

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO

XXX Aniversario de la S.P.M.



**Sociedad Polimérica
de México, A.C.**

San Miguel de Allende, Guanajuato del 4 al 7 de noviembre de 2015.

XXVIII CONGRESO NACIONAL DE LA S.P.M.

Información legal:

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO, Año 14, No. 14, enero – diciembre 2015, es una publicación anual editada por la Sociedad Polimérica de México, A.C., Carretera Panorámica Prepa Pastita No. 12500, Barrio de la Alameda, C.P. 36000, Tel. 6641738928, <http://www.sociedadpolimerica.mx/portal/?p=memorias>, aliceac@tectijuana.mx.

Editor responsable: Dr. Ángel Licea-Claveríe. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2015-052710244200-203, ISSN: 2448-6272, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Sociedad Polimérica de México, A.C., Carretera Panorámica Prepa Pastita No. 12500, Barrio de la Alameda, C.P. 36000, Tel. 6641738928, a cargo de la Dra. Beatriz García Gaitán, fecha última modificación, 19 de enero de 2016.

Las opiniones expresadas por los autores, no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Sociedad Polimérica de México, A. C.

COMITÉ EDITORIAL

***Angel Licea-Claverie, Rubén González-Núñez
e Iván Zapata-González***

PATROCINADORES



Prólogo, XXX Aniversario de la S.P.M. 2015, Trabajos en Extenso

Este volumen es una colección de trabajos presentados en el XXVIII Congreso Nacional de la S.P.M. conmemorando el 30^{vo} Aniversario de la fundación de la Sociedad Polimérica de México, A.C. (SPM).

La SPM es la organización nacional más grande dedicada a la ciencia y tecnología de los polímeros con miembros tanto de la academia como de la industria. La SPM se fundó en 1985 siendo su primer presidente nacional el Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann. El cual participó en la mesa redonda: “30 años de promover la enseñanza e investigación en polímeros en México”, junto con otros expresidentes de la SPM y personajes que han contribuido de manera relevante en la historia de la sociedad polimérica de México.

Actualmente la SPM ha entrado en un proceso franco de internacionalización y de mejora en su organización nacional. Esto ha sido consecuencia natural del hecho que sus miembros son investigadores y tecnólogos activos en el ámbito nacional e internacional, en colaboración permanente con científicos de diferentes partes del mundo. La SPM ha participado en la Federación de Polímeros del Pacífico (PPF) y últimamente en la Organización de Sociedades Químicas del Pacífico (PacifiChem). También la SPM mantiene colaboración estrecha con Sociedades poliméricas de países iberoamericanos, latinoamericanos (SLAP) y con la División Química de Polímeros de la Sociedad Americana de Química (ACS).

En este volumen se incluyen 60 trabajos, los cuales están clasificados de la siguiente manera:

- (1) Síntesis de polímeros con arquitectura o función especial
- (2) Polímeros para aplicaciones biomédicas y biomateriales
- (3) Polímeros y medio ambiente: reciclamiento, remediación
- (4) Polímeros y nanotecnología
- (5) Reología e Ingeniería de polímeros
- (6) Materiales compuestos poliméricos
- (7) Tópicos generales en ciencia y tecnología de polímeros.

Este magno evento nacional de polímeros y la elaboración de este volumen han sido posibles con el apoyo decidido del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), la Universidad de Guanajuato, el Instituto Tecnológico de Toluca, el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), aunado a patrocinadores de la iniciativa privada: TA-Instruments7Waters, Anton Paar, Perkin Elmer, Equipar y Aureus.



Agradecemos a los autores que enviaron sus trabajos en extenso para publicación en el presente volumen.

Esperamos continuar con estos esfuerzos para organizar en el futuro la próxima edición de esta serie de conferencias exitosas.

Angel Licea-Claveríe, Rubén González-Núñez e Iván Zapata-González





1. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CON ARQUITECTURA O FUNCIÓN ESPECIAL		Página
1.1.	DISEÑO DE POLÍMEROS ELECTROLITOS A PARTIR DE LA COPOLIMERIZACIÓN DE UN DERIVADO SULFOBETAÍNICO CON ACRILONITRILO <i>Gregorio Guzmán González, Hugo J. Ávila Paredes, Ignacio González Martínez, Judith Cardoso Martínez</i>	1
1.2.	SÍNTESIS DE HIDROGELES DE QUITOSANA Y XANTANA MODIFICADOS EN UN REACTOR DE DESCARGAS LUMINISCENTES <i>Agustín Martínez-Ruvalcaba, Luis Emilio Cruz-Barba, Álvaro Martínez-Gómez, Juan Carlos Sánchez-Díaz</i>	5
1.3.	MODIFICACIÓN DE HIDROGELES DE CARBOXIMETIL CELULOSA/ HIDROXIETIL CELULOSA MEDIANTE EL USO DE UN REACTOR POR DESCARGAS DE BARRERA DIELECTRICA <i>David Guevara-Ruiz, Agustín Martínez-Ruvalcaba, Luis Emilio Cruz-Barba, Marco Antonio Sánchez-Castillo, Juan Carlos Sánchez-Díaz</i>	9
1.4.	COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS DE ÁCIDO ACRÍLICO CON MONÓMEROS HIDROFÓBICOS OBTENIDOS POR POLIMERIZACIÓN POR PRECIPITACIÓN <i>José Hernández Barajas, Mendoza Arellano Ana Laura, Ponce Salazar Roberto, Antonio Martínez Richa</i>	14
2. POLIMEROS PARA APLICACIONES BIOMEDICAS Y BIOMATERIALES		Página
2.1.	DERIVATIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE UN BIOPOLÍMERO A BASE DE L-LISINA INJERTADO CON ANÁLOGOS DE LA D-BIOTINA: CO-POLI(L-LISINA)-GRAFT- (EPSILON-N-[X-D-BIOTINIL]-L-LISINA) <i>Flavio Dolores Martínez Mancera, José Luis Hernández López</i>	19
2.2.	DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO Y FORMA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR MEDIO DE SAXS <i>Raúl Montiel Campos, Roberto Olayo Valles</i>	22
2.3.	ESTUDIO EN UN BIORREACTOR DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ANDAMIOS TUBULARES: Regeneración de Arterias <i>A. Monroy Brera, R. Vera Graziano, R. Montiel Campos</i>	26



2.4.	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DERIVADOS DE COLÁGENO MODIFICADOS CON OLIGOURÉTANO Y SÍLICE <i>Pedro Ulises Muñoz González, José Jorge Delgado García, Birzabith Mendoza Novelo</i>	30
2.5.	ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN NANOCOMPOSITO DE QUITOSANO/ALGINATO, CARGADO CON CLORANFENICOL Y MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA CON ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA <i>Ana Díaz Gutiérrez, Enrique Morales Ávila, Gustavo López Téllez</i>	35
2.6.	MODELO ELECTRO-REOLÓGICO BASADO EN MEMBRANAS FLEXO-ELECTRICAS INMERSAS EN FLUIDOS VISCOELÁSTICO CON APLICACIÓN A LAS CELULAS CILIADAS EXTERNAS <i>Edtson Emilio Herrera Valencia, Mayra Luz Sánchez-Villavicencio, Fausto Calderas García, Mariano Pérez Camacho, Raul Ramón Mora Hernández, Consuelo Matías Garduño</i>	38
2.7.	UTILIZACIÓN DE UN POLÍMERO CON ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO PARA EL CONTROL DE CONTAMINACIÓN MICROBIOLÓGICA DE LA FRESA <i>María Azucena Figueroa Pérez, Marithza Guadalupe Ramírez Gerardo, Zaira Yunuen García Carvajal, Estefanía Lazcano Díaz, Yanet Karina Gutiérrez Mercado, Eduardo Padilla Camberos</i>	43
2.8.	ANDAMIOS CELULARES DE ESTRUCTURA MIXTA PARA APLICACIONES ORTOPÉDICAS <i>Josué Austria, Juan Morales-Corona, Roberto Olayo</i>	49
2.9.	INCORPORACIÓN Y PRUEBAS DE LIBERACIÓN DE UN FÁRMACO EN UN GEL DE CARBOXIMETILCELULOSA <i>Rocío Antonio Cruz, Claudia E. Ramos Galván, Gabriela Barbosa Moreno, Nora A. Purata Pérez, Noé Sosa Domínguez</i>	54
2.10.	ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS BIODEGRADABLES DE DIFERENTE COMPOSICIÓN DL-LÁCTIDO/GLICÓLIDO ESTABILIZADAS ESTÉRICA Y ELECTROESTÉRICAMENTE <i>Jorge Carlos Ramírez Contreras, Héctor Martínez Martínez</i>	59
<hr/>		
3.	POLIMEROS Y MEDIO AMBIENTE- RECICLAMIENTO, REMEDIACION	Página
3.1.	TRATAMIENTO ALCALINO DE QUITOSANA SOPORTADA EN MATERIALES COMPUESTOS FIBRA-POLÍMERO PARA ADSORCIÓN DE PB(II) <i>M.E. García-Sánchez, A. A. Pérez-Fonseca, M. O. Vázquez-Lepe, R. Manríquez González, J. R. Robledo Ortíz.</i>	65



3.2. EFECTO EN EL TIPO DE FUNCIONALIZACIÓN EN LA REMOCIÓN DEL CR(VI) CON RESINAS MACROPOROSAS BASADAS EN 4VP-DVB	71
<i>Judith Cardoso, Marcos de la Cruz, Jesús Ortíz, Eloisa Anleu</i>	
3.3. INFLUENCIA DEL PH Y EL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LA ADSORCIÓN DE CROMO (VI) EN RESINAS MACROPOROSAS	76
<i>José Antonio Arcos Casarrubias, Manuel Alejandro Gutiérrez González, Miguel Ángel Martínez Ruiz, Judith Cardoso Martínez</i>	
3.4. OBTENCIÓN DE CELULOSA TIPO GRADO SOLUBLE A PARTIR DE PAPEL DESPERDICIO IMPRESO CON LASER, MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN DESTINTADO NO TRADICIONAL INCORPORANDO ULTRASONIDO DE ALTA GANANCIA Y BLANQUEO ECF	81
<i>Karen Fátima Báez Rodríguez, Ricardo Herbé Cruz Estrada, Rogelio Ramírez Casillas, Fernando Navarro Arzate</i>	
3.5. FILTRO DE QUITOSANO Y ALCOHOL POLIVINILICO COMO PARTE DE UN TREN DE TRATAMIENTO PARA AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DEL CURTIDO	86
<i>Karem Jaime Perez, Alejandro Elías Becerra, Roberto Becerra Olivares, Karen Esquivel Escalante, Jorge Alberto Rodríguez Morales, Eduardo Arturo Elizalde Peña,, Jorge Delgado, Iraís A. Quintero Ortega</i>	
3.6. ESTUDIO PREELIMINAR DE ADSORCIÓN DE COLORANTE AMARILLO 5 CON ESFERAS DE CRIOGEL Q-C	91
<i>A. García-Gonzalez, P. Ávila-Pérez, B. García-Gaitán, J. L. García-Rivas, M. L. Jiménez-Núñez, R. E. Zavala-Arce</i>	
3.7. NEUTRAL ACID FORM OF THE COMPLEX MOLECULE AMONG CHITOSAN AND AZOIC DYE REACTION SITES	96
<i>Juan Horacio Pacheco-Sánchez, Beatriz García-Gaitán, Rosario Suárez-Reyes, Rosa Elvira Zavala-Arce</i>	
3.8. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MEZCLAS LDPE/RECICLADO DE CABLES ELÉCTRICOS	102
<i>E.A. Franco-Urquiza, M. Ll. Maspoch</i>	
3.9. ADSORCIÓN DEL COLORANTE ROJO 40 UTILIZANDO COMPOSITOS DE POLIURETANO-QUITOSANA Y POLIURETANOSULFATO DE QUITOSANA	107
<i>Porfirio Rafael Pérez Cisneros, Horacio López Márquez, Nely Ríos Donato, Ana Margarita Peña Flores, Issa A. Katime2, Eduardo Mendizábal Mijares</i>	
3.10. OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE DESECHOS DE PIÑA	113
<i>L. V. Alvarez Salgado, H. A. Salgado Zagal, D. Arriaga Rodríguez, D.W. Martínez Bollás, D. J. Colín-Romero, M. J. Granados Baeza, E. García Hernández, A. Álvarez Castillo</i>	



4. POLIMEROS Y NANOTECNOLOGIA	Página
4.1. INFLUENCIA DE NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS EN LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE POLÍMEROS ELECTROLITOS <i>Alfonso Mayrén, Issis Romero Ibarra, Dora Nava, Judith Cardoso</i>	117
4.2. ELECTROSPINNING TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF MULTIFUNCTIONAL FIBERS BASED ON BIOPOLYMERS AND ZINC OXIDE NANOPARTICLES <i>Heriberto Rodríguez-Tobías, Graciela Morales, Antonio Ledezma, Jorge Romero, Daniel Grande</i>	123
4.3. EFFECTS OF SYNTHESIS PARAMETERS ON MORPHOLOGY OF MAGNESIUM HYDROXIDE MICRO/NANOPARTICLES: IMPACT ON THERMAL PROPERTIES OF PARTICLES <i>H. Ortiz Vázquez, G. Morales, O. Rodríguez Fernández, C. J. Espinoza González L.G. Valdés García</i>	128
4.4. COPOLÍMERO DE PPEGMA/SULFOBETAÍNA COMO BASE PARA NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS <i>Alfonso Mayrén, Judith Cardoso, Issis Romero-Ibarra</i>	133
4.5. MICROEMULSION POLYMERIZATION OF 1,3-BUTADIENE: UNDERSTANDING POLYMER-LIQUID-GAS PHASES MONOMER PARTITION <i>Oscar Robles Vázquez, Jorge E. Puig, Alejandro González-Álvarez, Francisco López-Serrano</i>	139
4.6. OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO USANDO EL MÉTODO SOLOQUÍMICO <i>S. López Cuenca, M. Rabelero Velasco, M. A. Pedroza Toscano, L. C. López Ureta, F. J. Hernández Ibarra</i>	143
4.7. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO INMERSAS CONJUGADAS CON ÁCIDO LIPOICO <i>Aguilera Zavala Angélica, Ortiz Jiménez Orlando, Severiano Carrillo Israel, Alvarado Méndez Édgar, Trejo Durán Mónica</i>	147
4.8. PD SOPORTADO EN NANOPARTICULAS DE SILICE PARA LA SINTESIS DE POLIMEROS CONJUGADOS <i>Luis Daniel Malagón Osornio, Eduardo Arias, Ivanna Moggio, Ramiro Guerrero Santos, Ramiro, Valente Gómez Benítez, María Guadalupe Neira Velázquez, José Roman Torres Lubián.</i>	152



5. REOLOGIA E INGENIERIA DE POLIMEROS	Página
5.1. POLIMERIZACIONES EN MASA VÍA RADICALES LIBRES DE METACRILATO DE METILO Y ACETATO DE VINILO: UN ESTUDIO COMPARATIVO <i>David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordoñez</i>	157
5.2. CÁLCULO DEL PESO MOLECULAR EN LA POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN <i>Ramiro Infante Martínez, Enrique Saldívar Guerra, Odilia Pérez Camacho, Maricela García Zamora, Víctor Comparán Padilla</i>	163
5.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, TÉRMICA Y REOLÓGICA DE COPOLÍMEROS PAM-CO-DAM <i>Valeria Jordana González Coronel, Eduardo Aparicio Lara, Nancy Tepale Ochoa, Enrique Javier Jiménez Regalado, Judith Cabello Romero, Efrain Rubio Rosas</i>	167
5.4. FACTORES DE FRICCIÓN DE FLUIDOS NO NEWTONIANOS INELÁSTICOS: ECUACIONES CONSTITUTIVAS DE ELLIS Y REINER PHILLIPOFF <i>Irma Tapia Rojas, Yareli Mayumi, Mariano Pérez Camacho, Raul Ramón Mora Hernández, Consuelo Matías Garduño, Edtson Emilio Herrera Valencia</i>	172
5.5. RHEOLOGICAL STUDY OF THE STRUCTURE MODIFICATION OF ALOE VERA (BARBADENSIS MILLER) MUCILAGE IN A SPRAY DRYING PROCESS <i>L. Medina Torres, F. Calderas, G. Sánchez Olivares, R. Santiago Adame, D. Ramírez Nuñez, O. Manero.</i>	178
5.6. OPTIMIZACIÓN DE LA OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE DESECHOS DE PIÑA <i>H. A. Salgado-Zagal, J. Camacho-Anaya, L. E. Roque-Barbosa, E. Rubio-Rosa4, R. Agustín Serrano, M. J. Granados-Baeza, A. Alvarez-Castillo</i>	182
6. MATERIALES COMPUESTOS POLIMERICOS	Página
6.1. OBTENCIÓN DE UN MODELO TEÓRICO PARA EL CÁLCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA: RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES <i>Yeraldin Olivares Maldonado, Eduardo Ramírez Vargas, Luis Francisco Ramos de Valle, Sandra Corasanitti, Fabio Gori</i>	187
6.2. EFECTO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE MATERIALES COMPUESTOS PLA-FIBRAS NATURALES <i>A. A. Pérez Fonseca, E. O. Cisneros López, J. R. Robledo Ortiz, R. González Nuñez, D. E. Ramírez-Arreola, D. Rodrigue</i>	193



- 6.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE FIBRAS NATURALES Y SU MODIFICACIÓN QUÍMICA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS PRODUCIDOS POR ROTOMOLDEO 198
E. O. Cisneros López, M. E. González López, A. A. Pérez Fonseca, R. González Núñez, D. Rodrigue, J. R. Robledo Ortiz
- 6.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE FIBRAS DE AGAVE EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE BIOCOPUESTOS ELABORADOS CON PHB Y PHB-HV PRODUCIDOS POR MOLDEO POR COMPRESIÓN 204
Erika Vianey Torres Tello, Jorge Ramón Robledo Ortiz, Yolanda González García, Eduardo Mendizábal Mijares
- 6.5. EFECTO DE UN MODIFICADOR DE RESISTENCIA AL ESTIRADO EN FUNDIDO SOBRE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS Y DINÁMICO-MECÁNICAS DE UN POLI (ÁCIDO LÁCTICO) 209
M. Hernández Alamilla, M. V. Moreno Chulim, L. M. Galera Manzano, A. Valadez González
- 6.6. FLAME RETARDANT PROPERTIES OF ABS-MG(OH)₂ COMPOSITES PREPARED BY ULTRASOUND-ASSISTED EXTRUSION: EFFECT OF ABS GRAFTING DEGREE 213
Graciela Morales, Carlos J. Espinoza-González, Nayely K. Martínez Treviño
- 6.7. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC CON 1-HEXIL-3-METILIMIDAZOLIO HEXAFLUOROFOSFATO Y SU APLICACIÓN PARA LA PREPARACIÓN DE NANOCOPUESTOS BASE POLI(METACRILATO DE METILO) 219
Karla Delgado Rodríguez, Graciela Morales, Javier Enríquez, Gastón P. Barreto
- 6.8. INCORPORACIÓN DE EVA Y NANOPARTÍCULAS DE ZnO COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA DEGRADACIÓN UV EN COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO 225
Carlos Espinoza González, Guadalupe García Sánchez, Oliverio Rodríguez Fernández, Graciela Morales, Adriana García Hernández, Isaura Yañez Flores
- 6.9. EVALUACIÓN MECÁNICA E IDENTIFICACIÓN DE LA SECUENCIA DEL DAÑO EN MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON TEXTILES EMPLEANDO LA TÉCNICA DE EMISIÓN ACÚSTICA 230
C. R. Rios Soberanis, J. Rodríguez Laviada, E. Pérez Pacheco
- 6.10. CERAS POLIMÉRICAS NATURALES-TERPENOS DE NARAJA: MEZCLAS NATURALES QUE PROPICIAN LA EXFOLIACIÓN DEL GRAFENO MEDIANTE TRATAMIENTO ULTRASÓNICO 236
José R. Lopez Muñoz, Carlos Espinoza González, Oliverio Rodríguez Fernández, Salvador Fernández Tavizón, José Alberto Rodríguez González, y Jesús Guerrero Contreras
- 6.11. COMPOSITOS SEMICONDUCTORES A BASE PLC 241
Alejandra G. Salgado C, Ma. Alejandra Carreón Á., Arturo Barrera R., Karla J. González I., Jacobo Aguilar M.



6.12. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITES CAÑA DE MAÍZ/COLA KREMER FHEILM, PARA LA RESTAURACIÓN DE ESCULTURA LIGERA	247
<i>Juan José Rivera Morán, Martha Cecilia González López, María Guadalupe Lomelí Ramírez, Salvador García Enríquez</i>	
6.13. FABRICACIÓN DE UN COMPUESTO LAMINADO FIBRA DE HENEQUÉN-FIBRA DE VIDRIO-EPÓXICO	252
<i>Uriel Ramírez, Marc Bonnel, Omar Mendoza, Omar A. Jiménez Arévalo</i>	
6.14. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS MULTICAPA PREPARADOS VÍA ROTOMOLDEO	258
<i>Roberto Carlos Vázquez Fletes, Pedro Ortega Gudiño, Francisco Javier Moscoso Sánchez, Denis Rodrigue, y Rubén González Núñez</i>	
7. TÓPICOS GENERALES EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS	Página
<hr/>	
7.1. GROWTH OF THIN FILMS DOPED WITH MACROCYCLES	263
<i>Orlando Ortiz Jiménez, Israel Severiano Carrillo, Edgar Alvarado Méndez, Mónica Trejo Durán, Ruth Ivonne Mata Chávez</i>	
7.2. PHYSICOCHEMICAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF RICE STARCH IN DEVELOPING OF A WALL MATERIAL FOR USE IN MICROENCAPSULATION	267
<i>M. Márquez Gómez, T. Galicia García, R. Márquez Meléndez, A. Quintero Ramos, M. Ruiz Gutierrez, N. Gutierrez Méndez, I. Salmerón Ochoa.</i>	
7.3. APLICACIÓN DEL PUENTE DE WHEATSTONE EN LA DETERMINACIÓN DE IONES METÁLICOS PRESENTES EN MATERIALES ACRÍLICOS	272
<i>M. Cerpa Gallegos M., D. Figueroa Flores,, A. López Salgado S. Campos Aguado, E. Medrano Chávez, A. Godínez Ramos, G. Meza-Moreno.</i>	
7.4. MÉTODOS DE SOPORTES DE ALUMINOHIDRUROS DE ZIRCONOCENOS	277
<i>Odilia Pérez, Clara I. Villasana, Scott Collins, René Peralta, Maricela García, Víctor Comparán</i>	
7.5. MODIFICACIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) POR MEDIO DE SILANOS	282
<i>I. de la Cruz Alejandro, S. Duarte Aranda, G. Canche Escamilla</i>	
7.6. ESTUDIO DE MEZCLA POLIMÉRICA PVA/PAMPS Y SU APLICACIÓN COMO MEMBRANA CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	286
<i>Zazil Corzo González, María Isabel Loria Bastarrachea, María Ortencia González Díaz, Manuel de Jesús Aguilar Vega.</i>	
7.7. CONTROL DEL FRENTE DE POLIMERIZACIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO EN UNA MEZCLA EUTÉCTICA	291
<i>Mario Zorrilla, Roberto Becerra, Carlos Villaseñor, Brisa ArenasGómez, Birzabith Mendoza Novelo, Arturo Vega González, Jorge Delgado, Iraís Quintero Ortega</i>	

- 7.8. DISPERSION POLYMERIZATION THROUGH SIMULTANEOUS RAFT AND NMP TECHNIQUES TO PREPARE STABLE NANOPARTICLES 295
Claude St Thomas, Hortensia Maldonado-Textle, Judith N. Cabello-Romero, Ramiro Guerrero-Santos



SÍNTESIS DE POLÍMEROS

**CON ARQUITECTURA O
FUNCIÓN ESPECIAL**





DISEÑO DE POLÍMEROS ELECTROLITOS A PARTIR DE LA COPOLIMERIZACIÓN DE UN DERIVADO SULFOBETAÍNICO CON ACRILONITRILO

Gregorio Guzmán González,¹ Hugo J. Ávila Paredes,¹ Ignacio González Martínez,² Judith Cardoso Martínez^{3*}

¹Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 México, D. F. México

²Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 México, D. F. México

³Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 México, D. F. México *jcam@xanum.uam.mx

Resumen

El desarrollo de polímeros electrolitos ha sido tema de interés para diversos grupos de investigación. Los factores determinantes para esta aplicación son: que el material disuelva altas concentraciones de sal, sea estable mecánica, térmica y electroquímicamente y amorfos con baja Tg. En este trabajo se sintetizaron copolímeros derivados de sulfobetainas (MPS8) con acrilonitrilo (AN) a concentraciones de 95:5, 90:10, 85:15 y 80:20. Los resultados muestran que la estabilidad térmica se incrementa en casi 130°C, con respecto al PMPS-8, hasta un 20% de PAN los materiales son amorfos con Tg de -45°C y disuelven altas concentraciones de sal (1:1 molar).

Introducción

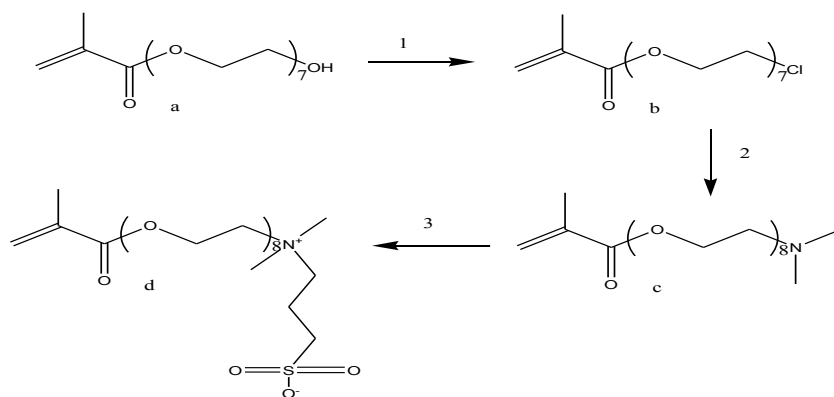
En la última década ha tenido un amplio desarrollo el diseño de polímeros electrolitos, buscando que el material sea resistente térmica, mecánica y electroquímicamente. El uso de copolímeros de monómeros polares ha mostrado ser una buena estrategia sintética, ya que se considera que las propiedades de cada uno de ellos coadyuvará a lograr las propiedades buscadas. Adicionalmente, se espera que puedan genera estructuras con una morfología bien definida y logren disolver altas concentraciones de sal [1].

De acuerdo a lo anterior el objetivo de este trabajo es sintetizar copolímeros derivados de monómeros conteniendo grupos del tipo sulfobetainicos (MP8) con acrilonitrilo (AN) en concentraciones de 95:5, 90:10, 85:15 y 80:20, caracterizarlos térmicamente y morfológicamente [2].

Parte Experimental

Se utilizaron los siguientes reactivos adquiridos de Aldrich: poli(etilenglicol) metacrilato (PEGMA, Mn 500), dimetilamina, 1,3-propanosultona con una pureza del 98 %, acrilonitrilo y AIBN como iniciador. Los reactivos se utilizaron como fueron recibidos, excepto los monómeros que fueron purificados previo a su uso.

En la Figura 1 se muestra la ruta de síntesis del monómero sulfobetáinico con el grupo (1d) a partir del monómero PEGMA (1a). La rendimiento global fue del 70%.



1. Cloración con cloruro de tionilo, reflujo durante 5 h a 0 °C en atmósfera de nitrógeno en cloroformo. Rendimiento cuantitativo. 2. Aminación con N, N-dimetil etanolamina, reflujo durante 5 h a 25 °C en atmósfera de nitrógeno en tetrahidrofurano. Rendimiento de 70 %. 3. Sultonación con 1,3-propanosultona, reflujo durante 24 h a 100 °C. Rendimiento cuantitativo.

Figura 1. Ruta de síntesis del monómero sulfobetáinico.

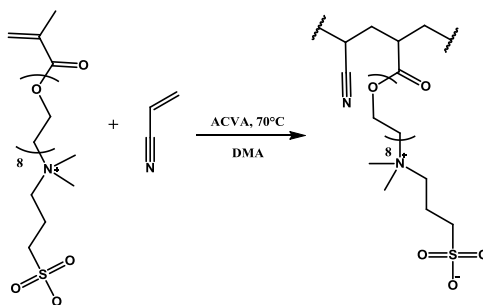


Figura 2. Ruta de síntesis de copolímeros MPS8-AN.

Los experimentos termogravimétricos se realizaron empleando un equipo Perkin Elmer PYRIS bajo un flujo de nitrógeno a 50 cm³/min. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se determinaron mediante un calorímetro diferencial de barrido modulado MDSC2920 fabricado por TA Instruments. Los experimentos de DSC se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno a 50 mL/min con una amplitud de ± 0.5 °C y un período de 40 segundos dentro del intervalo de temperatura de -70 a 150 °C. La T_g se obtuvo a partir de la segunda o tercera determinación; las muestras se calentaron previamente en un recipiente de aluminio a 100 °C durante 60 minutos para eliminar el agua residual en la muestra.

Los copolímeros se caracterizaron por análisis elemental (Perkin Elmer Analizador CHNSO 2400) para verificar su estructura química. Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron con una resolución de 2 cm⁻¹ usando el dispositivo de reflexión total atenuada (ATR) acoplado a un equipo Perkin Elmer 1500. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los nanocompuestos se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 usando una radiación Cu-Kα, λ = 1.5406 Å, mediante la realización de barridos en el intervalo 2θ de 10 -60 ° a temperatura ambiente. El difractómetro se empleó a 40 kV y 35 mA.

Resultados y Discusión

La estabilidad térmica de los homopolímeros (PMPS-8 y PAN) muestran temperaturas de descomposición al 10 % ($T_{d10\%}$) de 275 °C y 315 °C, respectivamente (Ver Figura 3a). Los copolímeros a las diferentes composiciones incrementaron su estabilidad térmica hasta 45 °C, con respecto al PAN, lo que favorece su posible aplicación en baterías de litio. La T_g del PMPS8 es de -53 °C y al formar los copolímeros, estos valores se incrementan hasta -40 °C (ver Tabla 1). De forma sorprendente los copolímeros electrolitos muestran una mayor estabilidad cuando se adicionó la sal de litio ($LiPF_6$) en relación 1:1 molar, con respecto al comonomero del MPS8, incrementando su descomposición hasta de 330 °C, si se compara con el PMPS8/ $LiPF_6$ cuyo valor de descomposición es de 130 °C (ver Figura 3b). De lo anterior, se muestra que la formación de los copolímeros se formaron al azar (sólo se observó una T_g) y que se estabilizaron térmicamente aún adicionándole la sal de litio [3].

Tabla 1. Propiedades térmicas para los materiales sintetizados

Muestra	T_g (°C)	$T_{d 10\%}$ (°C)
PMPS8	-53	275
PAN	--	315
MPS8 -co -AN (95:5)	-49	385
MPS8 -co -AN (90:10)	-	420
MPS8 -co -AN (85:15)	-40	370
MPS8 -co -AN (80:20)	-40	390

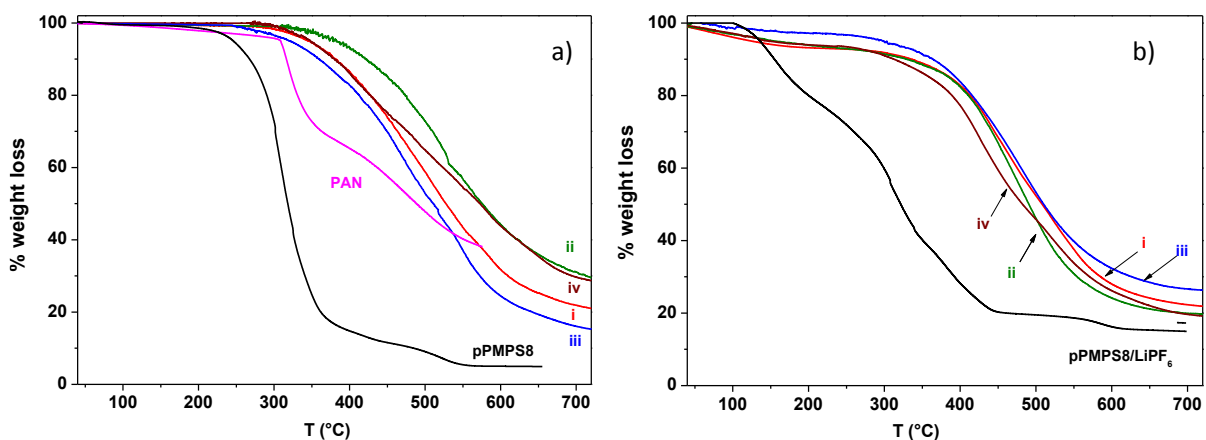


Figura 3. Análisis termogravimétrico a) polímeros PAN, pMPS8 y copolímeros i) 95:5, ii) 90:10, iii) 85:15 y iv) 80:20 relación molar PMPS8: PAN. b) electrolitos de PMPS8, copolímeros i) 95:5, ii) 90:10, iii) 85:15 y iv) 80:20 relación 1:1 de $LiPF_6$, respecto a la sulfobetaina.

El difractograma del PMPS8 (Figura 4a) muestra un patrón típico de un polímero amorfo a diferencia del PAN que muestra una cristalinidad parcial, que cuando se copolimeriza se abate la cristalinidad. Al formar los copolímeros electrolitos, los difractogramas muestran un material completamente amorfo y su separación de fases de la sal (Figura 4b).

Las conductividades de los copolímeros /LiPF₆ (1:1) fueron determinados por la técnica de espectroscopia de impedancias, utilizando una celda con electrodos bloqueantes de acero inoxidable en el intervalo de temperaturas de 25-100°C, obteniéndose valores de 10⁻⁴ -10⁻⁵ S/cm (diagramas no mostrados) pero con problemas en el contacto entre el material y los electros. Actualmente se está buscando una estrategia para mejorar estos contactos [4].

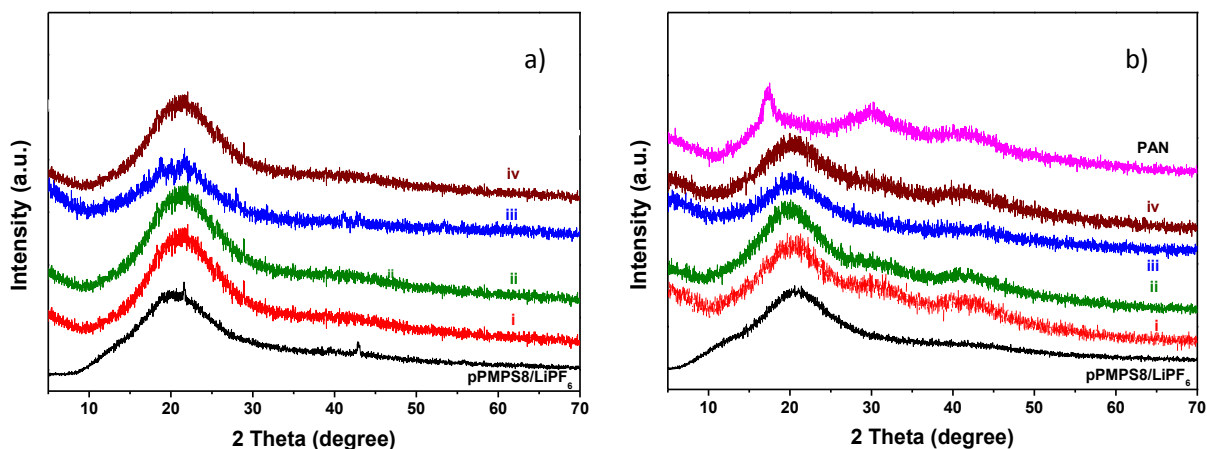


Figura 3. Espectros de DRX a) polímeros PAN, pMPS8 y copolímeros i) 95:5, ii) 90:10, iii) 85:15 y iv) 80:20 relación molar PMPS8: PAN. b) electrolitos de PMPS8, copolímeros i) 95:5, ii) 90:10, iii) 85:15 y iv) 80:20 relación 1:1 de LiPF₆, respecto a la sulfobetaina.

Conclusiones

Los copolímeros de MPS8-AN poseen valores de T_g bajos, que permiten la alta movilidad de las cadenas de polímero, Los espectros de DRX muestran que el los copolímeros tiene la capacidad de disociar altas concentraciones de sal de LiPF₆, por lo que los copolímeros sintetizados en este trabajo son fuertes candidatos para ser utilizados como electrolitos en baterías de ion litio.

Agradecimientos

Al Ing. R. Rosas por su apoyo técnico en la determinación de los difractogramas de DX.

Referencias

- [1] L. D. McIntosh, M. W. Schulze, M. T. Irwin, M. A. Hillmyer, and T. P. Lodge. *Macromolecules*, 48, 1418–1428 (2015).
- [2] C. M. Burba, R. Frech. *J. Phys. Chem. B*, 109, 15161-15164 (2005).
- [3] M. Teruo, S. Kyoichi, *J. Appl. Phys.*, 44, 12, 5372-5376 (1973).
- [4] M. Ratner, A. Nitzan *Faraday Disc. Chem. Soc.* 88, 19-42 (1989).

SÍNTESIS DE HIDROGELES DE QUITOSANA Y XANTANA MODIFICADOS EN UN REACTOR DE DESCARGAS LUMINISCENTES

Agustín Martínez-Ruvalcaba,¹ Luis Emilio Cruz-Barba,¹ Álvaro Martínez-Gómez,¹ Juan Carlos Sánchez-Díaz¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán #1421, Guadalajara, Jalisco, México, 44430. agustin.martinez@academico.udg.mx

Resumen

En este trabajo, se modificaron químicamente las partículas de xantana por procesos secuenciales vía seca de plasma frío de helio y depósito químico en fase vapor de epíclorhidrina. Ambos procesos se llevaron a cabo a presión atmosférica en un sistema de reacción híbrido de lecho fluidizado-descargas luminiscentes. Los experimentos de hinchamiento muestran que hay un efecto debido a la presencia de xantana modificada y ese efecto es dependiente del tiempo de exposición de la xantana a las descargas luminiscentes.

Introducción

La tecnología de plasma frío es idónea para modificar químicamente la superficie de materiales que no deben calentarse ni siquiera a temperaturas moderadas. Un proceso químico de este tipo ocurre por las interacciones plasma-superficie, mismas que comparte simultáneamente un común de etapas relativas a reacciones elementales, cinética de fase gas y cinética de superficie, por las cuales la reacción superficial procede [1-2]. Un plasma frío es formado mediante la exposición de un gas en un campo eléctrico. La transferencia de energía es del campo eléctrico hacia los electrones libres los cuales se colisionan con moléculas, electrodos y otras superficies. Las colisiones inelásticas que suceden entre electrones y moléculas producen más electrones, iones, radicales libres y moléculas en estado excitado. No obstante, las reacciones que producen iones positivos son las que inician y sustentan el plasma frío. Característicamente, la concentración de iones positivos es mucho menor que la de radicales libres, la temperatura de iones y radicales son igual a la del gas precursor y el grado de ionización es menor al 1 %. Los plasmas fríos liberan de forma controlada un flujo uniforme de partículas energizadas (iones, radicales libres, electrones, etc.) hacia la superficie del material, esta rapidez de depósito produce una superficie con propiedades físico y químicas diferentes a las originales [3-4].

Comercialmente, los polisacáridos como goma xantana, quitosana y almidón son polvos que exhiben formas geométricas irregulares y con un contenido determinado de humedad. Una modificación química adecuada a partículas con estas características por procesos de plasma, es poniendo en contacto toda el área de la partícula con la fase fluida. Lo anterior, se logra produciendo una dispersión uniforme de un lecho de las partículas en la fase fluida [5]

Una de las técnicas alternativas para la funcionalización de estos biopolímeros es el tratamiento vía plasma, plasma a baja presión, plasma frío, plasma en no-equilibrio, y descarga incandescente son algunos sinónimos usados para designar este tipo de proceso. Las tecnologías que utilizan este tipo de proceso plasma son generalmente referidas como procesamiento de plasma e incluye diversas investigaciones como plasma asistido por depositación de vapor química o por sus siglas en ingles

PACVD, plasma enchaquetado por depositación de vapor química (PECVD), ionitridación, y grabado por plasma. El plasma también hace posible el desarrollo de materiales especiales con propiedades únicas, tal como el silicón amorfo o carbón adiamantado. El plasma frío es un fenómeno similar al que ocurre en los bulbos fluorescentes o en luces de neón, o en una descarga eléctrica en un gas a baja presión.

El laboratorio de plasma de la Universidad de Guadalajara cuenta con diseño original, que es un sistema híbrido de tratamiento de descarga de barrera dieléctrica en un lecho fluidizado a presión atmosférica. La utilización de este reactor permite la generación de plasma atmosférico de helio para la generación de radicales libres en la xantana. Mediante una deposición de vapor química (DBD) de epíclorhidrina se logra funcionalizar la xantana con los grupos oxirano.

La xantana se disuelve en agua y la quitosana en ácido acético para su mezclado y posterior secado. El hinchamiento de este hidrogel tratado logra ser mayor que el hinchamiento presentado por hidrogeles de xantana y quitosana sin ningún tratamiento. Además, el hidrogel hecho con xantana tratada forma enlaces químicos que permiten una mayor estabilidad en el hinchamiento, y evita la disolución del hidrogel en la solución.

Parte Experimental

La modificación de la goma xantana se llevó a cabo en fluidización con helio de acuerdo a la siguiente secuencia de procesos: por tratamiento de plasma y por depósito químico en fase vapor. Antes de iniciar los procesos de modificación, se desplazó el aire del reactor, haciendo pasar helio a un caudal de 5 L/min hasta un volumen de 50 veces mayor al volumen de la cámara de reacción. El tratamiento de plasma consistió en la activación de radicales libres en la superficie de la goma de xantana por descargas luminiscentes. Los parámetros de reacción de las descargas luminiscentes fueron a una frecuencia de 125 Hz y a un caudal de helio de 10.5 L/min, mientras el tiempo de exposición de descargas luminiscentes varió de 0.5 a 5 minutos.

Estos radicales libres formados durante las descargas de barrera dieléctrica son funcionalizados mediante una reacción in situ con depositación de vapor química de epíclorhidrina de 99%. Cuando los grupos oxirano han sido enlazados a la xantana se continúa con el flujo de helio con un caudal de 2.69 L/min, para retirar el exceso de epíclorhidrina en la cámara de reacción.

Con la xantana modificada y muestras de quitosana se formaron hidrogeles mezclando una solución ácida de quitosana con una solución acuosa de xantana modificada. La solución de quitosana se forma disolviendo 0.10 g de quitosana en 4.90 g de una solución 1 N de ácido acético. La solución de xantana se forma añadiendo 0.10 g de xantana modificada en 4.90 g de agua destilada. Siete tipos de xantana fueron utilizados: una muestra de xantana sin modificar, y cinco muestras de xantana (0.5, 1, 2, 3 y 5 minutos en plasma). Se mezclan 5 g de solución de quitosana con 5 g de solución de xantana para formar un hidrogel. La concentración de sólidos totales fue del 2% respecto al agua presente. Los hidrogeles formados fueron cortados y secados en forma de discos con un espesor aproximado a 1 mm y un diámetro de 12 mm.

Con estos hidrogeles se realizaron pruebas para determinar la cinética de hinchamiento de las muestras con el objetivo de cuantificar el efecto de la xantana modificada en el hidrogel, las muestras de hidrogel fueron hinchadas en cuatro diferentes soluciones buffer: a pH 1.1, pH 3.1, pH 5.0 y pH 11.2. Las muestras se colocan en la solución de hinchamiento y se mide el aumento de peso de las muestras hinchadas y el tiempo de hinchamiento. El grado de hinchamiento de cada muestra como función del tiempo se calcula con:

$$H = \frac{W_t - W_0}{W_0}$$

Donde w_t y w_0 son el peso de la muestra a cualquier tiempo y el de la muestra seca, respectivamente.

Resultados y Discusión

Estos hidrogeles formados a partir de xantana tratada con distintos flujos para la expansión de lecho, tiempos de descarga de barrera dieléctrica (DBD) para la formación de radicales libres y tiempo de arrastre de epíclorhidrina para la deposición de vapor química (DVQ), las cuales fueron comparadas mediante sus cinéticas de hinchamiento con un hidrogel formado con xantana y quitosana sin tratar.

La cinética de hinchamiento completa, hasta las 350 horas, se muestra en la Figura. Se observa como los hidrogeles con tratamientos alcanzaron un equilibrio, sin embargo, el hidrogel de referencia (con xantana sin tratamiento) se disolvió en aproximadamente 240 horas. Un dato importante en este gráfico es como el tratamiento con 1 minuto de DBD al alcanzar el equilibrio ha superado el hinchamiento del tratamiento de 2 y 3 minutos de DBD, siendo muy cercanos uno de otro. También se observa como los tratamientos de 0.5 y 5 minutos de plasma alcanzaron su equilibrio a un porcentaje de hinchamiento significativamente menor al de los demás tratamientos, los cual de nuevo muestra que tiempos altos de exposición en el plasma no produce hidrogeles con hinchamientos en el equilibrio altos.

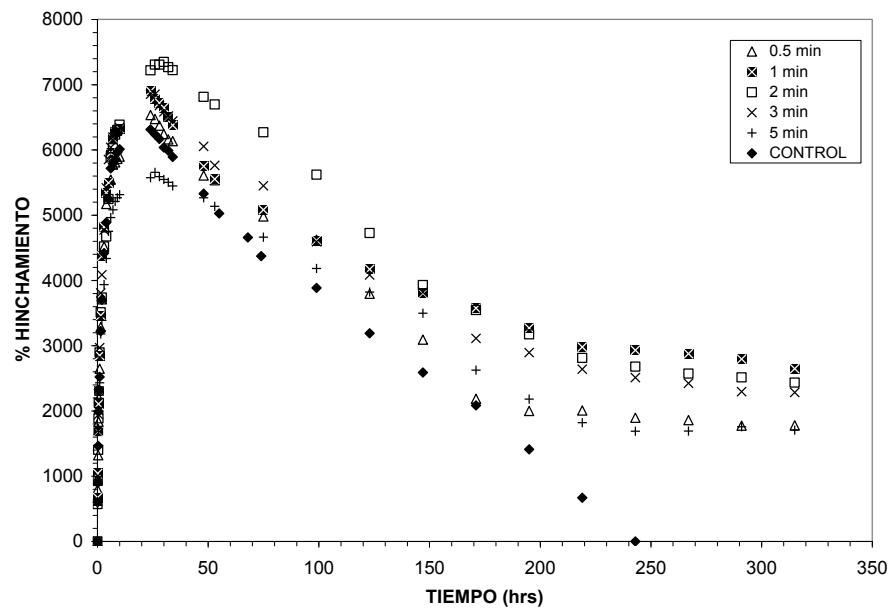


Figura. Cinética de hinchamiento durante 350 horas de hidrogeles formados con xantana modificada a distintos tiempos de DBD, con un flujo de helio de 7.40 L/min y 10 minutos de DVQ de epíclorhidrina



Conclusiones

La capacidad de absorber agua de los hidrogeles xantana/quitosana es afectada por los tratamientos de descarga de barrera dieléctrica con helio y deposición de vapor química con epíclorhidrina. Los hidrogeles formados con xantana sin tratamiento y quitosana pierden totalmente el agua de hincharlos después de 200 horas. El equilibrio en el hinchamiento de hidrogeles tratados demuestra que las descargas de barrera dieléctrica con helio forman radicales libres en la xantana, encontrando un óptimo en un minuto de DBD. La deposición de vapor química con epíclorhidrina forma grupos oxirano en la xantana en los radicales libres formados por las DBD, encontrado que para 10 minutos de DVQ se obtiene el mayor hinchamiento en el equilibrio.

A pH ácidos el hinchamiento de las muestras alcanza un máximo que tiende a conservarse con el tiempo, mientras que a pH básicos se alcanza ese máximo con mayor rapidez pero enseguida disminuyen los valores del hinchamiento, además de que los hinchamientos en soluciones ácidas siempre fueron mayores que los obtenidos con el buffer básico; ese comportamiento es típico de los hidrogeles quitosana/xantana con materiales sin modificar en un reactor de plasma, sin embargo en este estudio se encuentra que los hinchamientos para los hidrogeles formados con xantana tratada siempre son mayores que los hinchamientos para las muestras sin tratamiento de plasma.

Referencias

- [1] A. Grill, Cold plasma in materials fabrication: from fundamentals to applications, IEEE Press, New York (1994).
- [2] F. F. Chen, J. P. Chang, Lecture Notes on: Principles of plasma processing, Plenum/Kluwer Publishers (2002).
- [3] A. Bogaerts, E. N. Renaat Gijbels, J. van der Mullen, Spectrochimica Acta Part B 57, 609-658 (2002).
- [4] F. S. Denes, S. Manolache, Prog. Polym. Sci., 29 (8), 815-815 (2004).
- [5] Y. Tsuji, Chem. Eng. Sci., 62, 3410-3418 (2007).

MODIFICACIÓN DE HIDROGELES DE CARBOXIMETIL CELULOSA/ HIDROXIETIL CELULOSA MEDIANTE EL USO DE UN REACTOR POR DESCARGAS DE BARRERA DIELECTRICA

David Guevara-Ruiz,¹ Agustín Martínez-Ruvalcaba,¹ Luis Emilio Cruz-Barba,¹ Marco Antonio Sánchez-Castillo,² Juan Carlos Sánchez-Díaz¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán No. 1421, Guadalajara, Jalisco, México, 44430. agustin.martinez@academico.udg.mx

² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Dr. Manuel Nava No. 6, San Luis Potosí, S. L. P., México, 78210.

Resumen

La composición química de un hidrogel es de vital importancia en el diseño y control de algunas de sus propiedades tal como su biocompatibilidad, por lo que es importante sintetizar hidrogeles en los que no disminuya su biocompatibilidad, o inclusive que aumente su capacidad de hinchamiento y en los que se mejoren considerablemente las propiedades mecánicas requeridas para múltiples e importantes aplicaciones. En este trabajo se sintetizaron hidrogeles de carboximetil celulosa sódica e hidroxietil celulosa entrecruzados con ácido cítrico y se modificó la estructura química superficial de los polímeros precursores mediante el uso de un sistema de reacción por descargas de barrera dieléctrica, utilizando oxígeno para implantar grupos funcionales (carbonilo, carboxilo, oxhidrilo).

Introducción

Actualmente, los hidrogeles son ampliamente utilizados en diferentes campos, como la agricultura¹, y la farmacéutica². Esto gracias a sus propiedades que les brinda su alto contenido de agua, tales como biocompatibilidad, biodegradabilidad, naturaleza inerte, buenas propiedades mecánicas, y resistencia química y térmica.

Algunos de los derivados de la celulosa utilizados para formar hidrogeles, con entrecruzamientos físicos o químicos, son la metilcelulosa, la hidroxietilcelulosa (HEC), la hidroxipropilcelulosa, la hidroxipropilmetil-celulosa y la carboximetilcelulosa (CMC). En el caso de entrecruzamientos físicos son enlaces no covalentes, y la red se forma por enlaces iónicos, enlaces de hidrogeno o por interacciones asociativas entre las cadenas de polímeros. Mientras que en el caso de entrecruzamiento químico, los enlaces que se forman en la red son covalentes, utilizando un agente entrecruzante, como algún otro reactivo o luz ultravioleta³. Li et al.,⁴ encontraron que la metilcelulosa en solución tiene la propiedad de formar un gel físico reversible debido a las interacciones hidrofóbicas que se dan cuando se expone a cierta temperatura. Sannino et al., sintetizaron materiales de CMC y HEC entrecruzados con divinilsulfona, los cuales mostraron sensibilidad a la fuerza iónica y al pH del medio de hinchamiento, y fueron aplicados para tratar edemas para la eliminación agua del cuerpo⁵.

Algunos de los trabajos previos realizados en el grupo de investigación de Ciencia e Ingeniería del Plasma de la Universidad de Guadalajara, incluyen la oxidación de carbón activado usando un sistema de reacción híbrido de tambor oscilatorio-descargas de barrera dieléctrica; el uso de plasmas fríos a

presión atmosférica para la modificación de biopolímeros utilizados para la posterior síntesis de hidrogeles químicos de quitosana/xantana. En este último tema, se demostró que la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles formados por quitosana/xantana se ve afectada por los tratamientos de descarga de barrera dieléctrica con helio y deposición de vapor químico con epíclorohidrina⁶.

Entonces a partir de la importancia del desarrollo de nuevos materiales que satisfagan necesidades tecnológicas, en este trabajo se sintetizaron hidrogeles de carboximetil celulosa e hidroxietil celulosa entrecruzados con ácido cítrico. Se estudio la cinética de hinchamiento de estos materiales, así como el efecto del pH del medio. Además de implementar una variante al modificar los polímeros precursores del hidrogel en un sistema plasma, para modificar las propiedades del hidrogel resultante, lo cual se reflejara directamente en su capacidad de hinchamiento. La importancia del estudio de la cinética de hinchamiento de estos materiales es que este procedimiento nos brinda información del comportamiento de los hidrogeles en las aplicaciones específicas que se les pretendan dar.

En un trabajo anterior se demostró como la modificación superficial de la carboximetil celulosa sódica y la hidroxietil celulosa se puede llevar a cabo utilizando un sistema de descarga de barrera dieléctrica, empleando oxígeno como gas precursor⁷. En vista de los resultados ya reportados, y para determinar el efecto del ciclo de trabajo en el reactor, se calculó la energía correspondiente a cada tratamiento con las fórmulas y se graficó el hinchamiento de las muestras a 24 horas.

