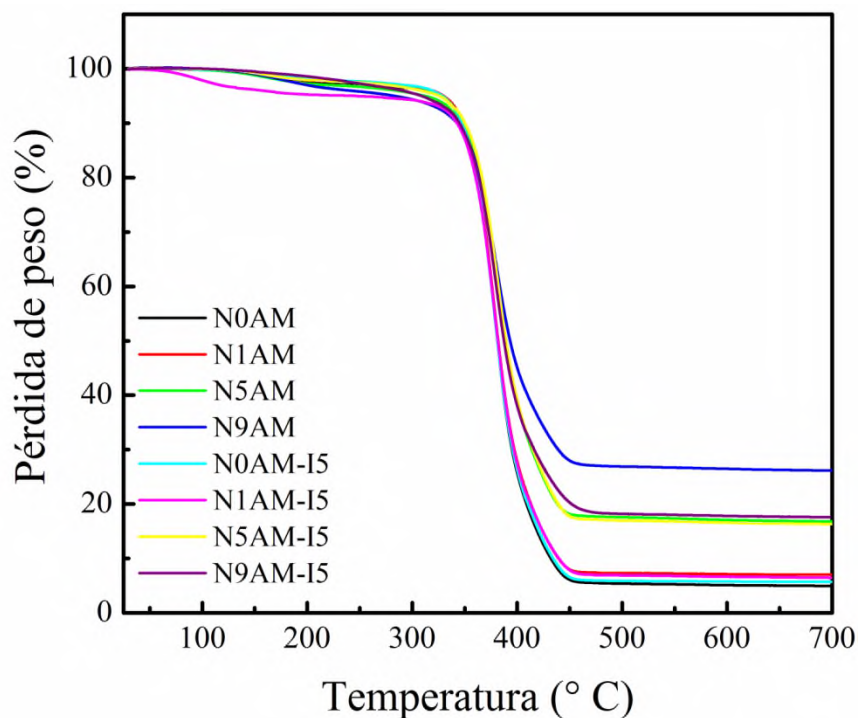


Figura 7.9. Termogramas de descomposición de los nanocompuestos con AM antes y después de ser irradiados a 5 h.

Casi todas las curvas a excepción de N1AM-I5 muestran una primera pérdida de peso en aproximadamente 200 °C correspondiente a la descomposición de las moléculas de glicerol. La pérdida en peso de N1AM-I5 a 100°C aproximadamente está asociada con la evaporación de moléculas de H<sub>2</sub>O [58]. Posteriormente, en todos los nanocompuestos se degradan las cadenas poliméricas a 380 °C [5]. El residuo es dependiente de la cantidad de TiO<sub>2</sub> en cada nanocompuesto. No obstante, la cantidad de residuo para cada par nanocompuesto-AM permanece a excepción del par N9AM y N9AM-I5. El porcentaje de residuo en N9AM-I5 es menor que en N9AM, lo cual indica la degradación del AM tal como se ha mostrado en los resultados anteriores.

De acuerdo a este termograma, la cantidad de  $\text{TiO}_2$  es un factor importante, debido que el  $\text{TiO}_2$  tiende a adsorber una mayor cantidad de AM similares resultados fueron reportados por Kang y colaboradores [44].

### 7.3. Parte II: Estudio del comportamiento fotodegradativo de los nanocompuestos en cámara de envejecimiento acelerado

En este apartado del trabajo se registran los resultados de los nanocompuestos impregnados con AM y sin impregnar expuestos a la irradiación con luz UV de 340 nm y condensación (simulando condiciones ambientales) en una cámara de envejecimiento acelerado, durante 1, 5, 10, 15 y 25 h de exposición.

#### 7.3.1. Morfología del nanocompuestos después del envejecimiento

La Figura 7.10 muestra la morfología obtenida por SEM de N0 a 5 y 25 h de exposición en la cámara de envejecimiento.

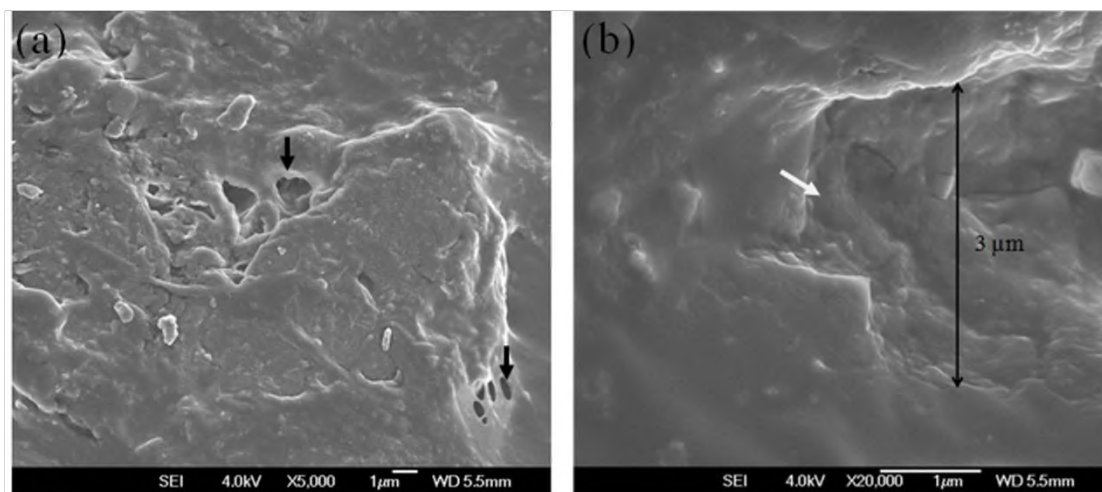


Figura 7.10. Micrográficas obtenidas por SEM de las muestras envejecidas de N0: (a) 5 h y (b) 25 h de exposición en la cámara de envejecimiento acelerado.

De acuerdo a la Figura 7.10a a las 5 h de envejecimiento la matriz de hule es afectada, tal como se señala con las flechas, se forman huecos de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  de diámetro. Sin embargo, los huecos no son homogéneos en todo el volumen del material, esto es,

existen partes del polímero que no están afectadas. Esto podría deberse a la presencia de la arcilla en la matriz de hule, la cual protege al HN de la degradación. Por su parte, a 25 h de envejecimiento la degradación del material se hace más evidente, la micrografía de la Figura 7.10b, la cual tiene una magnificación a 20,000X muestra el incremento de la fisura en uno de los huecos de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de diámetro y de una profundidad de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , causado por el ciclo de irradiación-condensación aplicado sobre el material.

La Figura 7.11 muestra la morfología obtenida por SEM del nanocompuesto con 9 % de  $\text{TiO}_2$ . Tal como se observó en las anteriores micrografías, la matriz de hule natural se deforma por las condiciones de envejecimiento y comienza a formar huecos (Figura 7.11a). No obstante, es claro observar que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , las cuales se encuentran depositadas sobre la arcilla y a su vez dispersadas sobre el hule natural permanecen incrustadas aún después de la degradación del hule. Este resultado confirma la buena interacción y dispersión nanométrica del  $\text{TiO}_2$  con la arcilla y el hule natural, discutido en trabajos previos [5]. En la Figura 7.11b se observa claramente la formación de huecos en el sistema debido a la fotodegradación causada por las nanopartículas del  $\text{TiO}_2$ . También se observan los pequeños aglomerados de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anclados a la arcilla.

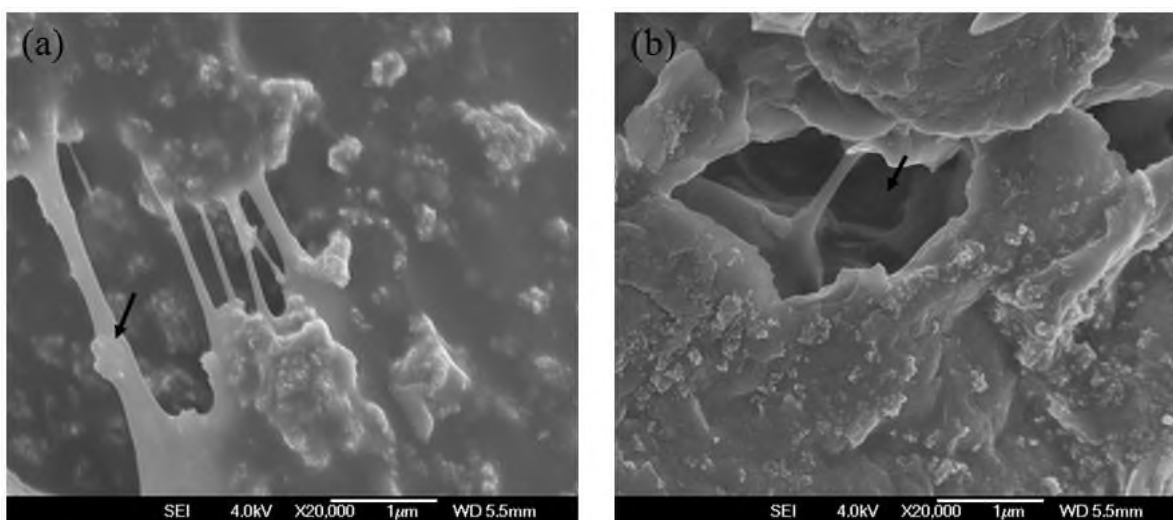


Figura 7.11. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras envejecidas a 5 h: (a) degradación del hule natural e inmovilización del  $\text{TiO}_2$  sobre la matriz de hule natural después de la irradiación a 5 h y (b) formación de huecos por efecto de la fotodegradación.