Parte Experimental

La experimentación se divide en dos partes. La primera consiste en la síntesis de los hidrogeles a partir de los materiales puros, estudiar su cinética de hinchamiento y su respuesta en diferentes pH de los medios de hinchamiento. La segunda consiste en el tratamiento de los materiales precursores en el reactor de plasma, la síntesis de los hidrogeles con los polvos tratados, el estudio de la cinética de hinchamiento y su respuesta a los cambios de pH. Finalmente, se realiza una comparación entre las dos partes, para apreciar los cambios provocados por el tratamiento de los materiales⁷.

La única variable que se manipulo fue el ciclo de trabajo (15, 22.5, 30, 37.5 y 45%). Se tomo cada valor para cada tratamiento, es decir, durante los 10 minutos de tratamiento, el C.T se mantuvo a cierto valor. En cada uno de los experimentos se pudo medir una diferencia de voltaje (ΔV), entre la corriente que entra a la bobina hasta que se carga y el momento en que se descarga, lo cual está directamente relacionado con el tiempo de encendido y apagado (ciclo de trabajo). Es importante aclarar que esta caída de potencial no es la que crea el plasma, sino es la que se alimenta al sistema de transformación a alto voltaje. La energía que crea la reacción es la que se produce en la bobina.

El valor de ΔV es utilizado para calcular la energía suministrada en cada ciclo para generar el plasma, siendo este valor el que importaría al momento de traducir en costos el funcionamiento del reactor. Las siguientes ecuaciones que ayudan a este cálculo, fueron obtenidas por los desarrolladores de la fuente de poder:

$$E = \frac{1}{2} L * I^2$$

$$I = \frac{\Delta V}{100}$$

donde: L es la impedancia en henrios ($L= 0.00307$ henrios, constante del sistema), I es la intensidad en amperes, E es la energía en joules. Con el valor de la energía se puede obtener una relación entre ésta y la respuesta de los materiales al tratamiento con plasma.

Resultados y Discusión

En vista de los resultados, y para determinar el efecto del ciclo de trabajo en el reactor, se calculó la energía correspondiente a cada tratamiento con las fórmulas antes mencionadas, y se graficó el hinchamiento de las muestras a 24 horas. Los valores de la energía que corresponden a cada tratamiento son los siguientes:

Tratamiento	1	2	3	4	5
Energía (Joules)	0.0119	0.00957	0.00729	0.00540	0.00343

Notas: CMCNT - carboximetil celulosa sin tratar, CMCT1 - carboximetil celulosa con tratamiento 1 (y así sucesivamente para el resto de los tratamientos), HECNT – hidroxietil celulosa sin tratar, HECT1 - hidroxietil celulosa con tratamiento 1 (y así sucesivamente para el resto de los tratamientos).

Para las combinaciones con materiales tratados se pueden observar los resultados obtenidos en la figura 1. Se aprecia una diferencia significativa entre las propiedades de hinchamiento con respecto a la muestra de control en función de la energía suministrada.

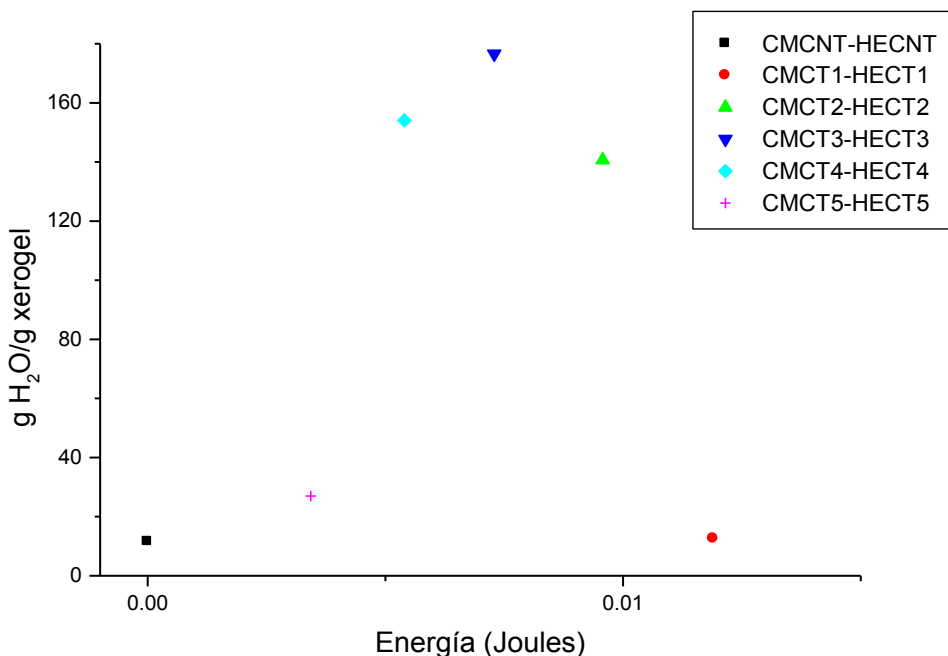


Figura 1 Hinchamiento máximo en función de la energía a un tiempo de 24 horas. Comparación para la mezcla de materiales tratados.

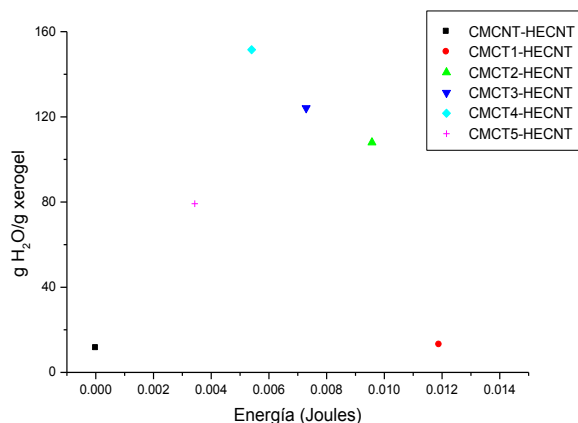


Figura 2 Hinchamiento máximo en función de la energía a un tiempo de 24 horas. Comparación para la mezcla de carboximetil celulosa tratada con hidroxietil celulosa sin tratar.

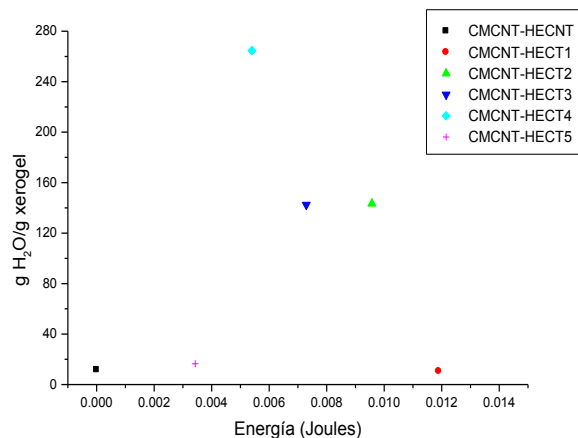


Figura 3 Hinchamiento máximo en función de la energía a un tiempo de 24 horas. Comparación para la mezcla de carboximetil celulosa sin tratar con hidroxietil celulosa tratada.

En la Figura 2 se muestra el hinchamiento para los hidrogeles sintetizados con la combinación CMCT-HECNT. Nuevamente se puede apreciar el efecto significativo de la energía suministrada en la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles. En la figura 3 se presentan los hinchamientos para la combinación CMCNT-HECT, donde se observa que el tratamiento 4 con un ciclo de trabajo de 22.5% es notoriamente superior al resto de los tratamientos.

El análisis en función de la energía nos permite encontrar un punto máximo en todos los casos, lo cual es relevante al momento de considerar costos, ya que un punto límite nos ayuda a no utilizar recursos extras que ya no influyan en la propiedad que se busca influenciar. Existe un punto máximo en el que comienza a disminuir el hinchamiento en las muestras sintetizadas con materiales tratados, debido a que el tratamiento, además de implantar grupos hidrofílicos, también agrega grupos que aumentan el entrecruzamiento, los cuales pueden ser grupos carboxilo u oxhidrilo, los cuales, de acuerdo al mecanismo de reacción, aumentarían el entrecruzamiento, lo cual aumentaría la resistencia mecánica de los materiales, pero reduciría su capacidad de hinchamiento.

Conclusiones

En los tratamientos se varió el ciclo de trabajo del reactor, condición relacionada directamente con la energía aplicada al sistema. La relación entre energía suministrada y el hinchamiento de las muestras, permitió encontrar un punto máximo de la capacidad de hinchamiento a cierto tiempo. La energía suministrada es un factor importante para la formación de especies reactivas en el seno del plasma. El equilibrio de dichas especies nos permite adecuar las propiedades de hinchamiento del gel para una aplicación dada.

Referencias

- [1] D. Hsieh, *Controlled Release Systems: Fabrication Technology*, CRC Press, Boca Raton (1988).
- [2] P. Lee, *J. Contr. Rel.*, 2, 277 (1985).
- [3] C. Chang, L.Y. Zhang, *Carbohydrate Polym.*, 84, 40 (2011).
- [4] L. Li, P. Thangamathesvaran, C. Yue, X. Hu, Y. Lam, *Langmuir*, 17, 8062 (2001).
- [5] A. Saninno, M. Madaghiele, M. Lionetto, T. Schettino, A. Maffezzoli, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 1524, (2006).
- [6] J. A. Castro, *Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química*, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México (2009).
- [7] D. Guevara-Ruiz, A. González-Álvarez, A. Martínez-Ruvalcaba, F. Becerra-Bracamontes, J. C. Sánchez-Díaz, M. A. Sánchez-Castillo, L. E. Cruz-Barba, *Memorias del XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México* (2012).

COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS DE ÁCIDO ACRÍLICO CON MONÓMEROS HIDROFÓBICOS OBTENIDOS POR POLIMERIZACIÓN POR PRECIPITACIÓN

José Hernández Barajas¹, Mendoza Arellano Ana Laura², Ponce Salazar Roberto³, Martínez Richa Antonio⁴

1 [Ingeniería en Materiales, Irapuato, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato] | [johernandez@itesi.edu.mx]

2 [Ingeniería en Materiales, Irapuato, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato] | [analaura_arellano7@hotmail.com]

3 [Ingeniería en Materiales, Irapuato, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato] | [ponce23@hotmail.com]

4 [Departamento de Química, Universidad de Guanajuato] | [richa@ugto.mx]

Resumen

Este trabajo presenta un estudio de la síntesis y caracterización de ácido poliacrílico reticulado utilizando pequeñas concentraciones de monómeros hidrofóbicos. La síntesis se ha realizado por polimerización por precipitación usando ciclohexano y acetato de etilo como solventes y trimetilol propano dialil éter como agente entrecruzante. Los monómeros hidrofóbicos utilizados son el metacrilato de estearilo al 3% y metacrilato de behenilo con 25 y 30 unidades de etoxilación a 0.25% (peso con respecto al monómero principal ácido acrílico), con la finalidad de obtener mayores viscosidades que los polímeros comerciales Carbopol/Carbomero 980.

Introducción

La polimerización por precipitación es una técnica heterofásica en la cual el polímero precipita de la fase continua (en la que no es soluble) formando partículas que no se hinchan con el monómero. Esta polimerización a menudo se lleva a cabo en fase acuosa, pero en algunos casos se realiza en fase orgánica [1]. La polimerización por precipitación es utilizada para la obtención de polímeros/copolímeros de ácido acrílico que son empleados en diversas aplicaciones como la producción de hidrogeles. El objetivo de este estudio es obtener productos que tengan mayores capacidades de espesamiento que polímeros comerciales tales como el Carbopol 980, un polímero reticulado de ácido acrílico estándar en la industria. Las aplicaciones sugeridas incluyen geles transparentes, geles hidroalcohólicos, cremas y champús [2]. Estos materiales son utilizados como modificadores reológicos.

Parte Experimental

En este proyecto se utilizaron los siguientes reactivos: ácido acrílico (C₃H₄O₂), 1-vinil-2 pirrolidona (C₆H₉NO), acetato de etilo (C₄H₈O₂), ciclohexano (C₆H₁₂), peróxido de laurilo, trimetilol propano dialil éter (TMPDAE) como agente reticulante y como monómeros hidrofóbicos se emplearon el metacrilato de estearilo (SMA) y metacrilato de behenilo etoxilado (25 unidades de etoxilación).

El reactor utilizado fue un reactor BÜCHI ECOCLAVE cc075 con vaso de acero inoxidable de 1 litro de capacidad. Se pesaron en un vaso de precipitados 257.20 gr de ciclohexano como solvente principal, 156.74 gr de acetato de etilo como segundo solvente, 62.746 gr de ácido acrílico como monómero principal, 0.625 gr de trimetilol propano dialil éter como agente reticulante y empleando como iniciador 0.13 gr de peróxido de laurilo. Después de agregar los reactivos al reactor, se procede a la desgasificación con nitrógeno durante 30 minutos; se conectaron los baños de recirculación los cuales deben alcanzar las temperaturas de 1.5°C y 25°C respectivamente; luego, el reactor es cerrado totalmente

evitando así fuga de solvente hasta que se alcance una temperatura de 60°C. Una hora después, manteniendo la temperatura constante de 60°C, se procede a agregar otra carga de 0.0223 gr de iniciador en 0.833 gr de acetato de etilo, y se repetirá la adición de una tercera carga después de dos horas [4].



Figura 1. Reactor Büchi (Fuente Propia).

La incorporación de los monómeros hidrofóbicos se realizó en base a la formulación inicial ajustando las cantidades a 3% en peso de metacrilato de estearilo y 0.25% en peso de metacrilato de behenilo etoxilado con respecto al ácido acrílico) y siguiendo el mismo procedimiento de polimerización ya establecido [5].

Proceso de secado

El proceso de secado se realizó en un rotavapor Büchi R-215 por un tiempo de 5 y 3 horas para cada copolímero con un vacío de 234 mbar y 200 mbar, temperaturas de 40°C y 60°C con una velocidad de rotación de 60 rpm hasta que todo el solvente fue eliminado obteniendo un polvo fino con el que se utilizó en la preparación y caracterización de los hidrogeles.

Preparación y caracterización de hidrogeles

La preparación de los hidrogeles a partir de los copolímeros obtenidos en el laboratorio, se realizaron bajo las siguientes condiciones según Katime, Katime & Katime (2005). Después de que los copolímeros fueron previamente secados, se procedió a la molienda mediante un mortero de porcelana. Posteriormente, se tamizó para seleccionar el polvo más fino, con la finalidad de mejorar su disolución; la preparación de los hidrogeles se realizó pesando 8 gr de copolímero para disolverse en 600 ml de agua desionizada a una velocidad inicial de 300 RPM. Una vez disuelto el copolímero se incrementa la velocidad de agitación a 850 rpm por un tiempo de 10 min. Luego, se adicionan lentamente 9.14 gr de trietanolamina a la misma velocidad durante 5 minutos hasta obtener un pH entre 6-7. Bajo estas condiciones se prepararon los hidrogeles a partir de los copolímeros sintetizados diferentes midiendo su viscosidad en un viscosímetro Brookfield modelo RVT y las propiedades reológicas en un reómetro híbrido Discovery DHR-3 de TA Instruments.

Resultados y Discusión

En las figuras 1 y 2 se muestra el comportamiento viscoso del Carbopol 980 y la muestra obtenida con metacrilato de behenilo etoxilado (25 unidades de etoxilación). En ambos casos se muestra un comportamiento pseudoplástico con viscosidades límite superior de cerca de 1 millón de Pa seg, Además, la muestra obtenida con metacrilato de behenilo etoxilado muestra un esfuerzo de cedencia mayor que la obtenida en la muestra de Carbopol 980. Esto puede ser indicativo de un comportamiento asociativo ocasionado por el monómero hidrofóbico.

Las pruebas de barrido oscilatorio se realizaron con el objeto de evaluar el G' (módulo almacenado) y el G'' (módulo perdido). Como se observa en las figuras 3 y 4, se tiene un comportamiento similar con

respecto al barrido de frecuencia (con $G'' > G'$). No hay cruce de zonas en todo el barrido de frecuencias por lo que no hay cambio de comportamiento elástico a viscoso o viceversa

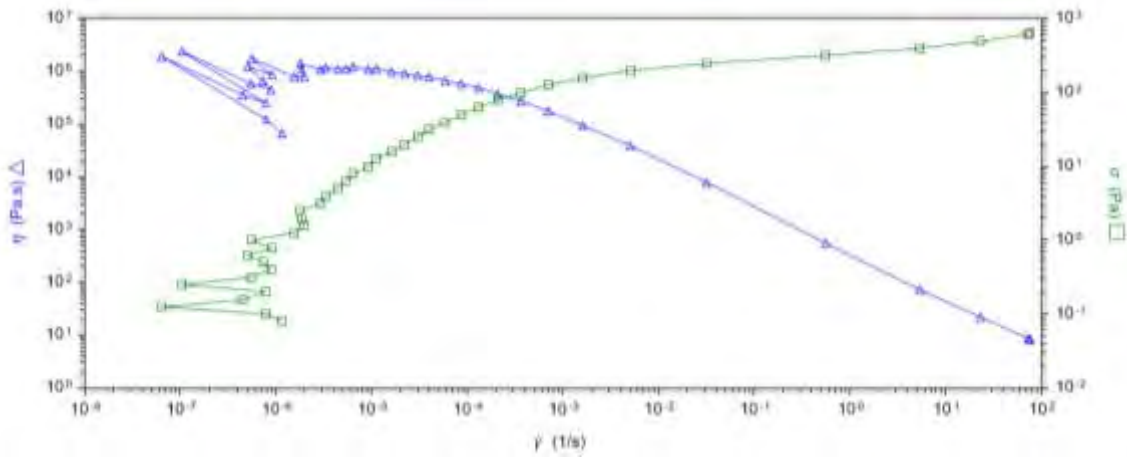


Figura 1. Viscosidad en función velocidad de corte para la muestra de Carbopol 980.

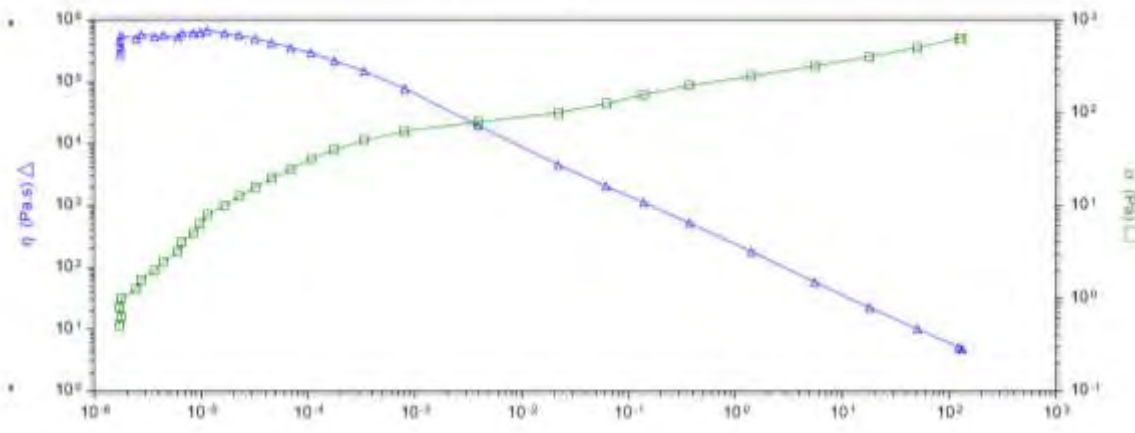


Figura 2. Viscosidad en función de la velocidad de corte para la muestra experimental obtenida con 0.25% peso de metacrilato de metacrilato de behenilo etoxilado (25 unidades de etoxilación).

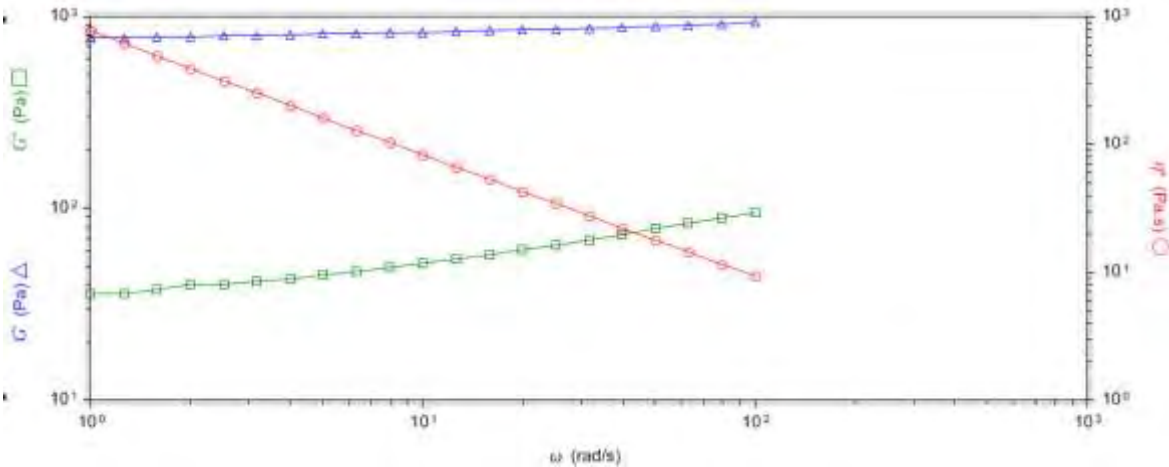


Figura 3. G' (módulo almacenado) y G'' (módulo perdido) en función de la frecuencia para la muestra de Carbopol 980

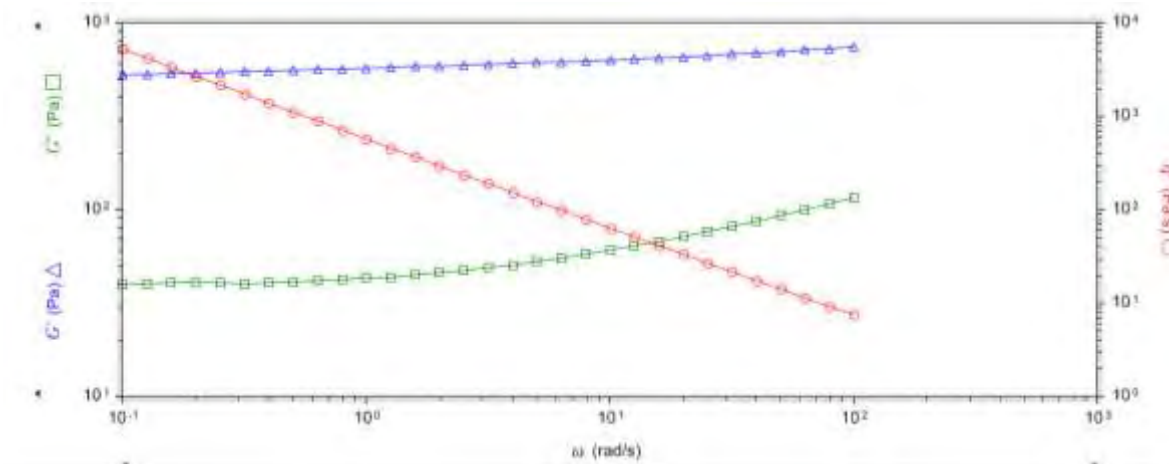


Figura 4. G' (módulo almacenado) y G'' (módulo perdido) en función de la frecuencia para la muestra experimental obtenida con 0.25% de metacrilato de behenilo etoxilado (25 unidades de etoxilación).

Conclusiones

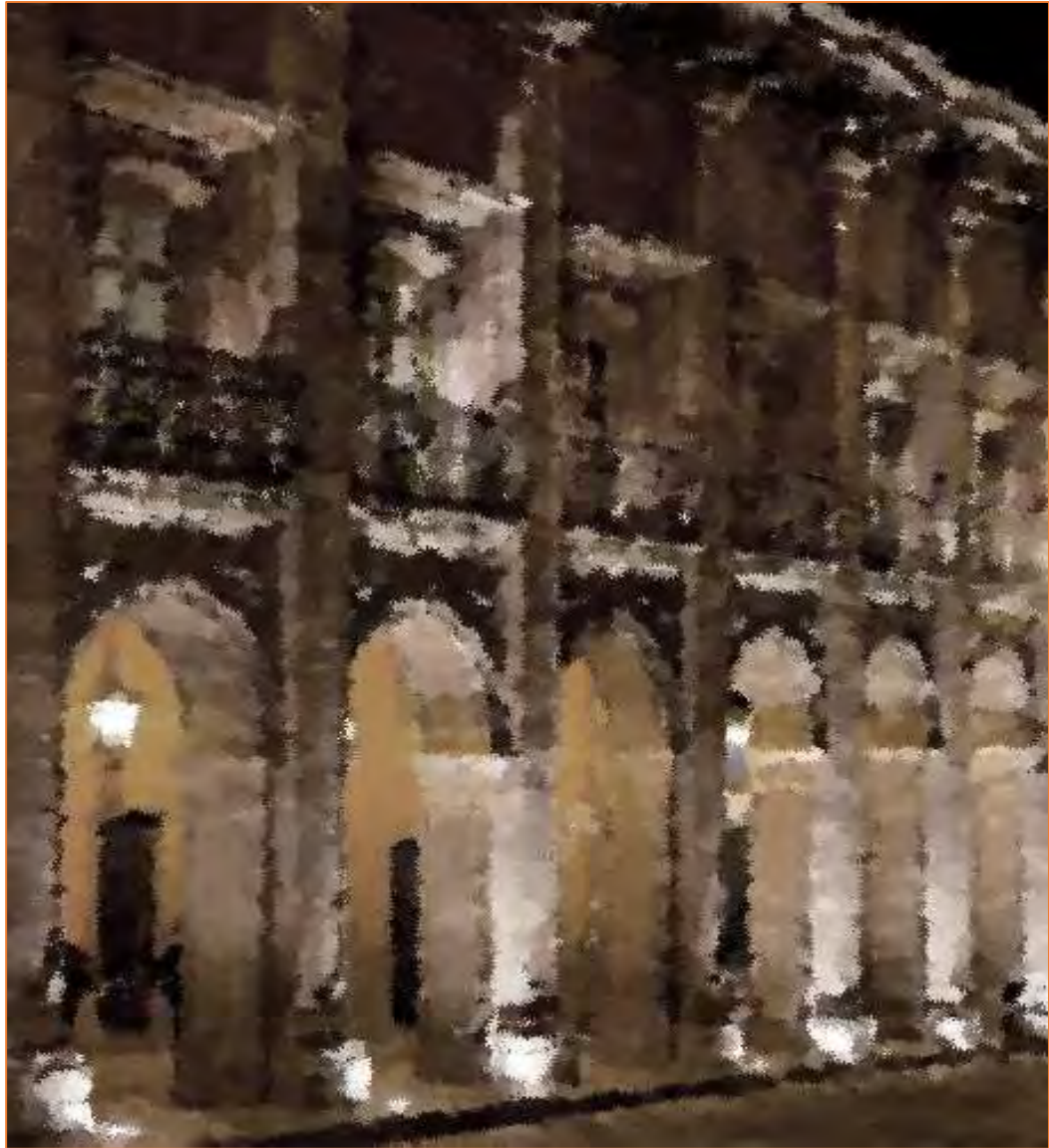
El pequeño esfuerzo de cedencia observado en la muestra obtenida con metacrilato de behenilo etoxilado puede ser una indicación de un comportamiento asociativo combinado con reticulación química. Este comportamiento es necesario en muestras utilizadas en la preparación de cremas, lociones, champús y otras preparaciones de la industria cosmética.

En todas las muestras obtenidas experimentalmente, el comportamiento reológico es muy similar a la muestra comercial con viscosidades límite cercanas a 1 millón de Pa.seg. Así mismo, en todos los casos, el G'' es mayor G' . No hay existencia de intercambio de zonas elásticas a viscosas o viceversa.



Referencias

- [1] Borgioli, L. (2002). Espesantes para disolventes. Espesantes para soluciones acuosas, 2-7.
- [2] Lubrizol, Carbopol 980 Polymer denominación INCI Carbomer, 2015, Berkshire Hathaway.
- [3] Katime Trabanca, D., Katime Trabanca, O. & Katime, I. (2007). Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares síntesis, propiedades y aplicaciones. España: Euskal Herriko Unibertsitatea.
- [4] Rosales Álvarez C.I. & Valdivia Ramírez A., (2014) *“Optimización y escalamiento de copolímeros de ácido acrílico/ 1 vinyl-2 pirrolidona obtenidos por polimerización por precipitación”* (tesis inédita de licenciatura) Instituto tecnológico Superior de Irapuato.
- [5] BASF, *Petrochemicals Specialty Monomers Stearyl Methacrylate*, 2012.



2. POLÍMEROS PARA APLICACIONES **BIOMÉDICAS** **Y BIOMATERIALES**



DERIVATIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE UN BIOPOLÍMERO A BASE DE *L*-LISINA INJERTADO CON ANÁLOGOS DE LA *D*-BIOTINA: CO-POLI(*L*-LISINA)-GRAFT-(EPSILON-*N*-[*X-D*-BIOTINIL]-*L*-LISINA)

Flavio Dolores Martínez-Mancera, José Luis Hernández-López

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., Parque Tecnológico Querétaro S/N, P.O. Box 064, Pedro Escobedo, Querétaro, 76703 México. jhernandez@cideteq.mx

Resumen

La reacción de derivatización en un solo paso de un biopolímero basado en *L*-lisina con análogos de *D*-biotina : Co-poli(*L*-lisina)-graft-(ϵ -*N*-[*X-D*-biotinil]-*L*-lisina) (PLL-*X*-biotina), es reportada. El ácido valérico carboxilato de *D*-biotina se activa a un éster NHS para la modificación directa de grupos amina en proteínas y otras macromoléculas. Ésteres de NHS reaccionan por ataque nucleofílico de una amina a un grupo carbonilo, liberando el grupo NHS, y la formación de un enlace amida estable. NHS-*X*-Biotina es el reactivo de biotilación más simple disponible comercialmente. En contraste con *D*-biotina, tiene un brazo espaciador más largo fuera de la cadena lateral de ácido valérico permitiendo un mejor potencial de unión para la avidina o sondas de estreptavidina. La derivatización de poli (*L*-lisina) (PLL) con NHS-*X*-Biotina condujo a un copolímero PLL-*X*-biotina. Características de UV-Visible, IR-FT y ¹H NMR derivadas de la síntesis son brevemente discutidas.

Introducción

Los polímeros policatiónicos a base de poli(*L*-lisina) (PLL) y modificaciones realizadas a su estructura han sido aprovechados hoy en día en numerosas aplicaciones relacionadas con ciencia de materiales, polímeros, bioquímica molecular y celular, diseño de vectores no-víricos para la liberación controlada de genes, liberación controlada de fármacos antitumorales, nanotecnología, biotecnología y biomedicina. Dentro de las modificaciones realizadas a su estructura, los derivatizados conteniendo las fracciones ϵ -*N*-[*D*-biotinil]-*L*-lisina y ϵ -*N*-[*X-D*-biotinil]-*L*-lisina han sido ampliamente utilizados en estudios biofísicos y fisicoquímicos de superficie, en los cuales la orientación y adsorción específica de biomoléculas, desempeñan un papel trascendental. En el reporte original, este tipo de copolímero fue sintetizado pero ningún dato sobre su rendimiento ni caracterización química fue evidenciado. Extendiendo nuestros intereses de investigación en este campo, hemos introducido con éxito la interacción biomolecular específica avidina/biotina en la molécula objeto de estudio al formar películas delgadas sobre distintos tipos de sustratos. NHS-LC-Biotina es un derivado de la *D*-biotina conteniendo un brazo espaciador alejado de la cadena lateral del ácido valérico, terminando en un éster de NHS. El compuesto también es conocido como succinimidil-6-(biotinamido)hexanoato o NHS-*X*-Biotina. El espaciador del ácido 6-aminocaproico provee una longitud más grande en el caso de presentarse una molécula modificada covalentemente y los anillos de biotina bicíclica. La distancia total desde una molécula ligada a la componente de biotina es aproximadamente 22.4 Å, la cual es significativamente más grande que la longitud de 13.5 Å de la molécula de NHS-Biotina sin un brazo espaciador. Este incremento en distancia puede resultar en un mejor potencial de enlace para sondas conteniendo avidina o

estreptavidina, porque los sitios de enlace en este tipo de proteínas generalmente se encuentran localizados en el interior de su contorno superficial. Empleando un enfoque modernista basado en la filosofía de la química verde, se presenta en este trabajo la derivatización y dilucidación de la estructura química de un biopolímero a base de Llisina y análogos de la *D*-biotina: Copoli(*L*-lisina)-graft-(ϵ -*N*-[*X-D*-biotinil]-*L*-lisina) (PLL-X-Biotina). Brevemente, la química verde plantea el diseño de productos o procesos que reduzcan o eliminen el uso o la producción de sustancias peligrosas, así como prevenir la contaminación al ofrecer alternativas de mayor compatibilidad ambiental, comparadas con los productos o procesos disponibles actualmente, cuya peligrosidad es mayor. Se reportan detalles estructurales sobre la caracterización espectroscópica basada en los espectros UV-Visible, IR-FT y ^1H RMN.[1,2]

Parte Experimental

Síntesis del PLL-X-Biotina

La síntesis del PLL-X-Biotina 22% molar de biotina, se basó en una modificación a la metodología propuesta por Corn et al. [2], a partir de NHS-X-Biotina (454.54 g/mol, Sigma-Aldrich), hidrobromuro de poli-L-lisina (12 000 Da, Sigma-Aldrich). La purificación del Btn-PLL se realizó por medio de la técnica de diálisis de alto desempeño utilizando un cassette comercial de diálisis (Thermo Scientific), buffer de diálisis NaHCO_3 5.0 mM, pH 8.0; desarrollada en tres etapas [1,2].

Determinación del porcentaje de biotilación del PLL-X-Biotina

Se cuantificó el contenido de biotina de la muestra de biopolímero usando el complejo HABA-Avidina, de acuerdo a la metodología reportada en la referencia [1,2].

Determinación de la concentración del PLL-X-Biotina

Se siguió una metodología estándar del método de Bradford [1,2]. Se emplearon placas para ensayos tipo ELISA, albúmina de suero bovino (BSA) 1.0 mg mL⁻¹, agua desionizada, reactivo de Bradford (Azul de Coomassie, Thermo Scientific), lector convencional para ensayos ELISA (Biotek).

Caracterización por técnicas espectroscópicas

Espectroscopia Ultravioleta-visible (Espectrofotómetro Ocean Optics), Espectroscopia FT Infrarrojo (Espectrómetro Bruker, Modelo Vector 33), Espectroscopia FT Raman (Espectrofotómetro Thermo, Modelo Nicolet 910, láser de 1064 nm, 500 barridos a 0.26 V), Espectroscopia Raman Dispersivo (microscopio con un láser de longitud de onda de 785 nm, realizándose 20 barridos y a una potencia de 100 mW), Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (espectrofotómetro VARIAN Unity-Plus, frecuencia de trabajo 300 MHz, los espectros fueron procesados y editados con el software MestReC®).

Resultados y Discusión

Determinación del porcentaje de biotilación del PLL-X-Biotina usando el complejo HABA-Avidina

Se obtuvo un porcentaje de biotilación igual a 21.1 % molar de biotina.

Determinación de la concentración del PLL-X-Biotina por medio del método de Bradford para la cuantificación de proteínas

Se obtuvo una concentración de muestra equivalente a 3.3 mg/mL.

Caracterización por espectroscopia FT-IR

Se observó la presencia de las siguientes bandas características: 3290 cm^{-1} (combinación de los estiramientos amida), 1660 y 1540 cm^{-1} (Amida I (estiramiento C=O) y Amida II (doblaje N-H + estiramiento C-N)), 1067 cm^{-1} (enlace C-N, grupo amino), 2862 y 2930 cm^{-1} (CH₂- en su forma simétrica y asimétrica, respectivamente). Adicionalmente, 1707 cm^{-1} (grupo carbonilo ureido de la biotina), $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ (enlace C-S presente en el anillo heterocíclico de la molécula de biotina) y cerca de 1200 cm^{-1} (modo vibracional de una urea cíclica) [2].

Caracterización por espectroscopia ¹H RMN

Se observó un par de singuletes centrados en 4.243 y 4.394 ppm del ciclo de biotina. Se encontraron señales entre 1.00 – 3.00 ppm, propias de los grupos metileno, 1.430 ppm (dt, J = 15.28, 15.16, 7.77 Hz, 2H), 1.670 ppm (dd, J = 14.71, 7.20 Hz, 2H), 1.760 ppm (dd, J = 7.80, 14.90 Hz, 2H), 3.004 ppm (t, J = 7.48 Hz, 2H), 4.308 ppm (s, 1H), de la PLL y 1.298 ppm (dd, 8.51, 4.38 Hz, 2H), 1.497 ppm (dd, J = 13.66, 6.36 Hz, 2H), 1.497 ppm (dd, J = 13.66, 6.36 Hz, 2H), 2.043 ppm (t, J = 7.260 Hz, 2H) 3.083 ppm (dd, J = 12.06, 6.32 Hz, 2H), del precursor NHS-LC-Btn lográndose de esta manera apreciar la contribución estructural de ambos precursores en el producto derivatizado. Una señal muy característica de la molécula de biotina y que se observa ca. 2.050 ppm (t, J = 7.460 Hz, 2H) es debida a los protones del grupo metileno próximos al enlace amido que une a la PLL con la biotina [1,2].

Conclusiones

Los resultados de caracterización indicaron que la reacción de derivatización se llevó a cabo de manera satisfactoria arrojando un PLL-X-Biotina injertado con un 22 % molar de biotina, valor que, en la literatura, se ha reportado como ideal para su utilización como matriz polimérica biocompatible. La trascendencia de este trabajo radica en que de dicho copolímero servirá como bloque de construcción nanoscópico para el desarrollo de biosensores de afinidad de utilidad en diagnóstico clínico.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. G. Mendoza-Díaz, División de Ciencias e Ingenierías-Campus León, Universidad de Guanajuato, México, por su asistencia técnica en ¹H RMN; al Dr. C. A. Leal-Morales, División de Ciencias Naturales y Exactas-Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, México, por su valiosa contribución y asistencia técnica en los ensayos de caracterización bioquímica y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico recibido para llevar a cabo esta investigación (FOMIX-QRO-2007-C01, Proyecto No. 78809; CB-2008-C01, Proyecto No. 101701; Salud-2009-01, Proyecto No. 114166).

Referencias

- [1] F. D. Martínez-Mancera, J. L. Hernández-López, *Química Nova*, In Press, (2015).
- [2] F. D. Martínez Mancera (2012), “DERIVATIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE UN BIOPOLÍMERO A BASE DE L-LISINA INJERTADO CON UNIDADES DE BIOTINA: CO-POLI(L-LISINA)-GRAFT-(ϵ -N-[D-BIOTINIL]-L-LISINA)”, Tesis de Licenciatura, Universidad de Guanajuato, campus Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Gto., México.

DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO Y FORMA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR MEDIO DE SAXS

Raúl Montiel-Campos, Roberto Olayo-Valles

Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F., 09340, México, D.F. luar@xanum.uam.mx

Resumen

En la fabricación de andamios de fibras poliméricas, se han logrado interesantes resultados en la restauración de tejidos vivos. Sin embargo, se requieren del estudio de componentes en los andamios, para aumentar el crecimiento, la proliferación celular para la viabilidad de los mismos. Estos componentes, son de tamaño nanométrico, partículas metálicas de oro, plata, cadmio. Estas partículas tienen que ser recubiertas con un polímero biocompatible para evitar su toxicidad. Debe caracterizarse el tamaño y forma de las partículas, ya que de esto depende su propiedad de regeneración celular. En este trabajo, se presenta el análisis SAXS, de partículas de Plata en película y en seco.

Introducción

En los últimos años, se ha despertado un gran interés por la aplicación de las nanopartículas, en el trasplante de células en pacientes humanos. En biomedicina, en particular en el campo de la Ingeniería de Tejidos, las nanopartículas se están utilizando en la administración de fármacos y como andamios para soporte estructural del crecimiento celular [1]. Las células se siembran en estos andamios, que puede ayudar en la regeneración de tejidos en su superficie. Las características de la regeneración celular tales como proliferación, adhesión, morfología deben ser examinados para determinar la viabilidad de los andamios implantados con células de los mismos pacientes humanos para reemplazar o regenerar las células dañadas de diferentes órganos (corazón, hígado, páncreas, o los discos intervertebrales de la columna, la rodilla, incluso el cráneo (Figura 1). En el caso de las nanopartículas, y micropartículas estas deben ser caracterizadas en su morfología, es decir deben determinarse su tamaño y forma, así como también su porosidad, la superficie y la humectabilidad, para reforzar el crecimiento celular y ofrecer un entorno propicio para la adhesión, la migración, y la diferenciación celular, favoreciendo en general el crecimiento de una matriz extracelular. Además, puesto que la rugosidad de la superficie de las células se aproxima al de materiales que tienen dimensiones nanométricas, y puesto que la mayoría de las proteínas, que facilitan la adhesión celular también miden en nanómetros, una mejor adhesión celular puede ser alcanzada la superficie porosa de las nanopartículas [3].

Dado que la mayoría de las interacciones célula-implante implican estructuras en la escala de nanómetros o a dimensiones micrométricas, se han utilizado una amplia variedad de nanopartículas como andamios para la ingeniería; algunos ejemplos incluyen PLLA (50-350 nm), PLGA (500-800nm), PCL (500-900nm), quitosano / PEO (38- 62nm), fibrinógeno (320-600nm), alginato, hidroxiapatita, nanotubos de carbono, nano-diamantes, titanio y de aluminio y circonio [4-6].

Existen varias técnicas que obtienen la información de tamaño de nanopartículas, microscopía de fuerza atómica (AFM) [7], la microscopía electrónica de transmisión (TEM) [8], la microscopía electrónica de

barrido (SEM) [9], el análisis de movilidad diferencial, dispersión de luz dinámica (DLS) [10], y dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS). Dependiendo del material a ser caracterizado, cada una de estas técnicas tiene sus propias ventajas y desventajas particulares. La dispersión de rayos X: SAXS tiene la ventaja sobre otras técnicas de ser capaz de analizar una amplia variedad de tipos de muestras, incluyendo aerosoles, suspensiones coloidales, polvos, sólidos y películas delgadas. Otra ventaja del SAXS en relación a los métodos de microscopía electrónica (TEM) es que la muestra de SAXS requiere muy poco tiempo de preparación, en contraste con los elaborados procedimientos de preparación de muestras requerida para utilizar la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En comparación con SAXS tiende a proporcionar información estadísticamente más fiable sobre los tamaños de nanopartículas debido a que la distribución del tamaño de partícula obtenido por el SAXS se estima típicamente sobre un gran número de nanopartículas, mientras que la distribución del tamaño obtenido por los métodos TEM se basa en la mediciones de unos pocos cientos o miles de partículas. Además, estudios recientes sugieren que el SAXS también se puede utilizar para la supervisión in situ o en línea de los sistemas de nanopartículas [11-13] y para la determinación de formas de nanopartículas [14], en este sentido tanto la técnica TEM, como la de SAXS, se pueden considerar complementarias. Sin embargo en algunos casos particulares, la forma, tamaño así como la porosidad solo pueden ser determinadas por SAXS, ya que este tipo de análisis, corresponde a una medición de las dimensiones de la partícula en bulto (bulk), es decir, es una cuantificación volumétrica de la partícula, en la cual se determina las dimensiones tanto de poros superficiales como poros internos y cambios o fluctuaciones en las densidades electrónicas de la partícula, y no a una silueta contrastada y teñida como correspondería a la determinación TEM.

Experimental

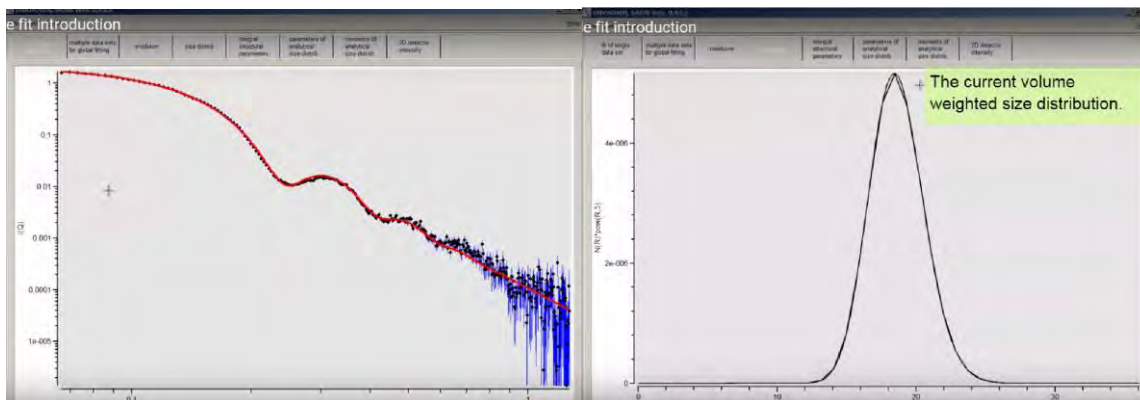
Para los análisis, se utilizó un equipo de dispersión de rayos X a bajo ángulo SAXS, con una alta resolución, Xeuss (SAXS), De XENOCS, con radiación $K\alpha$ (Cu) con una longitud de onda de $\lambda_{Cu} = 0,1541$ nm) y un detector en dos dimensiones (2D, Pilatus 300K). **Figura 1.**



Figura 1. Equipo de dispersión SAXS de la UAM-I

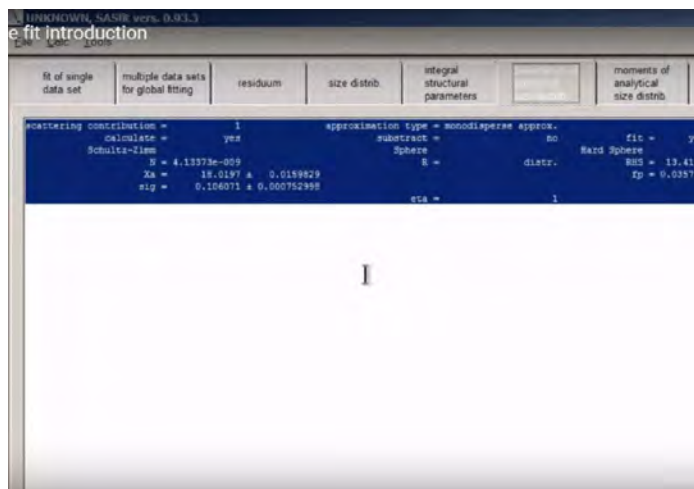
Resultados y discusión

Las muestras se analizaron en películas y en polvo a temperatura ambiente, se determinaron el tamaño de partículas de latex y partículas metálicas de Plata (Ag) en el rango de 100 a 20 nm (donadas por la Dra. Irais Vera). El procesamiento de datos se efectuó usando un software: SASfit, versión 0.94.4. En la Figura 2 (a), (b), (c), se muestra un ejemplo del ajuste de los puntos experimentales del perfil SAXS, realizado por el programa a una curva teórica que corresponde a partículas esféricas de radio 18 nm, la distribución de tamaños y los parámetros de análisis.



(a)

(b)



(c)

Figura 2, Caratulas del Programa **SASfit**, (a) ajuste a curva teórica de esferas duras de radio 18 nm, (b) distribución de tamaños y (c) parámetros de ajuste. Los valores encontrados para las partículas esféricas de latex y de Plata fueron:

LATEX $R_a = 93$ nm

PLATA $R_a = 25$ nm



Conclusiones

Resulta de gran utilidad el empleo de la técnica de dispersión a bajo ángulo SAXS, para la determinación del tamaño y forma de las partículas nanométricas, ya que es una técnica no destructiva de rápido tiempo de análisis y de fácil preparación de las muestras.

Referencias

- [1] Engel E, Michiardi A, Navarro M, Lacroix D, Planell JA,. Nanotechnology in regenerative medicine: the materials side. Trends in Biotechnology, 26(1),39-47, (2008).
- [2] Amaral M, Dias A, Gomes P, Lopes M, Silva R, Santos J, J Biomed Mat Res A, 87:91-99, (2008)
- [3] Savaiano JK, Webster TJ, Biomaterials, 25(7-8):1205-1213, (2004).
- [4] Bose S, Saha SK, Chemistry of Materials, 15(23):4464-4469, (2003).
- [5] Zhou GS, Su ZY, Cai YR, Liu YK, Dai LC, Tang RK, Bio-Medical Materials and Engineering, 17(6):387-395, (2007).
- [6] Shoichet MS, Macromolecules, 43(2),581-591, (2009).
- [7].J. Grobelny, F. W. DelRio, N. Pradeep, D.-I. Kim, V. A. Hackley, and R. F. Mol Biol, 697, 71–82, 2011.
- [8] W. D. Pyrz and D. J. Buttrey, Langmuir, 24 (20), 11350–11360, (2008).
- [9] S. Sahoo, C. K. Chakraborti, S. C. Mishra, and U. N. Nanda, Ijrras, 6 (1), 94–100, (2011).
- [10] T. Walther, Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2000.
- [11] H. K. Kammler, G. Beaucage, D. J. Kohls, N. Agashe, and J. Ilavsky, J Appl. Phys., 97 (5).
- [12] M. Harada, N. Tamura, and M. Takenaka, J. Phys. Chem. C, 115 (29), 14081–14092, (2011).
- [13] L. C. McKenzie, P. M. Haben, S. D. Kevan, and J. E. Hutchison, J. Phys. Chem., 114(50), 22055–22063, (2010).
- [14] H. Brumberger, Modern Aspects of Small Angle Scattering, NATO Science Series C, Springer, New York, NY, USA, (1994).

ESTUDIO EN UN BIORREACTOR DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ANDAMIOS TUBULARES: Regeneración de Arterias

A. Monroy Brera¹, R. Vera Graziano¹, R. Montiel Campos²

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,

²Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F., 09340, México, D.F.

Resumen

Se presenta el diseño y construcción de un Bioreactor para el estudio de tejidos de células endoteliales cultivadas *in-vitro* en andamios tubulares, para evaluar su biocompatibilidad y determinar las propiedades mecánicas tanto longitudinales como axiales, incluyendo las presiones internas de los andamios tubulares con tejido endotelial ya regenerado. Se realizar además estudios con la incorporación de aditivos proteicos e impulsos mecánicos para estimular el crecimiento celular.

Introducción

Las enfermedades cardiovasculares se han asociado como la causa principal de muertes a escala mundial, esto ha provocado el desarrollo de sustitutos vasculares con alta permeabilidad a largo plazo. Sin embargo, todos los intentos de éxito se ha limitado a reemplazos de vasos sanguíneos de diámetro mayor, tales como, la aorta torácica y la abdominal, vasos del cayado, iliaca, y las arterias femorales comunes, o en algunos casos en los vasos con diámetros inferiores hasta de 6 mm, los cuales se pueden derivar “bypass” con sangre nativa de vasos autólogo, tales como la vena safena. Además de la gran demanda y lo complicado del tratamiento quirúrgico existen algunos problemas tales como la trombogenicidad del injerto, hiperplasia inherente a la anastomosis, formación de aneurismas, infección, y la progresión de la enfermedad aterosclerótica (Conte, 1998). Desde el enfoque de la ingeniería de tejidos, se ha estado investigando posibles soluciones a tipo de problemas. En un trabajo anterior [1], se utilizó un elastómero biodegradable, Poli (Sebacato de Glicerol) (PGS) mezclado con Poli (ε-Caprolactona) para obtener por la técnica de electrohilado y un colector giratorio especial, un andamio tubular de nanofibras de PGS-PCL, poroso con las características y propiedades viscoelásticas necesarias para que coincidan con las de la arteria nativa.

La fabricación de dispositivos en Ingeniería de Tejidos para aplicaciones biomédicas es factible usando protocolos de cultivo *in vitro* y biorreactores [2]. Si bien se puede considerar que los métodos de la incorporación al huésped están disponibles, estos dispositivos dependen de la difusión limitante o de su proliferación. Es decir, la limitada red vascular para distribuir el oxígeno y otros nutrientes dentro del dispositivo de ingeniería tisular es un factor limitante de importancia en la creación de tejidos artificiales vascularizados. Aunque las prótesis bio-híbrido tales como injertos de “bypass” vascular y sustitutos de la piel ya se han desarrollado y se están utilizando clínicamente, la ausencia de un lecho capilar que una a los dos sistemas sigue siendo el eslabón perdido. La función principal del sistema circulatorio, es mantener una circulación sanguínea constante a través de las arterias y principalmente en los vasos capilares, lo cual es la función primordial del ventrículo izquierdo en el corazón. En las grandes arterias, dicha función es determinada por las propiedades viscoelásticas de los diferentes segmentos. Diversos estudios, han reportado que muchas de las enfermedades arteriales tales como la hipertensión y la arterioesclerosis, se asocian a la alteración de dichas propiedades, tanto prótesis biológicas como sintéticas con módulos elásticos grandes han causado la modificación de la función dinámica de las paredes arteriales. Como es el caso de algunas prótesis expandibles de Dacrón, Teflón o metálicas, usados como derivación (“bypass”) que causan disfunción de las propiedades viscoelásticas de la vena

safer y desarrollando hiperplasia en la arteria coronaria. Puesto que la sangre humana no es un fluido de una fase como el agua, sino que está formado por dos fases, por un lado el plasma que se puede considerar como un fluido newtoniano, y por otro, las células sanguíneas que interactúan entre sí dispersadas en este plasma. De hecho, por efecto de la carga eléctrica negativa de sus membranas estas partículas están en suspensión en el plasma, por lo que la sangre de un individuo sano, se puede considerar como un fluido con dos fases perfectamente diferenciadas: una suspensión de células (eritrocitos y leucocitos) en el plasma sanguíneo [3].

Las paredes de una arteria están formadas por una capa o túnica interna, túnica media y una túnica externa. La capa más externa está compuesta de células endoteliales escamosas, una capa sub-endotelial de colágeno y células musculares suaves o fibroblastos **Figura 1 (a), (b)**.

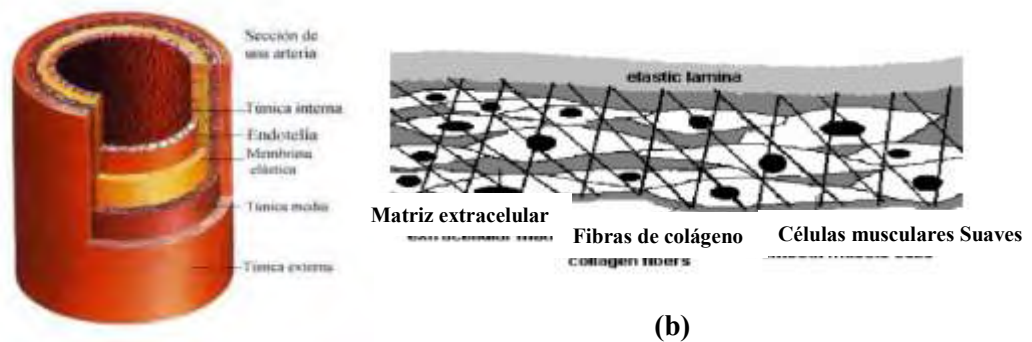


Figura 1

Metodología

Se diseñó un Biorreactor para poder medir en un segmento de andamio tubular cultivado *in vitro* las variaciones en viscosidad elástica, en un análisis pulsátil de la relación presión-diámetro en tiempo real del andamio tratado. El bioreactor primero se calibra con una manguera delgada de látex, a la cual se le aplica una presión por medio de un fluido, en este caso agua destilada, usando un flujo pulsátil a una frecuencia del pulso de un corazón sano (60 pulsos/segundo).

La presión arterial, básicamente se manifiesta por una presión causada por la elasticidad de la misma y otro factor determinado por la viscosidad del flujo sanguíneo, de esta manera se puede establecer la siguiente relación

$$P_{total} = P_{elástica} + P_{viscosa}$$

donde P es la presión D es el diámetro arterial, y η_p es el índice de la viscosidad medida en unidades específicas ($\eta \cdot 10^{-2}$ mm Hg.s/mm). Reordenando términos tenemos:

$$P_{elástica} = P_{total} - P_{viscosa}$$

con lo que es igual a: $P_{viscosa} = \eta_p \frac{dD}{dt}$ por lo tanto

$$P_{elástica} = P_{total} - \eta_p \frac{dD}{dt}$$

Mediante otras fórmulas, es posible determinar el Módulo elástico (E), la *Compliance* arterial (Cm), y la distensibilidad de los vasos arteriales (C).

A continuación, se muestra un dibujo del arreglo de Biorreactor, el cual se encuentra en la etapa de pruebas de funcionamiento y calibración. En la **Figura 2** se presenta el arreglo del Biorreactor con el microscopio para la medición de la variación del Diámetro

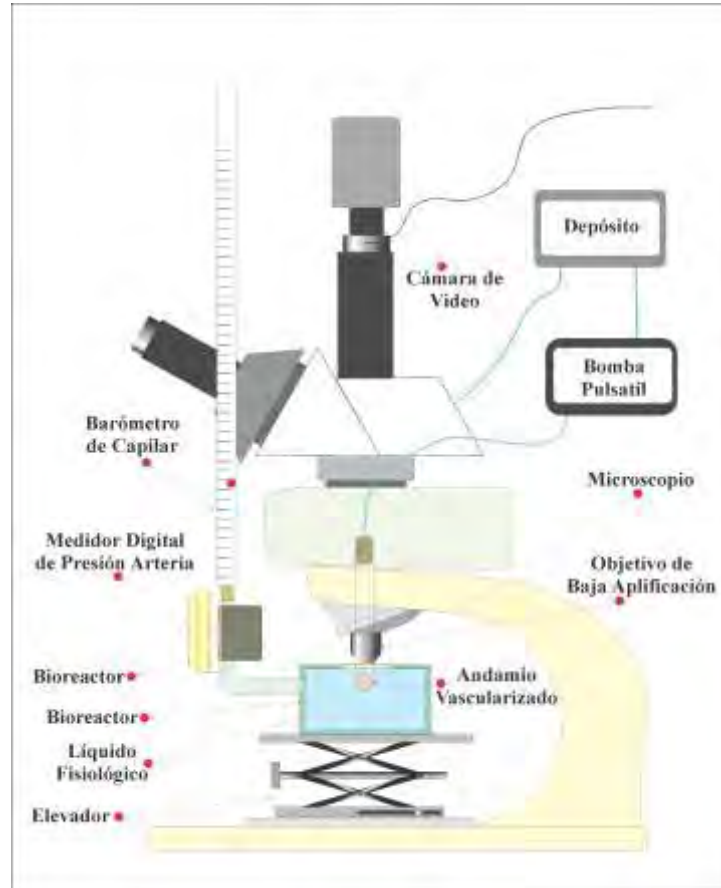


Figura 2, Arreglo del Biorreactor y el microscopio de medición

Conclusiones

Consideramos que a pesar de la existencia de una variedad de métodos para la determinación de las propiedades mecánicas y visco-elásticas de las arterias, lo que se presenta en este trabajo resulta un método relativamente fácil de medir la relación presión arterial-diámetro, de un segmento de andamio de PGS-PCL cultivado *in vitro*, el cual una vez vascularizado con células endoteliales, se puede comparar con las características de la arteria nativa.

Referencias



- [1] Andrómeda Monroy-Brera, Ricardo Vera-Graciano, Raul Montiel, Trabajo presentado en el XXIV Congreso de la SPM, Puerto Vallarta, México.
- [2] Ruben Y. Kannana, Henryk J. Salacinskia, Kevin Salesa, Peter Butlerb, Kevin Sales, Alexander M. Seifalian, *Biomaterials* 26, 1857–1875, (2005).
- [3]. Gow BS, Taylor MG. *Circ Res.* 13: 111-22, (1968).
- [4]. Leonardo Moreno, Fausto Calderas, Guadalupe Sánchez-Olivares, Luis Medina-Torres, Antonio Sánchez-Solís y Octavio Manero, *Materiales Avanzados* 36 (20), 33-37, (2013).

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DERIVADOS DE COLÁGENO MODIFICADOS CON OLIGOURETANO Y SÍLICE

Pedro Ulises Muñoz González, José Jorge Delgado García, Birzabith Mendoza Novelo

Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, División de Ciencias e Ingenierías, Lomas del Bosque 103, Col. Lomas del Campestre; C.P. 37150; León, Gto., México. Universidad de Guanajuato.

Resumen

Este trabajo reporta la caracterización fisicoquímica de materiales sintetizados a partir de colágeno tipo I y oligómeros de uretano acoplados con sílice. La conjugación de los polímeros que integran el material y las características topográficas fueron estudiadas mediante microscopía confocal Raman y microscopía de fuerza atómica, respectivamente. Los resultados sugieren que la estructura del diisocianato alifático y poli(óxido de etileno) diol o triol modifica la estructura de la red formada, producto de la polimerización, entrecruzamiento y funcionalización del colágeno. Estas características representan factores claves para el desarrollo de biomateriales activadores de células presentadoras de antígenos para su uso en medicina regenerativa.

Introducción

El colágeno es el componente más abundante en la matriz extracelular, particularmente el tipo I, lo cual propicia que esta macromolécula sea una opción importante en la síntesis de hidrogeles biomédicos, como aquellos usados como sustratos adecuados para la adhesión y proliferación celular [1]. A su vez los hidrogeles representan una plataforma para el desarrollo de andamios para ingeniería de tejidos, i. e. matrices tridimensionales apropiadas para que células conlleven a la formación de tejido *de novo* [2]. La polimerización de colágeno ocurre como resultado de la neutralización (pH= 7) y calentamiento (37°C) a partir de una solución ácida, dando lugar a una red tridimensional altamente hidratada. Posterior a este proceso, el colágeno es comúnmente entrecruzado para estabilizar el gel y a la vez mejorar su desempeño por ejemplo en la inducción de la regeneración de piel y nervio periférico [3]. La resistencia mecánica de un hidrogel es importante, sobre todo al momento de implantarse [4]. La formación de una material multicapa sintetizado a partir de hidrogeles también aumenta su resistencia mecánica [5-6]. Por otro lado, la respuesta celular a un biomaterial es determinada por las propiedades de superficie tales como su aspereza y sobre todo su composición química [4,7-8].

Por otro lado, el poli(óxido de etileno) (PEO por sus siglas en inglés) puede modificarse con el objetivo de generar hidrogeles híbridos adecuados para incorporar moléculas de señalización celular, encapsular células o inducir su formación en el sitio de implantación [9-10]. La química de isocianato (NCO) también es ampliamente utilizada en la modificación de proteínas [11-12]. Nuestro grupo ha explorado el uso de oligouretano soluble en agua, derivado de la oligomerización de PEO diol con diisocianato y el bloqueo con bisulfito de sodio, como un agente de entrecruzamiento de tejido descelularizado [13]. El desbloqueo de los grupos protegidos del oligouretano en medio acuoso y a pH neutro induce la generación de grupos isocianato y su consecuente reacción con grupos amino (-NH₂) del colágeno.

La microscopía Raman es una técnica óptico-espectroscópica ampliamente utilizada en la caracterización de biomoléculas y tejidos biológicos [14]. Es sensible a propiedades moleculares y está basada en el decaimiento inelástico (con diferente energía) de un estado vibracional excitado de una molécula usando una longitud de onda única (luz láser), siendo esta técnica no destructiva y capaz de proporcionar información en tiempo real tanto estructural como molecular. En cuanto a la aplicación de la técnica para la caracterización de colágeno, se ha visto que este presenta bandas características presentes en el rango de 1200-1300 cm⁻¹ las cuales han sido asociadas a los enlaces amida III, otras en el rango de 1400-1600

cm⁻¹ correspondientes a los aminoácidos lisina y arginina, además de la banda característica de los enlaces entre carbonos encontrada en el rango de 800-1000 cm⁻¹ [14-16]. De igual manera la microscopía de fuerza atómica (AFM) en su modo “tapping” ha resultado ser una buena técnica al momento de caracterizar la topografía superficial de hidrogeles de colágeno [17].

Por lo tanto, este trabajo tuvo como objetivo la síntesis de materiales de colágeno a partir de hidrogeles mediante obtenidos mediante su polimerización y entrecruzamiento simultáneo con oligoureano derivado de PEO triol (PEOt) y diol (PEOd) (Fig. 1). El espesor de los distintos materiales, las bandas características del colágeno, PEO trifuncional y sílice en los espectros Raman, la topografía de las superficies sin entrecruzar y entrecruzadas de los distintos materiales sintetizados se investigaron como etapa inicial en el desarrollo de materiales híbridos para aplicaciones en regeneración de tejido suave.

Parte Experimental

Obtención de solución de colágeno:

Tendones de colas de rata Wistar (10 hembras adultas, 180-220 g) se extrajeron, esterilizaron (etanol 75%) y descelularizaron (EDTA 0.5M, etanol 10%, solución amortiguada de fosfato PBS pH 7, 10 rpm, 1h). Posteriormente los tendones se hidrolizaron (ácido acético 100 mM, 7 días, 4°C, 10 mg de tendón por mL), y el hidrolizado se centrifugó para eliminar sólidos. El sobrenadante se diluyó 1:1 (ácido acético 100mM) y se almacenó a 4°C sin purificación adicional. Finalmente la concentración de proteína se determinó utilizando el método BCA (Ácido bicinónico, Pierce).

Obtención de prepolímeros entrecruzantes:

Glicerol etoxilado (0.010 moles, Mn 1000 g mol⁻¹, SigmaAldrich) se mezcló con diisocianato de hexametileno (HDI, 0.030 moles, Fluka), mientras que poli(etilén glicol) (0.010 moles, Mn 1000 g mol⁻¹, SigmaAldrich) se mezcló con diisocianato de lisina (LDI, 0.030 moles, Carbosynth) a 40°C durante 5 min. La primera etapa consistió en la oligomerización (100°C, 2h, 400 rpm) y la segunda en el bloqueo agregando NaHSO₃ (1.5 M, 20 mL, 40°C, 2h). En la funcionalización con sílice se realizó usando tetraetilortosilicato (TEOS) en etanol, el cual fue añadido al prepolímero una vez bloqueado (5w%, 60 min, 60°C).

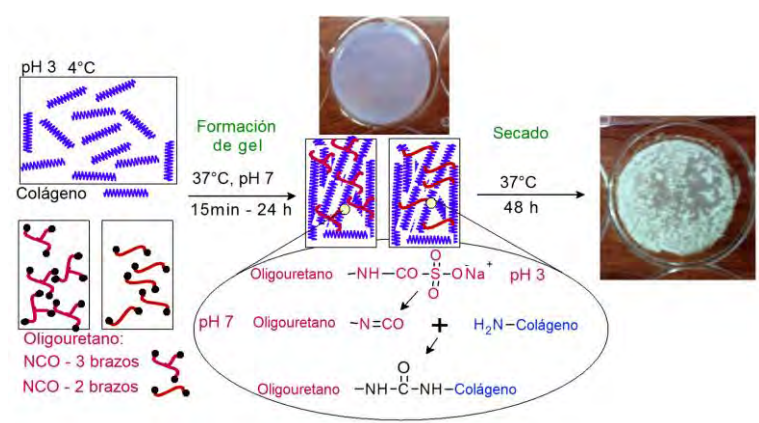


Figura 1. Representación esquemática de la formación de materiales a partir de precursores líquidos de colágeno tipo I y oligoureanos solubles en agua. Mostrando la etapa de formación de geles como resultado de la polimerización de colágeno y su entrecruzamiento químico. A la derecha, se muestra la apariencia del material seco.

Preparación de Biomateriales:

Las soluciones de oligouretano y colágeno se mezclaron (4/996 lo que equivale a 40% $m_{\text{oligouretano}}/m_{\text{colágeno}}$), neutralizaron y moldearon en discos (diámetro 15 mm, 37°C, 1 día). Se siguió la misma formulación para todas las soluciones de oligouretanos entrecruzantes. Se prepararon además controles sin entrecruzar (SE).

Caracterización de Biomateriales:

Se colocaron hidrogeles de todas las formulaciones sobre porta objetos y posteriormente fueron secados (37°C, 48h). La topografía de los materiales secos fue medida mediante microscopía AFM tapping (Witec alpha-300, 150 puntos por línea, 150 líneas por imagen). Se obtuvieron espectros Raman de todas las muestras previamente mencionadas mediante el uso de un microscopio confocal Raman (Witec alpha-300, láser de excitación a 633nm). En este último experimento, las muestras estaban sumergidas en agua.

Resultados y Discusión

Influencia del oligouretano y sílice sobre la morfología del colágeno:

La topografía del material de colágeno libre de entrecruzamiento (Figura 2a), muestra una clara rugosidad a tal grado de ser prácticamente imposible detectar fibras de colágeno. En los materiales entrecruzados con PEOt-HDI (Fig. 2b) y PEOd-LDI (Fig. 2d) se identifican claramente las fibras de colágeno, sin embargo, la estructura fibrosa está mejor definida en colágeno-PEOt-HDI. La presencia de sílice en ambos casos induce la pérdida de la estructura fibrosa del colágeno detectada por AFM (Figura 2c y 2e).

Influencia del oligouretano y sílice sobre la estructura del colágeno:

Los resultados de la microespectroscopía Raman de colágeno libre de entrecruzamiento (Figura 3, negro) muestran bandas características de la vibración C-C de la cadena principal y de los sustituyentes de prolina en la región de 820-940 cm^{-1} (Fig. 3a). Las señales de las banda de amida III se detectan en la región de 1240-1270 cm^{-1} , mientras que las bandas de la deformación de metilenos y metilos se detecta en la región de 1450 cm^{-1} (Fig. 3d). En la región de 1636-1700 cm^{-1} se detecta la señal de la banda amida I (Figura 3c). La señal hidroxilos en la región de 3200 cm^{-1} es incrementada en materiales que contiene sílice. La modificación de colágeno con PEOd-LDI y sílice índice un cambio más fuerte en las bandas Raman de colágeno, en comparación con la modificación con PEOt-HDI. Este efecto puede asociarse con diferencias en la interacción con el agua entre colágeno entrecruzado con LDI, PEO triol o sílice, y colágeno modificado con HDI o PEO diol. Estas diferencias pueden ejercer un efecto sobre la respuesta celular en un sistema de cultivo *in vitro* o durante la interacción material-huésped.

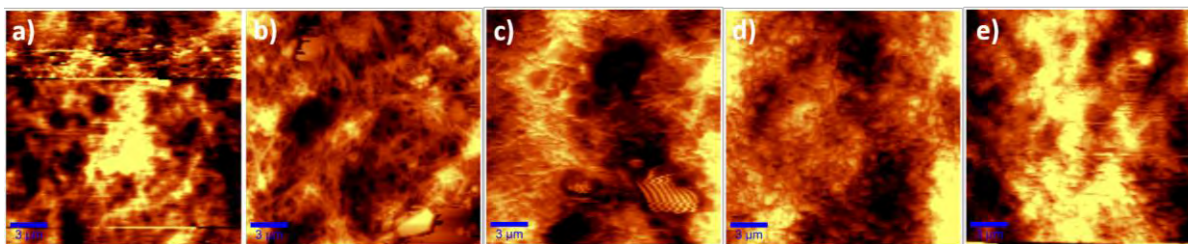


Figura 2. Micrografías obtenidas por AFM de los distintos tipos de materiales sintetizados, a) material de colágeno sin entrecruzante, b) entrecruzado con PEOt-HDI, c) PEOt-HDI-Si, d) PEOd-LDI, e) y PEOd-LDI-Si. Barra de escala de 3 μm . En todos los casos, se usó el modo “tapping” de microscopía de fuerza atómica con los mismos parámetros de amplitud, frecuencia de resonancia y definiciones de imágenes.

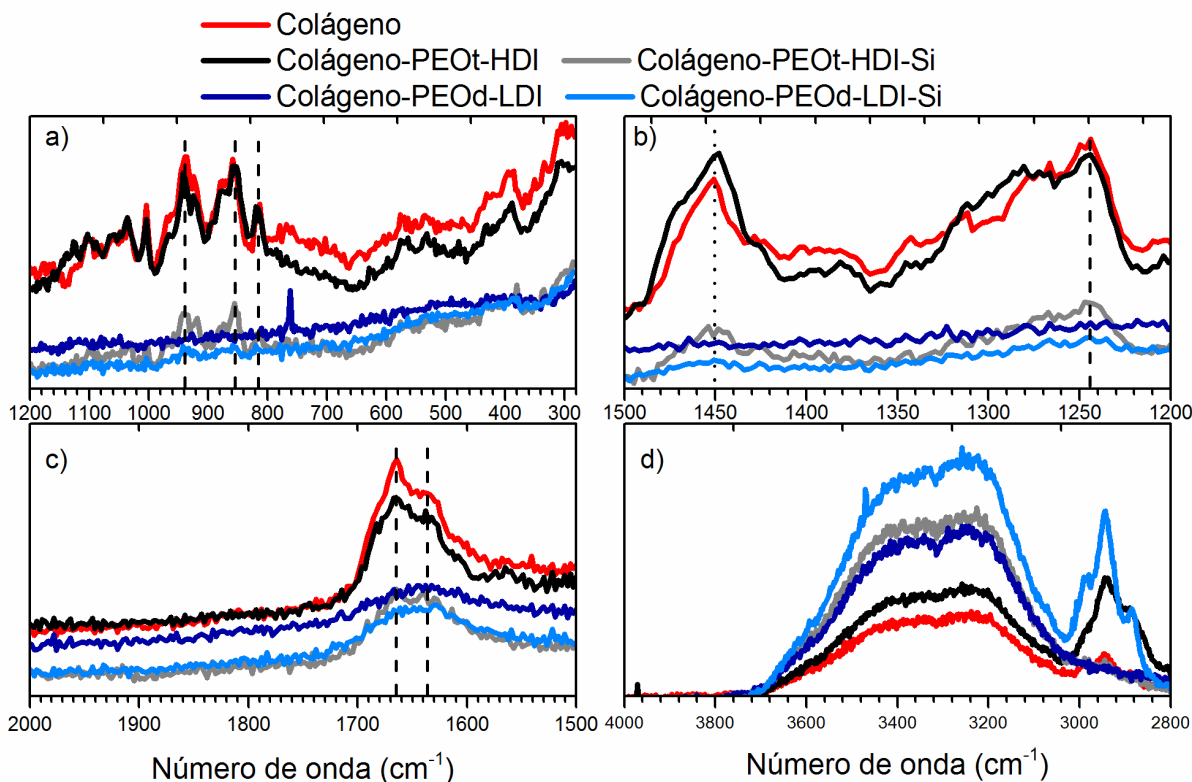


Figura 3. Espectros Raman de los distintos tipos de materiales sintetizados: material de colágeno sin entrecruzante, material de colágeno entrecruzado con PEOt-HDI, PEOt-HDI-Si, PEOd-LDI, y PEOd-LDI-Si.

Conclusiones

La estructura química de los oligoureanos solubles en agua modifica la estructura fibrosa del colágeno detectada por AFM, y obtenida como resultado del proceso simultáneo de fibrilogénesis, entrecruzamiento y secado por evaporación del agua. La presencia de sílice parece modificar la interacción de los materiales de colágeno-oligoureano con el agua del medio.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó gracias al financiamiento mediante los proyectos CB2011/164440 y 204992 (SEP-CONACYT) y Convocatoria CIO-UG 2014&15. PUMG agradece una beca (22987) de proyecto SEP-CONACYT.

Referencias

- [1] S. Heinemann, T. Coradin, and M. F. Desimone, *Biomater. Sci.*, 1, 688–702, (2013).
- [2] E. C. Soller, D. S. Tzeranis, K. Miu, P. T. So and I. V. Yannas. *Biomaterials*, 33 (19), 4783-4791, (2012).
- [3] B. V. Slaughter, S. S. Khurshid, O. Z. Fisher, A. Khademhosseini and N. A. Peppas, *Adv. Mater.*, 21, (32-33), 3307–3329, (2009).
- [4] T. Halthur, “Multilayer Structures for Biomaterial Applications: Biomacromolecule-based Coatings”, PhD. Thesis, Intitute for Surface Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2005.
- [5] R. Zhao, K. L. Sider and C. A. Simmons, *Acta Biomater.*, 7 (3), 1220-1227, (2010).
- [6] T. He, Y. Zhang, A. C. K. Lai and V. Chan, *Biomedical Materials*, 10, 015015, (2015).

- [7] Z. Mao, X. Zhou and C. Gao, *Biomater. Sci.*, 1, 896-911, (2013).
- [8] K. L. Spiller, R. Anfang, K. J. Spiller, J. Ng, K. R. Nakazawa, J. W. Daulton and G. Vunjak-Novakovic, *Biomaterials*, 35 (15), 4477-4488, (2014).
- [9] T. D. Sargeant, A. P. Desai, S. Banerjee, A. Agawu and J. B. Stopek, *Acta Biomater.*, 8(1), 124-132, (2012).
- [10] E. A. Phelps, N. O. Enemchukwu, V. F. Fiore, J. C. Sy, N. Murthy, T. A. Sulchek, T. H. Barker and A. J. García, *Adv. Mater.*, 24 (1), 64-70, (2012).
- [11] G. Tronci, A. T. Neffe, B. F. Pierce and A. Lendlein, *J. Mater. Chem.*, 20 (40), 8875-8884, (2010).
- [12] A. M. Jonker, D. W. P. M. Lóik and J. C. M. van Hest, *Chem. Mater.*, 24 (5), 759-773, (2012).
- [13] B. Mendoza, J. L. Mata, A. Vega, J. V. Cauich and Á. Marcos, *J. Mater. Chem. B*, 2 (19), 2874-2882, (2014).
- [14] Y. J. Hwang and J. G. Lyubovitsky, *Biopolymers*, 99 (6), 349-356, (2013).
- [15] D. V. Shepherd, J. H. Shepherd, S. Ghose, S. J. Kew, R. E. Cameron and S. M. Best, *Appl. Materials*, 3 (1), 014902, (2015).
- [16] Z. Tosun and P. S. McFetridge, *J. Neural Eng.*, 7 (6), 066002, (2010).
- [17] G. Tronci, C. A. Grant, N. H. Thomson, S. J. Russell and D. J. Wood, *J. R. Soc. Interface*, 12 (102), 20141079, (2015).

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN NANOCOMPOSITO DE QUITOSANO/ALGINATO, CARGADO CON CLORANFENICOL Y MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA CON ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA

Díaz-Gutiérrez Ana,¹ Morales-Ávila Enrique,² López-Tellez Gustavo³

¹ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. michelle.adg@gmail.com

² Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.

³ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable. UAEM-UNAM

Resumen

Debido a la actual resistencia bacteriana a antibióticos como el cloranfenicol, se propuso un composito a base de biopolímeros alginato (ALG) y quitosano (CTS), modificado con nanopartículas de plata y cargado con cloranfenicol (CLF), con un efecto antimicrobiano evidenciado por las características antimicrobianas de la plata y el antibiótico, soportados en una matriz polimérica. Se preparó el nanocomposito mediante pre-gelificación de alginato con CaCl_2 y la formación de un complejo polielectrolítico con quitosano.

La caracterización por UV-Vis, TEM y SEM, evidencia la formación del sistema a evaluar.

El composito ALG/CTS-AgNP's-CLF mostró importantes propiedades antimicrobianas en *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*.

Introducción

Los compositos de polímeros tienen una creciente atracción por sus aplicaciones como materiales de barrera para protección de alimentos, componentes en dispositivos ópticos y biomédicos [1]. Al dispersar partículas nanométricas a un composito, presentan modificaciones en el incremento del área interfacial y con esto de las propiedades del material compuesto [2], adicionalmente, la estructura de los nanocompositos da lugar a materiales con propiedades estructurales muy superiores a la de los microcompositos [3].

Los nanocompositos formados a base de quitosano son excipientes funcionales de unión limitada y con alta biodisponibilidad [4]. Por otro lado el alginato ha sido ampliamente usado para encapsular fármacos [5].

Estos compuestos juntos forman una matriz polimérica mediante un proceso de pre-gelificación del alginato y la formación de un complejo polielectrolítico de alginato y quitosano [6]; dicha matriz polimérica da estabilidad y soporte a las nanopartículas de plata, cuya capacidad antimicrobiana [7] sumatoria disminuye la administración de antibióticos como el cloranfenicol, cuyos efectos tóxicos y de resistencia bacteriana forman parte del contexto actual [8].

Parte Experimental

La elaboración del nanocomposito se efectuó mediante pre-gelificación, añadiendo una solución salina de CaCl_2 al 0.335% a una solución de alginato 0.1% con nanopartículas de plata previamente sintetizadas por reducción de nitrato de plata con citrato de sodio 1%, para finalmente añadir quitosano 0.08% con cloranfenicol 5 mg/mL.



La caracterización, tanto de las nanopartículas de plata como del compuesto, se efectuó por espectrofotometría UV-Vis, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido SEM.

Para evidenciar la actividad antimicrobiana se recurrió a la siembra directa del compuesto CTS/ALG-AgNp's-cloranfenicol, con la bacteria grampositiva *Staphylococcus aureus* y la bacteria gramnegativa *Escherichia coli*, a 18, 24 y 36 h de incubación y se comparó con la actividad del compuesto CTS/ALG, CTS/ALG-cloranfenicol, CTS/ALG-AgNp'S, y las soluciones de cloranfenicol y AgNp's.

Resultados y Discusión

La lectura con espectrofotómetro UV-VIS muestra la presencia del compuesto de alginato/quitosano, de las nanopartículas de plata, mediante la observación del plasmón superficial de resonancia y la presencia de cloranfenicol. Los resultados por TEM muestran los tamaños de las nanopartículas de plata próximos a 50 nm y de forma esférica y los resultados por SEM arrojan datos acerca de la estructura del nanocompuesto, con una forma esférica, aunque como es de esperarse, de mayor tamaño respecto a los tamaños observados de las nanopartículas.

Los resultados de los ensayos microbiológicos del nanocompuesto CTS/ALG-AgNp's muestran una mayor actividad antimicrobiana respecto a los demás compuestos y polímeros, aún así, el compuesto CTS/ALG-AgNp's-cloranfenicol, exponen una importante actividad antimicrobiana a 18, 24 y 36 h de incubación, respecto a los compuestos CTS/ALG, CTS/ALG-cloranfenicol, y las soluciones de cloranfenicol y AgNp's.

Conclusiones

La elaboración del nanocompuesto de compuestos biodegradables ALG/CTS-AgNp's-cloranfenicol, que queda evidenciada en las lecturas espectrofotométricas UV-Vis, TEM y SEM, y presenta una importante actividad antimicrobiana respecto a los compuestos CTS/ALG, CTS/ALG-cloranfenicol, y las soluciones de cloranfenicol y AgNp's, no así para el compuesto CTS/ALG-AgNp'S, cuya actividad antimicrobiana fue la mayor, siendo para la bacteria gramnegativa *Escherichia coli* para la que se observan los resultados más evidentes respecto a la bacteria grampositiva *Staphylococcus aureus*.

Referencias

- [1] Alvarado, C., Galindo, A., et al. 2012. Alternativas para la Funcionalización de NTC's. Aplicación en nanomateriales poliméricos. 69(58).
- [2] Zapata, P. 2009. Tesis para optar al grado de Doctora en Química. Polimerización in situ de polietileno y polipropileno usando nanopartículas de silicato. Evaluación de las propiedades del nanocompuesto final. Universidad de Chile. Programa de Doctorado en Química.
- [3] Darder, M., Aranda, P., et al. 2007. Bio-nanocomposites: nuevos materiales ecológicos, biocompatibles y funcionales. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Anales de la Real Sociedad Española de Química. (1): 21-29. ISSN 1575-3417
- [4] Díaz, A. 2010. Tesis de Grado para optar al Título de Químico Farmacéutico. Desarrollo de un procedimiento de recubrimiento de microcápsulas de quitosano y alginato que comprenden mesalamina para liberación colónica. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias.
- [5] Ayarza, J. 2014. Los alginatos: 20000 usos de las algas submarinas. Revista de Química Pontificia Universidad Católica del Perú. 28(1-2): 19-23.
- [6] Goycoolea, F., Remuñán, C., et al. 2009. Nanopartículas a base de polisacáridos: quitosano. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia. Farmacia.



- [7] Alvarado, R., Solera, F., et al. 2014. Síntesis sonoquímica de nanopartículas de óxido de cinc y de plata estabilizadas con quitosano. Evaluación de su actividad antimicrobiana. Revista Iberoamericana de Polímeros. 15(3). ISSN-e 0121-6651.
- [8] Morales, Y., Herrera, M., et al. 2007. Cloranfenicol, un antibiótico clásico como alternativa en el presente. Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas. 38(1).

MODELO ELECTRO-REOLOGICO BASADO EN MEMBRANAS FLEXO-ELECTRICAS INMERSAS EN FLUIDOS VISCOELASTICO CON APLICACIÓN A LAS CELULAS CILIADAS EXTERNAS

Edtson Emilio Herrera Valencia,¹ Mayra Luz Sánchez-Villavicencio,² Fausto Calderas García,³ Mariano Pérez Camacho,¹ Raul Ramón Mora Hernández,¹ Consuelo Matías Garduño,¹

¹ Carrera de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Campus II, Batalla 5 de Mayo S/N Esq. Fuerte de Loreto. Col. Ejército de Oriente. email: edtson_ed@hotmail.com

² Departamento de Ciencias de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAM-I), Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Ciudad de México, D.F., 09340, México

³ Centro de Innovación Aplicada en tecnológicas Competitivas, CIATEC, Omega 201 Industrial Delta. C.P. 37545 León, Guanajuato

Resumen

La flexo-electricidad aplicada a las membranas utiliza un campo eléctrico impuesto para crear flexión entre ellas, la cual es utilizada por las células ciliadas externas (CCE) ubicadas en el oído interno. En este trabajo, se modela la respuesta mecánica oscilatoria de una membrana flexo-eléctrica circular (MFC) inmersa entre dos fases viscoelásticas. La MFC es expuesta a un campo eléctrico armónico de pequeña amplitud con frecuencia arbitraria. La respuesta dinámica del sistema, es típica de un oscilador armónico forzado y puede mostrar curvas resonantes en la potencia total. La amplitud, la frecuencia y la anchura de las curvas resonantes en la potencia son de relevancia para el funcionamiento de las células ciliadas externas (CCE), las cuales dependen de la inercia que proviene de las fases viscoelásticas y la relación entre la elasticidad de la membrana y la de los líquidos en contacto.

Introducción

La flexo-electricidad es la capacidad que tiene un sistema físico de cambiar su curvatura por efecto de una gente externo, específicamente un campo eléctrico. Una de las aplicaciones de la flexo-electricidad son las células ciliadas externas que se encuentran en la parte interna del oído y son conocidas como amplificadores biológicos, es decir son sistemas que transforman las ondas de sonido en energía mecánica y a su vez amplifican el sonido [1,2]. La flexo-electricidad en las membranas timpánicas, es un efecto del acoplamiento electromecánico entre la curvatura promedio de la membrana y la polarización eléctrica macroscópica que es esencial para la fisiología de la audición. La flexo-electricidad aplicada a las membranas utiliza un campo eléctrico impuesto para crear flexión entre ellas, la cual es utilizada por las células ciliadas externas (CCE) ubicadas en el oído interno. Motivados por el funcionamiento de la (CCE), en este trabajo se modela la respuesta mecánica oscilatoria de una membrana flexo-eléctrica circular inmersa entre dos fases viscoelásticas sujetas por un campo eléctrico armónico de pequeña amplitud con frecuencia arbitraria. [1,2].

Parte Teórica

La configuración física y la geometría de la membrana flexoeléctrica atado a un tubo capilar que contiene dos fluidos viscoelásticos se define en la Fig. 1. Un tubo capilar de radio "a" contiene una membrana flexo-eléctrica que se encuentra sujeta a la parte central del capilar en $z = L$. Por encima y por debajo de la membrana hay dos fluidos Viscoelásticos de viscosidades $\{\eta_b, \eta_t\}$, tiempos de relajación $\{\lambda_b, \lambda_t\}$ y

densidades $\{\rho_b, \rho_t\}$ respectivamente. La presión en la parte superior de la capa superior y en la parte inferior de las capas inferiores son iguales a una constante que denotamos como P_0

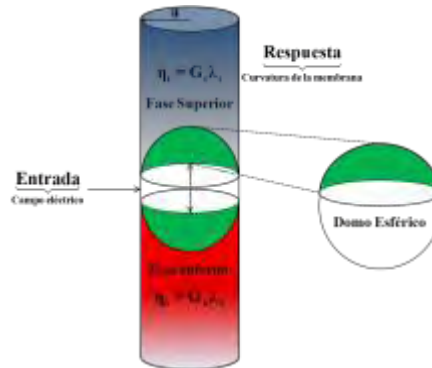


Figura 1. Esquema de la geometría y el funcionamiento de la mecánica flexoelectric, en una geometría capilar de radio $r = a$ y la longitud axial $z = L$.

El campo de entrada distorsiona la membrana circular inicialmente plana en un casquete esférico de radio y altura. El accionamiento flexoelectrico crea un flujo viscoelástico capilar en la parte superior de contacto (T) y la parte inferior (b) fluidos de viscosidades y tiempos de relajación. Mediante la imposición de un campo eléctrico fluctuante de la membrana oscila y desplaza los fluidos viscoelásticos superior e inferior incompresibles; destacamos que el flujo de Poiseuille sólo se genera por el efecto flexoelectrico de la membrana causado por el campo impuesto [1,2]. La deformación de la membrana se describe por una cúpula esférica de altura h y el radio. La ecuación de forma que describe la dinámica promedio de curvatura de la membrana se encuentra mediante la formulación de la ecuación de balance de tensión normal a través de la membrana flexoelectrico oscilante [1,2]:

$$\underbrace{(c_f \mathfrak{S}) E(t)}_{\text{Input flexoelectric driving force}} = \underbrace{\Delta p(z=L, t)}_{\text{Bulk viscoelastic fluids' stress jump}} + \underbrace{(2\gamma_o + (2k_c + \bar{k}_c) \mathfrak{S}) H(t)}_{\text{Restoring membrane elastic force}} \quad (1)$$

donde el factor geométrico $1 / \mathfrak{S} = a^2 / 8$ indica la zona de deformación característica asociada con la copa esférica se muestra en la Fig. 1 y. La ecuación de la forma de la membrana (1) es un equilibrio entre los mecanismos eléctricos, la diferencia de presiones debido a la parte superior e inferior de la membrana y la fuerza de restauración elástica de la membrana. La fuerza flexoelectrico oscilante $F_E(t)$

$$F_E(t) = (c_f \mathfrak{S}) E(t) = c_f (8 / a^2) E(t) \quad (2)$$

es proporcional al campo eléctrico externo impuesto $E(t)$ y el coeficiente flexoelectrico C_f indica el efecto inverso, a través del cual se crea el desplazamiento vertical de la membrana [1]. Conforme la membrana fluctúa, los fluidos Viscoelásticos en contacto disipan y almacenar energía en el flujo capilar debido a las oscilaciones hacia arriba y hacia abajo producidas por la membrana flexoelectrica [1]. La fuerza vertical total en la membrana $|\mathbf{k}\mathbf{k} : \Delta \mathbf{T}_b| (t) = \Delta p(z=L, t)$ contiene ambas contribuciones viscosas y elásticas y se calcula a partir del flujo capilar viscoelástico oscilatoria en un tubo de longitud total $2L$ [1]. La diferencia de presiones en $z = L$ esta descrito por la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta p(z=L,t)}{L} = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right) \sigma_{rz} - (\rho_t + \rho_b) \frac{\partial v_z(r,t)}{\partial t}; \sigma_{rz} = \sigma_{rz}^{(t)} + \sigma_{rz}^{(b)} = \left(\frac{G_t \lambda_t}{1 + \lambda_t \partial_t} + \frac{G_b \lambda_b}{1 + \lambda_b \partial_t} \right) \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (3a,b)$$

Donde la componente del tensor de esfuerzos rz es la suma de las dos contribuciones en las dos fases viscoelásticas. En la Ec. (3) $\rho_t + \rho_b$ es la densidad total del sistema (parte superior e inferior del capilar). En la Ec. (6) la componente rz del esfuerzo cortante está dada por la suma de dos elementos de Maxwell en serie. La extensión natural de este modelo, para tomar en cuenta otro tipo de efectos consiste en cambiar el operador diferencial en la Ec. (3) por otro matemáticamente más complejo. Es importante notar que la discontinuidad en el esfuerzo es lineal con L. La fuerza de recuperación producida por la membrana flexoeléctrica es proporcional a la curvatura promedio $H(t) = -R^{-1}(t)$:

$$F_M(t) = (2\gamma_0 + (2k_c + \bar{k}_c) \mathfrak{I}) H(t) \quad (4)$$

En donde $2\gamma_0 + (2k_c + \bar{k}_c) \mathfrak{I}$ es la tensión efectiva de la membrana que incluye dos contribuciones principales: La primera de ellas debido a la tensión interfacial γ_0 , y la segunda asociada con los efectos de frontera debido a la flexión y torsión de los efectos de borde. Sustituyendo el gradiente de presión y el esfuerzo cortante total (Ecs. 3,6), en la ecuación de forma (Ec.1), se obtiene la ecuación gobernante en el sistema. La rapidez de la curvatura $dH(\xi)/d\xi$ es proporcional al flujo volumétrico $Q(t)$ debido a las ondulaciones de la membrana flexo-eléctrica en las fases viscoelásticas:

$$Q(t) = \int_0^{2\pi} \int_0^a Vz(r,t) r dr d\theta = -\pi \int_0^a \frac{\partial}{\partial r} Vz(r,t) r dr = -\frac{\pi a^4}{2} \frac{dH(\xi)}{d\xi} \quad (5)$$

Las Ec. (1-5) son las más importantes de la presente investigación y son punto de partida en el presente proyecto. Utilizando variables adimensionales, la ecuación electro-reológica es obtenida:

$$\underbrace{b_2^* (k, \bar{\lambda}_t, \bar{\lambda}_b) \ddot{H}(\bar{t})}_{\text{Inertia}} + \underbrace{b_1^* (k, \Sigma_{\bar{\eta}}) \dot{H}(\bar{t})}_{\text{Bulk-Viscous}} + \underbrace{\bar{H}(\bar{t})}_{\text{Elastic-Membrane}} = a_0^* \left(\underbrace{kb_2^* (k, \bar{\lambda}_t, \bar{\lambda}_b) \ddot{E}(\bar{t}) + \dot{E}(\bar{t}) + \bar{E}(\bar{t})}_{\text{Flexoelectric Force}} \right) \quad (6)$$

Los números adimensionales del modelo de la Fig. (6) están definidos de la siguiente manera: (i) Memoria: este número es el producto de dos tiempos de Maxwell adimensionales y obedece la siguiente restricción matemática $\bar{\lambda}_t + \bar{\lambda}_b = 1$, y define la asimetría entre las fases viscoelásticas, es decir que tan viscoelástica es una fase con respecto a la otra. Por ejemplo, cuando $\bar{\lambda}_t \bar{\lambda}_b \ll 1$ (Alta asimetría) uno de los fluidos es muy Viscoelástico y el otro es casi inelástico, es decir su tiempo de relajación adimensional de Maxwell es tan pequeño, que puede considerarse como inelástico. El caso opuesto es cuando $\bar{\lambda}_t \bar{\lambda}_b = 1/4$ (Baja asimetría) ambos fluidos tienen el mismo valor en sus tiempos de relajación y por lo tanto la misma elasticidad. El segundo grupo tiene que ver con la viscosidad de bulto $\Sigma_{\bar{\eta}} = \bar{\eta}_t + \bar{\eta}_b$ en el sistema la cual, satisface que en la elasticidad total de las dos fases es igual a la unidad, i.e. $\bar{G}_t + \bar{G}_b = 1$. El valor numérico de la viscosidad total en el sistema está determinado por el producto de los tiempos viscoelásticos de Maxwell en las dos fases, por lo que se puede expresar la siguiente ecuación: $\Sigma_{\bar{\eta}} = \Sigma_{\bar{\eta}} (\bar{\lambda}_t \bar{\lambda}_b)$. Finalmente, el último número adimensional es la razón elástica k, la cual es un cociente entre la elasticidad de la membrana y la elasticidad de bulto de las fases viscoelásticas definida por: $0 < k < (1 + \bar{M}^{-1})^{-1}$ Existe

dos límites evidentes en el número adimensional k , cuando la elasticidad de la membrana es pequeña en comparación con la elasticidad del bulto, i.e. $k \ll 1$, se tiene una membrana deformable (blanda), por el contrario, cuando se tiene una membrana con una elasticidad grande en comparación con la del fluido el sistema se comporta como un sólido (membrana rígida). Finalmente las dos funciones adimensionales que aparecen en el término inercial y en el viscoso de la Ec. (6) los cuales, son definidos de la siguiente manera: $b_2^*(k, \bar{\lambda}_t \bar{\lambda}_b) = \bar{\lambda}_t \bar{\lambda}_b / k$; $b_1^*(k, \Sigma_\eta) = 1 + (1-k)k^{-1} \Sigma_\eta$.

Resultados y Discusión

La potencia disipada puede ser calculada a través del promedio de la fuerza motriz y el flujo volumétrico inducido por las oscilaciones de la membrana en las fases viscoelásticas.

$$\bar{P}(\bar{\omega}, a_0^*, b_1^*, b_2^*, k) = \frac{1}{2} a_0^* \frac{(b_1^* - 1) \bar{\omega}^{-2} + (1 - k b_1^*) b_2^* \bar{\omega}^{-4}}{(1 - b_2^* \bar{\omega}^2) + (b_1^* \bar{\omega})^2} \quad (7)$$

En la Fig.2 se presenta la potencia en función de la frecuencia adimensional para diferentes valores del radio elástico. Los parámetros utilizados en esta simulación corresponden al modo III que corresponde a una fase muy viscoelástica y la otra con muy poca viscoelasticidad.

Se observa que el máximo valor de la membrana se obtiene para $k = 0.5$, y el valor máximo de la potencia se obtiene en $\bar{P}_{\max} = 0.125$. Dos regímenes se pueden observar en la Fig.2 (i) A valores de radio elástico de $k \in (\varepsilon, 0.5)$ las curvas resonantes aumentan hasta el valor máximo en $k = 0.5$, mientras que (ii) para $k \in (0.5, 1)$, el máximo y el ancho de las curvas resonantes decrecen, debido a los mecanismos elásticos asociados con el radio elástico. Un hecho importante, en esta simulación, es el de que el número adimensional $a_0^*(k)$ está determinado por las propiedades flexoeléctricas del material a través del radio elástico k .

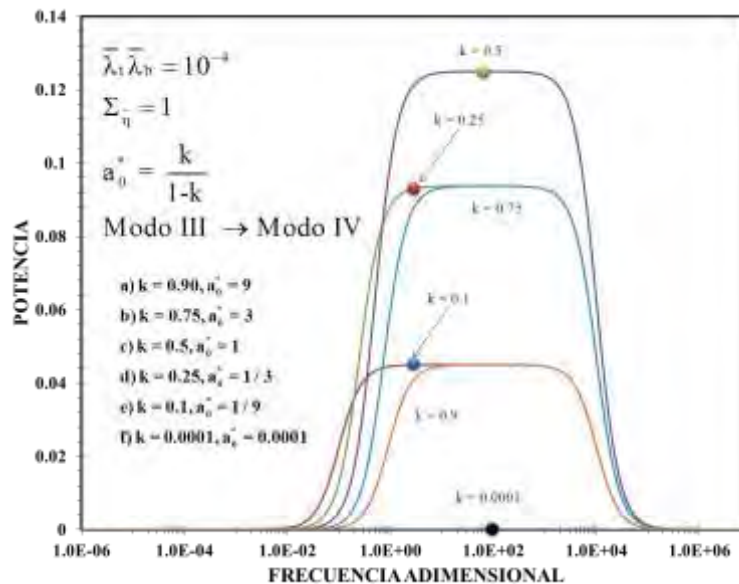


Figure 2. Potencia de disipación en función de la frecuencia adimensional.



Conclusiones

Se deduce un modelo electrorreológico que describa los cambios en la curvatura en función del campo eléctrico aplicado y las propiedades viscoelásticas del medio y elásticas de la membrana flexo-eléctricas. Se presenta una metodología general en el régimen de viscoelasticidad lineal, con el fin de incorporar diferentes mecanismos a través de las ecuaciones constitutivas.

A partir de los resultados obtenidos se mejora y corrige el modelo membranodinámico recién publicado en Journal of Non-Newtonian Fluid mechanics (2014) por Abou-Dakka et al. (2012), introduciendo un término que cuantifica los efectos flexoeléctrico acoplados con la membrana.

Se obtiene soluciones analíticas, para la curvatura como función del tiempo (inicio de curvatura) y las propiedades del medio (fases viscoelásticas y membrana elástica).

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM <<IN115615 >> << Fenómenos de Transporte y Reología de Fluidos Complejos Aplicados a Sistemas Biológicos>>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca otorgada. MLSV agradece a CONACYT el apoyo de la beca No. 270963 para estudios doctorales.

Referencias

- [1] M. Abou-Dakka, E. E. Herrera-Valencia, A.D. Rey. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 185-186, 1-17 (2012).
- [2] E.E. Herrera-Valencia, A.D. Rey. Phil. Trans. R. Soc. A. 372: 20130369/1-28 (doi: 10.1098/rsta.2013.0369)

UTILIZACIÓN DE UN POLÍMERO CON ACEITE ESENCIAL DE ORÉGANO PARA EL CONTROL DE CONTAMINACIÓN MICROBIOLÓGICA DE LA FRESA

Maria Azucena Figueroa Pérez ^{1*}, Marithza Guadalupe Ramírez Gerardo ¹, Zaira Yunuen García Carvajal ², Estefania Lazcano Díaz ², Yanet Karina Gutiérrez Mercado ², Eduardo Padilla Camberos ².

¹ Ingeniería en Industrias Alimentarias. TESVG-Tecnológico de Estudios Superiores de Villa Guerrero. Estado de México.

² Unidad de Biotecnología Médica Farmacéutica. CIATEJ-Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco. figueroaazucena@outlook.es

Resumen

Se utilizó una película a base de Alcohol Poli vinílico (Poly (Vinyl) Alcohol (PVA)) y pectina, adicionada con aceite esencial de orégano. Se realizaron tres ciclos de congelamiento y descongelamiento de la mezcla. Se mostró actividad antimicrobiana in vitro de la película con aceite, en las bacterias de *Salmonella choleraesuis* y *Escherichia coli*, a diferencia del control que fue la película sin aceite esencial. En fresas contaminadas, la película con aceite disminuyó 4.6 log UFC/mL para *E. coli* y 4.9 log UFC/mL en *S. choleraesuis*. La película con aceite esencial puede ser una de las alternativas a utilizarse para el control de la contaminación microbiana en fresa.

Introducción

Las frutas y verduras frescas pueden ser sometidos a la contaminación por bacterias y hongos durante y después de su cosecha, la fresa es uno de los frutos que puede contaminarse por *E.coli*, *S.enterica*, *Yersinia enterocolitica*, entre otras [1].

El control de patógenos transmitidos por los alimentos requiere el uso de múltiples técnicas de conservación en la fabricación y almacenamiento. Una amplia gama de conservantes se utilizan para extender la vida útil de un alimento mediante la inhibición del crecimiento microbiano. En la actualidad el consumidor busca alimentos con conservantes naturales, lo que la industria alimentaria se ha interesado en la búsqueda de alternativas naturales como lo son los aceites esenciales [2]. Los aceites esenciales son extraídos de plantas o especias son fuentes ricas en compuestos biológicamente activos como los terpenoides y fenoles. La capacidad de los aceites esenciales de plantas para proteger a los alimentos contra los microorganismos patógenos ha sido reportada por varios investigadores [3, 4, 5, 6]. Los aceites esenciales no solo los han utilizado en la industria alimentaria, también los han utilizado en productos farmacéuticos con potenciales terapéuticos [5].

El PVA es un polímero soluble en agua, tiene valiosas propiedades como la biodegradabilidad, biocompatibilidad, resistencia química y buenas propiedades mecánicas [7], además tiene una excelente capacidad de formación de películas [8] y lo han utilizado también para la elaboración de fibras, recubrimientos para papel, entre otros [9].

En este trabajo se elaboró una película utilizando un polímero como el PVA con pectina y aceite esencial de orégano, para el control de población microbiana *in vitro* difusión-disco (en agar y fase vapor) y en fresa. En investigaciones se han demostrado que los aceites esenciales se pueden añadir a las películas para alargar la vida útil de los alimentos y como agente antimicrobiano [10], hasta el momento no hay estudios que reporten la elaboración de películas PVA y pectina, que contenga aceite esencial de orégano.

Parte Experimental

Elaboración de la película

La elaboración de la película se realizó como se describe en la literatura [11], con algunas modificaciones. Se solubilizó PVA al 7.8% en agua destilada a una temperatura de 40 °C (baño maría), posteriormente se aumentó la temperatura a 90 °C y se dejó en agitación continua por 1 hora. Se hidrató la pectina y se incorporó en agua a una temperatura de 98 °C, para obtener una concentración final de 5% de pectina.

Ambas soluciones se mezclaron a temperatura ambiente con una proporción de 1:1 en donde se agregó PVA y pectina, a un pH de 3.9. Se agregó aceite esencial de orégano 2% (previamente mezclado con tween-20 0.5% p/v). Esta mezcla se agitó con un Ultra-turrax (TISSUE-TEAROR™) por 15 min. Posteriormente se vació en moldes (13.4 cm x 13.4 cm).

Para la elaboración de la película sin el aceite esencial de orégano solo se pesó PVA y pectina se mezcló y una vez homogénea la mezcla, se vació en moldes de plástico (13.4 cm x 13.4 cm).

Los moldes con la mezcla se congelaron por 24 horas a 18 °C y se dejaron descongelar por dos horas y se volvió a congelar, este proceso de congelación y descongelación se repitió dos ciclos más.

Actividad antimicrobiana in vitro en agar

La prueba de la actividad antimicrobiana de la película *in vitro* se realizó por el método de difusión-disco en agar [4,5]. Se cortó la película tratada (PT, con aceite esencial de orégano) en discos de 14 mm de diámetro y se colocó en placas de Petri con AMH (agar Mueller Hinton), previamente inoculadas con *E. coli* (8.3×10^7 UFC/mL) y *S. choleraesuis* (1×10^8 UFC/mL). Se incubaron a 37 °C por 24 h. Esta prueba se realizó por triplicado al igual que el control que es la película no tratada (PNT) sin aceite esencial de orégano. El diámetro de la zona de inhibición de crecimiento alrededor del PT y PNT, se midió con un vernier (calibrador de acero inoxidable, cod. 14394, marca: TRUPER) [7].