En la micrografía de la Figura 7.12 tomada a 20,000x del N9-E25 se muestra como las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se encuentran posiblemente sobre la superficie de la arcilla y además están expuestas. Esto nos permite decir que la formación de huecos en la matriz de hule natural esta siendo generada por las nanopartículas activadas por la luz UV de la cámara de envejecimiento. De acuerdo a la micrografía aparentemente existen huecos muy grandes a este tiempo de envejecimiento, esto es, que la matriz de hule natural se degrada pero la arcilla y el  $\text{TiO}_2$  no se ven afectados. Por lo tanto lo que se observa en la micrografía es arcilla con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ancladas a su superficie.

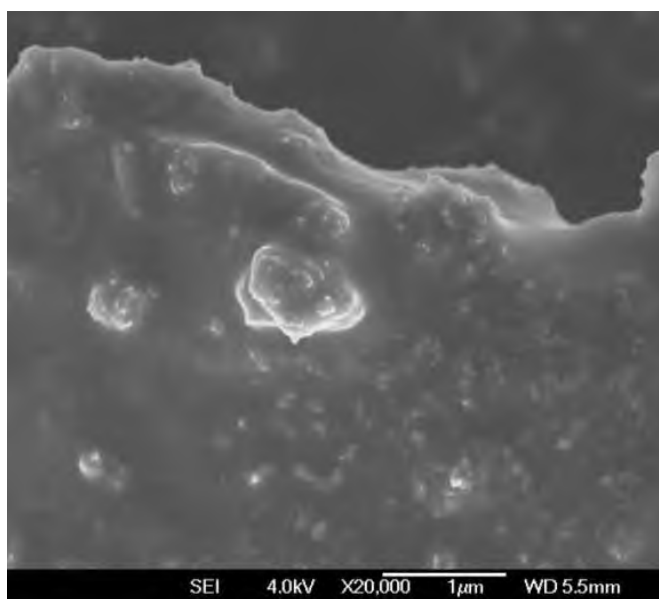


Figura 7.12. Micrografías obtenidas por SEM del N9 envejecido a 25 h.

### 7.3.2. Análisis estructural y termogravimétrico de los nanocompuestos envejecidos

La Figura 7.13 muestra los espectros por FTIR de los nanocompuestos sin AM y con AM después del envejecimiento acelerado. En todas las muestras desde una 1 h de envejecimiento aparece una nueva banda a  $1741\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la formación de ésteres alifáticos (marcado con una línea punteada en cada uno de los espectros) [54,58]. Esto es asociado a la descomposición de peróxidos durante la oxidación de las cadenas del hule natural, de las moléculas de glicerol y de las moléculas de AM por presencia de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , de acuerdo al mecanismo de la foto-oxidación del hule natural de la Figura 5.5 y de la fotodegradación del  $\text{TiO}_2$  (ver Figura 5.2).

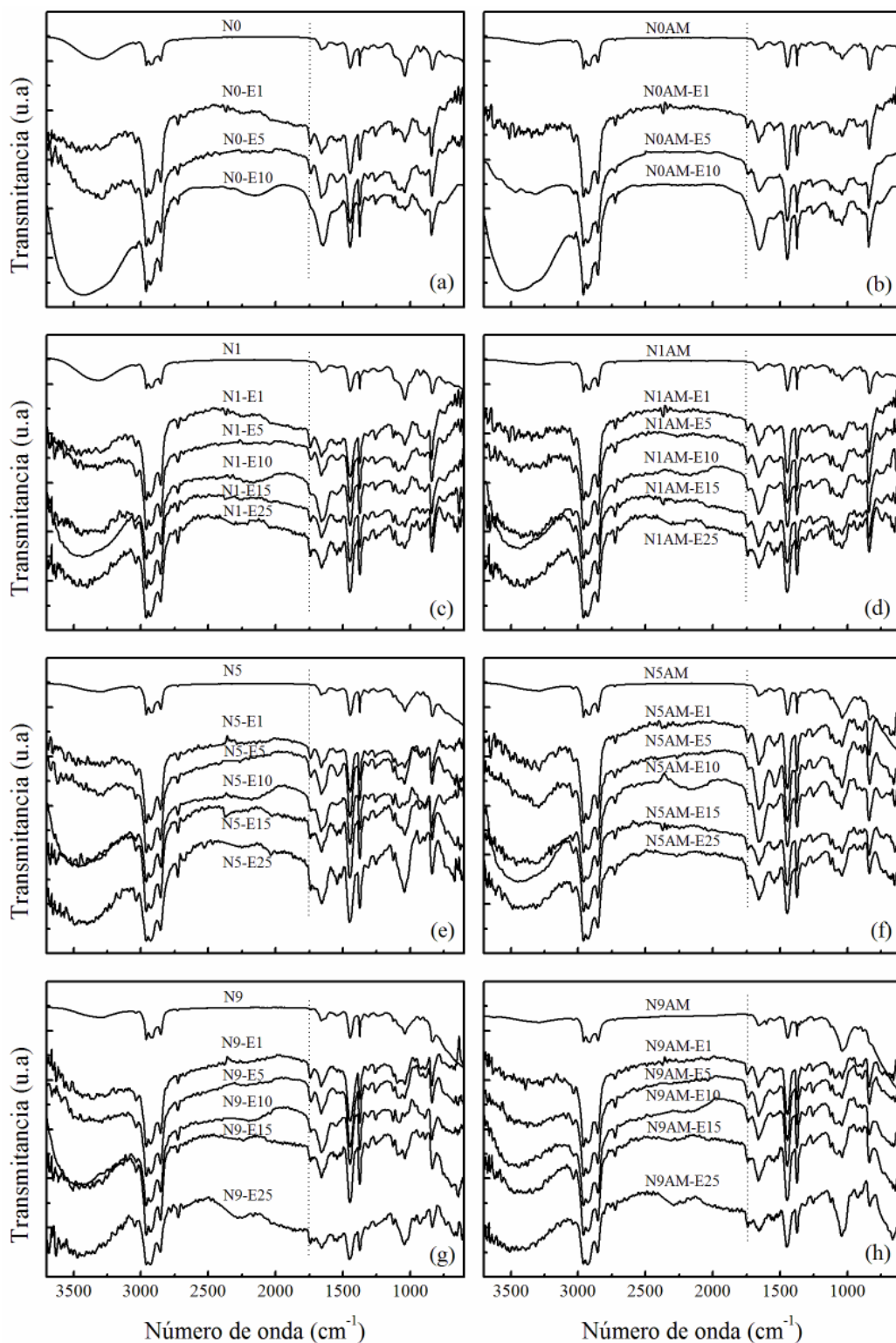


Figura 7.13. Espectros por FTIR de los nanocompuestos sin y con AM envejecidos a diferentes tiempos: (a) N0 sin AM, (b) N0 con AM, (c) N1 sin AM, (d) N1 con AM, (e) N5 sin AM, (f) N5 con AM, (g) N9 sin AM, y (h) N9 con AM.

En N0 y N0AM (Figura 7.13a y 7.13b) la señal de ésteres se mantiene hasta 5 h de irradiación, sin embargo, a 10 h, la señal es muy débil. Esto podría ser consecuencia del efecto combinado de irradiación y condensación, ya que el nanocompuesto se expuso a 8 h de irradiación y 2 h de condensación. Por lo tanto, posiblemente los grupos ésteres observados a 1 y 5 h de irradiación se degradan hasta dióxido de carbono [47]. Los tiempos de envejecimiento de 15 y 25 h para N0 no se consideraron para el análisis por FTIR debido que el material una vez envejecido tiene una forma física de adhesivo difícil de manejar. Por otro lado, la intensidad de la banda de hidroxilo se incrementa posiblemente por la absorción de agua de la condensación, a partir de 10 h de envejecimiento y también como consecuencia de las especies formadas por la degradación. Este efecto se observa en las todas muestras. De acuerdo a los espectros a 25 h de envejecimiento, las muestras son mayormente dañadas produciendo dióxido de carbono indicado entre  $2300$  y  $2400\text{ cm}^{-1}$ .

#### Análisis del índice de carbonilo (IC)

A continuación en la Figura 7.14 se muestran los resultados de la evolución del grupo carbonilo en función del tiempo de envejecimiento acelerado, obtenido mediante la división del área bajo la curva de la señal  $1741\text{ cm}^{-1}$  entre el área del pico a  $1373\text{ cm}^{-1}$  y el resultado multiplicado por 100 [59].

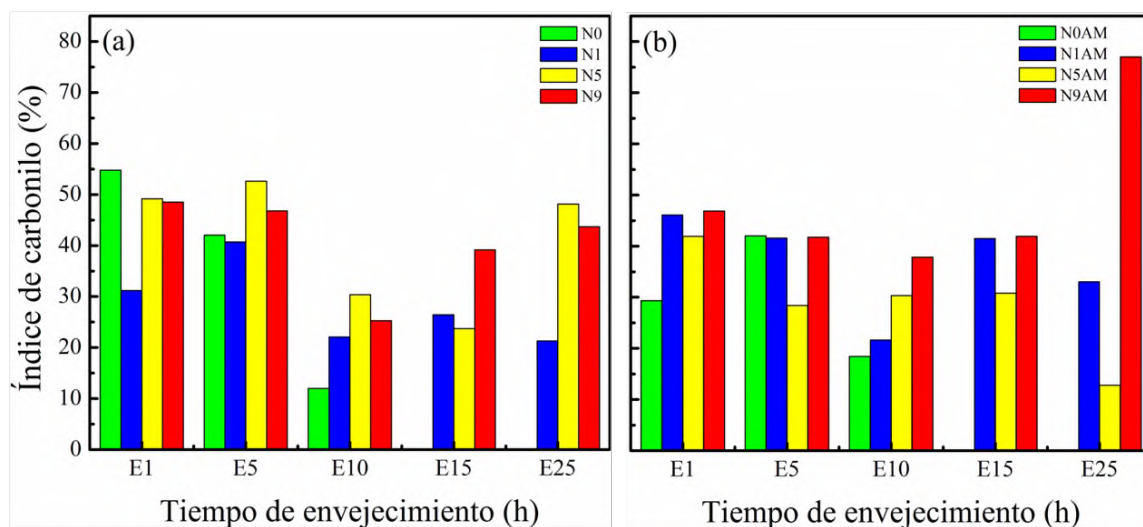


Figura 7.14. Índice de carbonilo de los nanocompuestos con respecto al tiempo de envejecimiento: (a) sin AM y (b) con AM.

Se considera la segunda señal como constante porque corresponde a la vibración simétrica del metileno, la cual no es afectada por alguna interacción en función del tiempo de envejecimiento y del porcentaje de  $\text{TiO}_2$ . De acuerdo a las Figuras 7.14a y 7.14b en todos los nanocompuestos el IC es de aproximadamente el 50 % a la hora de envejecimiento. Posteriormente, el IC disminuye en función del tiempo de envejecimiento para casi todos los casos. Esto indica que la degradación del material inicia desde la primera hora y que dado que la formación de los grupos carbonilos depende de la interacción de los radicales libres producidos en el proceso de fotodegradación con los dobles enlaces de las moléculas de HN y AM, y también de las condiciones drásticas expuestas en la cámara de envejecimiento acelerado, a medida que pasa el tiempo, la posibilidad de obtener carbonilos disminuye porque los grupos de la descomposición se van terminando [30]. El comportamiento a 10 h de exposición involucra que el material sufre además de la irradiación por luz UV (8 h de exposición), el fenómeno de condensación (2 h). Por lo tanto, la fotodegradación se detiene y ahora ocurre la degradación oxidativa del material por el agua. El proceso de solo condensación mantiene el IC relativamente estable. Posteriormente, al iniciar nuevamente la irradiación con luz UV se incrementa el IC, especialmente para el N9 tanto en las muestras sin AM como con AM. Este resultado concuerda con lo observado previamente, donde el relativo alto contenido de  $\text{TiO}_2$  (9 %) combinado con el mayor tiempo de irradiación (25 h) provoca una alta degradación tanto al hule como al AM.

La Figura 7.15 muestra la evolución del grupo carbonilo calculado mediante los espectros de IR en función del porcentaje en peso de  $\text{TiO}_2$  y de acuerdo al tiempo de exposición en la cámara de envejecimiento acelerado de los nanocompuestos sin AM y con AM. Se observa una ligera tendencia de incremento de IC en función del contenido de  $\text{TiO}_2$  para casi todos los nanocompuestos sin AM (Figura 7.15a), mientras que con AM la tendencia es interrumpida por el comportamiento de menor IC de los nanocompuestos con 5 % de  $\text{TiO}_2$  (Figura 7.15b). No obstante, hay un incremento resaltado de IC con N9 a 25 h de envejecimiento, tal como se ha estado indicando.

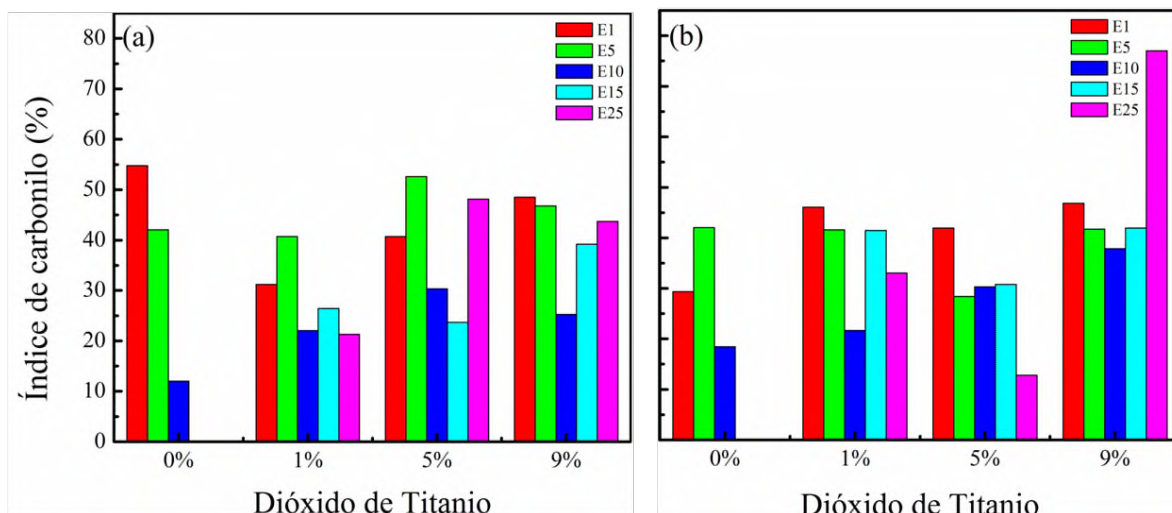


Figura 7.15. Índice de carbonilo en función del porcentaje de dióxido de titanio en el nanocompuesto: (a) sin AM y (b) con AM.

De acuerdo a lo reportado por Ruch y colaboradores [60] la intensidad de los grupos carbonilo se atribuye a la difusión del oxígeno generado durante la exposición al envejecimiento. En nuestro caso, en la matriz de hule natural se encuentra dispersada la organoarcilla que funciona como barrera al gas, evitando la permeabilidad de oxígeno. Por otra parte se ha reportado que la arcilla no influye en la foto-oxidación [54]. Esto es la causa de porque el IC es menor en los nanocompuestos N0 y N0AM que en aquellos con  $\text{TiO}_2$ .

#### *Análisis Termogravimétrico de los nanocompuestos envejecidos*

Se analizaron térmicamente los materiales nanoestructurados antes y después del envejecimiento. La Figura 7.16 muestra los termogramas de pérdida de peso de N0, N1, N5 y N9 a los diferentes tiempos de envejecimiento.