Actividad antimicrobiana in vitro fase vapor

La actividad antimicrobiana de la fase vapor de la PT se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [4, 5]. La PT de 14 mm de diámetro se colocó en las tapas, las placas de Petri con AMH se inocularon con *E. coli* (8.3×10^7 UFC/mL) y *S. choleraesuis* (1×10^8 UFC/mL) se sellaron herméticamente con parafilm y se incubaron a 37 °C por 24 h de manera invertida. Las pruebas se hicieron por triplicado al igual que el control que es la PNT. El diámetro de la zona de inhibición de crecimiento alrededor del PT y PNT se midió con un vernier (calibrador de acero inoxidable, cod. 14394, marca: TRUPER) [12]

Actividad antimicrobiana en fresa

Se realizó una mezcla de las bacterias, en la cual se agregó *E. coli* y *S. choleraesuis* en agua estéril [3], con algunas modificaciones.

Se adquirieron 2 kg de fresas (mercado de abastos de Gdl, Jal.), se tomó una muestra aleatoria de 40 fresas en las que aparentemente presentaron un mismo tamaño y que no tuvieran ningún daño físico ni en descomposición. De las 40 fresas solo se seleccionaron 24 que al pesarlas, mantuvieron un peso promedio de 12-14 g. Se lavaron con agua de grifo y se dejaron secar a temperatura ambiente por una hora, sobre una toalla absorbente en campana de flujo laminar. Después, las fresas se inocularon con la mezcla de las bacterias, sumergiéndolas por 15 min, se retiraron de la mezcla y se dejaron secar por 2 h en una charola de acero inoxidable. Transcurrida las 2 h, las 24 fresas se dividieron en 6 grupos de 4 fresas cada uno, tres grupos para PT y otros tres grupos para PNT.

Se determinó la población inicial de las bacterias *E. coli* y *S. choleraesuis*, como se describe en la literatura [3,13] con algunas modificaciones, antes de colocar las fresas y envolverlas con la película,

al azar se tomó una fresa por cada grupo y se realizó un lavado en bolsas estériles (Nasco WHIRL-PAK) (18.5 cm x 7.5 cm) agua estéril; por 15 min se agito con las manos suavemente. Después por cada una de las bolsas que contenían una fresa se tomó solución del lavado y se hicieron cuatro diluciones (1:10, 1:100, 1:1000 y 1:0000), se tomó una muestra de la última dilución y se inoculó en placas con a MH y se incubaron a 37 °C por 24 h. Esta prueba se realizó por duplicado.

Las fresas con la película se colocaron en un recipiente (11.2 cm x 10.0 cm x 4.8 cm de ancho) y se dejaron por seis días.

En el último día se determinó la población final de las bacterias *E. coli* y *S. choleraesuis* en la fresa, como se describe en la literatura [3,12] con algunas modificaciones. Se realizó de la misma manera que el conteo de la población inicial, solo que únicamente para determinar la población final se hicieron cuatro diluciones para la solución de lavado, de las fresas que estuvieron con la PNT, ya que el lavado de las fresas con la PT, solo se tomó una muestra del sobrenadante de lavado y se inoculó en placas con a MH y se incubaron a 37 °C por 24 h.

Resultados y Discusión

Actividad antimicrobiana in vitro en agar

La PT resulto ser más eficaz para *S. choleraesuis* ya que mostro mayor actividad antimicrobiana que en *E. coli* (Tabla 1).

Tabla 1: *Actividad antimicrobiana in vitro en agar de la PT*

Bacteria	Halos de inhibición (mm de diámetro)
<i>S. choleraesuis</i>	38.3 ± 1.52
<i>E. coli</i>	23±1.0

En la PNT (control) en ambas bacterias no presentaron halo de inhibición (Figura 1).

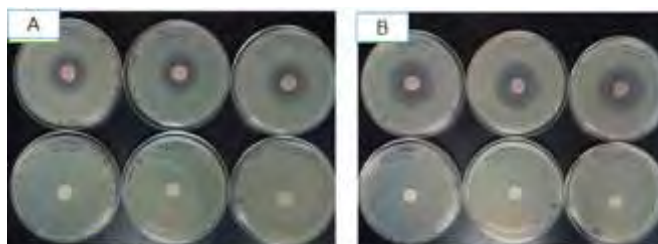


Figura 1. *Halos de inhibición de la actividad antimicrobiana de la PT (placas superiores) y PNT (placas inferiores). A) E. coli B) S. choleraesuis.*

Al comparar los resultados con la investigación que se reporta en la literatura [5], donde evaluaron la actividad antimicrobiana de las películas comestibles de proteína de soya incorporadas con aceite esencial de orégano en *E. coli*, y las películas comestibles de puré de tomate y aceite esencial de orégano (1.5%) en *S. enterica*, los halos de inhibición de nuestra película presento mayor actividad antimicrobiana, cabe aclarar que se utilizó una concentración ligeramente mayor.

En otro estudio realizado [9] evaluaron la actividad antimicrobiana del aceite esencial de orégano (2%) en película de proteína de soya y glicerol sus resultados fueron más favorables, a comparación con los que obtuvimos en este trabajo.

Actividad antimicrobiana in vitro fase vapor

La mayoría de los métodos existentes para evaluar la actividad antimicrobiana de sustancias, requieren contacto directo entre el agente activo y el microorganismo, aunque hay otras donde se evalúa el efecto de los componentes volátiles, es por eso que en este trabajo se realizó la prueba fase vapor (prueba que no tiene contacto directo) [4], donde las PT y PNT se colocaron en las tapas de la placa, en la Figura 2 se muestran los halos de inhibición y en la Tabla 2 los mm de diámetro de los halos de inhibición.

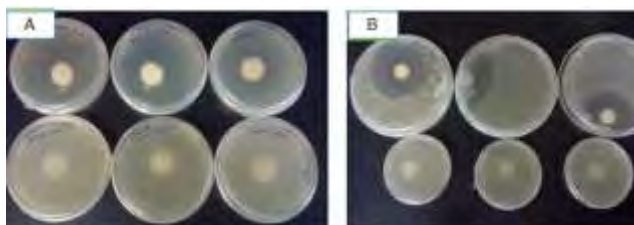


Figura 2. Halos de inhibición de la actividad antimicrobiana de la PT (placas superiores) y PNT (placas inferiores). A) *E. coli* B) *S. choleraesuis*.

Tabla 2: Actividad antimicrobiana *in vitro* fase vapor de la PT

Bacteria	Halos de inhibición (mm de diámetro)
<i>S. choleraesuis</i>	35±8.5
<i>E. coli</i>	21±1.1

En otras investigaciones evaluaron la actividad antimicrobiana del aceite esencial de orégano en diferentes concentraciones en fase vapor en películas de manzana [4], comparando sus resultados con los de nuestro trabajo los halos de inhibición de la su película de manzana está más grande que los que obtuvimos con la película, con la diferencia que en la película de manzana utilizaron una concentración del 3% de aceite esencial de orégano.

El efecto antimicrobiano del aceite esencial del orégano se debe principalmente a sus componentes volátiles que tiene, especialmente el timol y carvacrol [12].

Actividad antimicrobiana en fresa

En la evaluación de la actividad antimicrobiana de la PT en fresas inoculadas con una mezcla de *E. coli* y *S. choleraesuis* (6.3×10^6 UFC y 7×10^6 UFC respectivamente), se observó una disminución de contaminación microbiana donde *E. coli* con la PT disminuyó 4.6 log UFC/mL y en *S. choleraesuis* disminuyó 4.9 log UFC/MI (Tabla 2), en los controles (PNT) aumento 1.1 log UFC/mL (Figura 3).

Se reportan estudios de elaboración de películas que utilizan agentes antimicrobianos como son los aceites esenciales de anís, tomillo orégano, pimienta, ajo, clavo, canela, salvia, romero, vainilla, bergamota; para la inhibición de bacterias u hongos en frutas y verduras e incluso para panificación, queso y cárnicos [14, 15, 16]. Solo que de lo anterior hasta el momento no se ha elaborado una película con aceite esencial orégano donde evalúen la actividad antimicrobiana en fresa. En el estudio Moore [17] evaluaron la actividad antimicrobiana del aceite esencial de orégano directo en hojas de lechuga y espinacas, comparando sus resultados con los que obtuvimos no hay mucha variación tanto en la disminución de bacterias.

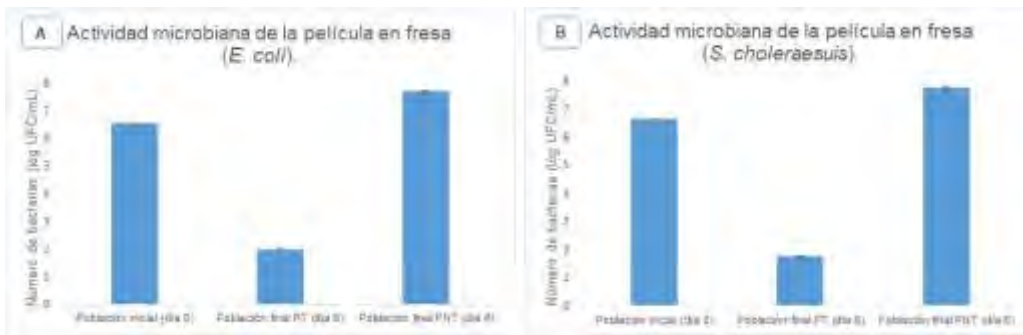


Figura 3. Actividad microbiana de las películas en fresa. Figura A) *E. coli*. Figura B) *S. choleraesuis*. Las diferencias entre las muestras se determinaron utilizando el Software statgraphics versión XVI.1, Anova simple LSD, con un valor de $P \leq 0.05$ con un nivel del 95% de confiabilidad.

Conclusión

El aceite esencial de orégano incorporado a la película elaborada con PVA y pectina, se puede utilizar para la disminución del crecimiento de bacterias en *E. coli* y *S. choleraesuis*. Se requiere de más investigaciones para que esta película pueda ser utilizada como alternativas en la producción de películas con el aceite esencial de orégano para fresa y en otros alimentos

Referencias

- [1] M. M. El-Mogy, B. W. Alsanusi. Cassia oil for controlling plant human pathogens on fresh strawberries, *Food Control*, 28 (1), 157-162 (2012).
- [2] M. Hyldgaard, T. Mygind, R. L. Meyer. Essential oils in food preservation: mode of action, synergies, and interactions with food matrix components, *Frontiers in MICROBIOLOGY*, 3(4), doi: 10.3389/FMICB.2012.00012, (2012).
- [3] B. S. Mahmoud, A. R. Bhagat, Linton, R. H. Inactivation kinetics of inoculated *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enterica* on strawberries by chlorine dioxide gas, *Food Microbiology*, 24, (7-8):736-744, (2007).
- [4] W. X. Du, R. J. Avena, S. S. Hua, T.H. McHugh. Antimicrobial volatile essential oil in edible films for food safety, *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advance 1124-1134*, (2011).
- [5] P. Pérez, N. Ferreira, L. Costa, N. Ramos, O. Liparini, W. Azevedo. Assessment of the efficiency of essential oils in the preservation of postharvest papaya in an antimicrobial packaging system, *Food Technology* 15 (4), 307-316, (2012).
- [6] M. Ghasemlou, N. Aliheidari, R. Fahmi, S. Shojaee-Aliabadi, B. Keshavarz, M. J. Cran, R. Khaksar. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils, *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 1117-1126, (2013).
- [7] D. Panaitescu, A. N. Frone, M. Ghiurea, L. Chiulan. Influence of storage conditions on starch/PVA films containing cellulose nanofibers, *Industrial Crops and Products*, 70, 170-177, (2015).
- [8] N. Khalifa, H. Kaouach, R. Chtourou. Improvement of a Si solar cell efficiency using pure and Fe³⁺ doped PVA films, *Optical Materials*, 45, 9-12, (2015).
- [9] E. Franco, S. Delvasto, F. Zuluaga, F. Marti. Caracterización del haz proyectado en el proceso de electrohilado de PVA, *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 3, 1097-1103, (2009)
- [10] K. Vu, R. Hollingsworth, E. Leroux, S. Salmieri, M. Lacroix. Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries, *Food Research International*, 44-(1), 198-203, (2011).



- [11] Y. Martínez, I. Cavello, R. Hours, S. Cavalitto, G. Castro. Immobilized keratinase and enrofloxacin loaded on pectin PVA cryogel patches for antimicrobial treatment, *Bioresource Technology*, 145, 280-284, (2013).
- [12] C. Amadio, R. Medina, C. Dediol, M. Z. Zimmermann, S. Miralles. Aceite esencial de orégano: un potencial aditivo alimentario, *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias UNCuyo*, 43(1), 237-245, (2011).
- [13] J.B. Gurtler, R. B. Bailey, T. Z. Jin, X. Fan. Reduction of an *E. coli* O157:H7 and *Salmonella* composite on fresh strawberries by varying antimicrobial washes and vacuum perfusion, *Food Microbial*, 189, 113-118, (2014).
- [14] M. Ramos, A. Jiménez, M. Peltzer, M. Garrigós. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging, *Journal of Food Engineering*, 109, 513-519, (2012).
- [15] L. Sánchez, M. Cháfer, A. Chiralt, C. González. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*, *Carbohydrate Polym*, 82(2), 277-283, (2010).
- [16] E. Maher, S. Entsar. Chitosan based edible films and coating: A review, *Materials Science and Engineering: C*, 33(4), 1819-1841, (2013).
- [17] K. Moore, C. Gerber, J. Patel, M. Friedman, D. Jaroni, S. Ravishankar. Antimicrobial activity of oregano oil against antibiotic-resistant *Salmonella enterica* on organic leafy greens at varying exposure times and storage temperatures, *Food Microbiology*, 34, 123-129, (2013).

ANDAMIOS CELULARES DE ESTRUCTURA MIXTA PARA APLICACIONES ORTOPÉDICAS

Josué Austria,¹ Juan Morales-Corona,² Roberto Olayo²

¹ Departamento de Ingeniería Eléctrica, UAM Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, T-120, Iztapalapa, México, D.F., josueaustria@hotmail.com

² Departamento de Física, UAM Iztapalapa

Resumen

Mediante la combinación de las técnicas prototipado rápido y electrohilado se ha construido un andamio celular híbrido con posibilidades de aplicación en ortopedia reconstructiva y otras aplicaciones que requieran definición de forma controlable y microarquitectura de micro y nanofibras. Se propone esta combinación de fases con el objetivo de aprovechar el excelente desempeño de los andamios electrohilados, reforzándolos mecánicamente con una fase rígida de capas de polímero fundido depositado controladamente. Se espera que este andamio funcione temporalmente como prótesis degradándose paulatinamente, promoviendo la proliferación celular y la formación de neot Tejido óseo hacia el interior del volumen de biomaterial.

Introducción

Las lesiones óseas de origen traumático y patológico son un problema de salud pública importante cuyas soluciones clínicas implantables actuales suelen reemplazar de por vida las estructuras tratadas; la ingeniería de tejidos óseos, una nueva tendencia en estrategias terapéuticas ortopédicas, se basa en el uso de materiales que sirvan como un remplazo temporal, vía hacia una autorestauración orgánica. En la última década la ingeniería de tejidos óseos ha registrado avances sin precedentes, una estrecha colaboración de equipos multidisciplinarios (ingenieros, biotecnólogos, biólogos, médicos, etc.) comienza a generar resultados de amplia aplicación clínica en el mediano plazo. Los retos actuales son: Diseño y construcción de estructuras de soporte personalizadas y optimizadas en recursos y efectividad, dominio de los mecanismos de señalización a nivel célula, reconstrucción de defectos óseos de gran tamaño [1], [2]. El reto de la ingeniería de tejidos es imitar lo que pasa en la naturaleza, la tendencia en la arquitectura de andamios es hacia materiales con potencial angiogénico dado que se ha aceptado que la nutrición por el mecanismo de difusión tiene un alcance máximo de 200 μm , insuficiente para la irrigación de andamios poblados de dimensiones considerables. Se han venido realizando múltiples trabajos buscando una adecuada vascularización de los andamios, entre ellos incluso hay algunos que retoman viejos métodos como la vascularización intrínseca usando el modelo AV loop (Erol & Spira, 1979), pero todos ellos plantan la adecuada irrigación por vasos sanguíneos como un requisito indispensable para casi cualquier andamio exitoso. Adicionalmente, es ahora claro que los procesos de mecanotransducción son decisivos en la neoformación de tejido y se busca empatar las propiedades mecánicas de los andamios con aquellas del tejido que se pretende restaurar. Hay además un consenso en cuanto a la necesidad de cargar los andamios con factores de crecimiento, promotores de adhesividad, citoquinas, fármacos y/o genes terapéuticos que optimicen el anclaje y la proliferación de las diferentes líneas celulares cultivadas. La ingeniería de tejidos es posiblemente el método más prometedor para la restauración de piezas óseas; un número importante de investigaciones sobre diversas técnicas y materiales buscan convertirla en la opción más segura, accesible, disponible y eficaz para satisfacer la necesidad de soluciones en ortopedia clínica. Sin embargo, el estado actual de estas

técnicas no permite producir andamios viables, pues en la gran mayoría de los casos se carece de vascularización y funcionalidad (e.g. Figura I-3). Esto se atribuye a la falta de control en el diseño de la microarquitectura, aunado al bajo índice de éxito de los biofactores actuales[3]–[6]. Contrario a lo anterior, los estudios de crecimientos celulares sobre fibras electrohiladas gozan de un alto índice de éxito y Olayo y cols han hecho estudios con células gliales, nerviosas[7], hepáticas[8] y testiculares[9] obteniendo resultados preliminares que indican que el uso de polímeros semiconductores derivados del pirrol tiene una función citoprotectora con posible acción regeneradora de tejido vivo funcional. La regeneración de tejidos, particularmente tejido óseo, es un tema muy en boga entre la comunidad científica, abordado desde diferentes perspectivas que plantean estrategias para la construcción de andamios bioactivos capaces de promover la adecuada regeneración de secciones grandes de huesos largos[10]. El presente trabajo busca sentar precedentes básicos para la construcción de bioprótesis bioactivas hacia una mejor solución para los pacientes infantiles con osteosarcoma de grado avanzado cuya intervención quirúrgica implica la extirpación de secciones de gran tamaño de huesos largos como fémur, tibia o húmero, y para quienes la solución actual son los implantes metálicos extensibles, los cuales requieren generalmente de, por ejemplo, para las extremidades inferiores, igualación de la longitud por calzado, mientras es posible, y mediante subsecuentes intervenciones para la elongación de la prótesis.

La técnica Electrohilado

El electrohilado o electrospinning es una técnica de producción de fibras delgadas a partir de la elongación de un polímero en estado líquido mediante fuerzas de atracción electrostática. El polímero puede encontrarse fundido o en solución. Las fuerzas de atracción empleadas provienen de un campo electrostático intenso entre un par de electrodos (positivo y negativo), viajando el chorro o jet desde un electrodo (comúnmente el positivo) hacia el otro (electrodo de recolección, comúnmente tierra) formando en su viaje una trayectoria ramificada en forma de cono (cono de Taylor). Las fibras formadas, de diámetros desde algunos nanómetros hasta unos cientos de micrómetros, suelen acomodarse de forma aleatoria (a menos que se induzca algún tipo de ordenamiento), formando textiles cuya estructura se ha asociado a estructuras biológicas como la matriz extracelular de algunos tejidos. Las fibras electrohiladas han encontrado sus principales aplicaciones en áreas científicas y tecnológicas emergentes como las nanotecnologías y la ingeniería de tejidos como filtros avanzados, sistemas de liberación controlada de sustancias y mayoritariamente como andamios [11]–[13].

El prototipado rápido y la impresión en 3 dimensiones

El prototipado rápido (RP) es un proceso automatizado que abarca una serie de tecnologías para la obtención de objetos volumétricos, diseñados por computadora, mediante la adición y/o sustracción de capas de sustratos utilizando control numérico computarizado (CNC). Las técnicas de RP actuales se basan en el desplazamiento fino, en el plano cartesiano XYZ, de un cabezal (que porta herramientas de corte, desbaste, sinterización, y/o depósito de materiales) con respecto a una superficie de formado sobre la cual está fijo el material a maquinar o sobre la cual se va depositando el material en forma de líquido, polvo y/o lámina. Los objetos producidos por estas técnicas pueden ser destinados a su uso directo o pueden servir de medios para la construcción de otros objetos, funcionando como moldes o maquetas. Se suele llamar impresión 3D a las técnicas aditivas de RP en general, entre las principales se pueden mencionar: la estereolitografía, el sinterizado de metales, el sinterizado láser selectivo, el depósito de materiales fundidos (ceras y polímeros), la superposición de laminados, la Inyección de tintas especiales y la consolidación por ultrasonido extrusión.[14].

El presente trabajo propone una técnica para superar las limitantes mecánicas y aprovechar el excelente desempeño de los andamios electrohilados, se propone combinar el electrohilado con el depósito por extrusión controlada de plásticos para formar un andamio de capas intercaladas de tela de fibras electrohiladas y paredes sólidas extruídas con capacidad de carga mecánica (Fig. 1). Se espera que un andamio de este tipo tenga la rigidez necesaria para fungir temporalmente como prótesis con la

peculiaridad de degradarse al tiempo que promueva la proliferación celular y la formación de tejido óseo por el crecimiento de regiones sanas hacia el interior del volumen de biomaterial. Se encontraron pocos trabajos que implementan esta filosofía y todos ellos reportan un mejor desempeño de los andamios híbridos comparados con su contraparte pura. Se han utilizado tecnologías de hardware y software libres, Makerbot, Arduino y Processing básicamente.

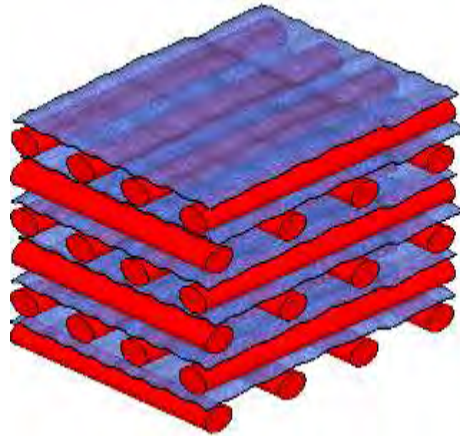


Figura 1. Arquitectura del andamio propuesto.

Parte Experimental

Se diseñó un andamio híbrido basado en la impresión de una estructura en un patrón $0^\circ/90^\circ$, el cual ofrece simplicidad de trazo y algunos autores han concluido que es el de mejor desempeño mecánico a compresión [15]. En conjunto con los Departamentos de Ortopedia e Ingeniería de Tejidos del HIMFG se concluyó que el andamio a construir debería ser de geometría sencilla (cubo de arista 30 mm. Aprox.), pero que permitiera hacer una primera evaluación, al menos de manera aproximada, acerca de la resolución alcanzada por la técnica híbrida. Se buscó además que su posterior reproducción bajo condiciones asépticas controladas pudiera tener aplicación inmediata en experimentos in vivo. Se construyó así un andamio PLA/PLA con los siguientes parámetros de producción: *Electrohilado*, solución: PLA petroquímico (Promoplast) 12% (peso/volumen) en cloroformo (Sigma-Aldrich) (85%) adicionado con etanol (Fermont) (15%), alta tensión: 25.5 kV, setpoint presión positiva: 47 psi., setpoint presión negativa: -1 psi., Distancia inicial entre electrodos: 17 cm., paso en Z': 0.8 mm., tiempo de exposición de cada capa: 2 min., solvente de lavado: cloroformo grado reactivo, temperatura: 34°C, velocidad de barrido en X: 100 min⁻¹, velocidad de barrido en Y: 100 min⁻¹, paso en X: 3 mm., paso en Y: 3 mm., *Extrusión*, PLA de origen vegetal (NatureWorks / 4042D), filamento de 3 mm. (diámetro real: 2.88 mm.), tasa de alimentación del extrusor: 20 mm/s., paso en Z': 0.5 mm., temperatura de subcámara: 44°C, temperatura del extrusor: 220°C, velocidad de avance horizontal: 55 mm/s. El tiempo de construcción de la muestra fue de aproximadamente 37 min.

Resultados y Discusión

Se construyó un andamio celular de dos fases, combinando las técnicas prototipado rápido y electrohilado (Fig. 2), dada su macro y microarquitectura, se propone con posibilidades de aplicación en ortopedia reconstructiva, previo tratamiento superficial con polipirrol polimerizado por plasma de RF. Mediante los experimentos se encontró que la calibración de la impresora 3D utilizada no es trivial, deben obtenerse los parámetros óptimos para cada material y éstos cambian de una máquina a otra, por lo que no hay documentación disponible de aplicación universal, en vez de esto, hay guías que proponen diversos métodos de ajuste, los cuales no siempre llevan a los mejores resultados. Se ha observado también que es de crucial importancia el adecuado purgado del extrusor, previo a la construcción de

cada andamio, debido a que el PLA y algunos otros polímeros sufren una degradación considerable una vez que permanecen a altas temperaturas durante tiempos prolongados en el dado de extrusión después de una sesión de uso.

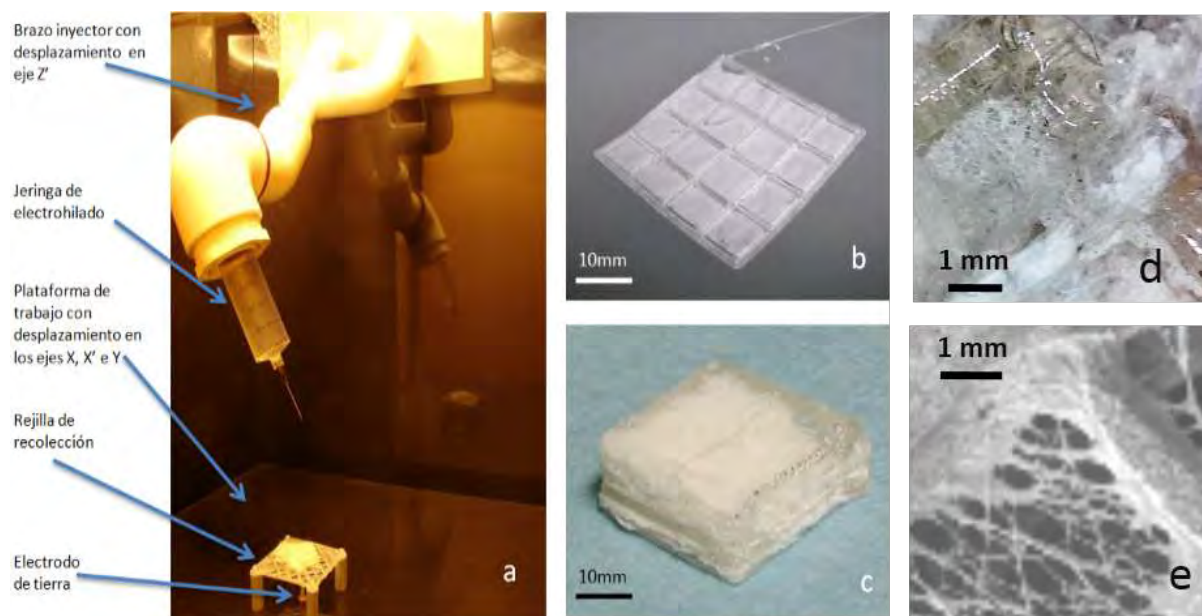


Figura 2 a) Subcámara de electrohilado en funcionamiento b) Una sola capa de andamio extruido/electrohilado c) Superposición de 12 capas. d) Andamio diseccionado (microscopio óptico digital). e) Andamio diseccionado (microfotografía SEM).

Conclusiones

Cualitativamente se puede concluir que se han podido combinar las técnicas electrohilado e impresión tridimensional de termoplásticos extruidos para formar andamios con potencial como medios de cultivo tridimensionales, los cuales cuentan con suficiente rigidez para proponerlos como andamios con posibilidades de conservar su estructura durante las maniobras de implantación en paciente, así como durante su estancia temporal hacia una degradación total paulatina. Su implantación experimental tendrá como prerequisite una serie de pruebas entre las cuales se proponen su caracterización mecánica y estudios biológicos *in vitro* de andamios tratados superficialmente con plasma de Ppy.

Agradecimientos

Se agradece la valiosa colaboración de Eugenia Méndez Macías, Everardo Severiano Barojas, David Austria Pérez y Fernando Austria Escobedo en la concepción y ejecución de este trabajo. Se agradece también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal (SECITI) por el soporte financiero proporcionado.

Referencias

- [1] M. E. Valentinuzzi, *Understanding The Human Machine A Primer for Bioengineering. Series on Biomaterials and Bioengineering Vol. 4*. World Scientific Publishing, 2004.
- [2] T. Guda, M. Appleford, S. Oh, and J. L. Ong, *Curr. Top. Med. Chem.*, 8 (4), 290–9, (2008).

- [3] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine (2nd Edition)*. Elsevier, 2004.
- [4] J. M. Jukes, S. K. Both, A. Leusink, L. M. T. Sterk, C. a van Blitterswijk, and J. de Boer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 105 (19), 6840–5, (2008).
- [5] E. Ramin and R. a Harris, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.*, 223 (3), 289–301, (2009).
- [6] L. Ciocca, F. De Crescenzo, M. Fantini, and R. Scotti, *Comput. Med. Imaging Graph.*, 33 (1), 58–62, (2009).
- [7] R. Olayo, L. Álvarez, R. Lozano, A. Escalona, C. Morales, J. Morales, M. . Olayo, G. J. Cruz, C. Ríos, A. Díaz-Ruiz, and H. Salgado-Ceballos, “Implantes de polímeros sintetizados por plasma en lesiones de médula,” in *La Física Biológica en México: Temas Selectos 2*, L. GarcíaColín, L. Dagdug, M. Picquart, and E. Vázquez, Eds. El Colegio Nacional, 2008, pp. 195–205.
- [8] J. Austria, E. Severiano, R. Olayo, O. Ramírez-Fernández, J. Morales, L. E. Gómez-Quiroz, and M. C. Gutiérrez-Ruiz, “Plasma surface modification of nanofibers obtained by electrospinning,” in *1st US-Mexico Symposium on advances in polymer science, Macromex 2008 Memories*, B.C.S., México: SPM, 2008, p. TGN-P-011.
- [9] J. Morales, A. Raya, A. Parra, D. Esquiliano, L. Acevedo, and R. Olayo, “Pruebas in vivo e in vitro de producción de testosterona en andamios poliméricos recubiertos con una película delgada de polipirrol sintetizada por plasma,” in *Memorias XXII Congreso nacional de la Sociedad Polimérica Mexicana*, 2009, pp. BIO-O-07, ISBN: 978-970-764-827-2.
- [10] W. L. Mondy, D. Cameron, J.-P. Timmermans, N. De Clerck, A. Sasov, C. Casteleyn, and L. A. Piegl, *Biofabrication*, 1 (3), (2009).
- [11] D. H. Renekera, A. L. Yarin, H. Fong, and S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.*, 87 (9), (2000).
- [12] A. Greiner and J. H. Wendorff, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 46 (30), 5670–5703, (2007).
- [13] Q. P. Pham, U. Sharma, and A. G. Mikos, *Tissue Eng.*, 12 (5), 1197–1211, (2006).
- [14] I. Ozbolat and Y. Yu, “Bioprinting towards Organ Fabrication: Challenges and Future Trends,” 2013.
- [15] I. Zein, D. W. Hutmacher, K. C. Tan, and S. H. Teoh, *Biomaterials*, 23 (4), 1169–1185, (2002).

INCORPORACIÓN Y PRUEBAS DE LIBERACIÓN DE UN FÁRMACO EN UN GEL DE CARBOXIMETILCELULOSA

*Rocío Antonio Cruz,^{1,2} Claudia E. Ramos Galván,² Gabriela Barbosa Moreno,² Nora A. Purata Pérez,¹ Noé Sosa Domínguez³

¹ Ingeniería Química, Bioquímica y Ambiental, Instituto Tecnológico de Villahermosa, Carretera Villahermosa-Frontera km 3.5, Ciudad Industrial, Villahermosa, Tabasco, MÉXICO. C.P. 86010. rantonio@itvillahermosa.edu.mx

² Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Av. 1° de Mayo s/n, Col. Los Mangos, Ciudad Madero, Tamaulipas, C.P. 89440, MÉXICO.

³ Ciencias Químicas-Biológicas, Universidad del Noreste, Prolongación Av. Hidalgo #6315, Col. Nuevo Aeropuerto, Tampico, Tamaulipas, C.P. 89337, MÉXICO.

Resumen

Se obtuvo celulosa a partir de un desecho agrícola (piña), este desecho se recolectó en el estado de Tabasco con la finalidad de buscar nuevas alternativas para el aprovechamiento de residuos agroindustriales y es debido a esto que la presente investigación realizó la síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) y el gel de CMC a partir de la celulosa obtenida del bagazo de piña, controlando temperatura y tiempo de reacción, así como concentración del glutaraldehído (GA). Se evaluaron sus características de absorción para determinar su capacidad de ser utilizado como sistema de liberación e impregnarle un fármaco (ketoprofeno). Las pruebas de hinchamiento y liberación fueron realizadas a 35, 37 y 39°C, variando el pH 6, 7 y 8. Además, se caracterizaron por FTIR y SEM.

Introducción

Existen en la actualidad desechos agrícolas que no son aprovechados y que son quemados provocando contaminación al medio ambiente. Actualmente, de toda la piña que se utiliza en el país, solo el 35% de ella es aprovechada, y el resto se desecha, empleando herbicidas tóxicos para acelerar su degradación cuya función es secar los residuos para posteriormente quemarlos, sin embargo la toxicidad de estas sustancias es acumulativa. Con un tratamiento adecuado de NaOH y n-octanol al bagazo de piña es posible obtener celulosa y posteriormente obtener carboximetilcelulosa (CMC) mediante una funcionalización con monocloroacetato de la sal de sodio, las propiedades de la CMC son: solubilidad, estabilidad química y capacidad de gelificación (hinchamiento), esta última permite que se utilice en sistemas de liberación controlada de fármacos vía transdérmica, que a diferencia de la vía oral evita efectos metabólicos, se elimina la sustancia activa del individuo instantáneamente y es de acción prolongada. Esta investigación tiene la finalidad de sintetizar un gel de CMC para evaluar la incorporación del ketoprofeno (KTP) y ser utilizado en un sistema de liberación controlada.

Parte Experimental

Extracción de celulosa.

Se agregó 5 g de bagazo de piña seco en un reactor de vidrio con 400 mL de n-octanol y 10 mL de NaOH al 40% en peso a 150°C durante 3 h, después se filtra y se purifica en un equipo Soxhlet durante 24 h y luego se seca a 45°C durante 36 h [1].

Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC).

Se colocó 1 g de celulosa obtenida en un reactor con 30 mL de 2-propanol y 3 mL de NaOH al 30% en peso, se agita durante 30 min. y después se adicionó 2.4 g de monocloroacetato de la sal de sodio y agita por otros 30 min., transcurrido ese tiempo se calentó a 55°C durante 5 h y finalmente se filtró, se lavó con una solución metanol-agua y se neutralizó con ácido acético, finalmente se secó a 55°C por 24 h [1]. Obtención del gel de carboximetilcelulosa.

Se agregó 5 g de CMC en una solución al 5% en peso y se le adicionó el agente de entrecruzamiento GA al 3% en peso y la mezcla obtenida se colocó en una placa y se seco en una estufa de vacío a 45°C durante 48 h, la película obtenida se lavo con agua desionizada y se seco durante 3 días hasta un peso constante [2].

Incorporación del fármaco en el gel de CMC.

Se introdujo una pequeña película del gel de CMC (aprox. 1 mg) en una solución etanol-agua 50:50 con una concentración de 50 mg/mL de KTP en ausencia de luz durante 48 h, transcurrido ese tiempo se retiro de la disolución y se elimino el exceso con papel filtro, colocándolas en un desecador durante 48 h [2].

Resultados y Discusión

Pruebas de hinchamiento.

En la tabla 1 se observan las pruebas de hinchamiento que se realizaron a diferentes intervalos de tiempo con las variaciones de temperatura y pH de cada xerogel de CMC. De acuerdo a resultados preliminares en estudios realizados en hidrogeles derivados de celulosa es posible identificar la tendencia de obtener el máximo grado de hinchamiento con valores bajos de pH y de temperatura, dado que el gel evaluado en la presente investigación forma parte de estos derivados, se vio favorecido su hinchamiento en condiciones iguales a las anteriores (pH 6 y 35°C) [3,4,5,2,6,8]. Esto ocurre debido a que cuando un hidrogel contiene grupos carboxílico, tal es el caso de la CMC, se produce un alto número de enlaces de hidrogeno, cuya red es más difícil de romper, para lo que se necesita un nivel elevado de pH o temperatura. En un medio ácido hay mayor repulsión electrostática entre los grupos carboxilos lo cual favorece la apertura de la red e incrementa la absorción el medio más ácido utilizado fue el pH 6, por lo que favoreció esta repulsión. Por el contrario, cuando se utilizan temperaturas elevadas, la termoreversibilidad del gel tiende a regresar a su estado original relajando las cadenas del polímero creando menos repulsiones entre ellas y disminuyendo por lo tanto el hinchamiento del gel como se apreció con los resultados al utilizar 39°C que fue la temperatura más elevada.

Tabla 1. Porcentajes de hinchamiento del gel de CMC (capacidad máxima de absorción)

	pH/hrs	1	3	6	9	12
35°C	pH 6	558.6%	914.0%	1269.5%	1625.0%	1929.6%
	pH 7	501.2%	852.0%	1202.9%	1403.4%	1754.2%
	pH 8	448.9%	798.0%	1047.4%	1246.9%	1546.1%
37°C	pH 6	507.8%	1066.4%	1269.5%	1472.6%	1574.2%
	pH 7	451.1%	1002.4%	1202.4%	1403.4%	1503.6%
	pH 8	399.0%	847.9%	1197.0%	1246.9%	1396.5%
39°C	pH 6	355.5%	863.3%	1066.4%	1117.2%	1167.9%
	pH 7	300.7%	801.9%	1002.4%	1052.5%	1102.6%
	pH 8	199.5%	698.3%	798.0%	897.8%	947.6%

El gel de CMC contiene grupos ionizables fijos a la red, al adicionar una solución buffer ocurre un proceso de intercambio iónico, cuando los grupos se ionizan se genera una presión osmótica de hinchamiento dentro del gel, pero cuando los grupos ionizados se desprotonan la presión osmótica de hinchamiento desaparece y el gel colapsa [8], por lo que es posible apreciar que no ocurrió un proceso de desprotonación durante el hinchamiento dado que el gel no colapsó. Por otro lado, la CMC dispersa

en forma de red o en solución no altera su estructura con un calentamiento solo presenta variaciones de viscosidad, la cual disminuye al aumentar la temperatura [9]. Durante estas pruebas fue posible apreciar la variación de la viscosidad del gel por los cambios en el ablandamiento en el mismo el cual fue mayor al utilizar la temperatura más alta (39°C) pero sin llegar a colapsar.

Las pruebas de liberación del KTP se realizaron mediante espectroscopia UV-Vis durante 6 h, midiendo el grado de absorbancia y a su vez permitió obtener la concentración máxima de KTP liberado. La máxima cantidad de KTP liberado fue 0.75 mg/mL a 39°C con pH de 8.

En la Figura 1 (a) se muestra el espectro infrarrojo del gel de CMC con una concentración de 3% de glutaraldehído, este presenta a 3390 cm^{-1} una banda debido al estiramiento OH, a 2934 y 2868 cm^{-1} dos más atribuidas a los estiramientos de los grupos CH saturados, a 1708 cm^{-1} la correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo C=O, a 1413 cm^{-1} una atribuida al estiramiento simétrico de los grupos COONa, finalmente a 1050 y 1113 cm^{-1} el estiramiento de los grupos C-O-C de la anhidroglucosa. Es posible observar unas bandas asimétricas poco pronunciadas que son atribuidas al agente entrecruzante (GA), estas se encuentran a 2880 cm^{-1} correspondiente a los grupos CH saturados y a 1706 cm^{-1} atribuida a los grupos C=O. En la figura 1 (b) se observa el espectro infrarrojo del gel CMC cargado con el fármaco KTP (ácido 2-(3-benzoilfenil propanoico). Referente a la CMC se presenta una banda a 3392 cm^{-1} correspondiente al estiramiento OH, a 2934 y 2945 cm^{-1} los estiramientos de los grupos CH saturados, a 1654 cm^{-1} el estiramiento del grupo C=O, a 1406 cm^{-1} la banda atribuida al estiramiento simétrico de los grupos COONa, finalmente a 1120 y 1060 cm^{-1} el estiramiento de los grupos C-O-C correspondientes a la anhidroglucosa con 3% de GA. Referente al KTP se presentan a 1711 cm^{-1} una banda intensa debida al grupo C=O, a 1581 cm^{-1} una banda correspondiente a la diarilcetona presente en la estructura de este compuesto, a 1448 cm^{-1} una banda debida al grupo CH₃, a 1315 cm^{-1} un estiramiento COOH, a 1285 cm^{-1} se presenta una banda fuerte debido a un estiramiento C-O ambos atribuidos al ácido carboxílico y finalmente a 722 cm^{-1} un doble pico correspondiente a los aromáticos mono y di-sustituados de la diarilcetona.

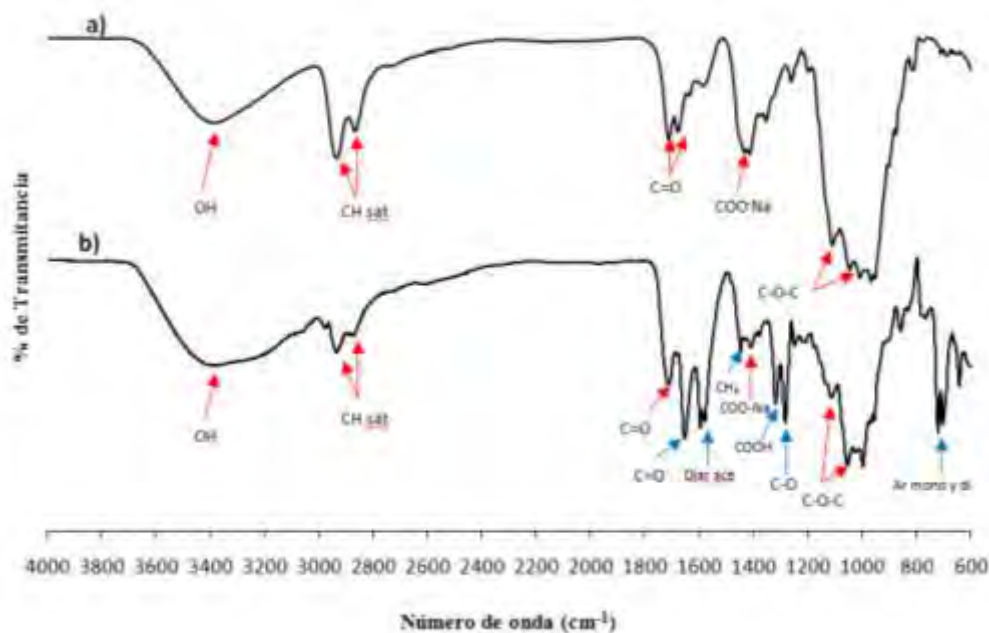


Figura 1. Espectro Infrarrojo de (a) gel de CMC y (b) gel de CMC cargado con KTP

En la figura 2 se presentan las micrografías de (a) celulosa, (b) CMC, (c) gel de CMC y (d) gel de CMC cargado con KTP a X 500. Es posible observar en la celulosa una cierta superficie rugosa y un poco fibrosa similar a la fibra del bagazo de la piña, característica fundamental en su estructura insoluble en agua, mientras que en la CMC a diferencia de la celulosa es posible apreciar una modificación en su estructura al cambiar de un material fibroso a uno con partículas más definidas, debido a la funcionalización, el material adquirió una estructura mucho más porosa y soluble en agua, lo que le permitió a su vez una fácil transformación a gel. Por otro lado, el gel de CMC entrecruzado con 3% de GA, fueron caracterizados en forma de película, y es posible apreciar la gran porosidad del material y el grado de rugosidad en el mismo. Se ha reportado que las partículas blancas presentadas en estos tipos de geles son atribuidas a la CMC que no logro entrecruzarse en su totalidad y las partes más oscuras es por el contenido aglomerado de este compuesto en la matriz [3,4,6]. Mientras que el gel de CMC cargado con KTP, se puede observar la incorporación de dicho fármaco en la mayor parte de la película aún estando a baja concentración (el tamaño del gel era de 100 mg y se adicionaron 50 mg en 1 mL de solución). El fármaco se aprecia dentro del gel como pequeñas partículas desordenadas en forma de hojuelas que cubren casi en su totalidad el área.

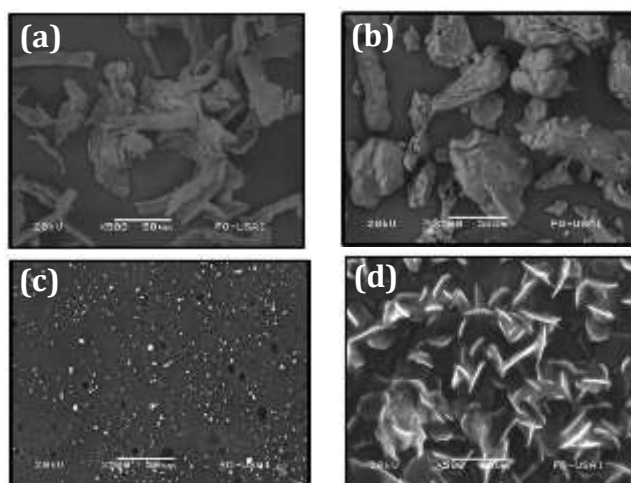


Figura 2. SEM de (a) celulosa, (b) CMC, (c) gel de CMC y (d) gel de CMC cargada con KTP

De acuerdo a referencias anteriores se ha reportado que la inclusión del KTP en cantidades mayores al 20% da como consecuencia superficies más blancas, más rugosas y con la formación de cristales; además el secado a bajadas temperaturas también afecta a la morfología ya que el enfriamiento inmoviliza la estructura más pronto cuando estas se encuentran todavía en estado desordenado debido al hinchamiento con etanol/agua [10].

Conclusiones

Los resultados muestran que algunos desechos agrícolas como el bagazo de piña son capaces de producir polímeros de uso comercial muy importante como son: la celulosa, carboximetilcelulosa (derivados de celulosa) y a su vez obtener geles con capacidad de absorción alta. Las técnicas de caracterización por FTIR, SEM y UV-Vis presentaron que es posible incorporar un fármaco en un gel de carboximetilcelulosa proveniente de un desecho agrícola (como se observa en SEM) y fue capaz de soportar las pruebas de hinchamiento hasta 39°C durante 12 h sin colapsar. Cuando un polímero en forma de gel con grupos ionizables entra en contacto con sustancias de pH reducidos se logra un incremento en la ionización, una reducción de las cargas, un incremento de repulsiones y por lo tanto

un hinchamiento superior, por el contrario, si es puesto en contacto con altas temperaturas, las cadenas del polímero se relajan y las repulsiones entre si también lo hacen, lo que reduce el hinchamiento. Debido a esto, los resultados obtenidos en las pruebas presentaron un máximo hinchamiento cuando fueron evaluados en los valores más bajos de pH y temperatura. El porcentaje máximo de hinchamiento fue obtenido a 35°C y pH de 6. El porcentaje máximo de liberación fue obtenido con pH de 8 y temperatura de 39°C.

Referencias

- [1] Viera M.C., Heinze Th., Antonio Cruz R., Mendoza Martínez A.M., *Cellulose*, 9, 203-212, (2002).
- [2] Zumaya Quiñones R., Antonio Cruz R., Rivera Armenta J., Chávez Cinco M.Y., Mendoza Martínez A.M., *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 10 (6), 288-296, (2009).
- [3] Aldana Arreola Juan Daniel. *Gel de carboximetilcelulosa a partir del bagazo de piña*. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, (2012).
- [4] Purata Pérez Nora Alicia. Estudio de liberación de un fármaco en un hidrogel de PAA/CMC. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, (2008).
- [5] Baumgartner S., Kristl J., Peppas N, *Pharmaceutical Research*, 19, 1084-1090, (2002).
- [6] Castro G. (2009). *Síntesis y caracterización de nanogeles y microgeles a partir de derivados de celulosa y poli (acrilatos)*. Tesis doctoral, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- [7] Müller W. (2001). *Parche tópico que contiene un principio activo antirreumático no esteroideo con un grupo ácido*. Oficina Española de Patentes y Marcas, España.
- [8] Sundaram G., Wang T., Chai C., *J. Appl. Polym. Scie.*, 102, 4665-4671, (2006).
- [9] Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Gurny R. *Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications*. *Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 57, 35-52, (2004).
- [10] Rivas V. *Síntesis y caracterización de geles a partir del ácido acrílico y derivados de celulosa*. Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, (2008).



ELABORACIÓN DE NANO-PARTÍCULAS BIODEGRADABLES DE DIFERENTE COMPOSICIÓN DL-LÁCTIDO/GLICÓLIDO ESTABILIZADAS ESTÉRICA Y ELECTROESTÉRICAMENTE

Jorge Carlos Ramírez Contreras, Héctor Martínez Martínez.

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Herosillo N° 140, colonia San José de los Cerritos. CP. 25294, Saltillo, Coahuila, México. E-mail: jorge.ramirez@ciqa.edu.mx .

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis del poli(DL-láctido) (PDLLA) y poli(DL-láctido-co-glicólido) (PLGA), para su uso en la elaboración de nano-partículas vía emulsión-evaporación en presencia de buffer fosfato salino. Como estabilizador estérico se utilizó poli(alcohol vinílico) (PVA) de diferente peso molecular, mientras que como estabilizador electroestérico la mezcla PVA-dodecil sulfato de sodio (SDS). Durante 28 días de almacenamiento a 37°C, la estabilidad coloidal de las nano-partículas estuvo en función del peso molecular del PVA y tipo de estabilizador. Además, la degradación de las nano-partículas vía hidrólisis fue dependiente del diámetro de partícula y composición DL-láctido/glicólido (DLLA/GA), mientras que la degradación de las películas de la composición DLLA/GA.

Introducción

En los últimos años se han elaborado polímeros sintéticos que por ser biodegradables y biocompatibles han tenido alguna aplicación en campo de médico. Tal es el caso de los polímeros tipo poliéster como el poli(láctido) (PLA), el poli(glicólido) (PGA) y el poli(láctido-co-glicólido) (PLGA) los cuales dependiendo de sus características, han tenido diversas aplicaciones como por ejemplo la elaboración de hilos para suturas, clavos y liberación controlada de fármacos [1]. En lo que respecta a este último, el PLGA se ha utilizado en forma de nanopartícula como una alternativa prometedora en el tratamiento de pacientes con cáncer [2]. Las nano-partículas de PLGA se pueden elaborar partiendo de polímero pre-formado al utilizar el método emulsión-evaporación [2]. Dicho método consiste en disolver por un lado, el polímero obtenido vía polimerización por apertura de anillo (ROP) en un solvente orgánico y por el otro, el tensoactivo en agua. Posteriormente, ambas soluciones se mezclan con la finalidad de emulsionar el sistema a altas velocidades de agitación. Posteriormente, el solvente orgánico se evapora con el fin de dar rigidez a las nanopartículas y formar un látex. Entre los estabilizadores que se han utilizado se encuentran los de tipo aniónico, catiónico y los no iónicos siendo éstos últimos los de mayor uso, en particular los de la familia PVA. Sin embargo, no existen reportes en la literatura donde se haya combinado dicho estabilizador estérico con el dodecilsulfato de sodio (SDS, estabilizador electorstático), con el fin de originar un estabilizador de tipo electroestérico. Por ello, en el presente trabajo de investigación se reporta el uso de la mezcla PVA-SDS como estabilizador electroestérico en la elaboración de nano-partículas de PDLLA y PLGA vía emulsión evaporación. Como estabilizadores testigos se utilizó el PVA de diferente peso molecular con un grado de hidrolisis del 87-89%. Durante la elaboración de las nano-partículas se determinó el diámetro de partícula (D_p) y contenido de polímero disperso (CPD), mientras que durante almacenamiento se estudió la degradación de las mismas mediante la evolución del peso molecular y cambios en pH, así como también en forma de películas poliméricas.

Parte Experimental

En la Tabla 1 se muestran las formulaciones utilizadas en la elaboración del PDLLA y PLGA vía ROP a 130°C. Las polimerizaciones se llevaron en un equipo de química combinatoria Chemspeed Technologies ASW 2000, provisto de 16 reactores encaquetados de 10 mL, una placa metálica que proporcionaba la agitación tipo orbital, un baño de aceite para controlar la temperatura de reacción y un tanque de argón para suministrar gas inerte al sistema de reacción. Una vez transcurrida la hora de reacción, cada polímero fue purificado mediante ciclos de disolución-precipitación utilizando como disolvente cloroformo y como precipitante metanol. Finalmente, cada polímero fue secado a 40°C durante 24 horas a presión reducida quedando listo para su caracterización (¹H-RMN, DSC y GPC) y uso posterior.

Tabla 1. Formulaciones utilizadas en las síntesis de PDLLA y PLGA vía ROP a 130°C.