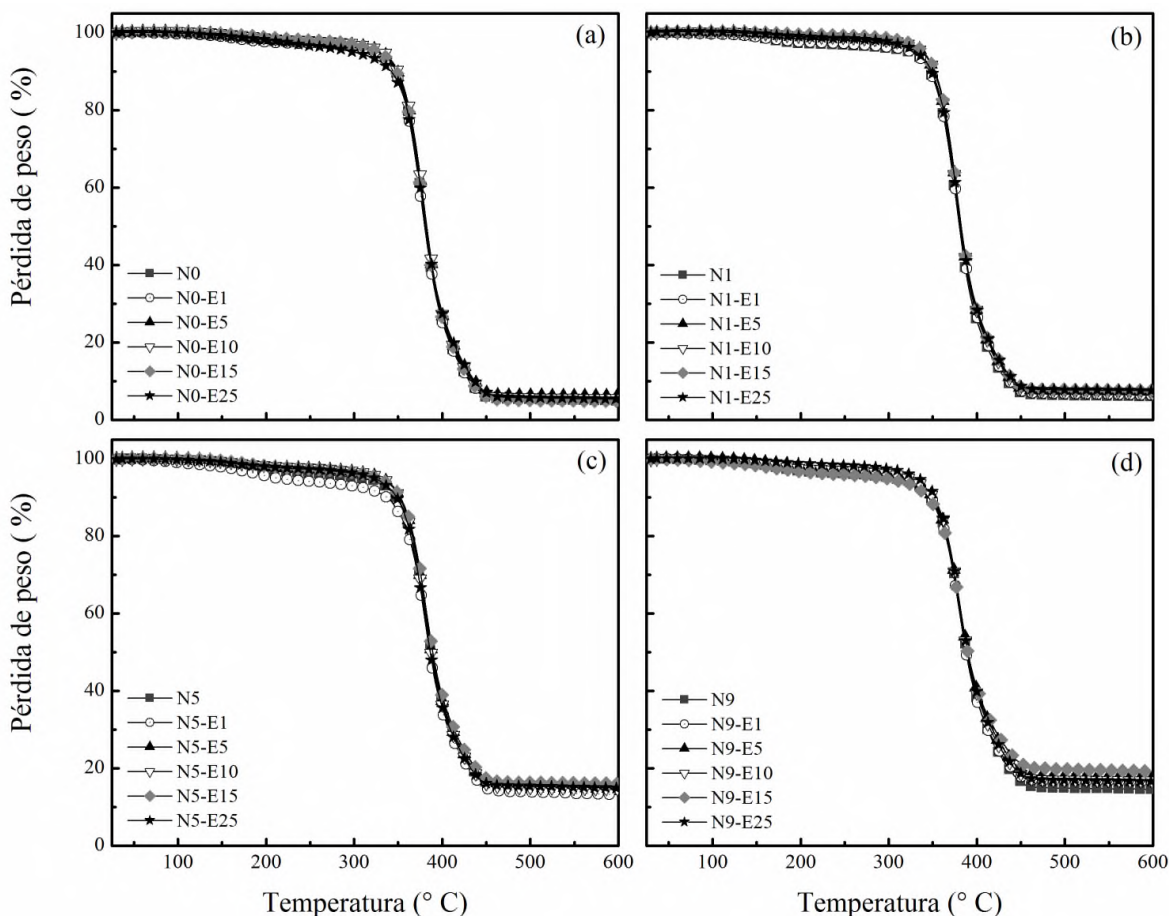


Figura 7.16. Termogramas de pérdida de peso de los nanocompuestos envejecimientos: (a) N0, (b) N1, (c) N5, (d) N9, a los diferentes tiempos de envejecimiento.

De acuerdo a los termogramas existen dos pérdidas de peso a aproximadamente 165 °C y 380°C correspondientes a la degradación del glicerol y a las cadenas del hule natural. Dado que los componentes inorgánicos arcilla y  $\text{TiO}_2$  tienen una alta estabilidad térmica, sus temperaturas de descomposición son mayores de 700 °C, por lo tanto los efectos de degradación de estos componentes no son observables a las temperaturas de análisis. No obstante, la presencia de estos componentes inorgánicos es detectable en el porcentaje de residuo por arriba de los 450 °C. De acuerdo a los termogramas obtenidos por TGA, aparentemente no existen efectos contundentes de degradación de las moléculas en cualquiera de los casos. Esto no es del todo cierto, dado el estado físico de los materiales tales como el color (cambio de tonalidad de blanco a amarillento), la pegosidad, la formación de fisuras, etc. Estos son claras señales de degradación por las condiciones de

envejecimiento en la cámara. Cabe aclarar que posiblemente en los análisis termogravimétricos las muestras consideradas tenía parte de material degradado y parte no degradado, dado que el efecto de degradación por envejecimiento ocurre solo en la superficie de la muestra y la cantidad de material degradado que queda en la superficie es poca.

Si se considera el efecto del envejecimiento en los materiales sin  $\text{TiO}_2$  se puede decir lo siguiente, los nanocompuestos sin  $\text{TiO}_2$  no sufren la misma degradación que aquellos con  $\text{TiO}_2$ . Esto es debido a dos situaciones, la primera es la característica particular del  $\text{TiO}_2$  de ser un fotocatalizador y la segunda es la protección que puede darle la arcilla al polímero. En la Figura 7.18 se demuestra este comportamiento.

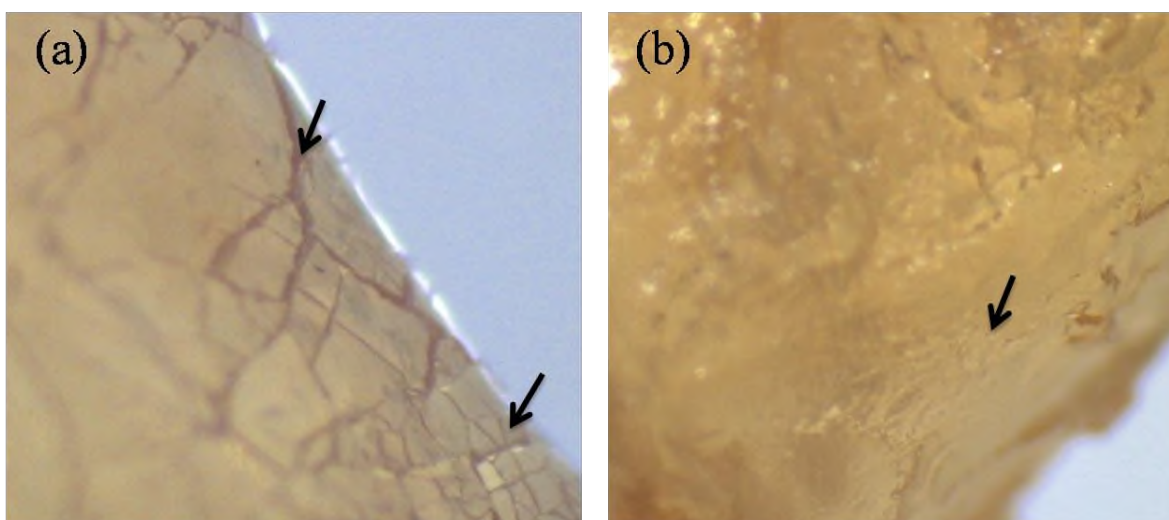


Figura 7.17. Fotografías de los materiales a 25 h de envejecimiento obtenidas con un estereomicroscopio a 35x: (a) N0-E25 y (b) matriz de HN.

La Figura 7.17a es la fotografía de la superficie de HN sin arcilla y sin  $\text{TiO}_2$  expuesto a 25 h de envejecimiento. En esta imagen se observan fisuras señaladas con la flecha que indican la fuerte degradación del material después del envejecimiento. En el caso del HN con arcilla pero sin  $\text{TiO}_2$ , se observa en la Figura 7.17b la ausencia de fisuras (indicado con la flecha). Esto se puede relacionar con la propiedad de protección de la arcilla, las placas de la arcilla evitan la alta degradación del material y como consecuencia la formación de

fisuras. No obstante, esto no implica que el HN no se degrade por el efecto del envejecimiento. Se sabe que las condiciones de luz UV y humedad son factores de daño de cualquier polímero, aunque en el HN es todavía mayor el daño, debido a los dobles enlaces que el HN contiene, los cuales son propensos de ataque por radicales libres. El daño o degradación del HN es claramente visto en los estudios por SEM mostrados más adelante.

En la Tabla 7.3 se registran los datos de las temperaturas de inicio ( $T_{\text{onset}}$ ) y promedio ( $T_{\text{deg}}$ ) de degradación de las macromoléculas obtenidas a partir de la derivada de la pérdida de peso de las curvas termogravimétricas del N9. Se consideró a este nanocompuesto, debido a que es el que más se degrada y como consecuencia puede dar mayor información.

Tabla. 7.3 Datos de temperatura de degradación de N9 a diferentes tiempos de envejecimiento.

Muestra	$T_{\text{onset}}$	$T_{\text{deg}}$
N9	314.00	380.00
N9-E1	291.29	380.68
N9-E5	301.32	379.74
N9-E10	307.85	381.97
N9-E15	306.03	380.07
N9-E25	297.39	380.62

La  $T_{\text{onset}}$  disminuye con el tiempo de envejecimiento. Esto indica que algunas macromoléculas comienzan a degradarse tempranamente, es decir; en la degradación del HN ocurre el rompimiento de algunas macromoléculas y se forman macromoléculas de hule de menor tamaño. Estas macromoléculas de menor tamaño se degradan a menor temperatura. Como consecuencia, los derivados de las macromoléculas o la otra parte en el rompimiento de cada macromolécula serán de mucho menor tamaño, por lo que su temperatura de degradación estará en el rango menor a 300 °C. Esto se ve reflejado en los pequeños cambios a esa temperatura observados en los termogramas de la Figura 7.16. De acuerdo a los resultados de la  $T_{\text{deg}}$ , no hay cambios significativos. Esto indica que la mayoría de las macromoléculas del HN permanecen sin ser afectadas.

Aún cuando los resultados mostrados del análisis térmico no indican cambios importantes que demuestren la degradación de los nanocompuestos por efecto del envejecimiento, las características físicas observadas a nivel macroscópico y la evolución del IC presentado en el espectro de FTIR indican lo contrario.

### 7.3.3. Morfología de los nanocompuestos-AM después del envejecimiento

La Figura 7.18 muestra una fotografía obtenida por el estereomicroscopio y una micrografía obtenida por STEM de N9 con AM envejecido durante 25 h. Claramente se observa la permanencia del AM impregnado al nanocompuesto y regiones de degradación que son visibles aún en el estereomicroscopio (Figura 7.18a). Por STEM, se observan huecos y fisuras indicados con las flechas (Figura 7.18b). Dado que el AM es solamente depositado sobre la superficie del nanocompuesto tal como se observa en la Figura 7.18a, el efecto de la degradación por el  $\text{TiO}_2$  sobre el AM y sobre la matriz de hule natural es más evidente.

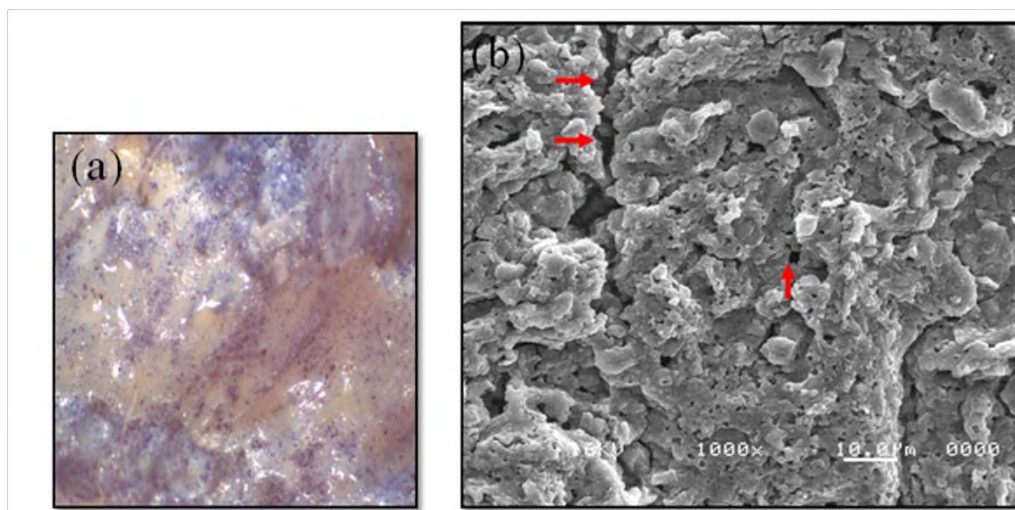


Figura 7.18. N9 con AM y envejecida a 25 h (N9AM-E25): (a) fotografía obtenida por el estereomicroscopio a 35x y (b) micrografía obtenida por STEM a 1000x.

De acuerdo a estudios reportados por separado de fotodegradación de hule o de AM [58], la preferencia de fotodegradación de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  es primero por el AM y después por la matriz polimérica. No obstante, cabe mencionar que ambas moléculas (AM y hule) contienen dobles enlaces factibles de reaccionar con las especies químicas derivadas del mecanismo de oxido-reducción ocurrido en el  $\text{TiO}_2$  por la adsorción de fotones de luz

UV. Sin embargo, los dobles enlaces del AM son conjugados mientras que el hule están sin conjugar, de acuerdo a Silvertein [61] el efecto de traslado electrónico de los radicales libres sobre el enlace conjugado es más efectivo para romper las moléculas. Además, el tamaño de las moléculas de AM es mucho menor ( $PM = 384 \text{ g/mol}$ ) que el tamaño de las cadenas poliméricas ( $PM > 50,000 \text{ g/mol}$ ), por lo cual son más fáciles de eliminar las moléculas de AM.

La Figura 7.19 muestra la micrografía con magnificación de 5000x de N9AM-E25, donde se puede ver claramente la formación de huecos de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$  (indicado con la flecha de doble punta) y también se puede observar la deformación del HN por el efecto del envejecimiento, tal como se indica con la flecha sencilla.

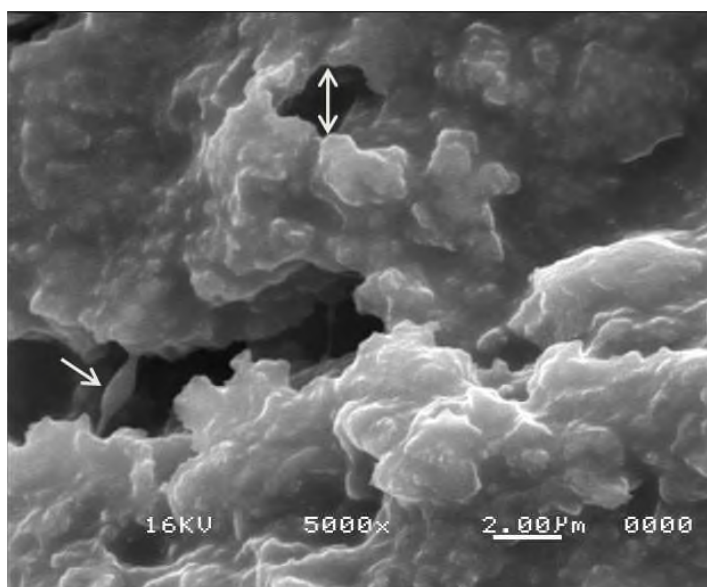


Figura 7.19. Micrografía obtenida por STEM a 5000x del N9AM-E25.

Similares resultados fueron reportados por Ruch y colaboradores [60] en muestras de hule natural y poli (estireno-butadieno) con partículas de  $\text{TiO}_2$  y naranja de metilo como pigmento a degradar. Los autores mencionaron que en ambas matrices poliméricas ocurrió la evolución de grupos carbonílicos como cetonas, ésteres y ácidos, además de la degradación del pigmento adsorbido sobre las matrices.

### 7.3.4. Análisis Termogravimétrico de los nanocompuestos-azul de metileno

La Figura 7.20 muestra los termogramas de la pérdida de peso de los nanocompuestos con AM, sometidos a los diferentes tiempos de envejecimiento. Los resultados muestran que a diferencia de los termogramas de los nanocompuestos sin AM, aquí se ve claramente afectado el nanocompuesto con el 9 % de TiO<sub>2</sub> (Figura 7.20d).