Prueba	Relación (p/p) DLLA/GA	Moles de DLLA	Moles de GA	MON/CAT	Moles de catalizador	ROH/ CAT	Moles de alcohol
1	100/0	0.0486	0.0		2.43 x 10 ⁻⁵		2.43 x 10 ⁻⁵
2	88/12	0.0427	0.0072	2000	2.50 x 10 ⁻⁵	1	2.50 x 10 ⁻⁵
3	64/36	0.0311	0.0217		2.64 x 10 ⁻⁵		2.64 x 10 ⁻⁵

PM del DLLA = 144 g/mol; PM de GA = 116.07 g/mol; PM de octanoato estañoso (catalizador) = 405.11 g/mol; PM de 1-dodecanol (alcohol) = 186 g/mol.

En la Tabla 2 se muestran las formulaciones y condiciones de operación utilizadas en la elaboración de las nano-partículas de PDLLA y PLGA vía emulsión-evaporación. Tres grupos de látices con diferente composición DLLA/GA fueron elaborados. A su vez, cada grupo estuvo conformado por tres PVA's de diferente peso molecular al utilizar una concentración de 15 g/L.

Tabla 2. Formulaciones y condiciones utilizadas en la elaboración de las nano-partículas de PDLLA y PLGA vía emulsión-evaporación.

Polímero	PDLLA			PLGA					
	100/0			88/12			64/36		
Composición LA/GA, p/p	100/0			88/12			64/36		
Formulación, n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PM del PVA, KDa	13-23	31-50	85-124	13-23	31-50	85-124	13-23	31-50	85-124
Disolución acuosa									
PVA, g				2.24					
Buffer PBS, g				1.6425					
Agua, g				149.6					
Disolución orgánica									
Polímero, g				1.1775					
Acetato de etilo, g	155.4			155.4			10		
HFIP, g	0			0			40		
Condiciones									
Vel. de agitación, rpm				23,000					
Tiempo de agitación, min				3					
Temperatura, °C				25°C					

La preparación de cada una de los látices procedió de la manera siguiente. En un vaso de precipitado de 500 mL que contenía agua destilada fueron disueltos el PVA y el buffer PBS. Por otro lado, en otro vaso de precipitado de igual volumen que contenía acetato de etilo (solo o mezclado con HFIP) fue disuelto el polímero (PDLLA o PLGA). Una vez preparadas ambas soluciones, la solución acuosa fue vertida en la solución orgánica con el propósito de emulsionar la mezcla resultante a altas velocidades de agitación durante 3 min. Logrado lo anterior, la emulsión fue dividida en dos partes, la primera parte llamada testigo por tener solamente PVA como estabilizador estérico, mientras que a la segunda parte previamente estabilizada con PVA se le agregó una cantidad conocida de SDS (0.1-1.5 g/L) para promover la estabilización de tipo electroestérica (mezcla PVA-SDS). Después, cada una de las emulsiones fue colocada por separado en un rotavapor para eliminar el solvente orgánico y darle rigidez a las nano-partículas de PDLLA o PLGA, las cuales permanecieron dispersas en agua estabilizadas con tensoactivo. Finalmente, los dos látices fueron colocados en frascos de vidrio con tapa protegidos de la luz. Dicho procedimiento se realizó en las nueve formulaciones indicadas en la Tabla 2.

Resultados y Discusión

En la Tabla 3 se muestra composición teórica y experimental de los copolímeros elaborados considerando los valores de integración obtenidos en los espectros de $^1\text{H-RMN}$. Asimismo, se incluye PDLLA como testigo.

Tabla 3. Composición experimental de los polímeros determinada por $^1\text{H-RMN}$.

Prueba	Relación molar teórica DLLA/GA (p/p)	Relación molar experimental DLLA/GA (p/p)
1	100/0	100/0
2	88/12	90.87/9.13
3	64/36	69.25/30.75

En la Figura 1A se muestran los pesos moleculares (M_w y M_n) de los polímeros caracterizados por $^1\text{H-RMN}$, en función de la composición experimental LA/GA (p/p). Asimismo, en la Figura 4B se muestran sus respectivos valores de temperatura de transición vítrea (T_g). En la figura del lado izquierdo se puede observar como M_w y M_n disminuyeron a medida de que la cantidad de GA en polímero aumentó, lo cual coincide con lo reportado con la literatura [3]. Además, se puede observar la figura del lado derecho como el valor de T_g disminuye conforme la cantidad de GA en el polímero aumentó, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura [4]. Dicho comportamiento es común en copolímeros al azar donde el valor de T_g se encuentra entre los valores correspondientes al de los componentes puros (T_g PDLLA= 50-55°C, T_g PGA= 36°C). En este sentido, los termogramas del PLGA presentaron solo un valor de T_g lo que sugiere la formación de un copolímero predominantemente al azar, además no presentaron endotermas de fusión al igual que el PDLLA lo que sugiere que los tres polímeros fueron predominantemente amorfos.

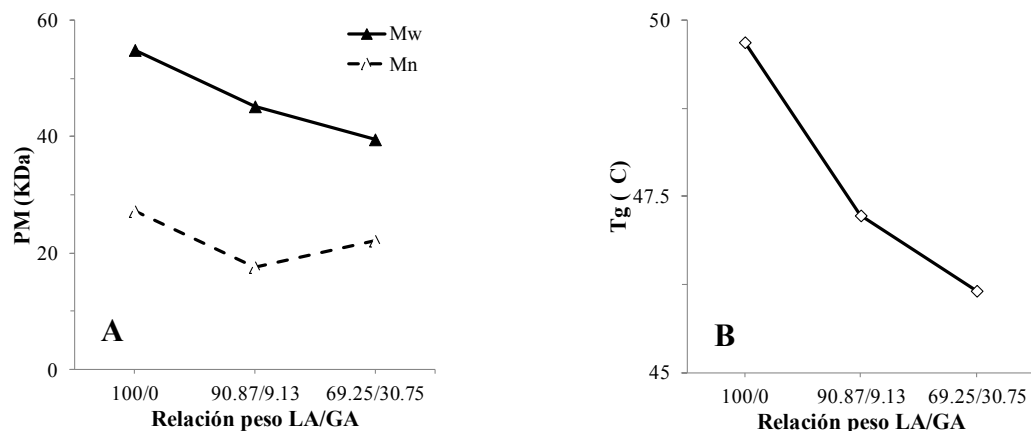


Figura 1. A) Evolución de Mw y Mn y B) evolución de Tg de los polímeros sintetizados vía ROP en función de la composición experimental DLLA/GA (p/p) en el polímero.

Una vez caracterizados cada uno de los polímeros se procedió a elaborar las nano-partículas de PDLLA y PLGA (90.87/9.13 y 69.25/30.75) vía emulsión- evaporación de acuerdo a indicado en la sección experimental. En la Figura 2 se muestran los valores de Dp de los látices elaborados en función del peso molecular del PVA y tipo de estabilizador (estérico o electroestérico).

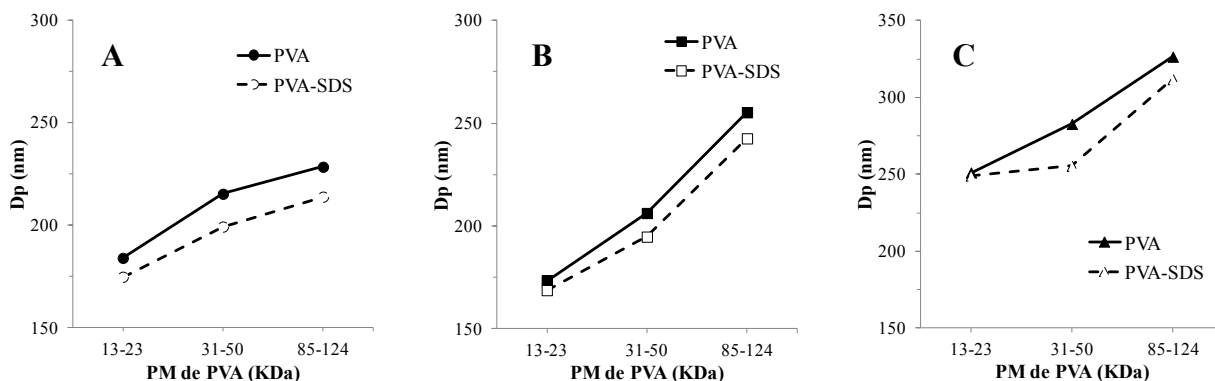


Figura 2. Evolución de Dp en las nanopartículas de A) PDLLA, B) PLGA: 90.87/9.13 y C) PLGA: 69.25/30.75, utilizando PVA de diferente Mw en una concentración de 15g/L (solo o mezclado con SDS).

En las tres figuras se puede observar como a medida que incrementa el valor de Mw del PVA se promueve la formación de nano-partículas poliméricas de mayor Dp, tanto al utilizar la mezcla PVA-SDS como PVA solo como estabilizadores coloidales. Dicho comportamiento se atribuye al incremento de la viscosidad en la solución acuosa conforme el valor de Mw del PVA fue mayor, por lo que al momento de elaborar las nano-partículas vía emulsión- evaporación, el esfuerzo de corte generado por el agente de dispersión (ultraturrax) se ve reducido reflejándose en mayores valores en Dp. Además, los valores de Dp fueron menores al utilizar la mezcla PVA-SDS (líneas punteadas) que PVA solo (líneas continuas), lo cual se atribuyó a la presencia de una mayor estabilización coloidal al momento de elaborar las nano-partículas por el hecho de haberse formado un estabilizador de tipo electroestérico. Otro comportamiento que se logró observar fue que el Dp incrementó a medida que la concentración de GA en el polímero fue mayor, lo cual se atribuyó a una menor estabilización de los tensoactivos por tratarse de partículas más polares. Cabe manifestar que en todos los casos, fue posible obtener látices coloidalmente estables con un CPD alrededor del 0.69% peso.

Finalizada la caracterización en Dp y CPD, se procedió a almacenar las 18 emulsiones a 37.4°C durante 28 días, esto con el fin de estudiar diversos factores tales como la estabilidad coloidal de las nano-partículas mediante los cambios en Dp, degradación del polímero vía hidrólisis mediante la determinación de los pesos moleculares y pH en las emulsiones debido a formación de grupos ácidos a consecuencia de la hidrólisis en las cadenas poliméricas.

En lo que respecta a la evolución de Dp se puede manifestar que los látices estabilizados con la mezcla PVA-SDS presentaron mayor estabilidad coloidal que al utilizar PVA solo, lo cual corroboró la presencia del estabilizador electroestérico. Si bien, existió degradación de las nano-partículas de PDLLA y PLGA durante almacenamiento, también es cierto que se logró observar poco efecto al utilizar diferente peso molecular de PVA como estabilizador estérico o bien, combinado o no con SDS (tipo de estabilización). En este sentido, todo pareció indicar que bajo las condiciones de trabajo utilizadas el factor crítico que influyó en la degradación de las nano-partículas de polímero fue la composición DLLA/GA. Al respecto, a medida que incrementó la cantidad de GA en el polímero mayor fue la degradación del polímero (cambios en Mw y Mn) y menor los valores de pH en la fase acuosa, lo cual fue consistente con lo reportado en la literatura [5].

Algo que se esperaba al utilizar la mezcla PVA-SDS además de proporcionar mayor estabilidad coloidal era incrementar la velocidad de degradación de las nano-partículas a un tiempo dado. Lo anterior se fundamentó en el hecho de que las moléculas de PVA al interactuar con las moléculas de SDS cambiarían su conformación en la superficie de las nano-partículas, lo que originaría mayor área interfacial susceptible a hidrolizarse. Para que exista degradación es necesario que el agua existente en la fase continua se difunda hacia el interior de las mismas a través de la interfase fase acuosa-polímero. Si dicha interfase se encuentra preferentemente cubierta por tensoactivo es de esperarse que la difusión hacia su interior sea limitada. En cambio, la difusión se acentuaría al tener mayor área superficial expuesta como sería el caso al utilizar mezcla PVA-SDS. Dado el poco efecto entre uno y otro tipo de estabilización se podría manifestar que la concentración de PVA podría ser la responsable de esto. Al respecto, utilizar 15 g/L de PVA (solo o mezclado con SDS) posiblemente fue una concentración tal que no permitió notar diferencias sutiles en cuanto degradación de polímero se refiere. No obstante, estudios alternos realizados en el equipo de trabajo dan a conocer que podría ser factible detectar estas sutiles diferencias en peso molecular (Mw y Mn) con solo disminuir la concentración de PVA (por ejemplo a 9 g/L de agua).

Finalmente, las películas de PDLLA y PLGA sumergidas en una solución acuosa de PBS a 37.4°C durante 28 días, dieron a conocer que la disminución de los pesos moleculares y en particular de Mw, fue más pronunciada conforme la cantidad de GA en el polímero fue mayor. Este comportamiento coincide con lo observado previamente en las nano-partículas, el cual fue atribuido a la existencia de una mayor cantidad de polímero hidrófilo. Además, el pH disminuyó significativamente al primer día de almacenamiento (independientemente del polímero utilizado), comportamiento que se fue acentuando al existir una mayor cantidad de GA en el polímero debido a la formación de ácidos carboxílicos, producto de reacción entre los grupos esteres del polímero y el agua.

Conclusiones

Mediante la síntesis del PDLLA y PLGA vía ROP y elaboración de las nano-partículas mediante el método emulsión-evaporación, fue factible estudiar la influencia de la composición del polímero sobre la estabilidad coloidal y degradación de las mismas al utilizar diferente estabilizador coloidal (estérico y electroestérico). La estabilidad coloidal mejoró al utilizar la mezcla PVA-SDS mientras que la degradación de las nano-partículas y películas plásticas, incrementó al aumentar la cantidad de GA en el polímero. Asimismo, bajo las condiciones de trabajo utilizadas, no fue posible observar alguna diferencia significativa en lo referente a la degradación del polímero al utilizar la mezcla PVA-SDS o PVA solo como estabilizadores coloidales.



Referencias

- [1] D.K. Gilding, A.M. Reed, *Polymer*, 20, 1459-1464 (1979).
- [2] C.E. Astete, C.M. Sabilov, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 17, 247-289 (2006).
- [3] H. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Polymer*, 36, 1253-1259 (1995).
- [4] P. Deasy, M. Finan, *Journal of Microencapsulation*, 6, 369-378 (1989)
- [5] X. Wu, N. Wang, *Journal of Biomaterials Science; Polymer edition*, 12, 21-34 (2001).



3. POLÍMEROS Y MEDIO AMBIENTE: **RECICLAMIENTO, REMEDIACIÓN**





TRATAMIENTO ALCALINO DE QUITOSANA SOPORTADA EN MATERIALES COMPUESTOS FIBRA-POLÍMERO PARA ADSORCIÓN DE Pb(II)

García-Sánchez M.E.¹, Pérez-Fonseca A.A.², Vázquez-Lepe M.O.³, Manríquez-González R.¹, Robledo-Ortíz J.R.¹

¹ Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Nogales km 15.5, Las Agujas, Zapopan, Jalisco, 45510, México.

² Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, 44430, México.

³ Departamento de Ingeniería de Proyectos, Universidad de Guadalajara, José Guadalupe Zuno 48, Los Belenes, Zapopan, Jalisco, 45101, México.

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto del tratamiento alcalino de quitosana soportada en materiales compuestos fibra-polímero (composites) con el objetivo de incrementar su capacidad de adsorción de Pb(II). La quitosana fue tratada en una solución de NaOH en la cual se burbujeó aire manteniendo el pH entre 10 y 11 durante 24 h. Posteriormente el pH fue ajustado a 7, se filtró la solución y se realizaron lavados con agua destilada para finalmente secar durante 72 h a 60 °C. Composites preparados por extrusión con 30% de fibra de agave y 70% de polietileno de alta densidad fueron recubiertos con quitosana tratada o no tratada. Se realizaron experimentos de adsorción de Pb(II) por lotes utilizando los composites como material adsorbente. Se observó que el proceso de adsorción en ambos adsorbentes sigue una cinética de pseudo-segundo orden y el modelo de Langmuir. Los composites recubiertos con quitosana tratada presentaron un incremento considerable en la capacidad máxima de adsorción respecto a los recubiertos con quitosana no tratada.

Introducción

El crecimiento industrial ha provocado el incremento de sustancias y elementos contaminantes que al no ser tratados y descargarse en efluentes municipales ocasionan problemas de salud. El plomo, cromo, cadmio y cobre están entre los metales pesados más encontrados en las aguas subterráneas, por lo que deben ser controladas sus concentraciones a fin de cumplir con las regulaciones ambientales [1]. Existe una variedad de tratamientos para realizar procesos de remoción de metales pesados como son: el intercambio iónico, la precipitación, la electroquímica, la filtración y la adsorción [2]. Ha sido reportado por la ATSDR (Agency for toxic substances and disease registre) que el plomo al entrar en contacto con el cuerpo humano puede causar problemas de salud como daños al sistema nervioso, desgaste físico de articulaciones y exposiciones muy altas a este metal ocasionan daños severos a los riñones y al cerebro. Desde hace más de tres décadas se han buscado formas de emplear las fibras naturales como agentes de refuerzo de los materiales termoplásticos. El uso de fibras naturales tiene una gran aceptación en la fabricación de materiales compuestos, debido a su bajo peso, reciclabilidad, reutilizabilidad y buena flexibilidad en el proceso sin ser abrasivas ni tóxicas [4]. La quitosana es un derivado de la quitina (polisacárido que se encuentra en la cáscara de los crustáceos) y es un material ampliamente estudiado debido a su carácter biocompatible y a su baja toxicidad. Esta ha sido estudiada como un adsorbente para la remoción de iones de metales pesados y contaminantes orgánicos de soluciones acuosas, debido a que sus grupos hidroxilo y amino incluidos en la cadena principal reaccionan con iones metálicos para formar quelandos o quelantes [5]. En este sentido se propone utilizar compuestos preparados con polietileno y fibra de agave, recubiertos de quitosana para la adsorción de cromo.

Parte Experimental

Materiales

Los principales materiales utilizados en este estudio fueron: Polietileno de alta densidad (PEAD) 65050 (PADMEX, PEMEX), fibra de *Agave tequilana* Weber var. Azul proveniente de los desperdicios de una tequilera local, azodicarbonamida (ACA) como agente espumante de Sigma-Aldrich (USA), óxido de zinc (ZnO) de J.T. Baker (México) como catalizador, quitosana grado alimenticio de América Alimentos (México), ácido acético glacial al 99%, hidróxido de sodio y nitrato de plomo de Golden Bell (México).

Con el objetivo de incrementar el grado de desacetilación y/o generar oligómeros que permitieran un incremento en la capacidad de adsorción de Pb(II) la quitosana fue tratada en una solución de NaOH en la cual se burbujó aire manteniendo el pH entre 10 y 11 durante un periodo de 24 h. Posteriormente el pH fue ajustado a 7, se filtró la solución y se realizaron lavados con agua destilada. Finalmente la quitosana tratada fue secada durante 72 h a 60 °C.

La preparación del composite utilizado como soporte se llevó a cabo mezclando por extrusión 30% (wt.) de fibra de agave con 70% de PEAD. Adicionalmente se añadió 0.5 % de ACA como agente espumante para incrementar el área superficial del material y 0.1% de óxido de zinc como catalizador para la reacción de descomposición del ACA. Del extrusor se obtuvieron hilos del composite espumado los cuales fueron cortados para obtener “pellets” cilíndricos de aproximadamente 3.5 mm de largo y 3 mm de diámetro con una densidad de 1.1 g/cm³. Posteriormente los pellets de composite fueron recubiertos con quitosana tratada (QT) o no tratada (QNT) según la metodología reportada en Pérez-Fonseca et al. [6].

Para la obtención de las cinéticas de adsorción se colocó 1 g de polímero compuesto en viales de 15 mL después se añadió 10 mL de solución de plomo a las distintas concentraciones (10, 50, 100, 200 y 300 mg/L). Se tomaron muestras a 0.5, 2, 4, 8, 12, 18, 24 y 36 horas. La adsorción se llevó a cabo a 30°C, manteniendo una agitación de 150 rpm. Las cinéticas se realizaron a un pH 4 y 5. Después de transcurridos los tiempos indicados se separó la solución del composite. Finalmente, las muestras fueron analizadas en un equipo de absorción atómica para cuantificar la concentración de plomo de las soluciones.

Resultados y Discusión

Después del tratamiento alcalino fue posible incrementar el grado de desacetilación de la quitosana pasando de un 84% a un 94%. La Figura 1 muestra las cinéticas de adsorción de Pb(II) en composites recubiertos con QNT y QT para un pH de 5. Es posible observar que tanto la velocidad como la capacidad de absorción son mayores en los composites con QT en las tres concentraciones iniciales de Pb(II) utilizadas (ver Tabla 1). Este comportamiento se puede explicar con el tratamiento que se lleva a cabo en la quitosana, ya que al aumentar el grado de desacetilación, incrementa el número de sitios activos en donde tiene lugar la interacción con los iones metálicos.

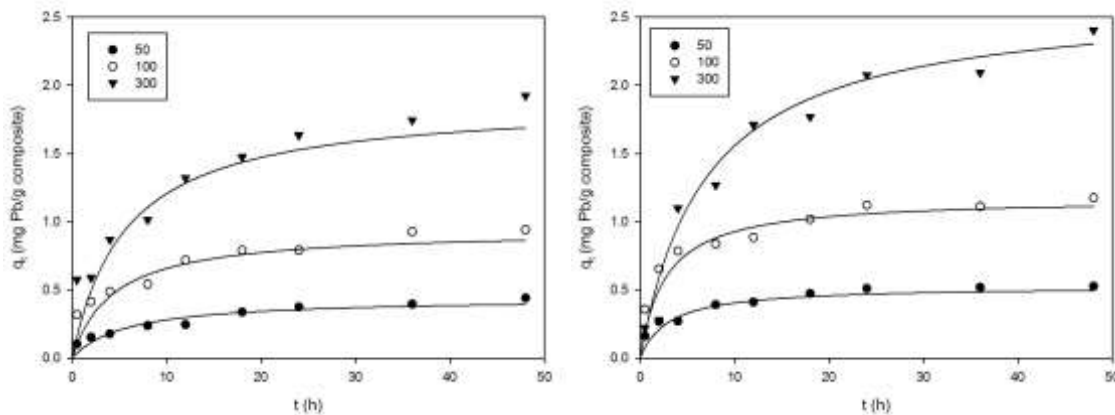


Figura 1. Cinéticas de adsorción de Pb (II) a pH 5 en composite-QNT (izquierda) composite-QT (derecha) y su ajuste a modelo de pseudo-segundo orden.

Así mismo, se muestra el buen ajuste de los datos a un modelo cinético de segundo orden (Ec.1) lo cual sugiere que la adsorción química es el paso limitante y que la transferencia de masa en la solución no está relacionada, lo cual significa que hay un proceso de transferencia de masa en la superficie externa que controla las primeras etapas del proceso de adsorción [7].

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (\text{Ec.1})$$

Tabla 1. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo orden.

pH	Conc. inicial (mg L ⁻¹)	Composite-QNT			Composite-QT		
		q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
5	50	0.47	0.40	0.99	0.556	0.624	0.99
	100	1.00	0.25	0.99	1.213	0.318	0.99
	300	2.02	0.09	0.99	2.635	0.055	0.99

Por otra parte, se construyeron isotermas de adsorción para ambos materiales y se utilizó el modelo de Langmuir para representarlos, permitiendo obtener la capacidad máxima de adsorción del material. Dichas isotermas se muestran en la Figura 2 para distintos valores de pH y a una temperatura de 30 °C. En la tabla 2 se muestran los parámetros obtenidos en el ajuste al modelo, donde q_{max} se refiere a la capacidad máxima de adsorción del cada material a los distintos valores de pH. Se encontró una capacidad de adsorción máxima de 2.436 mg Pb/g adsorbente a un pH 5 para el material recubierto de quitosana tratada, lo cual es un valor que se encuentra en el orden o incluso mayor que los reportados en otros trabajos de la literatura [8].

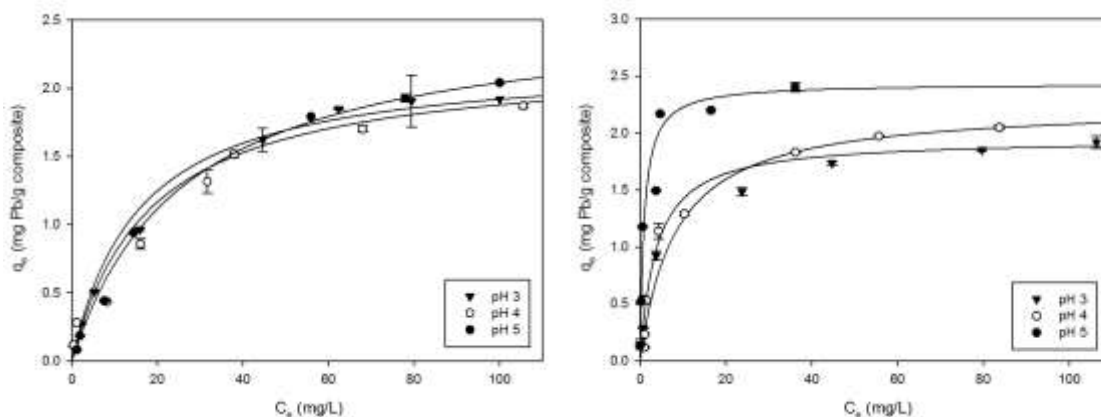


Figura 2. Isothermas de adsorción a 30°C ajustadas al modelo de Langmuir a distintos pH para composite-QNT (izquierda) y composite-QT (derecha).

Tabla 2. Parámetros del modelo de Langmuir.

Material	pH	Parámetros		
		q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	b ($L\ mg^{-1}$)	R^2
Composite-QNT	3	1.891	0.067	0.98
	4	1.941	0.045	0.95
	5	2.082	0.050	0.98
Composite-QT	3	1.951	0.269	0.99
	4	2.089	0.122	0.99
	5	2.436	1.067	0.99

Los espectros de FTIR proporcionan información a partir de la modificación de señales correspondientes a grupos funcionales debidas al proceso de adsorción. En la Figura 3 se muestran los espectros obtenidos para los materiales antes y después del proceso de adsorción de Pb(II). Es posible observar dos picos a 2930 y 2850 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos C-H del grupo $-CH_2-$ de la matriz polimérica y la banda a 1460 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos CH_2 del polietileno, además el pico a 1030 cm^{-1} está relacionado con las vibraciones de los grupos C-O de la celulosa [9]. La banda en 3350 cm^{-1} se atribuye a los estiramientos del grupo $-OH$ de la celulosa y el grupo $-NH_2$ de la quitosana. Los picos que van de 1580-1650 cm^{-1} corresponden al doblez de las aminas primarias presentes en la quitosana, donde la presencia de los iones del metal causa cambios en la intensidad de los picos correspondiente a las vibraciones del grupo $-NH$ [10,11]. Para el caso de los espectros de los materiales después de la adsorción, se observa que disminuyen las bandas entre 1580 y 1600 cm^{-1} correspondientes al grupo amina “libre”, al cual se atribuye parte de la formación de complejos con los iones metálicos. En lugar de ello, se visualiza una nueva banda a 1620-1630 cm^{-1} , que puede ser considerada como pico característico de la adsorción del metal por la quitosana, además ésta sugiere que la amina en C-2 interactuó con metal. El pico a 1420 cm^{-1} se atribuye a la flexión de $-OH$, y desaparece gradualmente en los espectros de los materiales después de la adsorción (b y d), lo que puede indicar que el grupo $-OH$ participa también en la formación del complejo con el metal [12].

En la Figura 4 se muestran los espectros de inspección para las dos películas de quitosana, con y sin tratamiento con la adsorción de los iones de plomo. Debido a que con la técnica XPS se obtienen datos de la superficie de la muestra, se observa que sobre la película de quitosana están en mayor cantidad

presentes los iones plomo, se puede observar los picos característicos del metal Pb, al detectar los niveles 4f, 4d, 5d y 4p en ambas muestras. Finalmente, espectros de resonancia magnética nuclear RMN-¹³C (no mostrados) mostraron una pequeña disminución de las señales de los carbonos del grupo N-acetilo en la muestra tratada (b) en comparación con la muestra sin tratar (a) así como una mejor definición en las señales del C-2 entre la quitosana tratada y la quitosana sin tratar, lo cual puede ser debido al aumento en el grado de desacetilación de la quitosana por el tratamiento hecho a la muestra. En otras palabras el C-2 que tiene a la amina libre está más presente y genera una señal un poco más intensa y definida (~ 57 ppm). La Figura 5 muestra espectros de RMN después del proceso de adsorción. En general los espectros muestran una disminución de la intensidad de las señales lo se aprecia como una fase con mayor ruido con respecto a los espectros de muestras sin Pb aun cuando se manejó la misma cantidad de muestra para todas (~ 50 mg). Esta disminución en la intensidad de las señales es provocada por la interacción de los sitios activos de la quitosana y los iones metálicos provocando un cambio en el tiempo de relajación de las señales de los carbonos. Por otro lado, las muestras c y d que corresponden a las muestras de quitosana sin tratar y tratada respectivamente después de 48 h de adsorción, mostraron en sus espectros ensanchamiento leve en forma de montículo en la línea base entre 70 a 100 ppm. El espectro de la quitosana tratada y después del proceso de adsorción de 48 h (d) es el que presenta una mayor disminución en su intensidad, esto corrobora que la quitosana que fue tratada puede estar más afectada en la relajación de sus núcleos de carbono por la tener la mayor cantidad del Pb (II) (como se demostró anteriormente en las isotermas de adsorción).

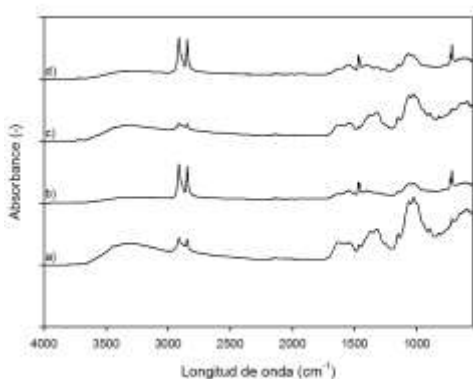


Figura 3. FTIR de (a) composite-QNT, (b) composite-QNT después de la adsorción, (c) composite-QT y (d) composite-QT después de la adsorción.

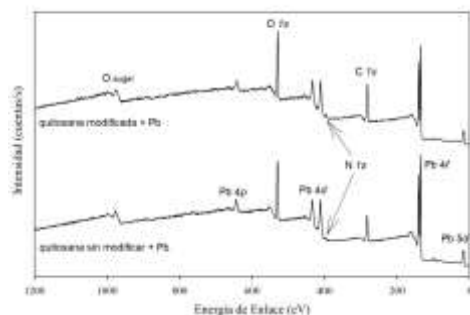


Figura 4. Espectro de inspección para las películas de QNT y QT con Pb adsorbido.

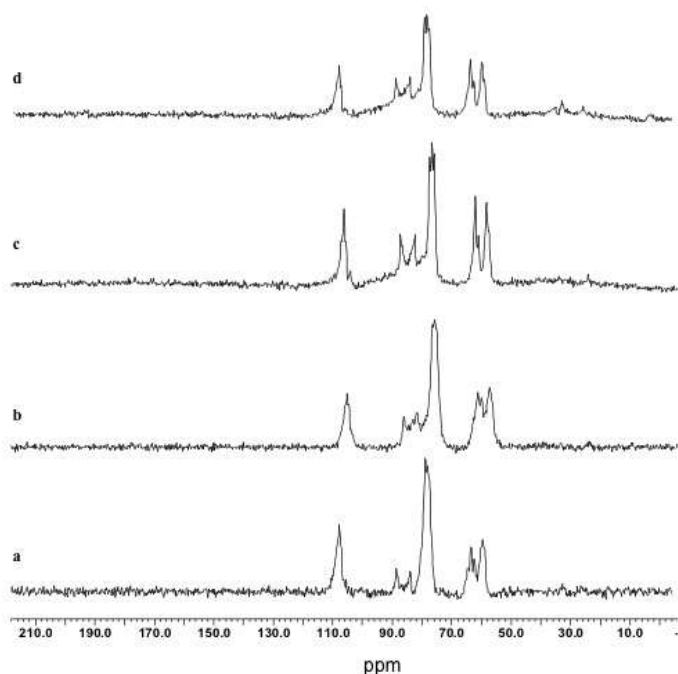


Figura 5. RMN-¹³C de sólidos de QNT después de (a) 18 horas y (c) 48 horas de adsorción y QT después de (a) 18 horas y (c) 48 horas de adsorción.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que el tratamiento alcalino aplicado a la quitosana incrementó su grado de desacetilación y consecuentemente el número de sitios activos en donde tiene lugar la interacción con los iones metálicos logrando aumentar la capacidad máxima de adsorción. Por otra parte, se determinó que el proceso de adsorción de Pb(II) en los materiales preparados sigue una cinética de segundo orden y es representado por el modelo de Langmuir.

Agradecimientos

A CONACyT por el apoyo otorgado mediante el proyecto Ciencia Básica 2012 (181551).

Referencias

- [1] Amuda O.S., Giwa A.A., Bello I.A., Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochem. Eng J*, 36: 174-181. 2007.
- [2] Chefetz B. Sominski, L., Pinchas, M. Ginsburg, T., Elmachliy, S., Tel-Or, E., y Gedanken, A. New Approach for the Removal of Metal Ions from Water: Adsorption onto Aquatic Plants and Microwave Reaction for the Fabrication of Nanometals. *J Phys Chem B* 109, 15179-15181, 2005.
- [3] Babel S., Kurniawan T.A., Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere* 54, 951-967, 2004
- [4] Peniche, C. C., Alvarez L.W., Argüelles, M.W., The adsorption of mercuric ions by chitosan. *J Appl Polym Sci*, 46, 1147-1150, 1992.
- [5] Sag Y., Aktay Y., Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochem Eng J*, 12, 143-153, 2002.
- [6] Pérez-Fonseca A.A., Gómez C., Dávila H., Robledo-Ortíz J.R., Vázquez-Lepe M.O., Herrera-Gómez A., González-Núñez R., Chitosan Supported onto Agave Fiber—Postconsumer HDPE Composites for Cr(VI) Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 5939-5946, 2012.
- [7] Heidari, A. Younesi H., Mehraban Z., Heikkinen H., Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan-MAA nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.*, 61, 251-263, 2013.
- [8] Zhu Y., Hu J., Wang J., Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate modified magnetic chitosan, *J Hazard Mater*, 221- 222 ,2012.
- [9] Stark N.M., Matuana L.M., Characterization of weathered wood-plastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS. *Polym. Degrad. Stabil.*, 92, 1883-1890, 2007.
- [10] Jin, L., Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads. *Langmuir*, 18, 9765-9770, 2002.
- [11] Rana M.S., Halim M.A., Safiullah S., Mamun Mollah M., Azam M.S., Goni M.A., Kamal Hossain M., Rana M.M., Removal of Heavy Metal from Contaminated Water by Biopolymer Crab Shell Chitosan. *J. App. Sci.*, 9, 2762-2769, 2009.
- [12] Wang, X. Du Y., Fan L., Liu H., Hu Y., Chitosan- metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study. *Polym. Bull.*, 55, 105-113, 2005.

EFFECTO EN EL TIPO DE FUNCIONALIZACIÓN EN LA REMOCIÓN DEL CR(VI) CON RESINAS MACROPOROSAS BASADAS EN 4VP-DVB

Judith Cardoso¹, Marcos de la Cruz¹, Jesús Ortíz¹, Eloisa Anleu²

¹Departamento de Física, CBI, UAMI, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina CP 09340, México, D.F. MEXICO; jcam@xanum.uam.mx

²Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Ingeniería Química, UNAM, MEXICO

Resumen

No más de 100 palabras (Times New Roman 10 p) El problema de contaminación en aguas residuales es crítica a nivel mundial, por lo cual las investigaciones se han enfocado en la búsqueda de materiales eficientes y económicos para eliminar metales pesados altamente tóxicos. En este trabajo se presenta la síntesis y funcionalización con dos grupos: sulfobetaina, R1-UAM-Sb, y bromuro de metilo, R1-UAM-Met, en resinas macroporosas basadas en 4VP-DVB (en relación molar 60:40), utilizando tolueno- heptano (50:50) como porógenos. La capacidad de adsorción del Cr(VI) (100 ppm) utilizando R1-UAM-Sb se realizó en 20 minutos y su $Q_{\text{máxima}}$ de 76 mg Cr(VI)/g resina en contraste con R1-UAM-Met que fue 56 mg/g

Introducción

Las industrias dedicadas a la fabricación de pinturas, pigmentos, explotación minera, fundidores de plomo, cerámica y cristal han dado lugar a un nivel elevado de plomo, cadmio, cromo y flúor, entre otros, en corrientes locales de agua. Para la purificación de esta agua de desecho, es necesario realizar un proceso de separación y eliminación de estos iones. Estos procesos generalmente son procesos complicados debido al número de variables que se deben de considerar, como son: la temperatura, el pH, la salinidad, la presencia de sustancias orgánicas, así como la composición de los iones presentes y la formación de mezclas complejas.

Debido a la alta toxicidad del cromo (VI), se han instrumentado varias técnicas para la remoción de este material de las aguas residuales industriales como son: intercambio iónico, recuperación por evaporación, precipitación con compuestos de bario, precipitación con pepitas de hierro y el más utilizado en nuestro país, contempla la reducción del cromo para llevarlo a su forma trivalente y su subsecuente precipitación con reactivos alcalinos[1].

Actualmente se esta buscando reducir significativamente los niveles de descarga de contaminantes, y se busca evitar que se produzca más material de desecho. Para lograr estos objetivos, se esta fomentando una educación en el reciclado de éstos. La utilización de materiales de intercambio iónico es una alternativa factible que permite la separación de aminoácidos, purificación, agentes de secado, agentes blanqueadores, separación o purificación de iones metálicos, y mediante la regeneración de la resina puede ser reutilizada en el proceso [2-3].

Las resinas macroporosas, también llamadas macrorreticulares, se generan durante la síntesis en suspensión y utilizado un codisolvente orgánico (llamado porógeno) creando grandes superficies internas en las perlas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Las perlas tienen una relación área/volumen mayor que las resinas tipo gel, y por tanto, mayor capacidad de intercambio. La estructura macrorreticular favorece la difusión de los iones, mejorando por tanto la cinética de intercambio.

De acuerdo a lo anterior, el objetivo de este trabajo es obtener resinas macroporosas basadas en 4-vinilpiridina (4VP) y divinilbenceno (DVB), funcionalizarlas con grupos sulfobetaínicos (Sb) y metílicos (Met), caracterizarlas fisicoquímicamente y determinar su capacidad de remoción del Cr(VI).

Parte Experimental

Los monómeros 4VP y DVB fueron comprados de Aldrich y fueron purificados previo a su uso. La 1,3-propanosultona, el yoduro de metilo, el AIBN, el poli(alcohol vinílico, PVA), el tolueno y el heptano, todos de Aldrich, fueron usados sin posterior purificación. El metanol, dicromato de potasio, HCl, NaCl, fueron de la marca Baker.

Síntesis de la resina precursora (R1)

A un reactor de 1 L provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante y una entrada para el gas nitrógeno, se adicionó 120 mL de agua desionizada y 12 mL de porógenos (heptano:tolueno 1:1), 1% de AIBN, 1% de PVA y una relación de 60:40 en mol de 4VP y DVB, respectivamente. Se calentó a 70 °C a 120 rpm durante 18h. Una vez concluido ese tiempo, se decantó la fase líquida y las perlas formadas se lavaron varias veces con metanol, hasta que los lavados salieron transparentes. Se secaron en una estufa de vacío por 48 h.

Funcionalización de la resina precursora

a) Resina sulfobetaínica (R1-UAM-Sb). En un matraz bola de 1 L, provisto de un agitador magnético y un refrigerante, se adicionaron 5 g de la resina precursora, la cual fue dispersada en agua desionizada, y 1.3 equivalentes de 1,3-propanosultona (PS) con respecto al número de moles de la 4VP incorporada en el copolímero. Se calentó a 70 °C por 18 h y con una velocidad de agitación de 120 rpm. Una vez concluido el tiempo de reacción se decantó el medio acuoso y las perlas fueron lavadas repetidas veces con acetona para eliminar el exceso de PS. Se secó el producto obtenido durante 48 h en un horno de vacío y el producto fue guardado en un desecados hasta su posterior uso.

b) Resina metilada (R1-UAM -Met). Se hincharon 5 g de resina precursora en 100 mL de cloroformo a 40 °C durante 24 horas con agitación constante. Posteriormente se adicionaron 2.3 mL de yoduro y se dejó la mezcla por otras 24 h a 40 °C. El producto se filtró y lavó con etanol 5 veces. Por último, se secó a 60 °C por tres días. La resina funcionalizada con el grupo metilo se tornó de color amarillo a café, lo cual se atribuyó a la presencia del yoduro.

Caracterización fisicoquímica de las resinas macroporosas.

El análisis elemental fue utilizado para verificar la incorporación de los monómeros al copolímero y el grado de funcionalización. El espectro de FTIR se recolectó en un aparato Perkin Elmer 1500 con 2 cm⁻¹ de resolución, utilizando el accesorio de ATR. El análisis termogravimétrico se realizó con un PIRYS Perkin Elmer con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min dentro del intervalo de 30 °C a 800 °C.

Para conocer la capacidad máxima de adsorción, las pruebas se realizaron en batch con 0.1g de resina y una solución de dicromato de potasio (100 ppm). Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura constante de 25°C. Para alcanzar el equilibrio se dejaron las soluciones en contacto con la resina durante 3 días, se filtró y se realizaron diluciones para poder leer la absorbancia de la concentración de la solución

de dicromato de potasio remanente en el equipo UV-Visible. Las concentraciones se realizaron en un intervalo de 4 a 200 ppm.

En la Tabla 1 se muestran los resultados del Análisis Elemental de las tres muestras sintetizadas.

Tabla 1. Análisis Elemental de las resinas sintetizadas

Muestra	%C	%H	%N	%S	X _{DVB}	X _{4VP}	X _{4VP-Sb}	X _{4VP-Met}
4VP-DVB	84.2	6.7 9	6.28	---	0.46	0.54	---	---
4VP-DVB-Sb	67.50	7.1 2	4.57	6.48	0.46	0.20	0.34 (63%)	---
4VP-DVB-Met	62.42	5.5 0	4.49	---	0.46	0.16	---	0.38 (70%)

La incorporación de la 4VP fue del 54% y la del DVB del 46% en mol. Debido a que la reactividad del 4VP y del DVB son similares (0.55), la incorporación de ambos es igualmente probables, pero la incorporación de la vinilpiridina siempre ha sido menor cuando reacciona con el DVB, en concordancia con otros trabajos reportados [2]. Debido a que la reacción de funcionalización se realizó sobre el nitrógeno básico de la 4VP que solo se encuentra expuesto en las perlas, la funcionalización se realizó principalmente en la superficie de las perlas en ambos casos, y la funcionalización fue similar similar y no excedió al 70% .

En la Figura 1 se muestran las imágenes de las perlas funcionalizadas. Las condiciones de funcionalización fueron suaves para no modificar la estructura de las perlas. El diámetro promedio fue de 0.6 ± 0.2 mm.

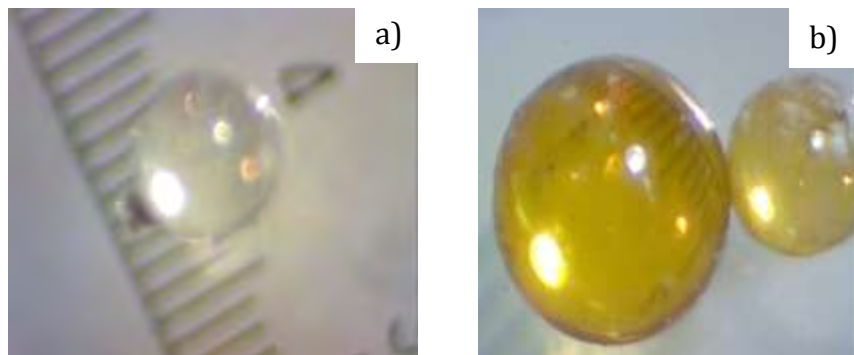


Figura 1. Imágenes de las perlas funcionalizadas a) RI-UAM-Sb y b) RI-UAM-Met

Los espectros de FTIR se muestran en la Figura 2A. Las señales son muy parecidas en las tres muestras, la resina precursora y las dos resinas funcionalizadas, lo que indica un alto grado de entrecruzamiento. Las bandas a 1590 cm^{-1} corresponden a las señales C=C y C=N de los compuestos aromáticos de la resina no funcionalizada. La señal intensa en 3600 cm^{-1} corresponde a la vibración O-H (H_2O). La señal en 1038 cm^{-1} de RI-UAM-Sb se adjudica a la vibración S=O simétrica del grupo sulfonato. La señal en 2988 cm^{-1} indica la presencia de -CH₂- en la cadena principal. La banda de vibración a 2883 cm^{-1} , correspondiente al movimiento de tensión y 1385 cm^{-1} al movimiento de flexión del grupo -CH₃ del RI-UAM-Met. Para ambas resinas funcionalizadas hay un corrimiento hacia mayor número de onda (1645

cm⁻¹) de la señal atribuida al N=C, cuando el nitrógeno es cuaternizado [4]. De acuerdo a lo anterior, se confirma la presencia de los grupos químicos asociados a la funcionalización de las resinas. Sin embargo, la banda a 1590 cm⁻¹ aún se conserva para estas resinas, lo cual indica que el proceso de funcionalización tiene lugar parcialmente, como se confirma con los resultados de análisis elemental.

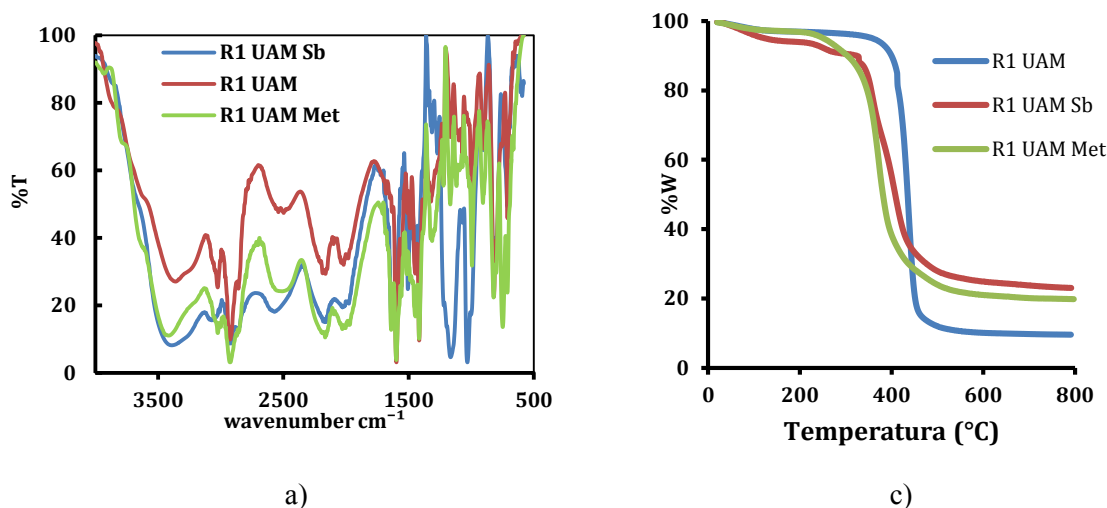


Figura 2. a) Espectros de FTIR y b) termogramas de las tres resinas sintetizadas

En la Figura 2b se muestran los termogramas de las tres resinas sintetizadas. Para el caso de la resina precursora (R1-UAM) la descomposición térmica se realiza en una etapa (350 a 500 °C); en contraste las dos resinas inician su descomposición a menores temperaturas (220 °C). Es notorio que la R1-UAM-Sb, muestra dos etapas de descomposición, atribuyéndose la primera a la eliminación de la propanosultona y que es más higroscópica (pérdida de agua de 6%) comparada con las otras dos (pérdida de agua del 3%).

Resultados y Discusión

Isotermas de Langmuir

Con el fin de conocer la capacidad máxima de adsorción (Q_0) del polímero se procedió a realizar la isoterma de Langmuir, a partir de la ecuación $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0}$. Para la construcción de la isoterma se realizaron adsorciones a 50 hasta 1000 ppm a un pH de 6.5. Los resultados se muestran en la Figura 3. De acuerdo a la ecuación se puede calcular Q_0 la cual indica el punto de saturación o capacidad máxima de adsorción de la resina y b es una constante que es proporcional a la energía de adsorción. En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos de la isoterma de Langmuir para las dos resinas funcionalizadas.

De las relaciones lineales de la Figura 3A, se determinó la capacidad de retención máxima y el parámetro b para R1-UAM-Sb de 76 mg de Cr/g de resina y de 2283 mL/mg, respectivamente. En contraste, para la R1-UAM-Met los valores fueron de 56 mg de Cr(VI)/g de resina y de 30 mL/mg. En la Figura 3B se muestra la cinética de adsorción la cual se realiza para la R1-UAM-Sb con una eliminación de Cr (VI) del 97% y para R1-UAM-Met del 92 % en 20 min.

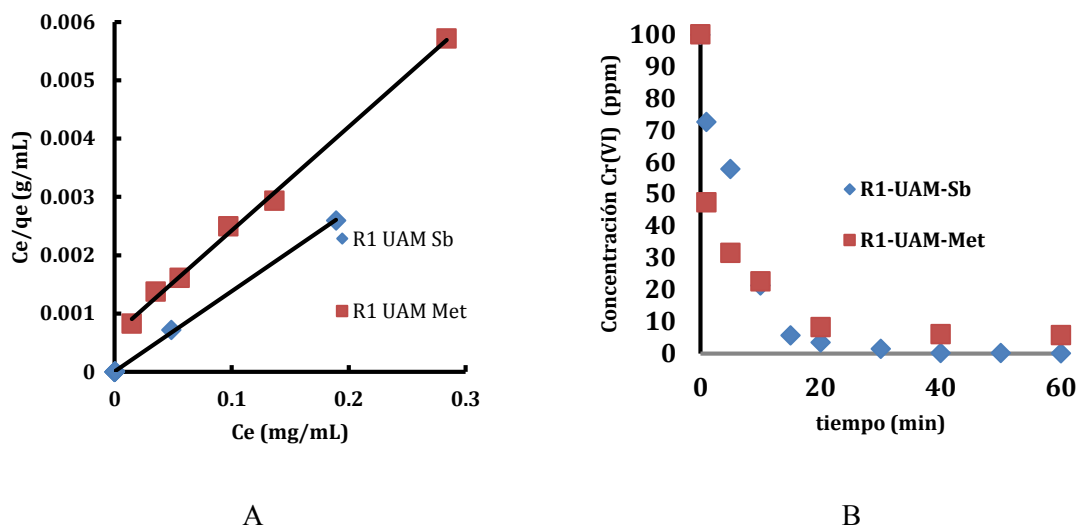


Figura 3. a) Isotermas de Langmuir y b) Cinética de adsorción para las resinas

Tabla 2. Parámetros obtenidos con el modelo de Langmuir par las resinas funcionalizadas

Resina	Q_0 (mg/g)	b (mL/mg)	R^2
R1-UAM-Sb	73	2283	0.9995
R1-UAM -Met	56	30	0.9966

Conclusiones

Se sintetizó y funcionalizó tres resinas macroporosas. La caracterización mostró la formación de la resina precursora conteniendo 54% en mol de 4VP y un máximo del 70 % de funcionalización sin modificar la estructura esférica de las perlas. Los materiales son estables térmicamente hasta 230 °C. Se determinó la capacidad de retención máxima y el parámetro b para R1-UAM-Sb, los cuales que fue de 76 mg de Cr/g de resina y de 2283 mL/mg, respectivamente. En contraste, para la R1-UAM-Met los valores fueron de 56 mg de Cr(VI)/g de resina y de 30 mL/mg. En ambos casos el pH fue de 6.5. La cinética de adsorción se realizó en 20 min para R1-UAM-Sb.

Agradecimientos.

Los autores quieren agradecer a CONACyT por su apoyo económico a través del proyecto CB-2013-220232

Referencias

- [1] Jesús Ortiz, “Diseño de resinas anfólicas de intercambio iónico” Tesis UAM (2007)
- [2] S.K. Auki, R.D Neufeld, Chemical Technology Byotechnology, 2005, 80, 892
- [3] Won-Keun Son, Sang Kim, Tae Kim, J Polym Sci, Part B: Polym Physics, 38, 3181, (2000).
- [4] V Pakade, E Cukrowska, J Darkwa, N Torto and L Chimuka . Water SA 37, 529, (2011).



INFLUENCIA DEL PH Y EL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LA ADSORCIÓN DE CROMO (VI) EN RESINAS MACROPOROSAS

José Antonio Arcos Casarrubias,¹ Manuel Alejandro Gutiérrez González,¹ Miguel Ángel Martínez Ruiz,¹ Judith Cardoso Martínez.²

¹ División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico s/n, 55210 Ecatepec, Edo. de México, jaacasarrubias@hotmail.com.

² Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, av. San Rafael Atlixco N0. 186, México, D. F., C. P. 09340. jcam@xanum.uam.mx

Resumen

Se presentan los resultados de la cinética de adsorción de cromo a diferentes valores de pH y dos tamaños de partícula de resinas macroporosa. Éstas se sintetizaron en suspensión de 4-vinilpiridina/divinilbenceno. La cinética se realizó en columnas empacadas y los resultados mostraron que para ambos tamaños de partículas, la resina es altamente eficiente a pH 2, pudiendo retenerse poco más de 140 mg Cr/gramo de resina; el proceso de adsorción es relativamente rápido (10 minutos a un flujo 2 ml/min y [Cr]=100 mg/L). A pH de 6, la resina pierde efectividad, reteniendo alrededor del 15 % con relación al valor del pH 2.

Introducción

Debido a la importante contaminación en las aguas residuales producto de la actividad antropogénica, es imperativo contar con procesos eficientes para eliminarlos y, si es posible reciclarlos. Es el caso del Cr (VI), metal pesado altamente tóxico, y difícil de extraerlo, ya que se encuentra en forma de un oxianión. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y capacidad de adsorción de Cr(VI) utilizando resinas macroporosas derivadas de 4VP-divinil benceno, con diferente tamaño de partícula y su efecto en el pH del medio.

Parte Experimental

Materiales

El monómero, la 4-vinilpiridina (4VP) se destiló con vacío; como agente entrecruzante se utilizó divinilbenceno (DVB), que es una mezcla de isómeros, con 55 % de pureza, y se purificó mediante lavados sucesivos con solución alcalina al 5 % de NaOH hasta eliminación del color rojo, y en una segunda etapa se lavó con agua destilada. El agente de suspensión usado fue alcohol polivinílico (APV) hidrolizado al 80-87 % y con peso molecular entre 8,500 y 12,400. Como agente porógeno se usó una mezcla de tolueno y heptano. 2,2-Azobisisobutyronitrilo (AIBN) fue el iniciador químico.

Polimerización en suspensión

La resina se obtuvo mediante la copolimerización de 4VP y DVB usando la técnica de polimerización en suspensión. Para tal propósito se empleó un reactor de vidrio con capacidad de 2 L, equipado con

intercambiador de calor, deflectores de flujo, un baño recirculador con termostato, agitador mecánico, un condensador y entrada de nitrógeno gaseoso. La fase continua consistió de agua desionizada y 2 % en peso de APV, adicionándolo al reactor con agitación de 320 o 130 rpm y temperatura de 75 °C. La fase orgánica se preparó por separado en un matraz Erlenmeyer, poniendo los monómeros (4VP y DVB) y la mezcla de los porógenos (tolueno y heptano) con el AIBN, una vez conseguido la disolución del AIBN, la fase orgánica se vertió al reactor, manteniendo la reacción durante 24 horas a las condiciones establecidas. El copolímero se obtuvo mediante filtración y se purificó con lavadas sucesivas de una mezcla de agua y acetona. La resina se secó a temperatura ambiente y posteriormente en estufa con vacío a 60 °C durante 72 horas.

Caracterización

El copolímero se caracterizó mediante análisis elemental en un equipo Perkin Elmer PE2400 para conocer el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. También se determinó su tamaño de partícula a través de microscopía óptica.

Adsorción de iones cromo sobre la resina

El método por lote al equilibrio se usó para obtener las propiedades termodinámicas de adsorción de la resina en presencia de oxianiones de cromo. En una serie de experimentos, a cada uno de los frascos viales que contenía 100 mg de resina, se le adicionó un volumen de 15 ml de disolución de Cr(VI), la concentración de cada frasco varió de 120 hasta 1000 mg L⁻¹. Se hicieron tres series de experimentos en donde el pH se estableció en 2, 4 y 6, respectivamente, mediante la adición de ácido sulfúrico. El contenido de los viales se agitó a 250 rpm mediante un agitador orbital (Heidolph unimax 1010); al sistema disolución de cromo-resina se le permitió llegar al equilibrio, manteniendo la agitación y temperatura de 25 °C durante una semana. Posteriormente, el contenido de los frascos viales se filtró, y la solución filtrada se analizó mediante espectrofotometría UV-Vis, ($\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$), en un equipo Thermocientific Genesys 20, determinándose la concentración de cromo en la fase líquida. La cantidad de cromo adsorbida por unidad de masa de resina (mg/g) se evaluó a través de la ecuación

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

donde C_0 y C_{eq} es la concentración al inicio y al equilibrio en la fase líquida, respectivamente; V es el volumen de disolución (L); y m es la masa de resina (g).

Experimento en columna

El sistema implementado para cuantificar la tasa de adsorción de Cr (VI) en la resina es equiparable a un reactor diferencial de lecho empacado operando en estado estacionario[1]; en consecuencia, el balance de masa de Cr (VI) en el sistema está dado por

$$F_{Cr(VI)_0} - F_{Cr(VI)} - Wr'_{Cr(VI)} = 0 \quad (2)$$

$F_{Cr(VI)_0}$, es el flujo de Cr (VI) hacia el lecho de resina, $F_{Cr(VI)}$, es el flujo de Cr (VI) en el efluente, W , es la masa de resina empacada, y $r'_{Cr(VI)}$, es la tasa de adsorción de Cr (VI) en el lecho de resina.

La tasa de adsorción de Cr(VI) en la resina se obtiene de la ecuación (1), haciendo uso de \dot{m} , el flujo másico de disolución de $K_2Cr_2O_7$, $C_{Cr(VI)_0}$, la concentración de Cr(VI) a la entrada del lecho empacado, $C_{Cr(VI)}$, la concentración de Cr(VI) a la salida del lecho empacado, ρ , es la densidad de la disolución de $K_2Cr_2O_7$:

$$r'_{Cr(VI)} = \frac{F_{Cr(VI)0} - F_{Cr(VI)}}{W} = \frac{\dot{m}(C_{Cr(VI)0} - C_{Cr(VI)})}{\rho W} \quad (3)$$

La cantidad de Cr (VI) adsorbida por unidad de masa de resina, q_t , está dada por:

$$q_t = \int_0^t r'_{Cr(VI)} dt' \quad (4)$$

Una pequeña cantidad (0.500 g) de resina de 4-vinilpiridina-divinilbenceno, se empacó en una columna. Se hizo circular agua desionizada con el propósito de que la resina se hinche. Pevio al inicio del experimento, se extrajo el agua mediante la bomba peristáltica, dejando el nivel del agua a la altura del lecho empacado. La alimentación consistió de disolución de $K_2Cr_2O_7$, a un flujo de $1.88 \pm 0.07 \text{ g min}^{-1}$. La concentración de Cr (VI) a la entrada se mantuvo constante en el valor de 100 ppm. Se hicieron tres experimentos a pH de la disolución en de 2, 4 y 6. La concentración del efluente se determinó mediante espectrofotometría de UV-Vis.

Determinación de la capacidad de absorción de agua

Una cantidad conocida de resina se sumergió en agua destilada a temperatura del laboratorio durante 72 horas, después se separó del agua, se secó el excedente líquido con papel adsorbente y se registró su masa. Posteriormente, la resina se secó en horno con vacío a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 horas y se pesó nuevamente. La capacidad de absorción de agua se determinó a partir de la ganancia de peso de la resina de acuerdo con:

$$Q = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (5)$$

donde W_s y W_d es el peso de la resina hinchada y el peso de la resina seca, respectivamente.

Resultados y Discusión

Los resultados generados del analizador elemental para la resina RES-02 arrojan los porcentajes siguientes: carbono 83.0, hidrógeno 7.6, nitrógeno 6.0 y azufre 0.4.

La fotografías analizadas mediante el software Image mostraron que la muestra RES-02 tiene diámetros entre 0.1 y 0.5 mm, en tanto que las muestra R1 UAM estuvieron entre 0.4 y 0.8 mm.

Isoterma de adsorción

En la figura 1 se presenta los datos de la cantidad de cromo adsorbida por gramo de resina como función de la concentración de cromo en la fase acuosa, obtenidos de los experimentos en lote para la serie de experimentos a pH de 6; la línea representa el modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{bK[Cr]_e}{1+K[Cr]_e} \quad (6)$$

Donde q_e es la cantidad de cromo adsorbida en la resina; $\frac{mg \text{ Cr (VI)}}{g \text{ resina}}$, $[Cr]_e$ es la concentración de cromo en la fase líquida; $\frac{mg \text{ Cr (VI)}}{L}$, K es la constante de equilibrio para el proceso de adsorción, $\frac{L}{mg \text{ Cr (VI)}}$, b

es la máxima cantidad de cromo que se puede adsorber en la resina, $\frac{mg\ Cr\ (VI)}{g\ resina}$. El ajuste no lineal de la ecuación de Langmuir tiene un valor de la suma de los errores cuadráticos de 0.27 y un valor de la chi cuadrada de 0.091, lo que indica que la isoterma de Langmuir representa bien el comportamiento del fenómeno de adsorción de los oxianiones de cromo en la resina, a pH de 6, con lo que fue posible obtener que la máxima cantidad de cromo que se puede absorber es de 27.9 mg/g de resina y el valor de la constante es de 1.03×10^{-3} L/mg.

La resina mostró una gran capacidad de absorción de agua, esta propiedad se debe a la presencia de la 4VP en la estructura del copolímero; con la ecuación (5) se evaluó la capacidad de absorción obteniendo el valor de 1.89, lo que indica que tiene una porosidad alta, lo que sin duda es conveniente para usarse como cama empacada en una columna. De este modo se hicieron los experimentos para determinar el comportamiento dinámico del sistema resina-disolución de cromo.

Experimentos cinéticos en columna empacada

La figura 2 presenta el comportamiento cinético de columnas empacadas a pH de 2, 4 y 6, en donde aprecia que para pH de 2, la resina tiene alta capacidad de la resina para adsorber, durante 10 minutos no hay cromo en el efluente, en tanto que a pH de 6, la resina disminuye por mucho su capacidad de adsorción. La capacidad de la resina para remover el cromo, a los tres diferentes valores de pH, se presenta en la figura 3. El porcentaje de remoción del cromo se estimó mediante la ecuación

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_{Cr(VI)o} - C_{Cr(VI)}}{C_{Cr(VI)o}} 100 \quad (7)$$

En la figura 3 se observa que la resina es altamente eficiente para pH de 2, que es el valor que por lo general tienen los efluentes industriales.

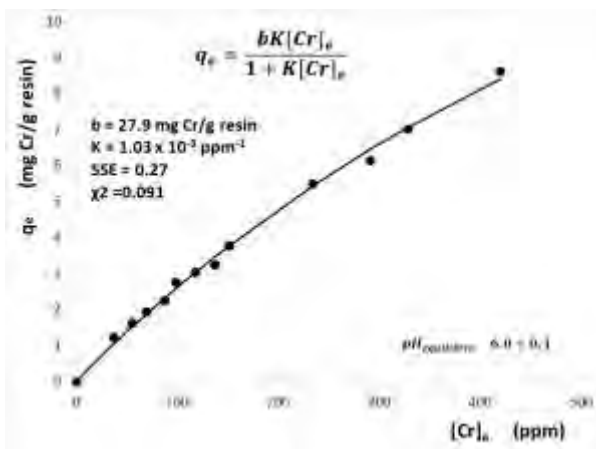


Figura 1. Relación de equilibrio de la cantidad de cromo adsorbida en la resina RES-02 y su concentración en la disolución.

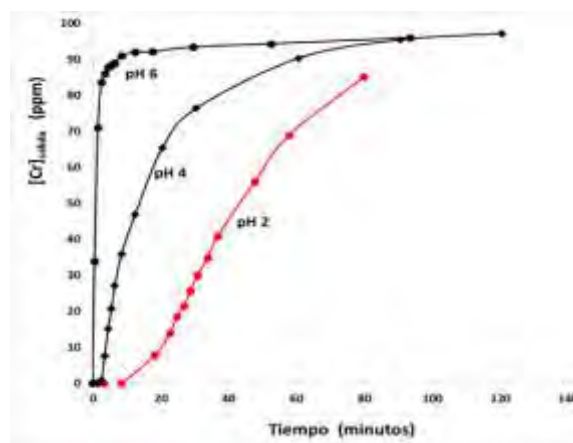


Figura 2. Concentración de cromo en el efluente en función del tiempo, para la muestra RES-02.

la cantidad de Cr (VI) adsorbida en la resina como función del tiempo se obtuvo mediante la ecuación (4). La capacidad de adsorción de cromo depende fuertemente del pH, para el valor de pH de 2, la resina

tiene su máxima capacidad de adsorción, siendo un poco más 140 mg/g, como se puede apreciar de la figura 4. Asimismo, la partícula de resina de mayor tamaño, R1UAM, de diámetro de partícula entre 0.4 y 0.8 mm, su capacidad de adsorción de cromo no fue alta, como se aprecia en la figura con los puntos en color rojo.

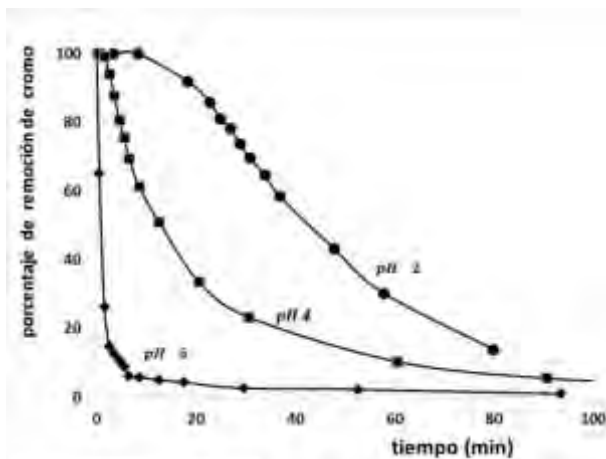


Figura 3. Capacidad de remoción de la resina RES-02, a diferentes valores de pH, en función del tiempo de operación.

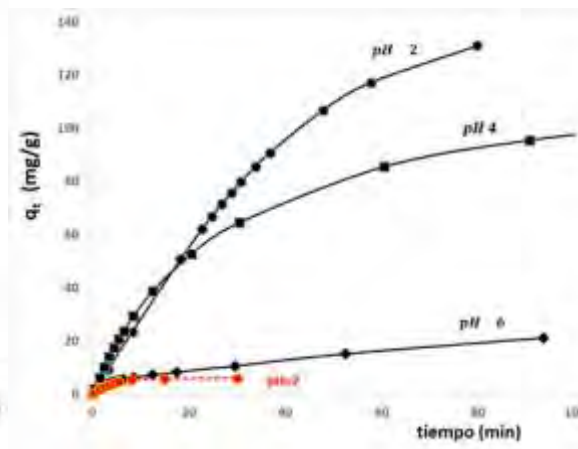


Figura 4. Cantidad de cromo adsorbida en la cama de resina empacada como función del tiempo, para distintos valores de pH y tamaño de partícula.

Conclusiones

La técnica de polimerización en suspensión, utilizando agentes porógenos, permitió la síntesis del copolímero de 4-vinilpiridina-divinilbenceno, usando una mezcla de agentes porógenos. La resina mostró que la adsorción de cromo depende fuertemente del pH de la solución de cromo. El desempeño de la resina en una cama empacada en columna, mostró una alta eficiencia a pH 2, lo que permitirá aplicarla en la eliminación de cromo de efluentes industriales, que por lo general tienen pH ácidos.

Agradecimientos

Al CONACyT por su apoyo financiero a través del proyecto CB-2013-01 220232.

Referencias

- [1] H. S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Fourth Edition, Prentice Hall, (2004), pp. 281-283.

OBTENCIÓN DE CELULOSA TIPO GRADO SOLUBLE A PARTIR DE PAPEL DESPERDICIO IMPRESO CON LASER, MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN DESTINTADO NO TRADICIONAL INCORPORANDO ULTRASONIDO DE ALTA GANANCIA Y BLANQUEO ECF

Karen Fátima Báez Rodríguez¹, Ricardo Herbé Cruz Estrada², Rogelio Ramírez Casillas¹,
Fernando Navarro Arzate¹.

¹ Universidad de Guadalajara, Departamento de Madera, Celulosa y Papel. Km. 15.5 Carr. Guadalajara-Nogales, Predio Las Agujas, Zapopan, Jalisco, México. CP 45220.

² Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Unidad de Materiales. Calle 43 No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México. CP 97200. e-mail: karen.fatima.baez@outlook.com

Resumen

Papel desperdicio impreso con tecnología LASER, fue sometido a un proceso de destintado no convencional al cual le fue incorporado una secuencia con ultrasonido de alta ganancia y un blanqueo libre de cloro elemental (ECF), para la obtención de celulosa tipo grado soluble (α -celulosa). Los resultados del estudio muestran que mediante la aplicación de ultrasonido de alta ganancia, es posible lograr una excelente remoción de partículas de toner/m² de papel, a través del tratamiento de la pulpa en las etapas de flotación y lavado. Se obtuvo una importante reducción en la eliminación de compuestos no celulósicos y una preservación importante de la celulosa, mediante el blanqueo ECF. El contenido de lignina (medido como número de kappa) disminuyó de un 31.65 a 1.2. Las pulpas obtenidas mostraron características altamente deseables en una celulosa para derivados, como es una blancura de 88.54 % ISO, alto contenido de α -celulosa (93.04 %), con un grado de polimerización de 731.

Introducción

El desarrollo de la informática y el crecimiento de compra de las computadoras personales, han provocado un incremento creciente en el consumo de papel para las impresoras del tipo laser.¹ En México, cifras oficiales estiman que al día se producen aproximadamente 100,800 toneladas, de las cuales el 14% son residuos de papel.² El aprovechamiento de este material desperdicio como materia prima presenta numerosas ventajas medioambientales, económicas y sociales. Entre algunas de ellas se encuentra la disminución de papel de desperdicio en basureros y un menor uso de madera para la fabricación de papel.^{3,4}

La remoción de los materiales no lignocelulósicos adheridos al papel desperdicio para la limpieza de las fibras, se realiza por un proceso conocido como destintado. El destintado tradicional se efectúa en medio alcalino y demanda el uso de reactivos químicos. Los efluentes generados durante el destintado alcalino son poco amigables con el medio ambiente; por lo tanto, en la actualidad se han estado haciendo investigaciones para realizar el destintado bajo condiciones neutras y no aplicar reactivos químicos convencionales, como hidróxido de sodio, peróxido de hidrogeno, silicato de sodio, etc.⁵ En general, el proceso de destintado tradicional es bastante eficiente para la mayoría de los papeles desperdicio; sin embargo, presenta una baja eficiencia en el caso de la limpieza de papel impreso con laser.

Cuando estos papeles son tratados químicamente, se dificulta la separación de las partículas de tóner de las fibras ya que son rígidas, planas y de gran tamaño, lo cual dificulta su eliminación en el proceso.³

Además de que estas tintas contienen ligantes termoplásticos que se polimerizan y fusionan en el papel durante el proceso de impresión a altas temperaturas.⁵ Por tanto, son difíciles de separar y una vez separada difícilmente de flotar al ser sometidas a una etapa de destintado por flotación, debido a su gran tamaño.⁶ Una alternativa para disminuir el tamaño de las partículas, es usar ondas de ultrasonido, lo cual han generado un gran interés no solo como producto de limpieza de instrumentos, si no en su uso como removedor de tinta.

El propósito de este estudio es el de obtener una celulosa tipo grado soluble a partir de Papel desperdicio Impreso con LASER, mediante la aplicación de un destintado no tradicional incorporando ultrasonido de alta ganancia y blanqueo libre de cloro elemental (ECF).

Parte Experimental

Materia prima: Se utilizó papel bond de 75 g/m² preferentemente fue de la misma marca comercial, con el propósito de tener un material homogéneo respecto a la fibra, aditivos y cargas del papel entre algunos de ellos se destacan blanqueadores ópticos, resinas, cargas minerales, etc.

Caracterización de materia prima: Al papel bond se le realizaron pruebas de blancura, contenido de α , β y γ -celulosa, y contenido de lignina mediante la técnica de número de Kappa (Método standard TAPPI). Una vez realizadas la caracterización de la materia prima, el papel desperdicio fue sometido a un proceso de desintegración a baja de consistencia durante 5 min de acuerdo a la norma T 205 SP-95.

Ultrasonido: El equipo que se usó fue un procesador de ultrasonido de alto impacto marca Sonics. El equipo trabaja a una frecuencia de 20 kHz y una potencia de 500 Watts. Durante el tratamiento con ultrasonido, se aplicaron las condiciones reportadas por Ramírez V. (2013),⁸ en parámetros de interés tales como: tiempo, consistencia, temperatura y pH. Se utilizaron los valores optimizados, de acuerdo a lo reportado por el autor, quien utilizó en su estudio el mismo equipo antes mencionado, a estas pulpas se les aplicó un proceso de flotación y lavado, posterior al tratamiento con ultrasonido.

Sistema de flotación: La etapa de flotación se realizó usando dos surfactantes uno comercial y 4-Poli estiren sulfonato de sodio, como aditivo para la remoción de la tinta de acuerdo al método PTS-RH010/87 (PTS-Method, 1987).

Etapas de lavado: El lavado la suspensión fibrosa se desarrolló en una celda especialmente diseñada tipo Degussa. En esta etapa se usó dispersante comercial, empleando las condiciones de trabajo de acuerdo recomendadas por el fabricante de la celda.

Proceso de blanqueo: La pulpa obtenida después del proceso de destintado fue sometido a un proceso de blanqueo libre de cloro elemental (ECF), para incrementar los contenidos de α -celulosa y grado de blancura propios de una celulosa grado soluble. Se aplicaron etapas de dióxido de cloro, peróxido y extracción alcalina (caliente y fría). En la mayoría de las etapas se utilizó alta consistencia, temperatura de 70 ° C y tiempo de tratamiento de 60 min. La concentración de reactivo en cada etapa se ajustó de acuerdo a los valores de número de kappa previamente evaluados

Caracterización de fibras por FTIR: las Fibras fueron evaluadas mediante un sistema de FTIR para determinar los compuestos orgánicos presente en ellos y evitar la descomposición de la celulosa.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se puede observar como el sistema de ultrasonido beneficia en aumentar el número de partículas de entre los 50-200 μm , las cuales son desprendibles en las etapas de flotación, etapa primordial para la eliminación de la mayoría de partículas en un sistema de destintado. También un aumento en el número de partículas inferiores a las 50 μm donde pueden ser desprendidas por un sistema de lavado, favoreciendo al desprendimiento de partículas de tintas iniciales.

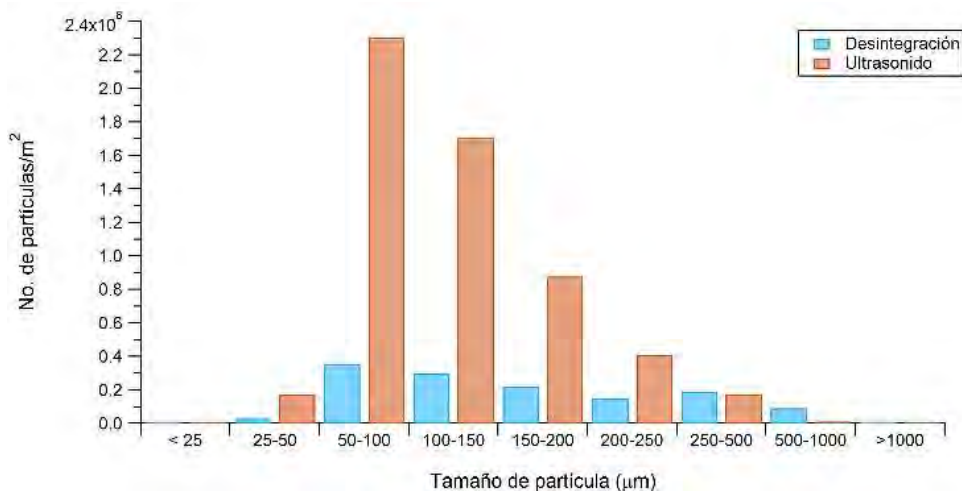


Figura 1: Comportamiento del número de partículas de tinta en una pulpa desintegrada y una pulpa siendo sometida a un proceso de ultrasonido de alta ganancia.

Se obtuvo un número de Kappa inicial de 30.99, α -Celulosa de 84.24% y un grado de polimerización (GP) de 634.68, al ser pasada a un proceso de blanqueo se obtuvo un número de Kappa final de 1.2, α -Celulosa de 93.04% y un GP de 731.34.

La Figura 2 muestra los resultados del análisis de espectroscopia infrarroja, realizados a muestras de papel impregnado con tinta, pasta destintada y blanqueada, así como también de papel whatman. Este último se utilizó como referencia de una muestra celulósica. Como se ilustra en la Figura 2, el espectro obtenido a partir del análisis del papel impreso con toner, muestra bandas en las regiones de los 750 y 1630 cm^{-1} , las cuales corresponden muy probablemente a la presencia de partículas cargas minerales y toner, respectivamente. Estas bandas no se presentan en los espectros obtenidos de las muestras de papel whatman y de la pasta blanqueada, lo que sugiere que este tipo de partículas fueron removidas por causa del destintado aplicado. Otra banda que se presenta en el papel impreso, es en la región de los 1550 cm^{-1} , atribuible a enlaces del tipo aromático, que en este caso puede deberse a la presencia de lignina. Esta banda, prácticamente ha desaparecido en las muestras de papel whatman y la pasta blanqueada, lo que sugiere que buena parte de este material ha sido eliminado. Por último, los espectros de papel whatman y de la pasta blanqueada, presentan una gran similitud en la mayoría de las bandas respectivas de sus espectros, lo que sugiere que se obtuvo una celulosa con una alta pureza.

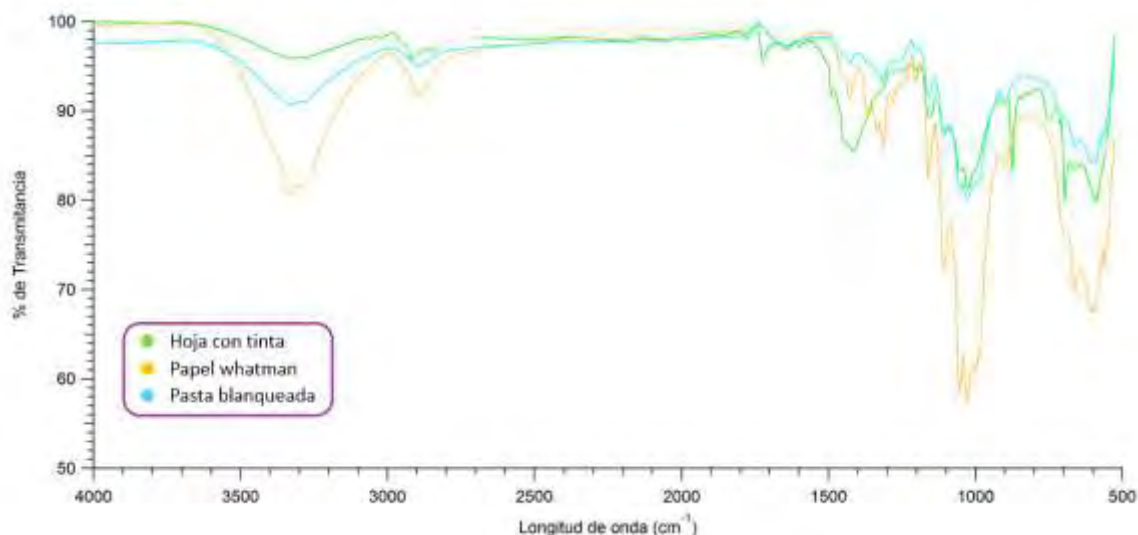


Figura 2. Espectros de infrarrojo de muestras de hojas impresas con tóner, papel whatman y pasta destintada y blanqueada

Conclusiones

Los resultados del estudio muestran que mediante la aplicación de ultrasonido de alta ganancia, es posible lograr una excelente remoción de partículas de toner/m² de papel, a través del tratamiento de la pulpa en las etapas de flotación y lavado. Se obtuvo una importante reducción en la eliminación de compuestos no celulósicos y una preservación importante de la celulosa, mediante el blanqueo ECF. El contenido de lignina (medido como número de kappa) disminuyó de un 30.99 a 1.2. Las pulpas obtenidas mostraron características altamente deseables en una celulosa para derivados, como es una blancura de 88.54 % ISO, alto contenido de α -celulosa del 93.04 %, con un grado de polimerización que fue inicialmente de 634.68 a 731.34, esto es debido a que el proceso de blanqueo resultó como un proceso de purificación y eliminación de finos, ya que en esta fibra se han presentado fibras recicladas, es por ello que el GP aumento al final del proceso de blanqueo.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido para el desarrollo de este estudio, a través del financiamiento otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, mediante el proyecto PDCPN2013-01, No. 215773.

Referencias

- [1] Álvarez, O.; Abril, A. In IV Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel Santiago de Chile y Valdivia, Chile, 23-27 Octubre 2006.
- [2] Semarnat: Directorio de Centros de Acopio de Materiales Provenientes de Residuos en México 2010, 4, 98.
- [3] Lee, C. K.; Ibrahim, D.; Che Omar, I. Process Biochemistry 2013, 48, 299.
- [4] Zhao, Y.; Deng, Y.; Zhu, J. Y. Progress in paper recycling 2004, 14, 41.
- [5] Ferguson, L. D. Tappi Journal 1992, 75, 75.



- [6] Grossmann, H.; Fröhlich, H.; Wanske, M. In 2010 TAPPI PEERS Conference and 9th Research Forum on Recycling Norfolk, Va. USA, 2010.
- [7] Ramírez Casillas, R., Universidad de Guadalajara, 2004.
- [8] Ramírez Valdovinos, E., Destintado de papel de impresión laser aplicando secuencias con ultrasonido de acción intensiva y procesamiento magnético mecánico, orientado hacia la obtención de la celulosa de alta pureza. Universidad de Guadalajara-Universidad Autónoma de Nuevo León, 2013-2016.

FILTRO DE QUITOSANO Y ALCOHOL POLIVINILICO COMO PARTE DE UN TREN DE TRATAMIENTO PARA AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DEL CURTIDO

Karem Jaime Perez,¹ Alejandro Elías Becerra,¹ Roberto Becerra Olivares¹, Karen Esquivel Escalante,² Jorge Alberto Rodríguez Morales,² Eduardo Arturo Elizalde Peña,² Jorge Delgado,¹ Iraís A. Quintero Ortega¹

¹ División de Ciencias e Ingeniería, Universidad de Guanajuato, Campus León. Loma del Bosque 103, Col. Lomas del Campestre, 37150, León, Gto., México email: iraisq@dcu.ugto.mx

² División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas S/N, Santiago de Querétaro, Querétaro, 76010, México.

Resumen

En este trabajo se presenta el desarrollo de un sistema de innovación tecnológica para el tratamiento de aguas residuales de la industria del curtido, el cual comprende dos reactores biológicos y como parte final un filtro, el cual está compuesto por esferas de un copolímero de quitosano y alcohol polivinilico (PVA) preparado por el método de coacervación.

Todo el sistema permite la remoción de materia orgánica así como de metales pesados presentes en el agua residual del curtido.

Los resultados muestran una disminución del 98% del cromo presente en el agua residual.

Introducción

La ciudad de León desarrolla por tradición la industria del curtido, en la cual se usan tratamientos que producen una cantidad importante de aguas de desecho. Estas tienen primordialmente materia orgánica (proteínas), ácidos orgánicos e inorgánicos, bases, sales, tensoactivos y metales como el cromo (III), aluminio y magnesio[1].

La principal fuente de abastecimiento de agua del municipio es el agua subterránea proveniente del acuífero del Valle de León. La estabilidad de este acuífero está en riesgo debido a la sobre-explotación, contaminación y mal uso del agua.

Debido a que en la región el agua es un recurso escaso y el crecimiento acelerado de la ciudad demanda de este recurso, es necesario hacer un uso razonable del mismo, así como fomentar su re-uso.

Por lo anterior, se planteó el desarrollo y construcción de un tren de tratamiento para las aguas residuales generadas por la industria del curtido.

Como primera opción se tiene un reactor anaerobio de flujo ascendente y manto de lodos (UASB por sus siglas en inglés) el cual se usa extensamente debido a su eficiencia en aguas con alta carga orgánica; lo cual nos brinda un proceso con importantes ventajas pero no logra remociones de materia orgánica mayores al 82% por lo que es necesario usarlo acoplado a otro tipo de proceso de tratamiento para llegar a remociones mayores[2-4]. Al continuar el tratamiento con un proceso aerobio alcanzaremos remociones de materia orgánica superiores al 90% pero ya que en el proceso del curtido se usan metales pesados, principalmente cromo, nuestro efluente no estará completamente tratado. Para la remoción de metales se han propuesto diferentes métodos como son humedales, bioremediación[5], resinas de intercambio iónico[6], membranas, etc.

El tren de tratamiento consiste de una parte aerobia con lodos activos para oxidar la materia orgánica, una parte anaerobia y la posterior eliminación de metales pesados por retención al pasar el efluente a través de materiales porosos en los cuales estén embebidos polímero quelantes como alcohol polivinílico (PVA) o quitosano.

Ya que el quitosano[7] atrapa metales pesados, para esta etapa se hará pasar el efluente por un material poroso compuesto de quitosano, alcohol polivinílico y entrecruzado con otro polímero para mejorar las propiedades mecánicas del material resultante.

Este material poroso puede ser elaborado a través del método de coacervación, en el cual, las cargas de una solución coloidal se pueden orientar formando puentes que originen una solubilidad del coloide y por tanto una parte del este puede ser separado en una nueva fase, volviendo esto en un sistema bifásico.

La coacervación puede iniciarse mediante diferentes formas, entre ellas por cambio de pH, temperatura o adición de otra sustancia (sal iónica).

Parte Experimental

El tren de tratamiento se construyó con PVC y polietileno, se realizó el diseño tanto del reactor anaerobio como del reactor de biodiscos, buscando el material más adecuado para la construcción de los mismos.

En la Figura 1 se muestra un esquema del tren de tratamiento, cada uno de los números representa un punto de muestreo, de los cuales se determinará la cantidad de Cromo, cantidad de sulfuros, Demanda Bioquímica de Oxígeno y Demanda Bioquímica de Oxígeno.

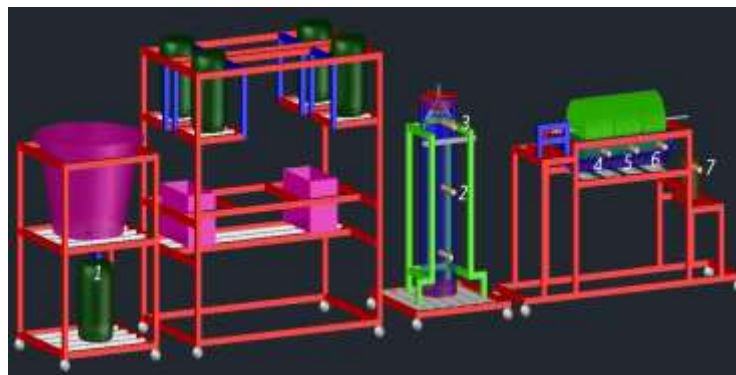


Figura 1. Esquema del tren de tratamiento

Para la construcción del filtro es necesario el contar con esferas de quitosano – PVA, las cuales fueron elaboradas mediante el método de coacervación.

Se utilizó, quitosano (Sigma-Aldrich) de peso molecular medio, PVA (Sigma-Aldrich) con peso molecular de 89,000-98,000, Poli etilenglicol (PEG) (Sigma Aldrich) con $M_n = 400$ y Ácido acético glacial concentrado.

Se prepararon dos soluciones una de quitosano al 2.5% (p/p) en ácido acético 0.4 M por medio de agitación magnética; y una solución de PVA al 7.8 % (p/v) en agua destilada manteniendo la solución entre 80 y 90°C con agitación magnética.

Se mezclaron las dos soluciones en una relación 1.3:1 % (p/p), y se le añadieron 100 μ L de PEG como surfactante, posteriormente se homogeneizó la solución por medio de agitación magnética. Esta se precipitó en NaOH (1 M), mientras este se encontraba en agitación. Terminada la precipitación de todas las esferas, continuaron en agitación por aproximadamente 30 minutos, y después se dejaron reposar en esta misma solución por un día para su maduración. Al día siguiente se separaron de esta solución y se lavaron con agua destilada hasta obtener un pH neutro [8]. Para lo construcción del filtro empacado se pusieron dos capas de piedra volcánica (Figura 2), dos capas de arena y en medio las esferas de quitosano-PVA.



Figura 2. Esquema del filtro empacado. a) entrada al filtro; b) piedra volcánica; c) arena; d) esferas de Quitosano-PVA

Resultados y Discusión

Una vez construido el tren de tratamiento se inoculó el sistema con lodos activados durante un mes, posteriormente se llevaron a cabo cuatro corridas variando el flujo (flujo máximo y mínimo), y la velocidad de rotación de los biodiscos, tal como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1. Características de las corridas.

Corrida	1	2	3	4
Flujo (l/h)	34	68.5	68.5	68.5
Velocidad de rotación (rpm)	3	3	5	7

Para conocer la eficiencia del tratamiento se midieron diferentes variables, como son la concentración de Cromo total, concentración de sulfuros, Demanda Química de Oxígeno y Demanda Bioquímica de Oxígeno. Las muestras fueron tomadas de diferentes lugares del tren de tratamiento (al inicio, a la salida del reactor anaerobio, en las tres secciones del reactor aerobio así como a la salida del filtro). No solo nos interesa conocer la capacidad de remoción de las etapas biológicas sino también la capacidad de remoción de cromo por parte del filtro por lo que es importante el caracterizar la calidad del efluente que entra y sale del filtro (puntos 6 y 7 de la Figura 1).

Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes gráficas.

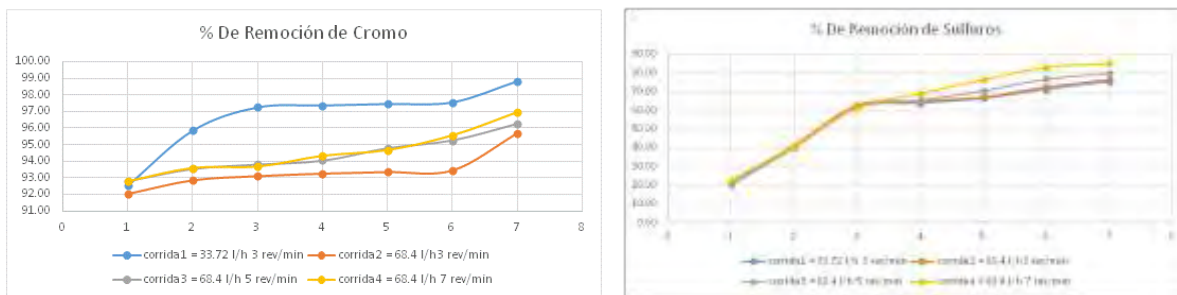


Figura 3. Porcentaje de remoción de Cromo y Sulfuros del Proceso a las diferentes corridas

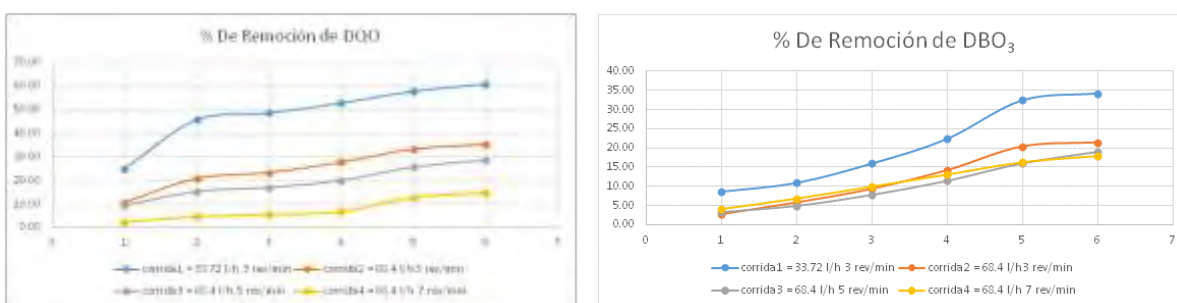


Figura 4. Porcentajes de remoción de DQO y DBO para las diferentes corridas

Como se puede observar la variable que más afecta la remoción de Cromo es la velocidad de giro de los biodiscos, debido al efecto que se tiene por la aireación del agua en esta etapa de tratamiento, teniendo una mayor conversión de sulfuros a sulfatos y se tiene un efecto similar en la remoción de cromo.

La primera corrida que es la de caudal más lento o mayor tiempo de residencia, se tiene una menor cantidad de materia orgánica presente en el efluente, la cual ayuda a que la función del filtro se ve magnificada al solo tener que atrapar los remanentes de cromo y no también diferentes componentes que vienen con la materia orgánica. Por lo que para la correcta optimización de este proceso es necesaria la automatización que nos permita el mantener el proceso en continuo durante más de 8 horas.

A pesar de que el filtro muestra una buena remoción de cromo, es necesario el realizar un estudio posterior para conocer la capacidad de saturación del mismo. Así como determinar el mejor momento para realizar el proceso de desorción.

Conclusiones

Se logró la construcción de dos reactores biológicos que en suma constituyen un tren de tratamiento adecuado para las aguas de curtido gracias a la correcta adaptación de los lodos activos, así como al adecuado pre-tratamiento para eliminar los metales pesados presentes en el agua de curtido. El filtro constituido por esferas de quitosano-PVA constituye un buen complemento a este tratamiento ya que se logró la remoción del 98% del cromo presente en las aguas residuales de curtidería.

Aunado a esto, también se logro la remoción de sulfuros en un 85%. Las variables que menos eficiencia tuvieron fueron la DQO y DBO debido a los cortos tiempos de residencia que se escogieron para las corridas. Por lo que es necesario aumentar el tiempo de tratamiento para maximizar la remoción de estas variables.



Agradecimientos

Se agradece, el apoyo económico recibido gracias al Proyecto "Diseño y Construcción de un Tren de Tratamiento de Aguas Residuales a Escala Laboratorio mediante Reactores Biológicos". Aprobado en la Convocatoria 2014 de la Dirección de Apoyo a la Investigación y el Posgrado de la Universidad de Guanajuato.

Referencias

- [1] Moreno Barco, D. and C.J. Ramírez R, "Guía ambiental para la industria del curtido y preparado de cueros". 2 ed. 2006, Bogotá, Colombia: República de Colombia. 138.
- [2] G. Iñiguez Covarrubias, A.C.L., "Evaluación de un reactor de manto de lodo de flujo ascendente (UASB) con cambios de velocidad de alimentación". *Ingeniería Investigación y Tecnología*, XII, 1, 2011.
- [3] B. Lew, S.T., M. Belavski, M. Green, "UASB Reactor for domestic wastewater treatment at low temperatures: a comparison between a classical UASB and hybrid UASB-filter reactor". *Water Science and Technology*, 49, 295-301, 2004.
- [4] María Carolina Pire Sierra, J.P., Ismenia Araujo, Altamira Diaz, "Tratabilidad del Efluente de una Tenería usando un Reactor por Carga Secuencial". *Revista Científica*, 3, 284-292, 2010.
- [5] S. Srivastava, I.S.T., "Isolation and process parameter optimization of aspergillus sp. for removal of chromium from tannery effluent". *Bioresource technology*, 97, 2006.
- [6] S. K. Sahu, P.M., B. D. Pandey, V. Kumar, T. R. Mankhand, "Removal of chromium (III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment". *Hydrometallurgy*, 99, 3, 2009.
- [7] Luis Garcia Rivas, B.G.G., Rocio C. Antonio Cruz, Rosa Elvira Zavala, Mariana Granados Garcia, "Síntesis y Caracterización de esferas de quitosano-EGDE-PVA para adsorción de Cu(II)". *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2010.
- [8] Rosillo de la Torre Argelia, Caracterización química de un material compuesto a base de polisacáridos y su efecto en la liberación de fármacos; Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico de Celaya; febrero 2011

ESTUDIO PREELIMINAR DE ADSORCIÓN DE COLORANTE AMARILLO 5 CON ESFERAS DE CRIOGEL Q-C

A. García-Gonzalez¹, P. Ávila-Pérez^{1,2}, B. García-Gaitan¹, J. L. García-Rivas¹, M. L. Jiménez-Núñez¹, R. E. Zavala-Arce^{1*}

¹Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n. Fraccionamiento La Virgen Metepec, Edo. De México, México C.P. 52149, rzavala@ittoluca.edu.mx

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Estado de México, México

Resumen

En el presente documento se presentan los avances del estudio de adsorción del colorante amarillo 5 (tartrazina) en sistema intermitente, del material obtenido de un proceso criogénico a partir de quitosano y celulosa, entrecruzado con EGDE (Etilen glico diglicidil eter), denominado criogel Q-C, se presenta el estudio preliminar de la capacidad de adsorción del material además de las condiciones para el desarrollo de los procesos de adsorción, cinéticas y efecto de la concentración inicial.

Introducción

El uso de colorantes en diferentes industrias es muy difundido en la actualidad, sus usos prácticos son como pigmentos, en la coloración de telas, productos alimenticios y farmacéuticos; la mayor parte de los colorantes usados son de origen sintético, el manejo, procesamiento y producción de elementos con colorantes genera agua residual que impacta adversamente al ambiente. Un colorante en medio líquido impide el paso de la luz inhibiendo la fotosíntesis, y en determinados procesos de tratamiento genera como subproductos, elementos carcinógenos, entre ellos los procesos de decoloración por oxidación o degradación biológica (Cruz y Buitron, 2003). Los colorantes sintéticos representan un gran impacto ambiental debido a la dificultad de degradarse de manera natural; dentro de los colorantes sintéticos algunos de los que se le ha dado seguimiento debido a sus métodos de síntesis y subproductos de tratamiento son los azoicos, se ha comprobado que su degradación por ciertas enzimas genera compuestos como anilinas y productos aromáticos, es por ello que la adsorción representa una alternativa viable para su remoción de un medio líquido, debido a que se favorece su tratamiento a menores volúmenes y la posible recuperación de los colorantes (Bafana et al., 2011, Dudamel et al. 2010).

Los criogeles son materiales adsorbentes que pueden estar formados de polímeros, el método de síntesis, el cual se lleva a cabo sometiendo el material a un proceso de congelamiento descongelamiento, favorece la formación de un material con estructura porosa que puede ser adecuado usarlo en los procesos de adsorción; si aunado a esto se utilizan materiales para su síntesis como el quitosano y la celulosa, biopolímeros que han probado ser eficientes en la remoción de este tipo de colorantes, se está en la posibilidad de encontrar con un buen material adsorbente para el colorante azoico amarillo 5 (Guibal, et al., 2013).



Parte Experimentación

Los experimentos se realizaron usando reactivos comerciales amarillo 5 tartrazina, Quitosano grado industrial, proporcionado por Alimentos América, Celulosa microgranular, Sigma Aldrich, el EGDE de Tokyo Chemical Industry Co., el resto de los reactivos son grado analítico marca Fermont.

Preparación, síntesis y caracterización del criogel

El quitosano es disuelto en ácido acético 0.4 M a una temperatura de 70 °C y una agitación media, durante 4 horas, posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente para posteriormente agregar celulosa en una proporción Q:C de 1.9:1, la mezcla resultante es goteada sobre nitrógeno líquido, las esferas obtenidas son separadas y sometidas a un proceso de liofilización. El material poroso resultante es sometido a una hidratación de medio básico de NaOH 1 M, una vez hidratado el material se le realizan lavados con agua desionizada hasta lograr un pH de 12, tras lo cual se lleva a proceso de entrecruzamiento con EGDE el cual se realiza a 70 °C en una atmósfera inerte de nitrógeno durante 6 horas. Tras el periodo de entrecruzamiento se realiza un lavado con agua destilada hasta lograr un pH del agua de lavado igual al del agua destilada; las esferas son almacenadas en este medio. Una vez obtenido el material se caracterizó seco (liofilizado) en diferentes etapas de su preparación mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo JEOL JSM-6610LV a bajo vacío.

Estudios de adsorción

Efecto del pH

Para los estudios del efecto del pH, se prepararon soluciones de 200 ppm a diferentes valores de pH de 1 a 7, incluyendo el valor de 2.5, dichas soluciones se pusieron en contacto con una cantidad definida de criogel de entre 24-28 mg de material húmedo; las pruebas fueron desarrolladas por triplicado, la adsorción se llevó a cabo a 30 °C y 200 rpm durante 72 horas, posteriormente fueron separadas las fases líquida y sólida, para cuantificar el colorante presente en la solución mediante la técnica espectrofotométrica por UV-Vis

Efecto de la concentración inicial

Se realizaron experimentaciones variando la concentración inicial con el fin de determinar la concentración óptima para desarrollar los experimentos de cinética de adsorción y su efecto dentro de la capacidad de adsorción del criogel, para ello el material es puesto en contacto con soluciones al pH óptimo determinado y concentraciones que van desde 200 a 1000 ppm durante 72 horas, posteriormente las soluciones son separadas del medio sólido y cuantificado el colorante.

Cinética de adsorción

Las pruebas se realizaron al pH y concentración inicial definidos en las pruebas anteriores, para ello se colocó cantidad de criogel especificada anteriormente en contacto con la disolución de colorante; se tomaron muestras a distintos tiempos hasta completar 72 horas, las cuales se realizaron a las temperaturas 30, 40 y 50 °C. Los datos generados fueron ajustados a los modelos cinéticos más comunes, de pseudo-primer (Lagergren) y pseudo-segundo orden (Ho) y Elovich, los cuales permiten suponer el mecanismo de adsorción involucrado (Ho y Mckay, 2002).

Resultados y Conclusiones

La caracterización del criogel mediante MEB permitió observar la porosidad del material que a lo largo de la síntesis se preserva y que es ligeramente modificada por el entrecruzamiento (Figura 1 a, b y c).

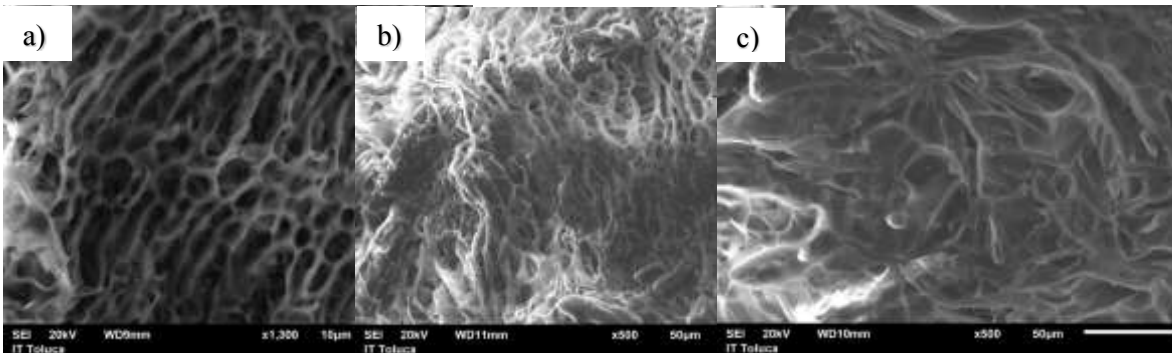


Figura 1 Micrografías del criogel en diferentes etapas, (a) Criogel goteado sobre nitrógeno sin entrecruzar. (b) Criogel posterior al proceso de hidratación previo al entrecruzamiento (c) Material entrecruzado

Dentro de los experimentos del efecto del pH se puede observar (Figura 2), que la adsorción del colorante tiene una fuerte dependencia al pH de la solución. Las más altas capacidades de adsorción son obtenidas en rangos de pH ácidos de 1-3.

En cuanto a la variación del pH en relación al valor inicial presenta una tendencia a aumentar, es a pH por arriba de 3, mientras que por debajo de 3 la variación con respecto al inicial es mínima.

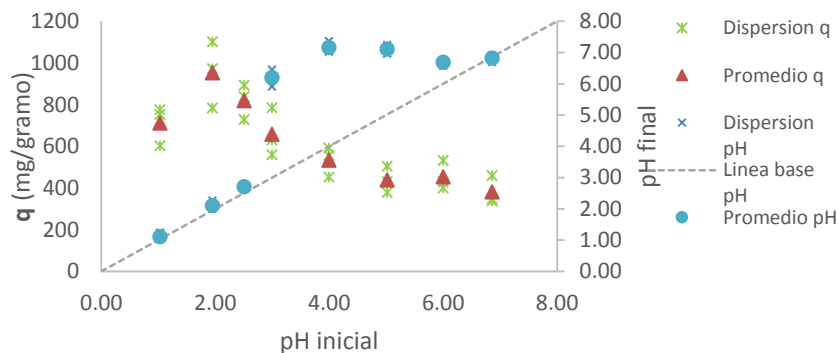


Figura 2 Efecto del pH sobre la adsorción del colorante

Los resultados observados se pueden atribuir a la protonación de los grupos aminos, estos grupos son altamente atraídos por los grupos sulfónicos de los colorantes; a condiciones de pH neutro o cercanos estos grupos se encuentran desprotonados, mientras que a pH ácidos cercanos a 3 los grupos amino se encuentran protonados y son mayormente reactivos.

Con el fin determinar una correcta relación de masa – volumen de adsorción se llevaron a cabo experimentos del efecto de la concentración inicial en los cuales se puede observar (Figura 3) que a medida que la concentración inicial aumenta, la capacidad de adsorción aumenta hasta un punto límite en el cual, el material se encontraría saturado, de manera que alcanza su punto de equilibrio en su superficie tal que no es capaz de retener mayor cantidad de colorante, de igual manera a concentraciones de colorante bajas se alcanzan altos niveles de remoción, por lo que se tomó la decisión de operar en una concentración que permitiera observar los cambios de la adsorción sin llegar a la saturación ni la completa remoción, trabajando a 250 ppm.