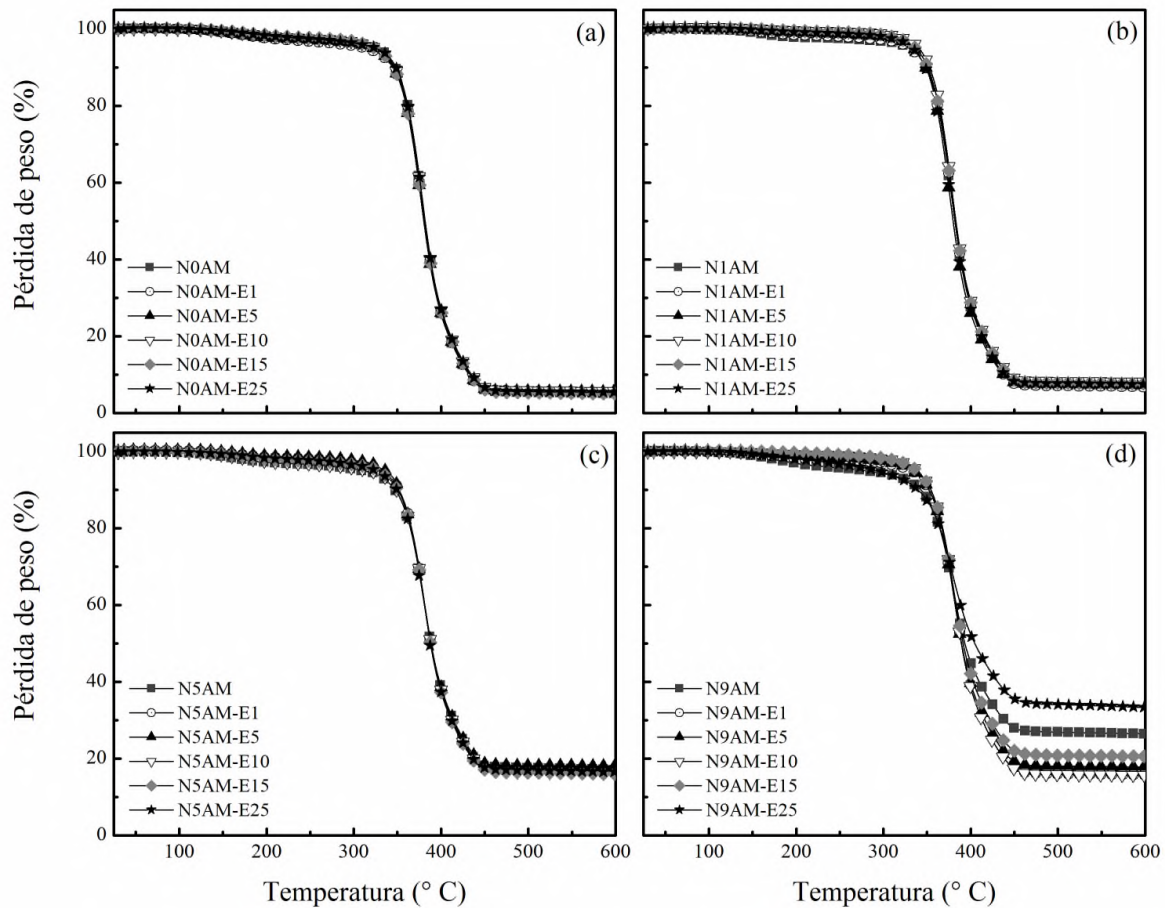


Figura 7.20. Termogramas de la pérdida de peso de los nanocompuestos con AM sometidos a diferentes tiempos de envejecimiento: (a) N0AM, (b) N1AM, (c) N5AM y (d) N9AM.

Son notorios los efectos de degradación tanto a baja temperatura, menor a 300 °C como a temperaturas mayores a 350 °C, correspondiente esta última a la degradación de las cadenas poliméricas. El porcentaje de residuo también cambia, aunque el cambio es independiente del tiempo de envejecimiento. No obstante, el envejecimiento a 25 h presenta el menor porcentaje de residuo, lo cual indica que un mayor número de cadenas o

moléculas están siendo degradadas. Similar a los resultados para los nanocompuestos sin AM, en la Tabla 7. 4 se registran las temperaturas onset y promedio de descomposición de las macromoléculas del HN en el N9 impregnado con AM. En general, la  $T_{\text{onset}}$  varía ligeramente entre cada una de las muestras, excepto en las muestras con 1 y 25 h de envejecimiento, en las cuales disminuye aproximadamente  $7^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 7.4. Datos de temperatura de degradación del N9AM a diferentes tiempos de envejecimientos.

Muestra	$T_{\text{onset}}$	$T_{\text{deg}}$
N9AM	315.00	380.00
N9AM-E1	308.26	381.55
N9AM-E5	315.61	381.27
N9AM-E10	315.75	382.27
N9AM-E15	313.94	379.29
N9AM-E25	309.00	378.75

Los resultados obtenidos de la  $T_{\text{deg}}$  no muestran muchos cambios, aunque de acuerdo al termograma si existen, es decir; aun cuando la temperatura del pico máximo es la misma para todos los casos, su intensidad o área bajo la curva es diferente. Esto indica que la temperatura de descomposición general de las cadenas poliméricas no cambia, pero la cantidad de macromoléculas si lo hace.

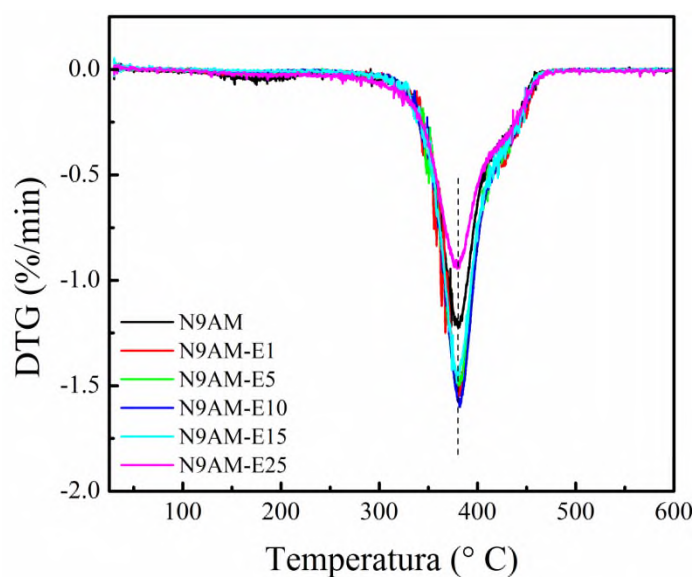


Figura 7.21. Curvas de las derivadas de pérdida de peso del N9AM a diferentes tiempos de envejecimiento.

Las derivadas de pérdida de peso del N9AM mostradas en la Figura 7.21 indican los cambios en el área bajo la curva, notado preferentemente a 25 h. Esto está relacionado con el número de cadenas de HN. Por lo tanto, la cantidad de macromoléculas es menor a 25 h de envejecimiento. A su vez puede relacionarse con la formación de huecos formados por la degradación del hule.

## VIII. CONCLUSIONES

Se llevaron a cabo estudios del comportamiento fotodegradativo de nanocompuestos de hule natural/arcilla/dióxido de titanio con diferente contenido de  $\text{TiO}_2$  sobre azul de metileno. Los estudios fueron desarrollados en dos partes, la primera utilizando una lámpara de 254 nm y la segunda una cámara de envejecimiento acelerado.

Los nanocompuestos con 7 y 9 % de  $\text{TiO}_2$  mostraron mayor actividad fotodegradativa sobre AM a cortos tiempos de irradiación (menores de 5 h) y a tiempos de envejecimiento desde 1 h. Esto indica que el contenido de  $\text{TiO}_2$  ayudado con la nanodispersión influye considerablemente sobre los fenómenos de fotodegradación tanto en el AM como en el hule.

Por efectos de envejecimiento, el nanocompuesto con 9 % de  $\text{TiO}_2$  presentó una mayor degradación influenciado por el tiempo (preferentemente 25 h de envejecimiento). Los resultados por FTIR mostraron la evolución de grupos carbonilo indicadores de la degradación tanto del hule natural como del azul de metileno. Se consideró que el ataque de los radicales provenientes del  $\text{TiO}_2$  es preferentemente en el AM que en el hule natural, debido a los dobles enlaces conjugados. La arcilla presente en los nanocompuestos generó una parcial protección a la degradación del hule, por el efecto de barrera a la transferencia de oxígeno hacia la macromoléculas.

Como consecuencia de la fotodegradación, físicamente los materiales envejecidos cambiaron de color blanco a amarillento y en algunos casos se formaron fisuras macroscópicas. Los resultados por SEM y STEM de las muestras envejecidas confirmaron la degradación de la matriz polimérica y del AM, mostrando la formación de huecos de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de diámetro. Adicionalmente, se observó la buena dispersión de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con la arcilla y con la matriz polimérica, atribuida a las interacciones entre los componentes inorgánicos.

## **IX. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS Y ESTANCIAS**

- Estancias en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), en la ciudad de Coahuila, en el periodo del 01 de Agosto al 16 de Septiembre del 2011 y 01 de Agosto al 25 de septiembre del 2010. En el área de síntesis de Polímeros y procesos de transformación de materiales respectivamente. En dichas estancias se realizaron caracterización de materiales poliméricos tales como: Propiedades mecánicas, pruebas de envejecimiento, análisis térmicos y estructurales.
- Beatriz Castro Hilario. Estudio de la Fotodegradación de Azul de Metileno soportado en Nanocompuestos de Hule natural/ Organoarcilla/Dióxido de Titanio. IV Coloquio sobre ciencia y Tecnología de Polímeros: Polímeros Sustentables. Zacatepec, Estado de Morelos. 28-30 de noviembre del 2012.
- Beatriz Castro Hilario, Mario Valera Zaragoza, Laura Patricia Rivas Vázquez, Alejandro Aparicio Saguilán, Eduardo Ramírez Vargas. Estudio Fotodegradativo de nanocompuestos de Hule natural/ Arcilla/Dióxido de Titanio sobre Azul de Metileno. XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Mérida, Yucatán. 7-10 de Noviembre del 2012.
- Beatriz Castro Hilario. Estudio de la Fotodegradación de Azul de Metileno soportado en Nanocompuestos de Hule natural/ Organoarcilla/Dióxido de Titanio. 1° Reunión de Materiales, Nanotecnología y Química Aplicada organizada por el Cuerpo Académico “Ciencia de Materiales y Química Ambiental”. Oaxaca. 13 de septiembre del 2012.
- Beatriz Castro Hilario. Obtención de un material biodegradable con polímeros sintéticos funcionalizados con bagazo de caña de azúcar. San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca. 1 de Junio del 2012.