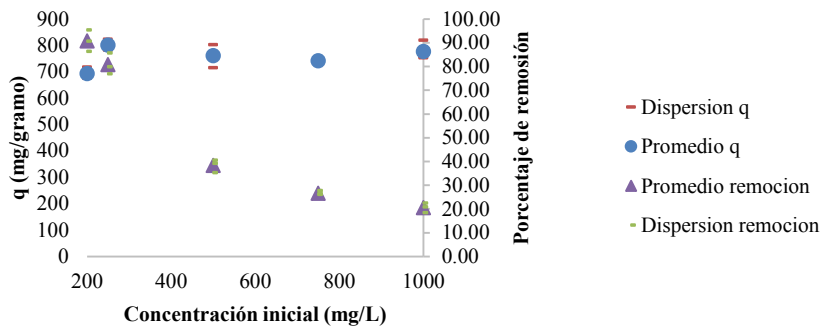


Figura 3 Gráfico del efecto de la concentración inicial

Los resultados de los estudios de cinética muestran que no existe una gran variación en la capacidad de adsorción por efecto de la temperatura (Figura 4); los tiempos de equilibrio oscilan entre 30 y 32 horas para las tres temperaturas.

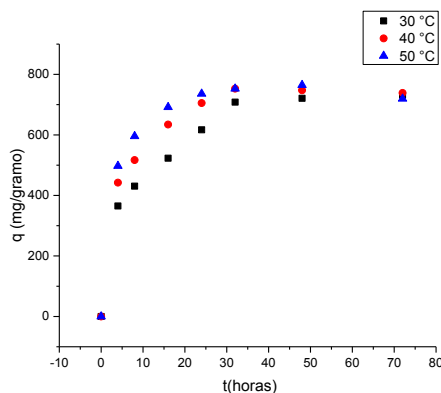


Figura 4 Cinéticas a diferentes temperaturas

Tabla 1 Resumen de constantes del ajuste no lineal de los datos de cinéticas

	Lagergren (pseudo orden)	Ho (pseudo orden)	Elovich	R ² (Lagergren/Ho/Elovich)
30 °C	q _e =585.1599 k ₁ =-269.3111	q _e =585.1578 k ₂ =-3.5529E45	a=422.9560 b=0.0069	0.694/0.694/0.9856
40 °C	q _e =648.1952 k ₁ =-9.06787	q _e =648.2280 k ₂ =-2.6317E45	a=1488.9703 b=0.0086	0.799/0.799/0.9819
50 °C	q _e =679.6520 k ₁ =-2.31674E8	q _e =679.6515 k ₂ =1.07924E45	a=10220.5052 b=0.0114	0.874/0.875/0.9769

Las correlaciones obtenidas a los modelos matemáticos de Lagergren, Ho y Elovich, se presentan en la Tabla 1, estos datos permiten determinar que la mayor correlación para los modelos matemáticos la presenta el modelo de Elovich teniendo un R² de 0.98, en este modelo se atribuye que los procesos se llevan a cabo por quimisorción, sin embargo, este modelo considera que la velocidad de adsorción del adsorbato disminuye exponencialmente con el aumento de la ocupación también de la superficie, esto debido a la velocidad de reacción varía con respecto a la adsorción al igual



que los fenómenos intraparticulares, en los cuales la velocidad de capa superficial es demasiado pequeña debido a una buena agitación, y por tanto puede ser que el fenómeno que domina la sorción del material es la difusión del adsorbato dentro del material adsorbente, de manera que a mayor saturación de las capas superficiales, la velocidad de sorción se reduce.

Conclusiones

El criogel de quitosano celulosa, presenta una buena capacidad de sorción de 790 mg/gramo en comparación con estudios realizados en hidrogel de quitosano con $q=550$ mg/gramo (Szygula et al., 2008), el efecto de la temperatura no presenta una variación significativa en la sorción lo cual permite suponer que la adsorción es física, el equilibrio de sorción se logra a 33 horas, siendo este parámetro ligeramente afectado por la temperatura.

Referencias

- [1] Bafana A, Devi S.S., Chakrabarti T. (2011). Azo dyes: past, present and the future, Review. Environmental Reviews; NRC Research Press Journals, 19,350–370.
- [2] Cruz, A. y Buitrón, G. (2003). Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters. *Water Science and Technology*. 44 (4), 159-166.
- [3] Dudamel D. Wilmer J., Wolbert Dominique y de Cazeaudumec Yolanda R. (2010). Modelado de la cinética de adsorción de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado considerando efectos de la temperatura, *Revista Interciencia*, 35 (4), 255-262.
- [4] Guibal Eric, Cambe Simon, Bayle Sandrine, Taulemesse Jean-Marie, Vincent Thierry, (2013), Silver/chitosan/cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 393, p 411-420
- [5] Ho Y. S. and McKay, G. (2002). Application of Kinetic Models of Sorption of Copper (II) onto Peat. *Adsorption Science and Technology*. 20 (8), p 797- 815
- [6] Ingeniería Ambiental), Catálogo de servicios, Instituto Tecnológico de Toluca, Mexico.
- [7] Rubinos González, David A., (2007), Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos, Tesis doctoral, noviembre 2007
- [8] Szygula Ágata, Ruiz Montserrat, Guibal Eric, Sastre Ana Maria (2008) Removal of an Anionic Reactive Dye by Chitosan and its Regeneration, 2nd International Conference on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate (WWAI'08) Greece, October 26-28, 2008



NEUTRAL ACID FORM OF THE COMPLEX MOLECULE AMONG CHITOSAN AND AZOIC DYE REACTION SITES

Juan Horacio Pacheco-Sánchez,¹ Beatriz García-Gaitán,¹ Rosario Suárez-Reyes,¹ Rosa Elvira Zavala-Arce¹

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca, Av Tecnológico s/n, Metepec, CP 52149, Edo. Méx., México. Tel: 527222087224; E-mail: hpacheco@ittoluca.edu.mx

Abstract

A neutral acid form of the complex molecule among chitosan and azoic dye reaction sites arises from a DFT study of the interaction among the groups NH_3^+ in chitosan molecule (adsorbent) and ^-O_3S in an azoic dye molecule (adsorbate), when they are in acidic aqueous solutions. Then we infer the kind of adsorption established on this complex molecule, and contrast against the potential energy calculated using Gauss law of electrostatics. In addition, a potential energy curve of the system is obtained, where we recognize the distance on which the adsorbent strength begins influence over the adsorbate.

Introduction

Our primary goal in here is to apply DFT to the interaction between chitosan (adsorbent) and azoic dye (adsorbate), through their reaction sites NH_3^+ (ion of ammonia from amino group protonated) and ^-O_3S (sulfur trioxide ion of sulfonate group) respectively, just to infer the type of existing adsorption. This is done first calculating its geometry optimization, and then building the potential energy surface by fixing NH_3^+ and bringing in ^-O_3S . The reaction among these molecular ions produces sulfamic acid which in zwitterion form $^+H_3NSO_3^-$ is more stable than the neutral acid form H_2NSO_2OH in solid state [1-5]. Physical properties (structural and spectroscopic) and chemical reactions of sulfamic acid have been extensively reviewed [6-8]. The structure of both the zwitterion and neutral form has theoretically been studied previously [9-13]. We study here the neutral case as an isomer H_2NSO_2OH .

Azo dyes are a class of synthetic dyes which when degraded in the bodies of water can cause the rupture of azo-bond of amines, causing many harmful effects in some human organs such as the brain, liver, kidneys, central nervous system and reproductive system. Synthetic dyes also affect the photosynthetic activity of some aquifers plants due to the presence of aromatics, metals, chlorides, etc. [14]. The discovery of synthetic dyes has limited the role of natural dyes due to its characteristics such as low production cost, brighter colors, better resistance to environmental factors and easy application. However synthetic dyes can be often highly toxic and carcinogenic [15]. The dyes have become a major source of severe water pollution as a result of the rapid development of many industries that use them in order to colorize their products [16]. Effects described by pollution of azoic dyes mean a problem that requires attention and treatment.

Chitosan is a product of chitin, which is the second most abundant natural polysaccharide in the nature. From the partial deacetylation of chitin, chitosan can be obtained [17]. Among the many uses of chitosan products are: nutraceuticals, food protectors, medical uses, agricultural uses, and many others. Application to water purification is in research. Chitosan is a polymer (Figure 1) made up of units β -(1-4)-2-acetamide-2-deoxy-D-glucopyranose and β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose. The former has a molecular weight of 203.2, $C_8H_{13}NO_5$ formula, composition: C 47.3%, H 6.4%, N

6.9% and O 39.4%.; and the latter has a molecular weight of 161.1, $C_6H_{11}NO_4$ formula, composition: C 44.7%, H 6.9 %, N 8.7%, O 39.7%. When chitosan is dissolved in an acidic medium the amino-group is protonated, this fact generates a positive charge, while the azo dyes with sulfonate groups dissolved in water have a negative charge. Therefore, there are groups NH_3^+ and ^-O_3S , which are attracted each other, giving rise to adsorption of azo dyes with sulfonic groups in the chitosan.

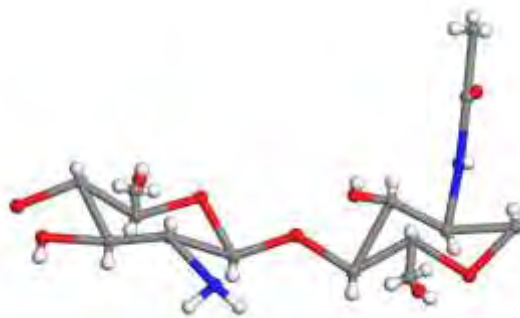


Figure 1. Chemical structure of copolymer chitosan. A molecular unit of chitosan.

It is known the use of ammonia (NH_3) to remove sulfur dioxide (SO_2) [18,19]. Some researchers [20,21] have also worked with interactions and reactions of sulfur trioxide and ammonia not alone. In our case, we recognize an ion of ammonia (NH_3^+) in the chitosan which adsorbs an azoic dye having sulfonate group through ^-O_3S . We calculated the potential energy among NH_3^+ and ^-O_3S molecular ions using as much molecular simulations as electrostatic gas law, and contrasting them.

Methodology

To study the physics of this molecular system, density functional theory (DFT) is used. The main advantage of this technique is to predict the geometry, the band structure and cohesive energies of extended systems, without the need for external parameters as for *ab initio* semiempirical techniques. It is based mainly in the ground state, having major problems in the study of excited states. The calculations were accomplished using DMol³ computer program proposed by Delley [22]. DMol³ was used to non-periodic structures with a generalized gradient approximation (GGA) to calculate the exchange-correlation potential and local potential gradient-corrected PW91. We use DFT method with a set of DND numerical radial basis functions to calculate interaction between groups NH_3^+ and ^-O_3S [23]. Non-restricted orbital spin were used, such program achieve simulations with boundary conditions and pseudopotentials to solve Kohn-Sham equations. We accomplished calculations using DFT in order to get the potential energy curves when two ionic molecules (ammonia and sulfur trioxide) are interacting.

Results and Discussion

An input-output geometry optimization of our molecules is observed in Figure 2. In the Input, while the molecule NH_3^+ has a pyramidal shape with the three hydrogen atoms in the same plane, the ^-O_3S molecule has a planar shape; and an initial approach of 1.912 Å among sulfur and nitrogen. The Output provides a small repulsion among the ion molecules with the distance of 3.093 Å between sulfur and nitrogen, showing an increment of 62%; an 83% increment of the SO bond length to 2.667 Å and 94% of the NH bond length to 1.989 Å. The other two SO bonds in the ^-O_3S molecule, now in a pyramidal shape, have a length of 1.48 Å, and the sulfur atom making SOO angles of 26.413°, 28.776° and 30.955° with the plane in which the three oxygen atoms are

located, while the OSO angles are 117.923° , 100.302° and 91.536° . The molecule NH_3^+ has pyramidal shape with three hydrogens in a plane making NHH angles of 27.836° , 36.047° and 26.863° , while HNH angles are 107.848° , 88.026° and 92.444° respectively. The sizes of the NH bonds are 1.032\AA , 1.031\AA and 1.989\AA

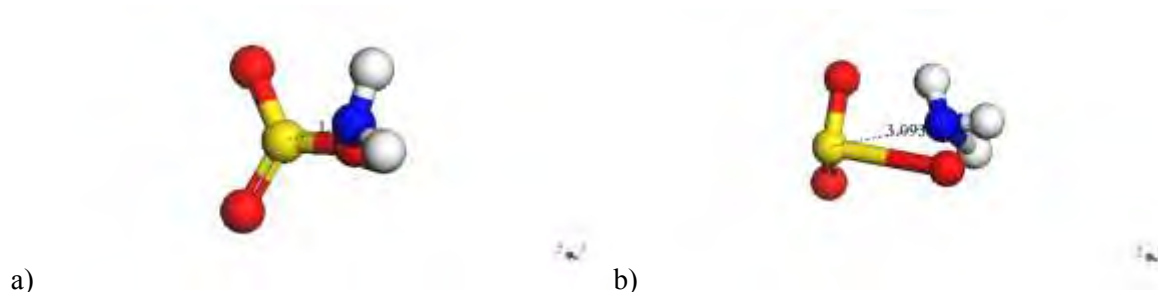


Figure 2. a) Input: Distance 1.912\AA among SO_3^- sulfur oxide and NH_3^+ ammonia ions in plane and pyramid geometry, respectively. b) Output: After the geometry optimization, growth of one OS bond and one NH bond is observed.

After geometry optimization of 29 steps, at distance of 0.6816\AA between H^+ and O^- ions, an equilibrium point at energy of -28.33998 eV , and distance of 3.093\AA between N and S was obtained. A natural bond elongation corresponding to the ions of each molecule is observed.

Considering a nuclear NS equilibrium separation $R = 3.093\text{\AA}$ for NH_3SO_3 molecule, and assuming that NH_3^+ and SO_3^- ions possess spherically symmetric charge distributions, which up to that point no overlap has occurred, even if an elongation of the corresponding bonds to ions of each molecule is significant, where the spacing among such H^+ and O^- ions is about 0.6816\AA . This value is obtained by measuring the bond distances: O^-H^+ , H^+N , and $N-O^-$ of a triangle of sides 0.987\AA , 1.989\AA and 1.446\AA respectively, with OH^+N angle 43.676° .

Taking into account the above considerations, and due the electronegativity, we assume that only one electron from NH_3^+ is attracted by SO_3^- and shared among them, with the consequent new bond formation. The Gauss law of electrostatics [24] allows evaluation of potential energy of Coulomb for ions with unit charge, from the expression:

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r|} \quad \text{Then, } V = -\frac{9 \times 10^9 \frac{Nm^2}{coul^2} \times (1.6 \times 10^{-19} coul)^2}{6.816 \times 10^{-11}} = -21.1268\text{ eV.}$$

This corresponds to 25.4% deviation of that value calculated with DFT.

Varying the starting position of the interacting molecules slightly in the simulation, we obtained: $E = -28.25723\text{ eV}$, and the spacing between cores is 3.586\AA . The geometry optimization was carried out in 21 steps. The separation between the ions H^+ and O^- is 0.6726\AA . Then Gauss law of electrostatics provides the potential energy $V = -21.41\text{ eV}$. The deviation from the energy calculated by simulation is 24.2%. Such deviation it is not reliable; however, Gauss law is applied only to H^+ and O^- ions, while DFT has been applied to molecular ions NH_3^+ and SO_3^- .

Since SO bond, before geometry optimization is 1.46\AA , when making a connectivity calculation with a tolerance of 0.6 to 1.507\AA for the size of the bond, we see an oxygen of SO_3^- molecular ion inserted into an NH bond of the ion of ammonia molecule without breaking molecules, therefore one H_2NOHSO_2 complex molecule is to be created through the complex SO_3NH_3 shown in Figure

2b, still needing connectivity. The entire dye molecule will be adsorbed on chitosan molecule without altering the distances at which they grew 3.093\AA SO of the dye and 1.989\AA NH of chitosan after a geometry optimization; evidently after a connectivity calculation the NH bond becomes two bonds: one 1.446\AA NO and another 0.987\AA OH with 108.2° NOH angle. Then NH and OH molecules share one electron occupying a stable orbital, and making a covalent bond. This is the only case in which we have a neutral acid form $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ through the isomer HSO_3NH_2 of sulfamic acid with covalent bonds as shown in Figure 3a, therefore there is chemisorption due to the electronegativity of H, N, and O atoms. The formation of a zwitterion as in Figure 3b is not possible for cleaning water-pollution when dealing with chitosan, due to the orientation of the ammonia ion NH_3^+ as part of it.

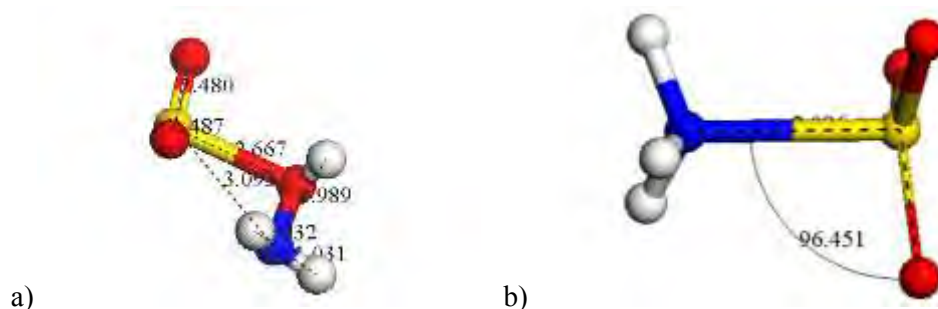


Figure 3. a) Neutral Acid form H_2NOHSO_2 given a connectivity $0.6 - 1.51\text{\AA}$. b) Zwitterion with a connectivity between 0.6 to 1.2\AA .

The graph of the reaction path corresponds to the potential energy curve shown in Figure 4a. In this graph two minima occurred when moving O_3S^- along the y-axis from infinity to a NH bond in the NH_3^+ molecule, corresponding to cross the x-axis from positive to negative values as observed in Figure 4b.

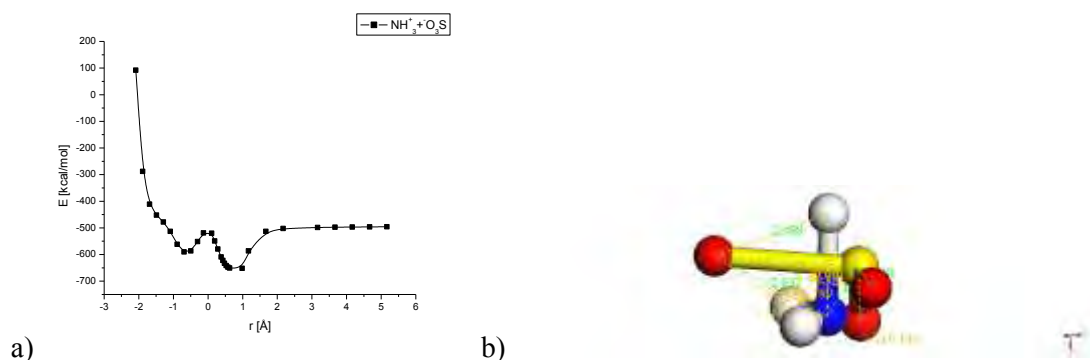


Figure 4. a) Potential energy curve of the NH_3^+ and O_3S^- molecular interaction. b) Y-axis along which molecules move.

Then, bringing in the O_3S^- molecular ion of sulfur trioxide toward the NH_3^+ molecular ion of ammonia from $(+\infty)$ to $(-\infty)$, two minima are obtained, where the distance is measured between the O ion oxygen and the longest NH⁺ bond. The minimum in the positive side of r corresponds to an equilibrium distance $R_e = -0.61\text{\AA}$ and an equilibrium energy $E_e = -152.03\text{ kcal mol}^{-1}$, while the potential binding energy $V = -28.2\text{ eV}$ is calculated in the geometry optimization. The other minimum, in the negative side of r corresponds to $R_e = -0.61\text{\AA}$ and $E_e = -94.47\text{ kcal mol}^{-1}$, while

the potential binding energy $V = -25.77$ eV directly obtained in the simulation. The energy tending to infinity for $r < -2$ Å is due to an interaction of one or more other atoms of the molecules, they specifically are oxygen and nitrogen, as their nuclei are approaching in this orientation (see Figure 4b).

The potential energy calculated using Gauss law of electrostatics for ions with unit charge for both minima is $V = -23.61$ eV. The deviation respect to the lowest minimum in graph of Figure 4 is 16.28%, while for the other minimum is 9.2%

Conclusions

Analysis of the reaction sites with DFT shows a double potential well, which are two possible adsorption equilibrium points. Therefore associated to the bond formation, in particular we observe one connectivity (or insertion) near to the size of the bond of 1.5Å, larger than the original system $NH_3^+ + ^-O_3S$ to which corresponds the dye adsorption in chitosan. The sizes of the wells of potential correspond to chemisorption. Evaluating the system $NH_3^+ + ^-O_3S$ directly with DFT and applying Gauss's law of electrostatics to the equilibrium distances obtained, we compare their approximation about 25% of error; however, comparing the equilibrium distance directly obtained in the reaction path, the approximation decreased to 16.3% of error at one minimum of this potential energy curve, and to 9.2% at the other minimum. Applying DFT geometry optimization first to NH_3^+ ion, then to ^-O_3S ion and finally to both molecular ions in a particular position take us to the isomer HSO_3NH_2 complex molecule which is neutral acid form NH_2SO_2OH of sulfamic acid, and it is a chemisorption.

Acknowledgements,

This work was supported by TecNM under the grant IDCA: 17452, Clave: ITTOL-CA-7

References

- [1] M.A. Wong, K.B. Wiberg, and M.J. Frisch, J. Am. Chem. Soc. 114, 523 (1992).
- [2] F.A. Kanda, and A. King, J. Am. Chem. Soc. 73, 2315 (1951)
- [3] R.L.Sass, Acta Crystallogr. B 13, 320 (1960).
- [4] J.W. Bats, P. Coppens, and T.F. Koetzle, Acta Crystallogr. B 37, 1333 (1977).
- [5] A. Reuven, D. Marcellus, R.S. Parker, A.L Kwiram, J. Chem. Phys. 74, 179 (1981).
- [6] L.F. Audrieth, M. Sveda, H.H. Sisler, M.J. Butler, Chem. Rev. 26, 49 (1940).
- [7] G.A. Benson, W.J. Spillane Chem. Rev. 80, 151 (1980).
- [8] R. Santmeyer, R. Aarons, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, A. Standem Interscience New York (1969), Vol. 19, p. 242
- [9] S.J. Hickling, and R.G. Woolley, Chem. Phys. Lett. 166, 43 (1990).
- [10] J.E. Douglas, G.L. Kenyon, P.A. Kollman, Chem. Phys. Lett. 57, 553 (1978).
- [11] P. Kaliannan, S. Vishveswara, V.S.R. Rao, J. Mol. Struct. 105, 359 (1983).
- [12] D.W.J. Cruickshank, J. Molec. Struct. Eisentein, 130, 143 (1985).
- [13] P. Kaliannan, S. Vishveswara, V.S.R. Rao, Current Sci. 54, 111 (1987).
- [14] G. Crini and P.M. Badot, Prog. Polym. Sci. 33, 399 (2008).
- [15] Q. Liu, B. Yang, L. Zhang and R. Huang, Int. J. Biol. Macromol. 72, 1129 (2015).
- [16] G. Z. Kyzas, P.I. Siafaka, E.G. Pavlidou, K.J. Chrissafis and D.N. Bikiaris, Chem. Eng. J. 259, 438 (2015).
- [17] N.A. Travlou, G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis and E.A. Deliyanni, Chem. Eng. J. 217, 256 (2013).
- [18] F.R. Alix, J.L. Duncan, Ch.R. McLamon, US Patent No. US6605263 B2 (12 August 2003).
- [19] E.M. Hartley Jr., and M.J. Matteson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 14(1), 67 (1975).
- [20] M. Solimannejad, A. Boutalib, J. Phys. Chem. A 108, 10342 (2004).



- [21] P. Antoniotti, S. Borocci and F. Grandinetti, J. Phys. Chem. A 109, 2410 (2005)
- [22] B. Delley, J. Chem. Phys. 92 (1990) 508; J. Chem. Phys. 113, 7756 (2000).
- [23] A. Pastor de Abram, Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones, Pontificia Universidad Católica del Perú / Fondo Editorial (2004)
- [24] R. Eisberg, and R. Resnick, Quantum Physics, John Wiley & Sons NY (1974)

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MEZCLAS LDPE/RECICLADO DE CABLES ELÉCTRICOS

E.A. Franco-Urquiza,¹ M. Ll. MasPOCH²

¹ Investigador de Cátedras CONACYT, Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial CIDESI. Av. Playa Pie de la Cuesta 702. Desarrollo San Pablo. Querétaro. México. 76130.

² Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTech.. Edifici Vapor Universitari de Terrassa, carrer Colom 114. Terrassa. Spain. 08222.

Resumen

Se utilizó una línea de extrusión planta piloto para preparar mezclas de LDPE /reciclado de cables eléctricos. La línea de extrusión consistió de una extrusora mono-husillo, un baño de agua y una granuladora. Se prepararon mezclas variando el contenido de material reciclado y se inyectaron para obtener probetas estandarizadas de tracción. Las mezclas presentaron heterogeneidades, lo que ocasionó la interrupción de la línea de extrusión. Las propiedades mecánicas de las mezclas se relacionaron con el procesado y contenido del reciclado. Las mezclas de reciclados tamizados favorecieron la ductilidad y la resistencia. Este estudio se completó con la fabricación comercial de sillas de plástico reciclado.

Introducción

Es sabido que la urbanización, la industrialización y el crecimiento demográfico afecta la generación de residuos plásticos, que en 2012 se elevó a 288 millones de toneladas, un aumento del 2.8% en comparación con 2011[1]. Los materiales plásticos se utilizan en una creciente gama de productos con diversas aplicaciones en diferentes sectores industriales como el embalaje, la construcción, la medicina, la electrónica, la automoción, y los productos de consumo. China (23,9%), Europa (20,4%) y América del Norte, a través del Tratado de Libre Comercio (TLCAN) (19,9%), se encuentran en lo más alto de la clasificación para la producción de productos plásticos a nivel mundial [1].

El mercado del envase y embalaje es el sector de mayor aplicación para la industria del plástico con el 39.4% del consumo total, seguido por los sectores de la construcción y el sector de la automoción, con el 20.3% y el 8.2% de la demanda total de plástico respectivamente [1].

Ciertamente, el uso extensivo de materiales plásticos conduce a una excesiva generación de residuos, y su eficiente disposición ha resultado ser cada vez más importante para la industria de procesado y reciclado de plásticos en los últimos años [2-3]. Existen varios métodos para el reciclado de residuos de plástico, entre los cuales se puede destacar el método de reciclado químico, el método de recuperación energética y el reciclado mecánico.

El método de reciclado mecánico es un proceso físico que, por lo general, se lleva a cabo cuando se conoce la formulación del material (generalmente en un proceso petroquímico), y cuando se conoce la procedencia de los residuos sólidos urbanos (materiales post-consumo). Los procesos convencionales de reciclado mecánico implican la limpieza, la separación, la molienda y la transformación, y no conllevan ningún cambio en la composición química del material. En el caso que se conozca la formulación del material, las etapas de limpieza y separación no son necesarias.

Aproximadamente el 18% de los plásticos clasificados de uso general se utilizan para recubrimientos de cables, lo que hace de este sector un área potencial de reutilización de residuos plásticos. En general, los recubrimientos de cable contienen diferentes polímeros tales como polietileno de baja densidad (LDPE), cloruro de polivinilo (PVC) y caucho. Por lo tanto, es necesario separar los materiales para obtener un reciclaje correcto. Para ello, se puede emplear la técnica de separación gravimétrica en agua, donde los plásticos con baja densidad se pueden diferenciar fácilmente de otros materiales más densos.

El objetivo de este trabajo es construir una línea de extrusión a escala piloto para mezclar LDPE con residuos de cables eléctricos para determinar la influencia del procesado y el efecto del contenido de residuo en las propiedades mecánicas de las mezclas.

Parte Experimental

En este trabajo se utilizó el LDPE Lupolen 1800H de LyondellBasell con una densidad de 0.919 g/cm^3 , con un índice de fluidez (MFI) ($190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$) de $1.5 \text{ g}/10 \text{ min}$, un módulo elástico de 200 MPa , una tensión de cedencia de 9 MPa y una deformación superior al 50%.

El residuo fue suministrado por una empresa certificada para la gestión de los residuos de cables eléctricos ubicada en Cataluña, España. Según esta empresa, la composición en peso del residuo es: 60% de PVC, 30% de LDPE, 9% de caucho y 1% de fracción metálica.

Para este trabajo, la separación de la fracción metálica se llevó a cabo manualmente en lotes de aproximadamente 100 g . Después de retirar el metal, la recuperación de LDPE se realizó a través del método de separación gravimétrica en agua (también conocido como proceso de selección por flotación). El residuo libre de metal se colocó en un vaso de precipitados con agua ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$), que se utilizó como medio de suspensión. Posteriormente, el residuo y el LDPE se secaron en un horno con circulación forzada de aire (JP Selecta) a 80°C durante 24 h .

El LDPE y el residuo se mezclaron en una extrusora monohusillo (IQAP-LAP) con un diámetro del husillo de 30 mm y una relación L/D de 25. La velocidad de rotación del husillo se colocó en 30 rpm y las temperaturas de procesamiento se comprendieron entre 100°C en la sección de alimentación y 160°C en la boquilla de extrusión. Posteriormente, el material extruido se enfrió en un baño de agua y se cortó en forma de pellets.

La caracterización mecánica se realizó utilizando probetas normalizadas ASTM para el LDPE virgen y las mezclas LDPE/R las cuales se inyectaron en una máquina de moldeo por inyección (Mateu Solè METEOR 70/22) con una fuerza de cierre de 22 toneladas. El perfil de temperaturas de inyección fue desde 185°C en la tolva de alimentación hasta 160°C en la boquilla. La temperatura de la pared del molde se mantuvo a 30°C . El material se inyectó en el molde a una velocidad de inyección de 45 mm/s , con una presión de mantenimiento de 50 bar y un tiempo de mantenimiento de 11 s . El ciclo de enfriamiento se mantuvo constante durante 45 s .

Los ensayos de tracción uniaxial (ASTM D-638 estándar) se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos (Galdabini Sun 2500) equipada con una celda de carga de 5 kN . Las pruebas se realizaron a una velocidad de 50 mm/min a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). El módulo de Young (E), el límite elástico (σ) y la tensión a rotura (σ_b) se obtuvieron a partir de las curvas σ - ϵ , mientras que la deformación (ϵ_b) se midió utilizando un videoextensómetro (Mintron OS-65D).

Las superficies de rotura se observaron en una lupa estereoscópica (cartón). Las imágenes ópticas fueron capturadas utilizando una cámara digital (ProgRes CT3) adaptada a la lupa.

Resultados y Discusión

Se prepararon tres mezclas LDPE/R al mezclar LDPE virgen con 7.5, 15 y 25 % en peso de residuo (LDPE/7.5R1, LDPE/15R1 y LDPE/25R1). El código de R1 indica que las mezclas se extruyeron una vez.

La Figura 1 muestra las curvas s-e representativas de las probetas ensayadas a tracción.

A partir de la Figura 1a se puede apreciar que todas las curvas (LDPE y LDPE/R1) mostraron una zona elástica lineal inicial seguido de una región difusa, que se atribuyó físicamente a una estricción no muy definida en las probetas ensayadas. La región difusa se atribuyó a las condiciones impuestas durante el proceso de inyección, el cual puede inducir cambios en la microestructura del LDPE en términos de la cristalinidad [4].

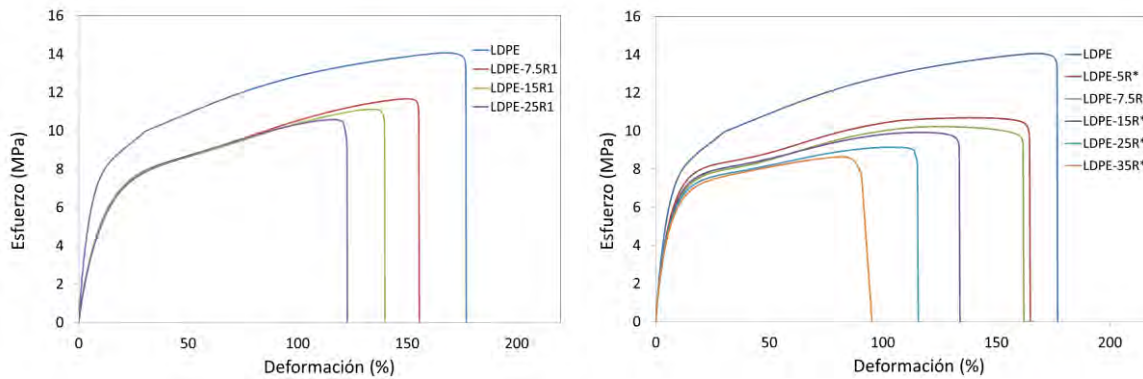


Figura 1. Curvas s-e representativas de los materiales ensayados a tracción: a) mezclas LDPE/R1, b) mezclas LDPE/R*.

La región plástica en las curvas de tracción mostró un aumento continuo de la tensión durante el estirado de la probeta hasta un valor máximo de la tensión (σ_{max}), seguido por una caída repentina de la tensión correspondiente al fallo de la probeta. Tanto el valor máximo de la tensión como la deformación máxima disminuyeron con la adición de material de residuo, por lo que el área bajo la curva del LDPE es claramente mayor que las mezclas LDPE/R1 (ver Figura 1).

La Tabla 1 presenta las propiedades mecánicas calculadas a partir de las curvas tensión-deformación. En general, las propiedades mecánicas, tales como módulo de Young, la resistencia a la tracción y la ductilidad de las mezclas LDPE/ R1 fueron significativamente inferiores a las propiedades del LDPE virgen, lo cual era un comportamiento esperado debido a que la presencia de material reciclado promueve un rendimiento limitado.

En cuanto al contenido de residuo, la rigidez y la tensión de cedencia de las mezclas no mostraron variaciones significativas. Aunque por otra parte, la tensión máxima, la resistencia y el alargamiento a la rotura (σ_{max} , σ_b y ϵ_b) tienden a disminuir a medida que el contenido de residuo aumenta. Con el fin de explicar las tendencias observadas, las superficies de rotura de las probetas rotas deben ser tomadas en consideración.

La Figura 2 muestra las superficies de fallo del LDPE y las mezclas LDPE/R1.

El LDPE virgen (Figura 2a) muestra trazos de desgarro dúctil en su superficie de rotura, típica de los polímeros semicristalinos. Por su parte, las superficies de rotura de las mezclas LDPE/R1 (Figura 2b) revelaron características interesantes. En primer lugar se pueden apreciar a simple vista la presencia de varias partículas de residuo no fundidas con diversas dimensiones. La presencia de estas partículas no fundidas se debe a la heterogeneidad de los distintos materiales con baja densidad que forman parte de los diferentes tipos de residuo provenientes de los cables eléctricos. La baja densidad es la razón principal de que estos materiales no sean fáciles de separar o descartar mediante el uso de la técnica de separación gravimétrica. Como era de esperar, a mayor contenido de residuo, mayor número de partículas no fundidas. Además, se pudieron apreciar un considerable número de huecos de diferentes tamaños en las superficies de rotura de las probetas ensayadas correspondientes a las mezclas. Los huecos son resultado de la descohesión entre las partículas no fundidas y la matriz de LDPE.

Para conseguir tamaños de partículas más pequeños, el material de residuo se separó mediante el uso de tamices con apertura de tamaño de malla de 1.68 y 0.59 mm. La finalidad de utilizar tamices fue obtener partículas homogéneas de tamaño reducido, a partir de las cuales será posible obtener un mejor mezclado del residuo con el LDPE en un solo paso de extrusión.

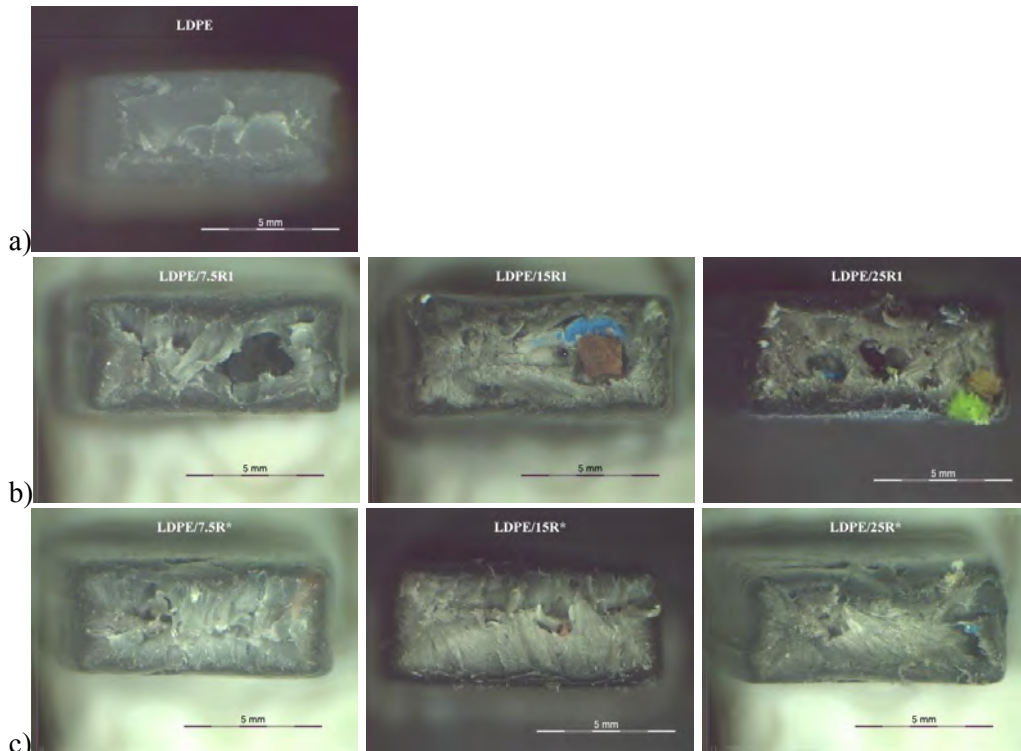


Figura 2. Fotografías correspondientes a las superficies de rotura: a) LDPE, b) LDPE/R1, c) LDPE/R*.

Las partículas de residuo tamizadas (R*) se mezclaron con LDPE virgen, y se prepararon mezclas con concentraciones de 5, 7.5, 15, 25 y 35% en peso de R*.

La Figura 1b muestra las curvas σ - ϵ correspondientes al LDPE y las mezclas LDPE/R*, obtenidas durante los ensayos de tracción uniaxial.

Similar a lo observado en las curvas LDPE/R1, el área bajo la curva se ve disminuida al aumentar el contenido de R*. No obstante, algunas diferencias fueron posibles de apreciar entre las mezclas con el residuo tamizado y las mezclas de residuo sin tamizar. Una de estas diferencias es que el punto de cedencia fue más fácil de detectar en las mezclas LDPE/R*. Por otra parte, en la región plástica la tensión aumenta hasta un valor máximo, para posteriormente disminuir ligeramente hasta la rotura de la probeta. Este comportamiento fue fácilmente de detectar en las mezclas con un contenido de 15, 25 y 35% de R*.

La Tabla 1 resume las propiedades mecánicas de las mezclas LDPE/R* obtenidas a partir de las curvas de tracción. La Figura 2c muestra las superficies de rotura de las mezclas con residuo tamizado.

Al comparar las propiedades mecánicas de las mezclas evaluadas en este trabajo, es posible apreciar que la rigidez es notoriamente mayor en las mezclas LDPE/R* debido a que el residuo tamizado resultó ser más fácil de mezclar en la matriz LDPE, de hecho se puede apreciar en la Figura 2c que las partículas de residuo casi son imperceptibles, a diferencia de las partículas sin tamizar observadas en la Figura 2b. La homogeneidad parece favorecer la rigidez de las mezclas.

Por otra parte, es evidente que la presencia del residuo afecta notoriamente la resistencia del LDPE, independientemente del tamaño de las partículas de residuo.

Las mezclas con residuo tamizado tuvieron una resistencia ligeramente inferior al de las mezclas con residuo no tamizado. La diferencia parece ser atribuible más al tamaño que al contenido del residuo.

Las partículas más grandes es probable que contengan material con mayor afinidad con el LDPE, favoreciendo su compatibilidad y actuando como partículas de refuerzo.

Tabla 1. Propiedades mecánicas del LDPE y las mezclas LDPE/R1 y LDPE/R*

Material	E (MPa)	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
LDPE	145.20 ± 1.82	8.65 ± 0.32	14.19 ± 0.14	13.92 ± 0.13	173.73 ± 14.93
LDPE/7.5R1	78.60 ± 1.68	7.36 ± 0.14	11.96 ± 0.14	11.65 ± 0.16	142.65 ± 8.52
LDPE/15R1	78.32 ± 1.41	7.25 ± 0.26	11.34 ± 0.21	11.12 ± 0.36	123.41 ± 12.31
LDPE/25R1	78.96 ± 1.23	7.18 ± 0.37	10.69 ± 0.28	10.52 ± 0.31	114.85 ± 16.35
LDPE/5R*	123.47 ± 1.85	7.72 ± 0.63	10.69 ± 0.18	10.37 ± 0.21	162.17 ± 9.85
LDPE/7.5R*	121.50 ± 2.18	7.67 ± 0.89	10.23 ± 0.13	9.69 ± 0.87	158.72 ± 13.56
LDPE/15R*	122.12 ± 2.56	7.30 ± 0.64	9.92 ± 0.16	9.26 ± 0.93	132.92 ± 6.27
LDPE/25R*	120.22 ± 2.14	7.04 ± 0.97	9.15 ± 0.28	8.80 ± 0.67	125.29 ± 7.26
LDPE/35R*	120.18 ± 1.89	6.75 ± 0.83	8.65 ± 0.35	8.46 ± 0.48	92.26 ± 4.96

Finalmente, respecto a la deformación plástica, las mezclas presentaron una reducción de la ductilidad evidente respecto al LDPE y en referencia al contenido de residuo, independientemente del tamaño de las partículas de residuo. No obstante, la diferencia en la ductilidad con respecto al tamaño de partículas es muy notoria. Partículas de residuo no fundidas y heterogéneas actúan como defectos dentro de la matriz del LDPE, lo cual no parece afectar de forma tan dramática en las mezclas con residuo tamizado.

Conclusiones

Las propiedades mecánicas de las mezclas fueron menores que las del LDPE. El módulo no se alteró significativamente al utilizar partículas pequeñas y homogéneas, ya que fueron más fáciles de mezclar dentro de la matriz. Las partículas heterogéneas parece que poseen material afín al LDPE lo que mejora su resistencia a la tracción. La ductilidad de las mezclas se vio afectada principalmente por la presencia de partículas no fundidas de tamaño heterogéneo ya que éstas actúan como concentradores de esfuerzos, mientras que las partículas tamizadas permiten la elongación del material.

Agradecimientos

Los autores agradecen el MICINN de España para la financiación del proyecto MAT2010-19721-C02-01.

Referencias

- [1] Plastics Europe Association of Plastics Manufacturers in Europe, An analysis of European latest plastics production, demand and waste data, in "Plastics – the Facts 2013", edited by PlasticsEurope (PlasticsEurope, <http://www.plasticseurope.org/>, (2013).
- [2] Barnes DKA, Galgani F, Thompson RC and Barlaz M, Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 364, 1985-1998, (2009).
- [3] Ryan PG, Moore CJ, van Franeker JA and Moloney CL (2009), Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 364, 1999-2012, (2009).
- [4] Leyva-Porras C, Esneider-Alcalá MA, Toxqui-Terán A, Márquez-Lucero A and Aguilar-Martínez J, Ind. Eng. Chem. Res. 52,5666-5671, (2013).



ADSORCIÓN DEL COLORANTE ROJO 40 UTILIZANDO COMPOSITOS DE POLIURETANO-QUITOSANA Y POLIURETANO- SULFATO DE QUITOSANA

Porfirio Rafael Pérez Cisneros¹, Horacio López Márquez³, Nely Ríos Donato³, Ana Margarita Peña Flores³, Issa A. Katime², Eduardo Mendizábal Mijares³

¹ Centro Universitario de Tonaal, Universidad de Guadalajara, Av. Nuevo Periférico 555, Tonalá Jalisco.

² Grupo de Nuevos Materiales, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, España

³ Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino García Barragan 1451, Guadalajara Jalisco. lalomendizabal@hotmail.com

Resumen

Uno de los principales problemas de contaminación del agua se debe a que las industrias que utilizan colorantes descargan grandes volúmenes de aguas residuales. Los colorantes afectan la actividad biológica de los cuerpos de agua y son compuestos orgánicos difíciles de degradar. En este trabajo se utilizan compositos de poliuretano-sulfato de quitosana (PU-SQ) y poliuretano-quitosana (PU-Q) para la eliminación del colorante azoico rojo 40 de disoluciones acuosas. Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo utilizando soluciones acuosas del colorante con una concentración de 20 mg/L. El poliuretano por si solo puede adsorber colorante. Cuando se utilizaron los compositos se lograron remociones del colorante de hasta un 90%

Introducción.

Las industrias que utilizan colorantes (textiles, cuero, colorantes, papel, plástico, etc.) son la causa de uno de los principales problemas de la contaminación del agua, ya que liberan grandes volúmenes de aguas residuales que contienen colorantes [1]. Estos efluentes a pesar de contener cantidades muy pequeñas de colorante (menores a 10 ppm) dan color al de agua [2]. Debido al problema ecológico que causan el tratamiento de estas aguas residuales es necesario. Los colorantes son muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos, son poco biodegradables y afectan a la actividad biológica de los cuerpos de agua. Diferentes tratamientos y combinaciones de ellos han sido probados para la eliminación de colorantes de las aguas residuales: coagulación química, tratamiento biológico, Fenton, oxidación electroquímica, ozonización, la adsorción, la ultrafiltración, la fotocatalisis y la electrocoagulación [3]. La adsorción es un método ampliamente utilizado para remoción de diferentes sustancias del agua y puede ser utilizado para la eliminación de colorantes [1]. La cantidad de colorante que se puede eliminar de una solución mediante un adsorbente depende de variables de proceso tales como el tipo de adsorbente y la dosis, la concentración inicial de tinte, tiempo de contacto, velocidad de agitación, pH, tamaño de partícula y la temperatura [4]. En la literatura se encuentra reportados varios materiales que se han utilizado para eliminar colorantes del agua (carbón activado, quitina, sílice, etc.) [5].

Entre los adsorbentes propuestos para la eliminación de colorantes, se encuentra la quitosana (Q), que es un polímero de origen natural, derivado de la quitina. En la estructura molecular de la Q se tienen como grupos funcionales un grupo amino en (C₂) y dos grupos hidroxilo (C₃ y C₆). La Q se caracteriza por tener propiedades que pueden ser utilizadas en múltiples aplicaciones como son la industria farmacéutica, la medicina, el tratamiento de aguas etc. Muchas de estas propiedades dependen de la capacidad de los grupos funcionales para interactuar con iones metálicos formando complejos solubles o insolubles. La quitosana es biodegradable, no tóxico y ha demostrado una buena capacidad para adsorber varias

sustancias por lo que actualmente es uno de los materiales más estudiados como agente adsorbente [6]. Sin embargo, la Q es soluble en soluciones ácidas, esto trae como consecuencia que no es útil para la eliminación de colorantes que se encuentran en soluciones acuosas con pH ácido. Para evitar que la Q se solubilice en medios ácidos acuosos se han utilizado su diversas modificaciones químicas y reacciones de entrecruzamiento. Entre las modificaciones químicas propuestas se encuentra la sustitución parcial de los grupos OH del C₆ de la Q por el grupo sulfato para obtener el sulfato de quitosana (SQ)[7]. El SQ puede ser obtenido con un rango de insolubilidad de pH's de 2.0-12.0. Este SQ tiene la capacidad de adsorber colorantes como su precursor la Q:

En este trabajo para poder utilizar la Q en la adsorción de colorantes en medios ácidos se prepararon compositos de poliuretano- quitosana (PU-Q) y se comparó su capacidad de remoción con compositos de poliuretano-sulfato de quitosana (PU-SQ). Se utilizaron soluciones acuosas del colorante azoico rojo 40. Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo utilizando soluciones acuosas del colorante con diversas concentraciones y pH's

Parte Experimental

Se utilizó quitosana con un grado de desacetilación del 90% (America alimentos S.A. de C.V.); el SQ con una relación S/N fue sintetizado en nuestro laboratorio siguiendo un modificación al método propuesto por Rios et al.[7], el colorante rojo 40 (Red Allure) se utilizó como se recibió, y su estructura se presenta en la Figura 1. Para preparar los compositos se utilizaron dos tipos de espuma de poliuretano, una flexible (FlexFoam-iT IV) densidad 0.1 g/cm³ y otra rígida (Poliformas Plásticas) densidad 0.03 g/cm³ ; el agua utilizada fue bidestilada.

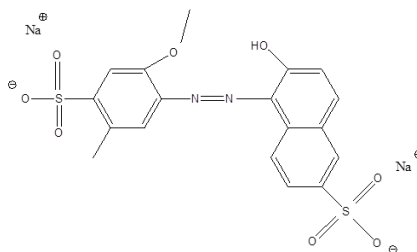


Figura 1. Estructura química del colorante rojo 40

Los materiales compuestos se prepararon mezclando con la parte B de la formulación del poliuretano una cantidad determinada de la Q o del SQ. La mezcla se agrega a la parte A de la formulación y se agita vigorosamente y se deja curar y expandir por 30 minutos. Una vez obtenidos los compositos se cortan en forma de cubos (5x5x5 mm³) para ser usados en los experimentos de adsorción. Se prepararon disoluciones del colorante rojo 40 con una concentración de 20 mg/L; el pH de la disolución fue medido con un potenciómetro Conductronic pH120 (Conductronic, Puebla, México). El pH fue ajustado agregando solución de NaOH (0.1N) o de HCl (0.1N). En tubos de plástico para centrifuga de 15 mL se pusieron los compositos o la espuma de poliuretano y se adicionaron 10 mL de la disolución del colorante. Los tubos se trasladaron a un baño de temperatura controlada Thermo Scientific Precision 2872 (ThermoScientific, Massachusetts, USA) y se mantuvieron a 25°C con agitación (150 rpm). A intervalos de tiempo los tubos eran sacados del baño, centrifugados a 1,380 rpm (Centrifuga K56A, Gerber Instruments, Suiza) para separar la fase sólida de la fase líquida y el colorante residual en la fase líquida fue determinado por medio de un espectrofotómetro de UV-Visible a la longitud de onda de 500 nm.

Resultados y Discusión.

Debido a que el poliuretano tiene grupos capaces de adsorber el colorante, se realizaron pruebas de adsorción utilizando la espuma de poliuretano sin el agente adsorbente para determinar su capacidad de adsorción. La Figura 2 muestra la comparación entre la adsorción a 25 °C y pH 3.0 de la espuma de poliuretano y el compuesto conteniendo Q. Se observa que la espuma tiene una capacidad de adsorción de 58% y cuando se utiliza el compuesto se alcanza una remoción del 76%.

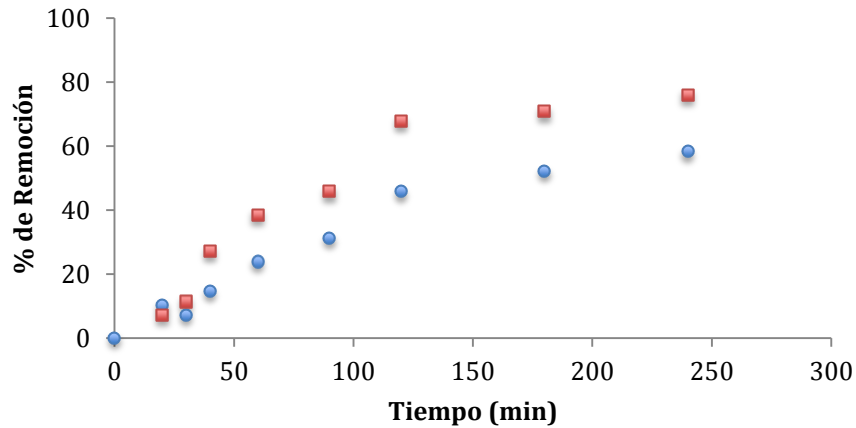


Figura 2. Remoción del colorante rojo 40 como función del tiempo a pH 3.0 y 25 °C utilizando 0.25 g de espuma de poliuretano de Poliformas. Sin quitosana (●); 33% en peso de quitosana (■).

Al aumentar la cantidad de poliuretano o del compuesto al doble (Figura 4) se obtiene un incremento en la cantidad de colorante que se remueve. Cuando se utiliza el poliuretano la remoción es de alrededor del 78% y cuando se utiliza el compuesto el % de remoción se incrementa hasta un 98%. Este incremento de colorante adsorbido se debe a que al aumentar la cantidad de agente adsorbente se tienen más sitios que pueden adsorber el colorante. Una vez terminado este experimento, se separaron los agentes adsorbentes de la solución acuosa por centrifugación y decantación. A los adsorbentes se les volvió a agregar solución de colorante y se procedió a determinar su capacidad de remoción remanente. La Figura 5 muestra que el poliuretano sólo puede remover el 35% del colorante, mientras que el compuesto remueve casi el 100% del colorante.