## X. REFERENCIAS

1. Zhang T., Oyama T., Aoshima A., Hidaka H., Zhao J., Serpone N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2001**, 140, 163-172.
2. Lin G., Tian M., Lu Y., Zhang X., Zhang L. *Polymer Journal*, **2006**, 38, 5, 498-502.
3. Diebold U. *Surface science reports*, **2003**, 48, 53-229.
4. Sriwong C., Wongnawa S., Patarapaiboolchai O. *Science Asia*, **2010**, 36, 52-58.
5. Yescas Y. A., *Tesis de Licenciatura en Ciencias Químicas*. Estudio de la Dispersión de Nanoarcillas Organomodificadas y de Dióxido de Titanio en Hule Natural. Universidad del Papaloapan, Tuxtepec, Oaxaca, México. Agosto del **2012**.
6. Benedix R., Dehn F., Quaas J., Orgass M. *Lacer*, **2000**, 5, 157-168.
7. Portela R. R. *Eliminación Fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en Aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre Sustrato Transparente en el UV-A*. Editorial CIEMAT, **2009**, 183.
8. Herrmann J. M. *Topics in Catalysis*, **2005**, 34, 1-4.
9. Lakshmi S. Renganathan R. Fujita S. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **1995**, 88, 163-167.
10. Tuesta E. G., Gutarra A. *Revcuini* 8, 2, **2004**, 21-45.
11. Liu Z., Jing J., Chen S., Zhang J. *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96(1), 43-50.
12. Electronic space products international. sales@espimetals.com.
13. Diebold U. *Applied. Physics. A*, **2002**, 76, 1-7.
14. Fujishima A, Rao T. N., Tryk D. A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. **2000**, 1, 1-21.
15. Burgess K. D. Thesis. *Self-Cleaning Titania-Polyurethane Composites*. University of Western Ontario London, Canada. **2007**, 101.
16. Marín J. M., Montoya J., Monsalve E., Granda C. F., Ríos L. A., Restrepo G. *Scientia et Technica*, **2007**, 13 (34), 435-440.
17. Sriwong C., Wongnawa S., Patarapaiboolchai O. *Catalysis Commnunucations*. **2008**, 9, 213-218.

18. Rengifo J. A., Pulgarin C., Machuca F., Sanabria J. *Química. Nova*, **2010**, 33, 8, 1636-1639.
19. Acosta Y. J., Nava R., Hernández V., Macías S. A., Gómez M. L., Pawelec B. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 110, 108-117.
20. Zhiyong Y., Keppner H., Laub D., Mielczarski E., Mielczarski J., Kiwi M. L., Renken A., Kiwi J. *Applied Catalysis*, **2008**, 79, 63-71.
21. Akbal F. *Environmental Progress*. **2005**, 24, 3, 317-322.
22. Mukherjee D. Thesis. *Development of a Novel TiO<sub>2</sub>-polymeric Film Photocatalyst for Water Purification both under UV and Solar Illuminations*. University of Western Ontario London, Canada. **2011**. 160.
23. Zhiqiang Y., Chuang S. C. *Journal Physical Chemistry*. **2007**, 111, 13813-13820.
24. Ramos F., Sánchez S. *Vulcanización y Formulación de hules*. Limusa, México, **2009**, 147.
25. Rojo G. E., Martínez R., Jasso J. *El cultivo de hule en México*. Primera Edición, México, **2010**.
26. Sansatsadeekul J., Sakdapipanich J., Rojruthai P. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **2011**, 11, 6, 628-634.
27. Castellanos O. F., Fronseca S. L., Barón M. *Agenda prospectiva de investigación y desarrollo tecnológico para la cadena productiva de caucho natural y su industria en Colombia*, **2009**, 209.
28. Hsien C., Peir-An T. *Journal of Material Engineering and Performance*. **2006**, 15, 1, 88-94.
29. Tasakorn P., Amatyakul W. *Korean Journal Chemistry Engineering*. **2008**, 25, 6, 1532-1538.
30. Rodríguez M. A., De Paoli M. A. *European Polymer Journal*. **1985**, 21, 1, 15-23.
31. Paul D. R., Robeson L. M. *Polymer*, **2008**, 49, 3187-3204.
32. Alexander M., Dubois P. *Materials Science and Engineering*, **2000**, 28, 1-63.
33. Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E. *Advances in Polymer Science*, **1999**, 138, 107-147.
34. Valera Z. M. Tesis doctoral. *Naturaleza de las Intercalaciones entre una Matriz Polimérica y Arcillas Organo-modificadas en Nanocompuestos de*

- PP/EVA/Nanoarcilla*. Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México. **2006**, 141.
35. Sun Y., Luo Y., Jia D. *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**, 107, 2786-2792.
  36. Rosamma A., Changwoon N. *Journal of Applied Polymer Science*. **2006**, 102, 3277-3285.
  37. [http://www.scprod.com/product\\_bulletins/PB%20Cloisite%2030B.pdf](http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2030B.pdf).
  38. Sengupta R., Chakraborty S., Bandyopadhyay S., Dasgupta S., Mukhopadhyay R., Auddy K., Deuri A. S. *Polymer Engineering and Science*. **2007**, 1956-1974.
  39. Do Thanh S., Pham Q.H., Nguyen H. N. Materials Technology Faculty, HCM City University of Technology.
  40. Valadares L.F., Leite C.A.P., Galembeck F. *Polymer*, **2006**, 47, 672-678.
  41. Abdollahi M., Rahmatpour A., Aalaie J., Khanbabae G. *Iranian Polymer Journal*, **2008**, 17, 7, 519-529.
  42. Sun Y., Luo Y, Jia D., *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 107, 2786–2792.
  43. Madhusoodanan K. N., Varghese S. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 102, 2537–2543.
  44. Joon P. J., Dong W.P., Dong K. S., Hyun B. K., Young C. N., Phil H. K. *Revision advanced materials science*, **2011**, 28, 26-30.
  45. Mohammad R. N., Maryam G., Abdolmajid M., Rassoul D., Roya S. *International Journal of Electrochemical Science*, **2008**, 3, 1117-1126.
  46. Salem M. A. *Egyptian Journal of Solids*, **2001**, 24 (02), 141-150.
  47. Cho S., Choi W. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **2001**, 143, 221-228.
  48. Choi W., Kim S., Cho S., Yoo H. I., Kim M. H. *Korean Journal Chemistry Engineering*, **2001**, 18, 6, 898-902.
  49. Zaharescu T., Jipa S., Adrian M., Pitt. S. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, **2008**, 10 9, 2205-2209.
  50. Di G. A., Trabelsi S., Rizza G., Sangermano M., Althues H., Kaskel S., Voit B. *Macromolecular Chemical Physics*, **2007**, 208, 76–86.

51. Dai K., Lu L., Dawson G. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **2012**.
52. Zhanga T., Oyama T., Horikoshi S., Hidaka H., Zhao J., Serpone N. *Solar Energy Material & Solar Cells*, **2002**, 73, 287-303.
53. Lee S. K., Mills A. *Chemistry Communication*, **2003**. 2366-2367.
54. Dos S. K. A. M, Suarez. P. A. Z, Rubim J. C. *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 90, 34-43.
55. Fatimah I., Wang S., Wulandari D. *Applied Clay Science*, **2011**, 53, 553-560.
56. Tayade R. J., Sivakumar N. T., Bajaj H. C. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48, 10262-10267.
57. Morlat S., Maillhot B., Gardette J. L., Da Silva C., Haidar B., Vidal A. *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 90, 78-85.
58. Agostini D. L. S., Constantino C. J. L., Job A. E. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2008**, 91, 3, 703-707.
59. Du H., Wang W., Wang Q., Zhang Z., Sui S., Zhang Y. *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 118, 1068-1076.
60. Ruch D., Becker C., Riche A., Etienne S., Bour J. *Polymer Science A*, **2008**, 50, 6, 716-720.
61. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. *Spectrometric Identification of organic compounds*. Seventh Edition. John Wiley & Sons, Inc. **2005**, 72-78.
62. Harvey D. *Modern Analytic Chemistry*. First Edition. McGraw Hill. **2000**.
63. Rudin A. *The elements of Polymer Science and Engineering*. Second Edition. Academic Press. **1999**.
64. Menczel J. D., Bruce P. R. *Thermal Analysis of Polymer Fundamentals and Application*. John Wiley & Sons, Inc. **2009**. 241.
65. William D. Callister Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Tercera Edición. John Giley & Sons, Inc. **2001**. 86.
66. Rakesh k. G., Elliot K., Kwang K. *Polymer Nanocomposites Handbook*. **2010**. 333.
67. Espinosa A. B. *Tesis de Maestría en Tecnología de Polímeros*. Influencia de la caracterización Estructurales del Polímero EVA en el Comportamiento

- Morfológico y la Compactibilidad de Híbridos Basados en Sistemas Ternarios Complejos de PP-EP/EVA/Nanoarcilla. Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México. **2008**. 34.
68. Gama M.A. *Biología, Biogénesis y microorganismos*. Segunda edición. Pearson Prentice Hall. **2004**. 33.

## APENDICE A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### A1. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

El principio de este método es la medición de la absorción y transmisión de la energía radiante emitida por una fuente de luz que a traviesa a una sustancia. La región del espectro electromagnético de UV cercano se extiende de 200 hasta 380 nm, es de gran utilidad en la determinación estructural de insaturación conjugada, aromaticidad o de ciertos grupos insaturados con pares electrónicos libres. La región visible se extiende de 380 hasta 780 nm, es la única del espectro electromagnético detectable por el ojo humano. Las transiciones que se presentan en esta zona corresponden a transiciones electrónicas de muy baja energía. Todos los compuestos coloreados absorben selectivamente en esta región [62].

### A2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

FTIR Es una técnica basada en la vibración de los átomos de las moléculas. La porción infrarrojo del espectro electromagnético se divide en tres regiones; infrarrojo lejano (aproximadamente  $400-10\text{ cm}^{-1}$ ) posee una baja energía, infrarrojo medio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) y el infrarrojo cercano ( $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ ). La mayoría de los instrumentos infrarrojos cubren preferentemente la región media. Dentro de la región media existen dos zonas, una de ellas es considerada de los grupos funcionales y es desde  $1300\text{ cm}^{-1}$  y la otra es la denominada región dactilar de  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $670\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de la banda se expresa en transmitancia o absorbancia. Donde la transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida por una muestra y la muestra patrón o blanco. Mientras que la absorbancia es el recíproco de la transmitancia (logaritmo base 10) [61]. En la Figura A.1 se presenta un diagrama característico de un equipo de FTIR.

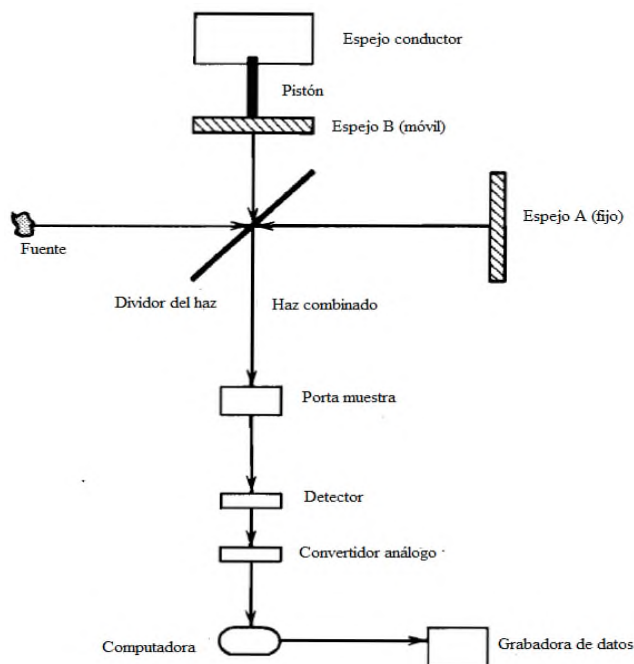


Figura A.1. Diagrama de las funciones de un equipo de FTIR.

### A3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite medir la variación en la masa de una muestra en función del tiempo y de la temperatura. También permite evaluar la estabilidad térmica de la muestras tanto en ambiente oxidante como inerte [63]. En el analizador termogravimétrico la termobalanza es la parte más importante del equipo, la cual es capaz de medir la masa de la muestra en función de la temperatura y el tiempo. La relación entre los componentes de una termobalanza varía de un instrumento a otro [64].

### A4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica usada para el estudio superficial de muestras y material en masa. Dicha técnica se basa en aplicar un haz de electrones sobre la superficie del material a estudiar y el haz reflejado de electrones se recoge con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos. La superficie debe ser eléctricamente conductora, independientemente de que esté o no pulida y atacada. Son posibles de 10 a 50000 aumentos, con una gran profundidad de campo. Equipado con accesorios, se puede conseguir el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales

muy localizadas [65]. Para realizar estas funciones los microscopios electrónicos de barrido cuentan con las siguientes partes: a) óptica electrónica, b) cámara del espécimen, c) circuitos de alimentación de la óptica electrónica, de generación de alto voltaje y de producción de barrido, d) detectores de electrones secundarios emitidos por la muestra, de electrones retrodispersos, e) dispositivos para observación y registro de las imágenes. Las señales, tales como electrones retrodispersados (BSE), electrones secundarios (SES), rayos-X característicos, luz visible, etc., puede ser aprovechado con el uso de detectores adecuados, y como consecuencia una gran cantidad de información sobre el material y su superficie se puede conseguir. En la Figura A.2 se representa un esquema general del microscopio electrónico de barrido.

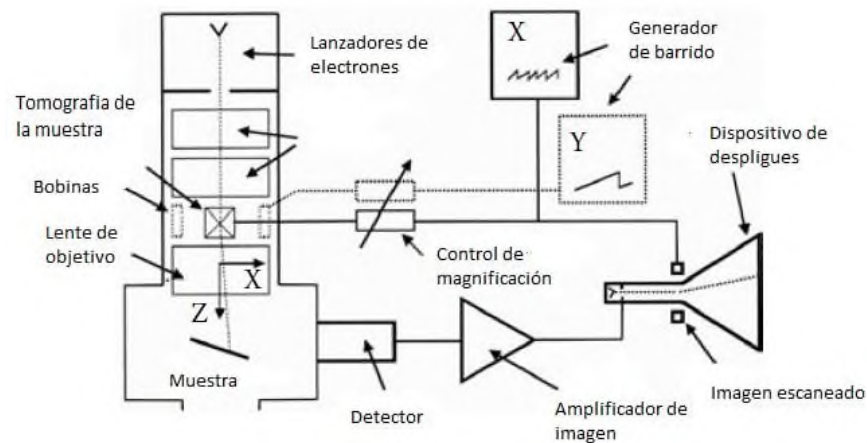


Figura A.2. Diagrama de las funciones de un equipo de SEM [66].

### A5. Microscopía Electrónica de Barrido con Módulo de Transmisión (STEM)

Esta técnica es una de las más adecuadas para proporcionar información química, estructural y morfológica a nivel nanométrico o atómico. El STEM realiza un escaneo bidimensional de la muestra; las señales generadas son detectadas, amplificadas y utilizadas para modular la brillantez de un haz de electrones secundarios que es escaneado que es escaneado a la par con un mapeo de electrones a través de un dispositivo de rayos catódicos. (Figura A.3).

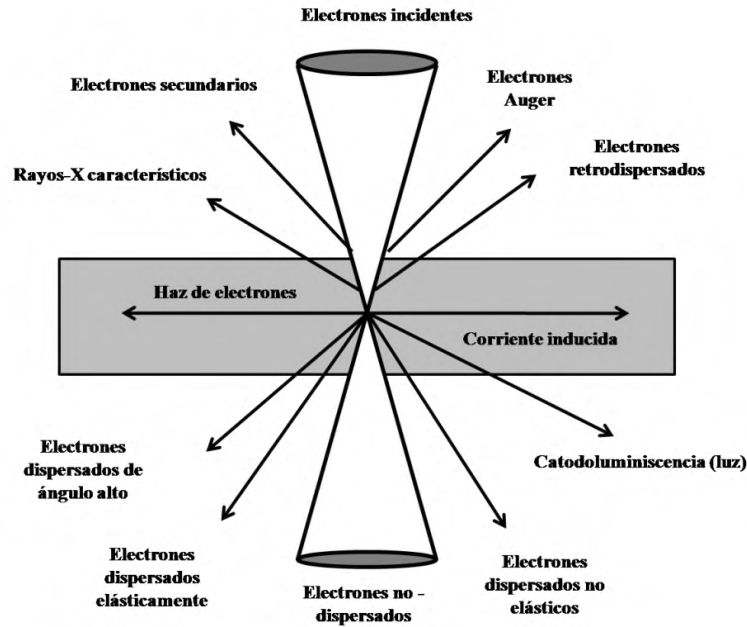


Figura A.3. Señales generadas dentro de un microscopio electrónico de barrido con módulo de transmisión (STEM) [67].

## A6. Estereomicroscopía

El microscopio estereoscópico, también conocido como microscopio de disección o estereomicroscopio, en realidad se trata de un microscopio compuesto doble, el cual es binocular estereoscópico porque las imágenes conservan los relieves que pueden observarse simultáneamente con los ambos ojos. El aumento que normalmente se obtiene es poco, pero con aditamentos especiales, se llegan a alcanzar aumentos de 200 diámetros en promedio [68].