La Figura 5 muestra la remoción del colorante a un pH de 6.5 y 25 °C utilizando el poliuretano flexible (FlexFoam-iT) y el compuesto de poliuretano flexible-quitosana. En esta figura se observa que la cantidad de colorante que se elimina es mayor cuando se utiliza el compuesto. Sin embargo a este pH la cantidad de colorante que se elimina es mucho menor que la que se remueve a pH 3.0 ya sea que se utilice el poliuretano o el compuesto. La disminución en la capacidad de adsorción al disminuir el pH se debe a que la adsorción del colorante se debe a las interacciones entre los grupos amino protonados y los grupos sulfato del colorante. Al aumentar el pH, el número de grupos amino protonados disminuye lo que causa que un menor número de moléculas de colorante puedan ser removidas.

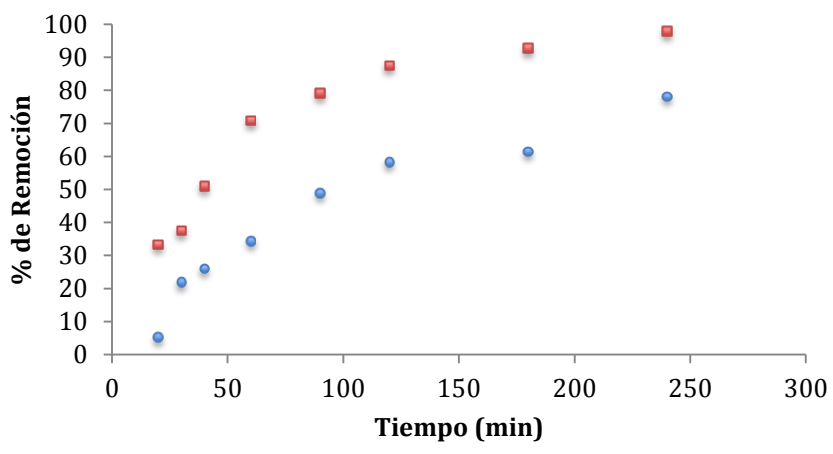


Figura 3. Remoción del colorante rojo 40 como función del tiempo a pH 3.0 y 25 °C utilizando 0.5 g de espuma de poliuretano de Poliformas. Sin quitosana (●); 33% en peso de quitosana (■).

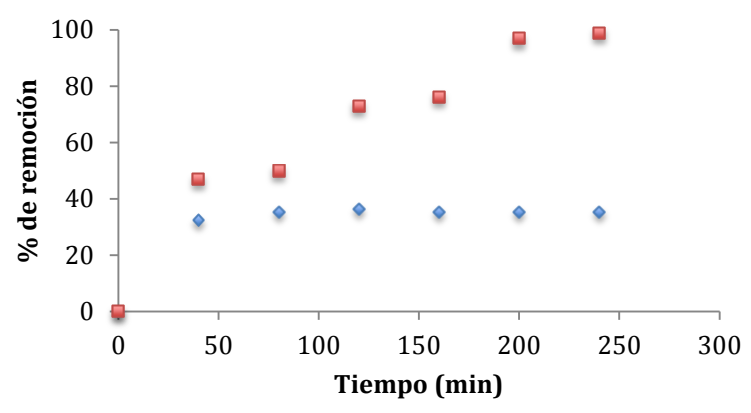


Figura 4. Remoción del colorante rojo 40 como función del tiempo a pH 3.0 y 25 °C, reutilizando los 0.5 g de espuma de poliuretano de Poliformas, . Sin quitosana (●); 33% en peso de quitosana (■).

El efecto de la capacidad de remoción del compuesto de PU-SQ como función del pH de la solución de colorante se muestra en la Figura 6. Debido a que al aumentar el pH la cantidad de grupos aminos protonados (que son los que adsorben el colorante) es menor, la capacidad de remoción disminuye de forma notable. A pH 3.0 prácticamente todo el colorante es removido y a pH 6.0 sólo alrededor del 24% se remueve.

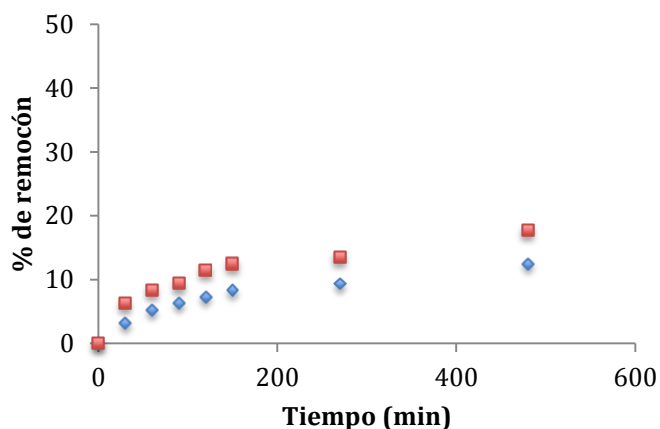


Figura 5. Remoción del colorante rojo 40 como función del tiempo a pH 6.5 y 25 °C utilizando 0.2 g de espuma de poliuretano de FlexFoam-iT. Sin Q (●); 20% en peso de Q (■).

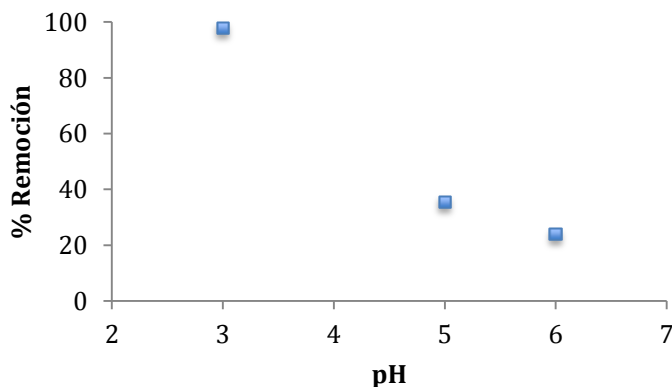


Figura 6. Remoción del colorante rojo 40 como función del pH 25 °C, utilizando 0.2 g del ccomposito con espuma de poliuretano de FlexFoam-iT conteniendo 20% en peso de sulfato de quitosana.

Conclusiones

El utilizar compositos de PU-Q o PU-SQ, permite la remoción del colorante rojo 40. El poliuretano por si sólo puede remover el colorante, pero al adicionarle Q o SQ la capacidad del composito se incrementa.

El pH de la solución es un factor muy importante y determina la capacidad de adsorción de los materiales utilizados.

Agradecimientos . Se agradece el apoyo dado al CONACYT (proyecto CB-2014-1).



Referencias.

- [1] G. Crini and P.-M. Badot, *Prog. Polym. Sci.* 33(4), 399–447, (2008).
- [2] H. K. No and S. P. Meyers, “Handbook of Carbohydrate Engineering. Cap. 19. Treatment of Wastewaters with the Biopolymer Chitosan,” vol. 2, 2005, pp. 535–562.
- [3] S. Sekar, M. Surianarayanan, V. Ranganathan, D. R. MacFarlane, and A. B. Mandal, *Environ. Sci. Technol.* (46)4902–4908 (2012).
- [4] S. Vaghela, A. D. Jethva, B. B. Mehta, S. P. Dave, S. Adimurthy, G. Ramachandraiah, 39(8), 2848–2855 (2005).
- [5] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, *Bioresource Technology*, 77(3)247–255 (2001).
- [6] T. K. Saha, *J. Water Resour. Prot.*, 02 (10), 898–906, (2010).
- [7] N. Rios-donato, R. Navarro, M. Avila-rodriguez, and E. Mendizabal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 123(4), 2003–2010 (2012).



OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE DESECHOS DE PIÑA

L.V. Alvarez-Salgado, H. A. Salgado-Zagal, D. Arriaga-Rodríguez, D.W. Martínez-Bollás,
D. J. Colín-Romero, M. J. Granados-Baeza, E. García-Hernández, A. Álvarez-Castillo

Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación-Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Calzada Tecnológico No. 27, Col Ampl. Plan de Ayala, Zacatepec, Morelos, México, C.P. 62780, nuabli@yahoo.com.mx

Resumen

Se obtuvo celulosa a partir del bagazo de piña utilizando un método químico. A la celulosa obtenida se le cuantificó el % celulosa, % lignina y fueron caracterizadas mediante el espectro FTIR, imágenes ópticas a 200x e imágenes de SEM. Se encontró que el porcentaje de celulosa en las materias primas fue: bagazo de caña de azúcar 53 % y la de bagazo de piña 54 %, cercano a lo reportado en la literatura. Mientras que, El contenido en porcentaje de lignina del bagazo de caña (22%) es casi tres veces más alto en comparación con el de piña (8%). Los estudios indican que se obtuvo celulosa microcristalina (MCC) con el método químico descrito en la presente comunicación con una eficiencia relativamente buena del 50 %.

Introducción

La piña es la planta más conocida de las 2,700 especies agrupadas en 56 géneros de la familia Bromeliaceae, es cultivada para alimento, su nombre científico es *Ananas comosus* (L.) Merr [1] y crece en las regiones tropicales y subtropicales del Continente Americano (Neotropical). Ésta fruta es utilizada principalmente en el mundo de la Industria de enlatados, siendo el principal producto la presentación en rodajas o en cubos, pero también, se utiliza en la producción de Jugos y mermeladas. En la producción de jugos, por lo general, el subproducto denominado bagazo de piña no tiene ninguna utilización.

Por otro lado, de acuerdo a los datos proporcionados por la FAOSTA en México se produjeron durante el 2012, 759976 toneladas de piña obtenidas en un área de cultivo de 17708 hectáreas [2]. Además, las industrias en México generan alrededor de 12,900 toneladas de bagazo de piña al año de los cuales un 30% es utilizado como alimento para ganado y el resto se desecha³, por lo que es importante, sustentable e innovador encontrar usos alternativos a este subproducto.

Dentro de los usos alternativos propuestos para éstos residuos, el que más promete y es de gran interés debido a su naturaleza renovable y sus características mecánicas, es la de la transformación de los desechos de la piña para obtener fibras o partículas de celulosa para su uso en materiales compuestos. Por lo que en el presente trabajo se aislaron y caracterizaron fibras de celulosa a partir de los residuos lignocelulósicos de bagazo de piña.

Parte Experimental

Bagazo de Piña. El bagazo de la piña se obtuvo directamente de la fruta denominada piña miel después de haber licuado la y se secó a 60°C durante un día en una estufa de convección forzada.

Obtención de la Celulosa. Se obtuvo celulosa a partir de residuos orgánicos provenientes de la pulpa de la piña. La materia prima se trituró, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 70°C por 24 horas. Al bagazo limpio (lavado con agua destilada y secado a 70°C por 24 horas) se le eliminó la lignina con una solución de cloruro de sodio a 75 °C por dos horas. Después el residuo (holocelulosa) se filtra y se lava detenidamente con agua destilada hasta pH neutro y se seca a 60°C durante la noche. Se extrajo la holocelulosa con una solución de KOH (7.5 % y a 15% en peso), a una relación de sólidos de 1 gramo por cada 20 mililitros, a 40 °C durante 4 horas. Después del tratamiento, se filtró la celulosa cruda, se lava hasta pH neutro y se seca a 60°C durante la noche (celulosa purificada). La celulosa purificada (~0.5 g) se le añade una solución de 80 % en volumen de ácido acético y un ml de ácido nítrico al 68 % y se trata a 100°C durante 15 min, el producto se filtra y se lava con etanol al 95 % hasta pH neutro

Extracción de celulosa purificada. Al bagazo de piña secado se le eliminó la lignina poniéndolo en contacto con una solución de cloruro de sodio a 75°C por dos horas. Después de la extracción de la lignina, el residuo (holocelulosa) se filtró y se lavó con agua destilada hasta pH neutro y finalmente se secó a 60°C durante la noche en una estufa de convección forzada. Posteriormente se extrajo la celulosa con una solución de KOH a 5, 10 y 12.5% a una relación de sólidos (holocelulosa)/ solución de 0.3 gramos por cada 6 mililitros y a diferentes temperaturas. 40, 50 y 60 °C, a un tiempo de 8, 13 y 16 horas. Después del tratamiento en tiempo, concentraciones y temperatura, se filtró la celulosa (denominada celulosa cruda) hasta pH neutro y se secó a 60°C durante la noche en una estufa de convección forzada.

La celulosa purificada se colocó en tubos pyrex y se le añadió una solución de 80% en volumen de ácido acético y un mL de ácido nítrico al 68%, se cerraron los tubos y se colocaron en baño maría a 120°C durante 15 min. Posteriormente el producto obtenido se filtró y se lavó con una solución de etanol al 95% para remover trazas de ácido nítrico y cualquier producto de la extracción indeseable. Finalmente, las muestras resultantes se secaron a 60°C durante la noche en una estufa de convección forzada. Se obtuvo un polvo fino de celulosa y se le caracterizó como se describe a continuación.

Caracterización de las microfibras de celulosa. Se caracterizó la celulosa por medio de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés).utilizando el método de la elaboración de la pastilla con cloruro de potasio (KBr). Se utilizó Microscopia electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para observar las características morfológicas de las fibras a altas magnificaciones. También, se obtuvo el contenido de celulosa y lignina⁴ mediante el método gravimétrico. Finalmente se obtuvieron imágenes ópticas de las fibras a 200x.

Resultados y Discusión

El contenido de celulosa y lignina del bagazo de piña se comparó con los resultados obtenidos para el bagazo de caña. El promedio de celulosa en el bagazo de piña es de 53 % mientras que para el bagazo de caña fue ligeramente más bajo (51% [5]), Por otro lado, el contenido de lignina para el bagazo de piña fue de 8.7 mientras que el reportado para el bagazo de caña fue sustancialmente más alto (23% [5]). Este valor del contenido de lignina es muy cercano al encontrado en hojas de piña reportado por Abdul Khalil⁶.

El porcentaje de conversión fue aproximadamente de un 50 % porque de 1 g de muestra de bagazo de piña seco al darle el tratamiento se obtuvo 0.5 g de celulosa, este valor fue 10 % abajo del reportado en la literatura [3]. La apariencia de la celulosa fue de color blanco característico de la celulosa microcristalina [CMC] [7] (ver Figura 1).

En la Figura 2 se observa el espectro de infrarrojo (FTIR) de la celulosa extraída a las condiciones descritas en la Figura 1, en donde se aprecian las bandas de absorción características del espectro de la celulosa que concuerdan con los datos obtenidos por Volio-López, et al⁸, más específicamente con la celulosa tipo II [3].



Figura 1. Imagen de microscopia óptica (200x) de la celulosa extraída del bagazo de piña a 7.5% en peso de KOH y a 40 °C

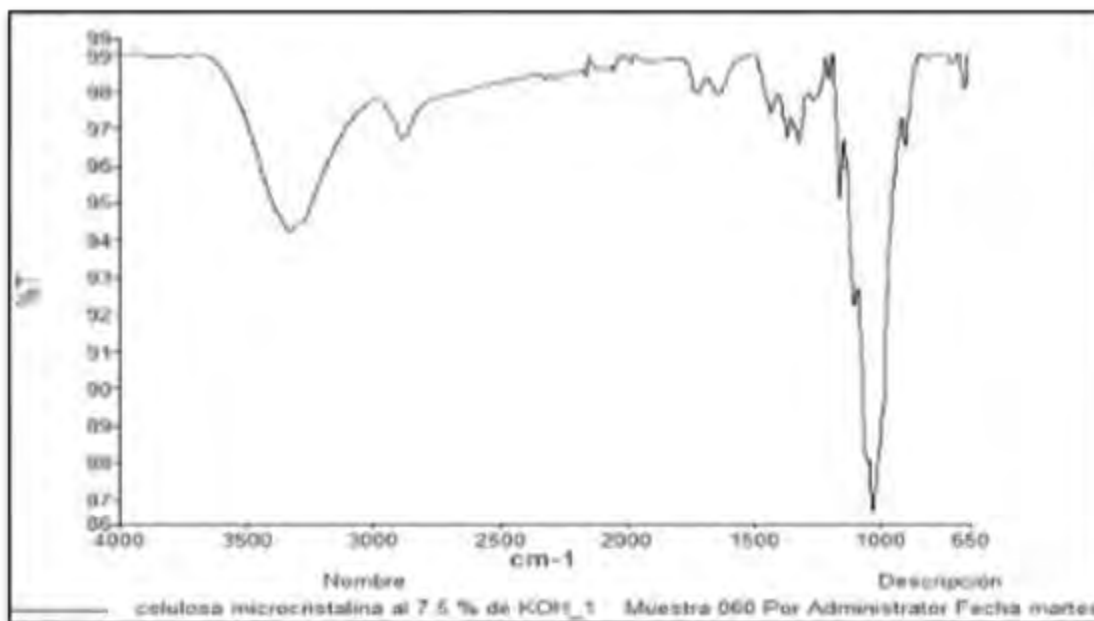


Figura 2. Espectro infrarrojo de la Celulosa obtenida a 7.5% en peso de KOH, y a 40 °C

En la Figura 3 se aprecia una imagen de las fibras de celulosa obtenidas por microscopio electrónico de barrido (SEM). Se puede observar que se obtuvieron fibras de tamaño micrométrico.

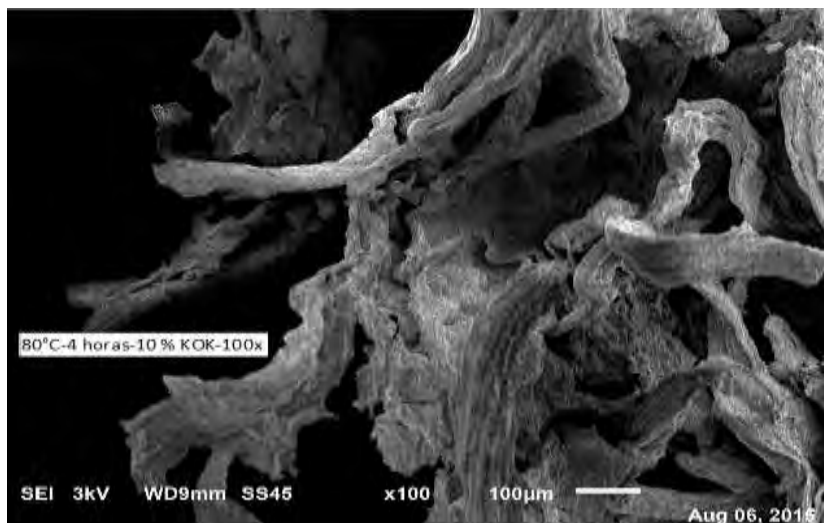


Figura 3. Imagen de SEM de la Celulosa obtenida bajo las condiciones descritas en la figura

Conclusiones

Se obtuvo celulosa microcristalina (MCC) con el método químico descrito en la presente comunicación con una eficiencia relativamente buena del 50 %.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ing. J. Guadalupe Jesús Gorostieta Vargas por el apoyo de las instalaciones del laboratorio en la síntesis de la celulosa.

Referencias

- [1] Ma. Dolores García Suárez, Héctor Serrano, *ContactoS*, 56, 55-61 (2005).
- [2] <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>.
- [3] R. Antonio Cruz, et al, *Afinidad LXVIII*, 551, 38-43 (2011).
- [4] N. Abdullah, N. Ejaz, M. Abdullah, U. N. Alim, S. Firdous, *Micol. Apl. Int.*, 18(2), 15-19 (2006).
- [5] M. M. Dominguez-Dominguez, F. J. Hernández-Campos, M. J. Granados-Baeza, A. Alvarez-Castillo, XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C., Coatzacoalcos Veracruz, 6-9 de Noviembre del 2013.
- [6] A. Khalil et al, *BioResources* 1(2), 220-232, (2006).
- [7] P. Romero Viloria, S. Marfisi, P. Oliveros Rondón, Blanca Rojas de Gáscue, Gladys Peña, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15(6), 286-300 (2014).
- [8] G.I. Bolio-López, A. Valadez-González, L. Veleza, A. Andreeva, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10(2), 291-299 (2011).



4. POLÍMEROS Y

NANOTECNOLOGÍA





INFLUENCIA DE NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS EN LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE POLÍMEROS ELECTROLITOS

Alfonso Mayrén¹, Issis Romero-Ibarra¹, Dora Nava², Judith Cardoso²

¹Departamento de Química, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340.

²Departamento de Física, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340. jcam@xanum.uam.mx.

Resumen

Recientemente han tenido gran auge los nanocompuestos conteniendo geles poliméricos electrolitos aplicados a baterías de ion-litio. En este trabajo se sintetizó y caracterizó nanocompuestos basados en poli(etilenglicolmetacrilato) y arcilla (MMT) o zeolita (ZSM-5) variando su contenido (1, 3 y 5%). Posteriormente, se formuló un sistema ternario adicionando una sal de litio (LiTFSI) y un líquido iónico (PYR₁₁TFSI). Se determinaron sus morfologías por DRX, SEM-TEM, donde sólo el 5% mostró estar intercalado. Los valores de T_g fueron -48 °C y -57±1 °C y las conductividades iónicas de 10⁻⁸ S/cm y de 10⁻⁵-10⁻⁴ S/cm para el polímero precursor y los sistemas ternarios al 5 wt%, respectivamente.

Introducción

El origen nanoscópico de las propiedades macroscópicas de nanocompuestos de polímero con arcilla, han sido objeto de intensas investigaciones discutidos en una serie de revisiones [1-3]. Las características específicas de este tipo de sistemas, tales como estabilidad mecánica y dimensional, autosoportables para permitir el fácil manejo, resistencia química a la degradación por el electrolito, evita la migración de partículas coloidales o especies solubles entre los dos electrodos, evita la formación de pares iónicos, uniformidad de espesores y mejora la interfase electrolito-electrodo que pueden ser útiles para aplicaciones en baterías de ion-litio [1]. Por otro lado, la adición de líquidos iónicos a este tipo de sistemas produce geles poliméricos, permiten una mejor disociación de la sal de litio, incrementa la flexibilidad y abate la viscosidad del medio [4]. Conceptualmente, una serie de cambios estructurales inducidos por nanopartículas puede también expresarse en términos de confinamiento de la movilidad de las cadenas de polímero en las cercanías de la interface orgánico/inorgánico [2].

De acuerdo a lo anterior, los objetivos de este trabajo son sintetizar y caracterizar nanocompuestos con geles poliméricos electrolitos basados en poli(etilenglicol metacrilato) (PEGMA) y arcilla montmorilonita (MMT) o zeolita (ZSM-5), variando su contenido (1, 3 y 5%). Formular sistemas ternarios adicionando una sal de litio (LiTFSI) y un líquido iónico (PYR₁₁TFSI).



Parte Experimental

Materiales

PEGMA con peso molecular M_n de 500, montmorillonita de potasio K 10 (MMT), zeolita ZSM-5, 1,3- propanosulfona, la sal de litio LiTFSI y el líquido iónico PYR11TFSI fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin posterior purificación.

Obtención de nanocompuestos

Se dispersaron 25 mg de montmorillonita (MMT) en 5 mL de agua desionizada seguido por una adición lenta de 2.5 g de PEGMA disuelto en 5 mL de agua. La mezcla se sonificó durante 3 h. El material resultante se colocó en un horno de vacío, para llevar a cabo la polimerización a 90 °C y 200 mm Hg por 24 h. El nanomaterial obtenido se secó en un horno de vacío a 60 °C durante 24 h. Un procedimiento similar se instrumentó para las otras composiciones (3 y 5% w/w) y para la zeolita. Adicionalmente, se polimerizó el PEGMA en las mismas condiciones que los nanocompositos, para tener una muestra como referencia.

Preparación de los sistemas ternarios nanocomposito/sal de litio/líquido iónico

Los materiales se prepararon en relaciones molares 1:1.5 y 1:1.5:1 respectivamente. Los componentes se disolvieron por separado en dioxano con agitación magnética y luego se integraron en una única disolución. Para las mediciones dieléctricas, las películas fueron obtenidas disolviendo los materiales en dioxano y depositándolos en contenedores cilíndricos de teflón. Las películas se formaron por evaporación lenta y luego se colocaron en un horno de vacío a 60 °C. Las películas formadas resultaron traslúcidas y se mantuvieron en un desecador para su uso posterior.

Caracterización fisicoquímica y electroquímica

El análisis elemental fue utilizado para verificar la estructura química del polímero. El espectro de FTIR se recolectó en un aparato Perkin Elmer 1500 con 2 cm^{-1} de resolución utilizando el dispositivo de ATR. El análisis termogravimétrico se realizó con un PIRYS Perkin Elmer con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min dentro del intervalo de 30 °C a 800 °C. La calorimetría diferencial se llevó a cabo en una corriente de nitrógeno (50 cm^3/min) en un MDSC2920 calorímetro de barrido diferencial modulado fabricado por TA Instruments (Newcastle, Delaware, EEUU), con una tasa de calentamiento de 10 °C/min con amplitud de ± 1.06 °C y un período de 40 segundos dentro del intervalo de -70 a 150 °C con un flujo de 50 mL/min de nitrógeno. La temperatura de transición vítrea, T_g , fue obtenida de la segunda o tercera corrida; las muestras fueron previamente calentadas a 100 °C durante 60 minutos para eliminar el agua residual en la muestra. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos de un Difractómetro Avanzado (Bruker D-8 con geometría θ - θ Bragg - Brentano), utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$, mediante la realización de barridos de 2 a 70° de $2\theta = 1^\circ/\text{min}$.

Las medidas de impedancia se realizaron con un dispositivo de dos electrodos bloqueantes de placas paralelas, colocado en una caja de guantes con ambiente de argón. La temperatura de la celda fue controlada en un intervalo de temperaturas de 25 – 100 °C. Los espectros de impedancia tipo Cole-Cole se realizaron en un intervalo de frecuencias de 1.0 MHz a 0.1 Hz, con una amplitud de potencial AC de 10 mV en un Potenciostato/Galvanostato VMP3–Multi de BioLogic acoplado a una PC con un Software con analizador de respuesta de frecuencia.

Resultados y Discusión

Los resultados del análisis elemental del polímero del PEGM (pPEGM) confirmaron la estructura del mismo (Ver Figura 1A). En la Figura 1 también se presentan las estructuras de la sal de Li (Fig 1B) y del líquido iónico (Fig 1C). Ambos contiene el mismo tipo de aniones, lo que evita las interacciones cruzadas entre los contraiones y esto puede incrementar la conductividad de los nanocompositos. La Fig 1D muestra los difractogramas de RX del MMT-K y los nanocompositos estudiados. Solo el sistema con 5 % muestra una señal a $2\theta = 4.6^\circ$ indicando un material con una estructura intercalada, necesaria para mejorar la conductividad. De aquí que el estudio sólo se continuará con el nanocomposito al 5 %. En la muestra ternaria con 5% de arcilla (no mostrada en la figura) no hay señales de pares iónicos ni separación de fases y el PEGMA continúa siendo amorfo.

En la Tabla 1 se indican los resultados del análisis térmico (TGA y DSC) de los sistemas estudiados. Se puede concluir que la Tg no cambia cuando al PEGMA se le adicionó la MMT o la zeolita, pero cuando se forma el sistema ternario, la Tg disminuye a $-58 \pm 1^\circ\text{C}$, haciendo a la cadena polimérica más flexible.

Determinación de la conductividad iónica por EIS

El valor de la conductividad fue obtenido de acuerdo a la ecuación 1:

$$\sigma = \frac{1}{R_p} \frac{L}{A} \quad (1)$$

Donde σ es la conductividad, A es el área de los electrodos, L es la longitud del paso de corriente entre ellos y R_p es la resistencia del nanocomposito electrolito que se determina con los diagramas tipo Cole-Cole (figura 2A) y a través del ajuste de los datos del circuito equivalente de la figura 2B.

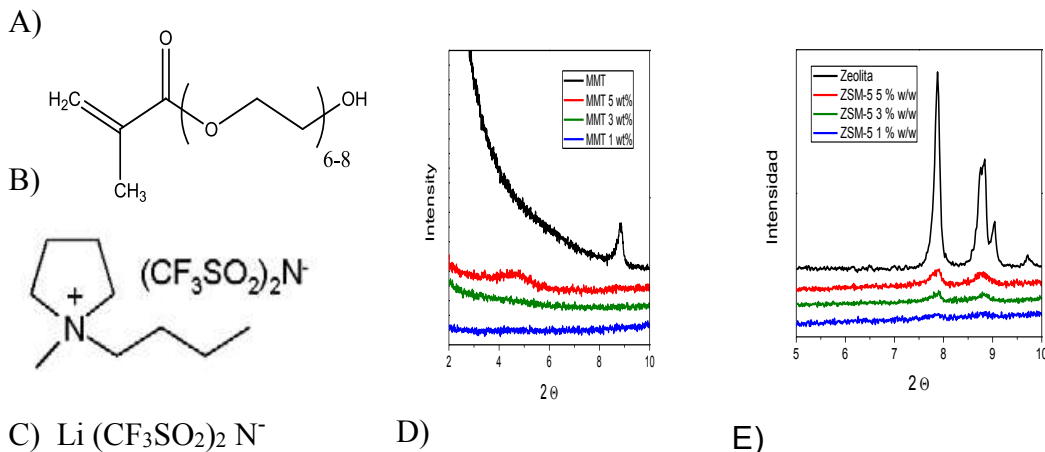


Figura 1. Estructura de A) PEGMA; B) Líquido iónico PYR₁₁TFSI; C) Sal de litio LiTFSI. Difractogramas de D) MMT-K y E) de la zeolita y los nanocompositos estudiados.

Tabla 1. Análisis térmico de los sistemas estudiados

Muestra	Tg ± 1 (°C)	Td _{10%} ± 2 (°C)	H ₂ O%
pPEGMA	-48	216	---
pPEGMA/MMT 1 %	-47	196	3.7
pPEGMA/MMT 3 %	-47	226	1.4
pPEGMA/MMT 5 %	-47	182	1.9
pPEGMA/MMT5 % / LiTFSI/ PYR ₁₁ TFSI	-58	247	1.0
pPEGMA/ZSM5 5 % (NZ)	-44	171	3.7
NZ + LiTFSI	-38	285	0.6
NZ + LiTFSI + PYR ₁₁ TFSI	-59	224	1.0

En la Tabla 2 se resumen los datos de conductividad iónica para el PEGMA, el nanocomposito de MMT al 5% y los sistema ternarios pPEGMA/MMT5 %/ LiTFSI/ PYR₁₁TFSI y . La conductividad de Iso dos primeros sistemas se encuentran en los valores de 10^{-8} Scm^{-1} y hay un gran incremento en los valores de la conductividad cuando se forma el sistema ternario del MMT (10^{-4} Scm^{-1}) debido a que el sistema es más flexible, hay una mayor disociación de la sal y la interacción del litio con la superficie básica de la arcilla es eliminada con el catión del líquido iónico, permitiendo la movilidad del ión litio lo que se refleja en una mayor conductividad iónica. En contraste, el sistema ternario con zeolita se incremento solo en dos ordenes de magnitud. La conductividad para los nanocompositos siguió una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura. A 60°C se tiene un valor de 1×10^{-3} para el sistema ternario con 5% de MMT.

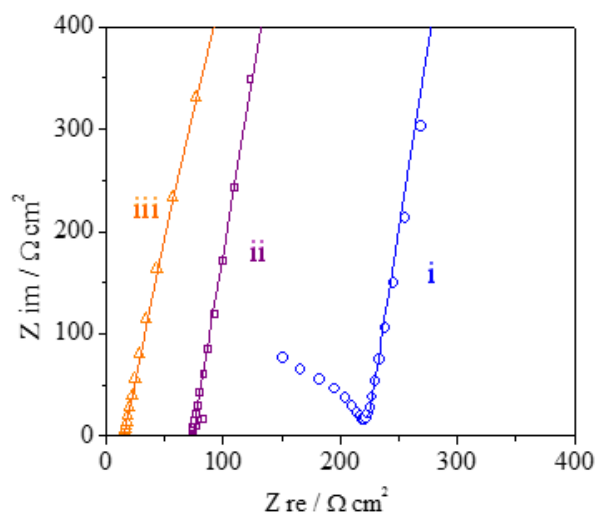


Figura 2. Curvas de Cole-Cole para el sistema ternario al 5% de MMT.

Tabla 2. Conductividad iónica para las muestras seleccionadas.

Nanocomposites	σ (Scm ⁻¹) at 25 °C	σ (Scm ⁻¹) at 50 °C	Tg (°C)
pPEGMA	7.5x10 ⁻⁸	2.8x10 ⁻⁷	-48
pPEGMA/MMT5 %	6.4x10 ⁻⁸	2.1x10 ⁻⁷	-47
pPEGMA/MMT5 % / LiTFSI/ PYR ₁₁ TFSI	3.2x10 ⁻⁴	8.4x10 ⁻⁴	-58
pPEGMA/zeolita5 %	5.4x10 ⁻⁸	1.8x10 ⁻⁷	-44
pPEGMA/zeolita5 % / LiTFSI/ PYR ₁₁ TFSI	5.5x10 ⁻⁶	3.9x10 ⁻⁵	-59

Estudios de Infrarrojo

En la Figura 3 se presentan los espectro de FTIR para el sistema con 5% de MMT. Las señales comunes a todos los sistemas son: alrededor de 3510 cm⁻¹ aparece una señal ancha típica del enlace O-H asignada al grupo hidroxilo terminal y al agua residual en las muestras. En 2950 cm⁻¹ la señal de estiramiento para el grupo -CH₂- de las cadenas principal y lateral. En 1722 cm⁻¹ la señal asignada al grupo C=O, el cual se deslaza a 1733 cm⁻¹, cuando se forma el sistema ternario, indicativo de interacción con el Li⁺; en 1327 cm⁻¹ aparece una señal típica de grupo S=O, común al anión de la sal de litio y del líquido iónico [4]. En 1030 cm⁻¹ las señales del grupo éter -OCH₂- de la cadena lateral, como es típico en el sistema PEO-Li⁺ [5]. Nuevamente, esta señal se deslaza debido a la interacción con el ión litio.

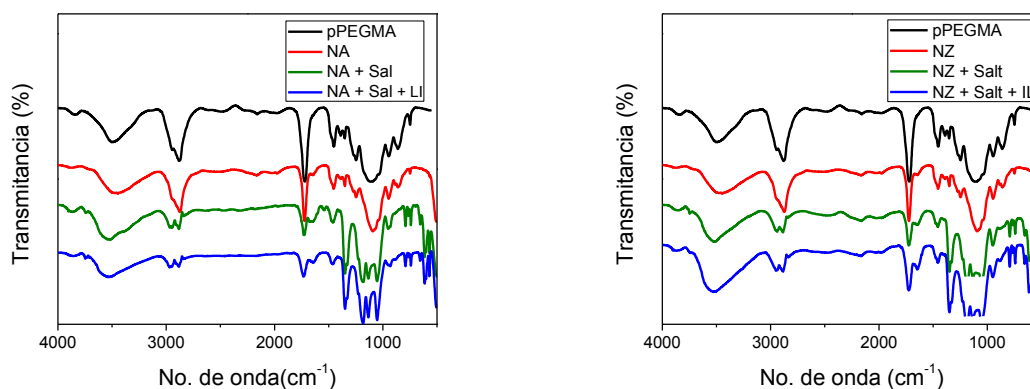


Figura 3. Espectros de FTIR para los nanocompositos con A) arcilla (NA) y B) Zeolita para el sistemas binarios (nanocomposito+sal) y para los sistemas ternarios (nanocomposito+sal+ líquido iónico).

Conclusiones

Se sintetizaron 2 series de nanocompositos utilizando arcilla (MMT) y zeolita (ZSM-5). Los nanocompositos fuerin formulados con una sal de litio (LiTFSI) para genera sistenas binarios. Posteriormente se generaron sistemas ternarios con la adición de un líquido iónico (PYR₁₁TFSI). La Tg de los sistemas binarios se incrementó ligeramente (-47 °C), comparado con el pPEGMA (-48°C). Para los sistemas ternarios la TG disminuyó a 58 °C para los nanocompositos al 5 % del compuesto inorgánico. La conductividad iónica fue mayor par el sistema ternario con MMT (8.4 x10⁻⁴ S/cm) comparado con la zeolita cuyo valor fue de 5.5x10⁻⁶ S/cm.



Referencias

- [1] A.C. Lopes, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, Progress in Surface Science, 89, 239–277 (2014).
- [2] Santosh Mogurampelly and Venkat Ganesan, Macromolecules, 48, 2773-2786 (2015).
- [3] Chongling Yang, Xingru Yan, Xi Zhang, Suying Wei and Zhanhu Guo, Huige Wei, Litao Guan, Jiang Guo, Yiran Wang, J. Mater. Chem. A, 3, 14929 (2015).
- [4] Shalu, Varun Kumar Singh and Rajendra Kumar Singh, J. Mater. Chem. C, 3, 7305, (2015).
- [5] D. Ratna, S. Divekar, A.B. Samui, B.C. Chakraborty, A.K. Banthia, Polymer 47, 4068–4074, (2006).

ELECTROSPINNING TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF MULTIFUNCTIONAL FIBERS BASED ON BIOPOLYMERS AND ZINC OXIDE NANOPARTICLES

Heriberto Rodríguez-Tobías¹, Graciela Morales¹, Antonio Ledezma¹, Jorge Romero¹, Daniel Grande²

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México

² Systèmes Polymères Complexes, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, 2-8, rue H. Dunant F-94320 Thiais, France.

Abstract

Fibrous polymeric nanocomposites are suitable for the elaboration of wound dressings and scaffolds since the presence of nanoparticles can enhance and/or impart specific properties. In this work, the design of novel electrospun bionanocomposites is addressed. The obtained fibrous mats are constituted of either poly(D,L-lactide) or poly(3-hydroxybutyrate) with embedded ZnO nanoparticles. The influence of ZnO nanoparticles on the physical properties (viscosity and conductivity) of precursory polyester solutions was analyzed; furthermore, the relationship between physical properties of solutions and final morphology of obtained fibers was studied. Finally, the effect of ZnO nanoparticles on thermal, mechanical and antibacterial properties of electrospun nanocomposites was evaluated.

Introduction

Techniques based on electrostatic forces such as electrospinning have gained the interest of different research areas, mainly, medicine. This can be attributed to the fact that these techniques are straightforward and inexpensive processes for the production of fibrous materials with controlled porosity, additionally, they have demonstrated to be suitable for the incorporation of nanoparticles in order to obtain polymer nanocomposites mats, which are quite useful for the tissue engineering area in the form of wound dressings and scaffolds [1].

Polymers with biodegradable and/or biocompatible capability, such as polyhydroxyalkanoates, poly(lactic acid) and their copolymers, are preferred for the fabrication of the above mentioned medical fibrous items; nonetheless, bacterial adhesion onto these kind of polymers is not a trivial problem so there is a need to develop nanocomposites with bactericidal properties. In this regard, nano-ZnO is a well-known antibacterial metal oxide, which can also confer photocatalytic properties, thermal stability, and enhance mechanical performance when an appropriate surface modification is applied to nanoparticles [2-4].

Taking into account the above mentioned, this work deals with the incorporation of PLA-modified ZnO nanoparticles into biodegradable polyesters, namely poly(D,L-lactide) and poly(3-hydroxybutyrate), by the electrospinning technique. The resulting mats are morphologically analyzed and a relationship with precursory solution properties is established, finally, the effect of ZnO on mechanical performance, thermal stability and UV photodegradation are addressed.

Experimental Part

Poly(3-hydroxybutyrate) (Biomer, $\bar{M}_n = 144 \text{ kg mol}^{-1}$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.3$) and poly(D,L-lactide) (Cargill Dow, $\bar{M}_n = 80 \text{ kg mol}^{-1}$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.8$) were used for the preparation of fibrous materials; anhydrous toluene, 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) and D,L-lactide were purchased from Sigma-Aldrich. Nano-

ZnO particles with quasi-spherical morphology were synthesized in our laboratory by the precipitation method, and the corresponding characterization showed a high pure product with an average particle diameter of 12 nm and a diameter distribution ranging from 8 to 20 nm.

The synthesis of ZnO nanoparticles and ZnO-graft-poly(D,L-lactide) hybrid was carried out by a microwave-assisted procedure as reported by Rodríguez-Tobías *et al.* [4] The PLA grafting degree was 18% determined by TGA and the polymer coating thickness onto ZnO nanoparticles ranged from 1 to 4 nm (determined by TEM).

The elaboration of fibrous materials was carried out with a Linari Engineering electrospinning equipment as follows: a polyester solution containing ZnO or ZnO-graft-PLA nanoparticles in the range of 1-5 wt-% with respect to polymer was electrospun at a flow rate of 2.69 mL min⁻¹ and a voltage of 25 kV. The polymeric fibers were captured in a cylindrical collector (speed = 700 rpm) at a needle-collector distance of 25 cm. The conductivity of PHB solutions in the absence and presence of ZnO and the corresponding hybrid nanoparticles was determined with a Mettler Toledo conductimeter (S47K model) at 25±2°C. It is noteworthy that the solutions were previously homogenized under stirring for about 15 h. In turn, the viscosity of the solutions as a function of shear rate was analyzed by the use of an Anton Paar model Physica MCR 301 rheometer with a cone-plate configuration (50 mm in diameter, angle of 2° and 0.205 of gap) at 25°C.

Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the morphology of electrospun mats. Moreover, the average fiber diameter (\bar{D}_f) was calculated by resorting to the ImageJ software (counting at least 200 fibers). In order to further investigate the internal structure of the obtained fibers, some transmission electron microscopy (TEM) images were obtained. Additionally, thermal stability and ZnO content were determined by a TGA equipment, in which the sample was heated from room temperature up to 600°C at a heating rate of 10°C min⁻¹. Finally, antibacterial assays were performed following the norm JIZ.

Results and Discussion

When discussing the design of polymeric materials by electrospinning, the morphological characterization of the fibers is paramount [5]. In this regard, Figure 1a-d shows the SEM micrographs of the fibers obtained by the electrospinning of the PLA/TFE solutions with different concentration of bare ZnO nanoparticles, in which, it can be seen that all samples presented uniform fibrous structure with an average diameter (\bar{D}_f) of 0.7-0.8 μm. Furthermore, important parameters of precursory solutions, namely electric conductivity (σ) and viscosity (η), are gathered in a textbox at the bottom of each micrograph. Taking into account these values, it can be inferred that the incorporation of nanoparticles has a slight influence in the mentioned physical properties of PLA solutions, and their effect on fibers' morphology is negligible. With respect to the dispersion of ZnO nanoparticles, inserts in Figure 1c-d show the internal structures of the PLA fibers (obtained by TEM) in which, some agglomerates are seen, in the case of PLA with 3 wt-% of ZnO, these are smaller than 200 nm, but at higher ZnO concentration (5 wt-%), aggregates as large as 350 nm are perceived.

In Figure 1e-h, micrographs of electrospun fibers derived from PHB/ZnO solutions are displayed. Fibers with some protuberances can be observed, which can be due to higher η compared to PLA solutions. For PHB solutions, variations in the physical properties are almost imperceptible; therefore, \bar{D}_f values are in the same range (*ca.* 0.4-0.48 μm). Also, internal structure of PHB fibers was investigated by TEM and the resulting micrographs are as inserts in Figure 1g and h, in which, several aggregates are detected (200-300 in size). It is important to mention that the final ZnO content in the PLA and PHB mats (determined by TGA, denoted as [ZnO]_{TGA}) is similar to the initial feed thus indicating a moderate nanoparticles distribution/dispersion.

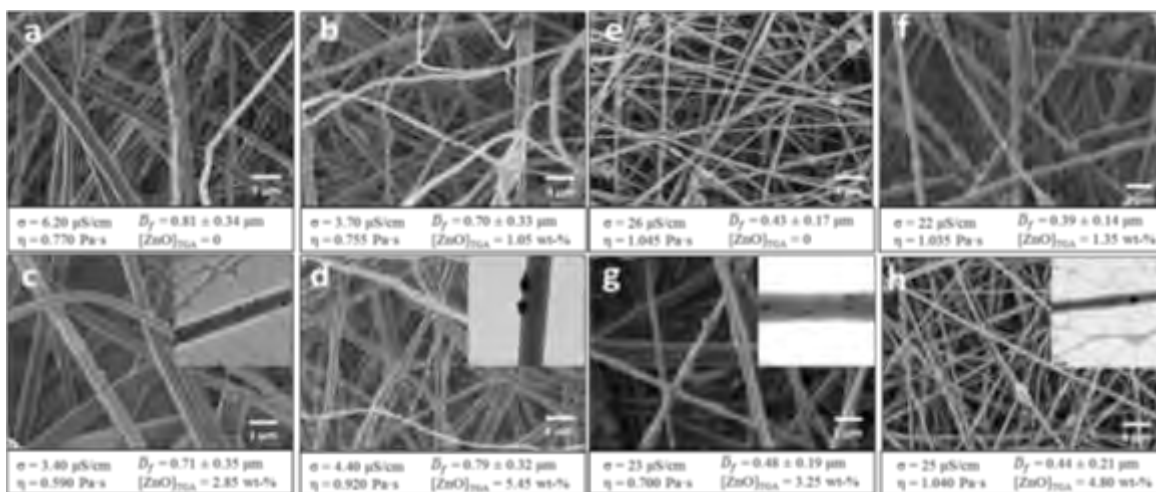


Figure 1. SEM images of PLA (a-d) and PHB (e-h) fibers with (a, e) 0, (b, f) 1, (c, g) 3 and (d, h) 5 wt-% of ZnO nanoparticles, respectively. Inserts in the SEM micrographs are the corresponding TEM images.

Figure 2a-d shows the morphology of the mats engineered by electrospinning of PLA with different concentration of PLA modified-ZnO. It can be noticed that materials have fibrous morphology with no defects. It is noteworthy that the presence of ZnO nanoparticles in the PLA solutions provoked a significant increase of \bar{D}_f , which can be a consequence of the augment of viscosity (η) and decrease of conductivity (σ) of the corresponding solutions (see lower inserts in each micrograph) in comparison with the values of physical properties of PLA/bare ZnO solutions. Also, a good agreement of ZnO content determined by TGA ($[\text{ZnO}]_{\text{TGA}}$) with the theoretical values is perceived. Figure 2c-d displays the inner structure of fibers with 3 and 5 wt-% of PLA modified-ZnO, they show nanoparticles aggregates ranging from 100-200 nm in size, and considering the size of individual nanoparticles (15 nm), it can be concluded that the PLA grafts enhance the dispersion of nanoparticles.

Regarding the morphology of electrospun PHB mats derived from electrospinning technique it is disclosed in Figure 2e-h, in which a fibrous structure with a few defects can be observed. Once again, the presence of ZnO-graft-PLA reduced the solution conductivity, but in the case of solution viscosity, there is no trend, since all values are in the same order of magnitude. \bar{D}_f increased from 0.43 μm to 0.58 μm which can be adjudicated to a combined effect of viscosity and conductivity. On the other hand, inner structure of PHB fibers with 3 and 5 wt-% of ZnO-graft-PLA was analyzed by TEM, whose micrograph can be seen in the insert of Figure 7, where aggregates of about 200-250 nm were identified; therefore, PLA grafts induced a slight increase of nanoparticles dispersion.

Concerning the final properties of the obtained mats, Figure 3, 4 and 5 show the mechanical, thermal degradation and antibacterial performance of PLA and PHB fibers, respectively, with bare and modified ZnO nanoparticles. It can be seen that the incorporation of bare ZnO increased the tensile strength and elongation of both PHB and PLA, probably due to hydrogen bonding, but this increase is more evident when PLA-modified ZnO nanoparticles were embedded, which can be explain in terms of a better interaction of PLA graft with the matrices. In the case of the thermal properties, ZnO triggers the degradation of PLA, regardless the surface modification. Conversely, the PHB undergoes a slight stabilizing effect in the presence of the nanoparticles. Finally, antibacterial activity of obtained mats against Escherichia coli was evaluated, and Figure 5 show the bacteria counting after 24 h of incubation. Two main trends can be highlighted; by one hand, PHB has a higher antibacterial power compared to PLA (bacterial growth inhibition higher than 99%), and on

the other hand, the modified ZnO kills bacteria more efficiently when they are incorporated to PLA. The first behavior could be due to difference in bacterial adhesion, which is currently carrying out by our research group, and the second behavior could be explain in terms of a better dispersion of ZnO-graft-PLA in the same matrix.

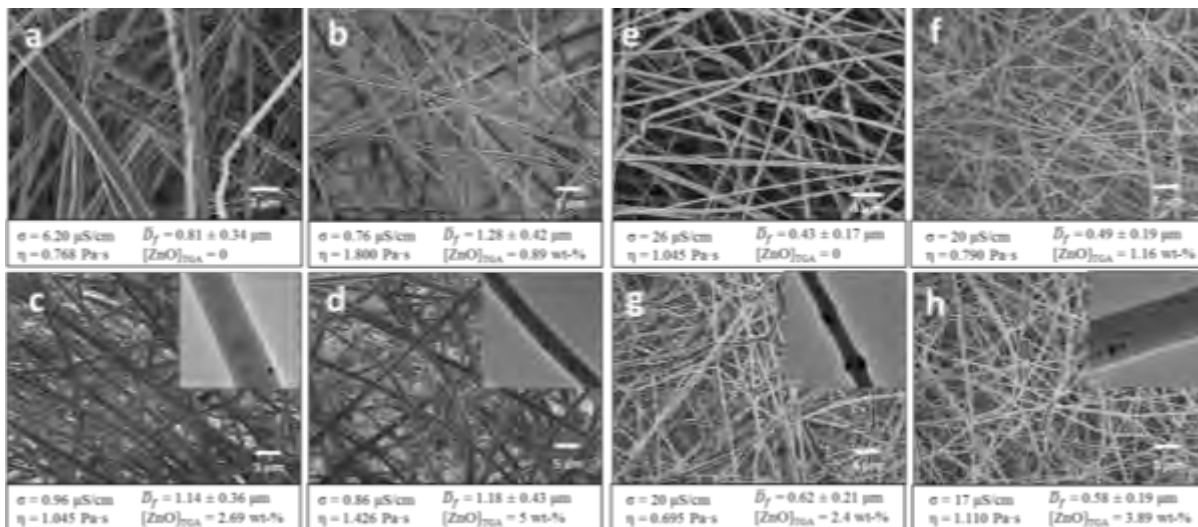


Figure 2. SEM images of PLA (a-d) and PHB (e-h) fibers with (a, e) 0, (b, f) 1, (c, g) 3 and (d, h) 5 wt-% of PLA modified-ZnO nanoparticles. Inserts in the SEM micrographs are the corresponding TEM images.

Conclusions

In this communication bare and PLA-grafted ZnO nanoparticles were successfully incorporated into biopolyesters (PLA and PHB) by the electrospinning technique. A modest-to-good dispersion of nanoparticles into the above mention matrixes was obtained, that is, PLA grafts are compatible with PLA and PHB. Furthermore, the presence of ZnO-graft-PLA enhanced mechanical performance of PLA and PHB mats due to interactions between PLA grafts (or OH groups of matrixes and ZnO) and the corresponding polymer matrix. Thermal degradation of PLA was enhanced by the presence of ZnO regardless surface modification. Finally, antibacterial activity of mats against E. coli is dependent of polyester and surface modification.

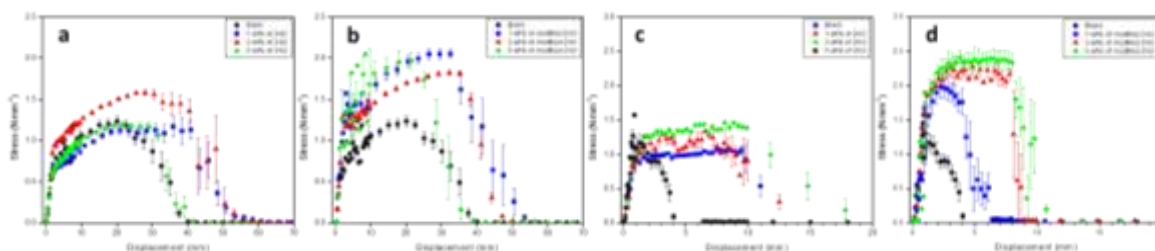


Figure 3. Mechanical properties of PLA (a,b) and PHB (c,d) mats with bare (a,c) or modified ZnO nanoparticles (b,d).

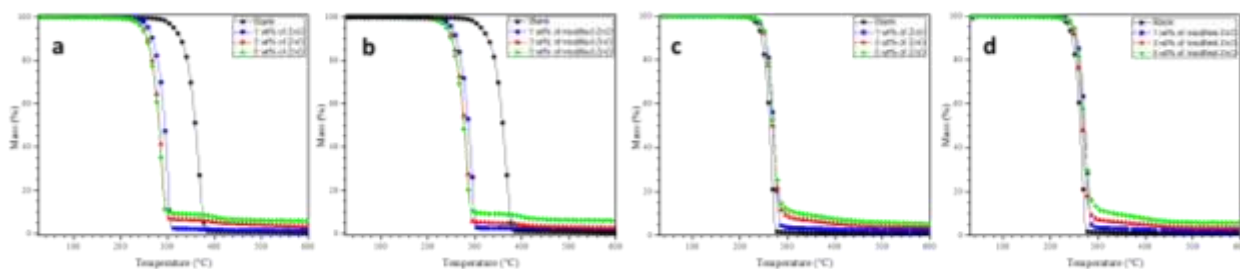


Figure 4. Thermal degradation patterns of PLA (a,b) and PHB (c,d) mats with bare (a,c) or modified ZnO nanoparticles (b,d).

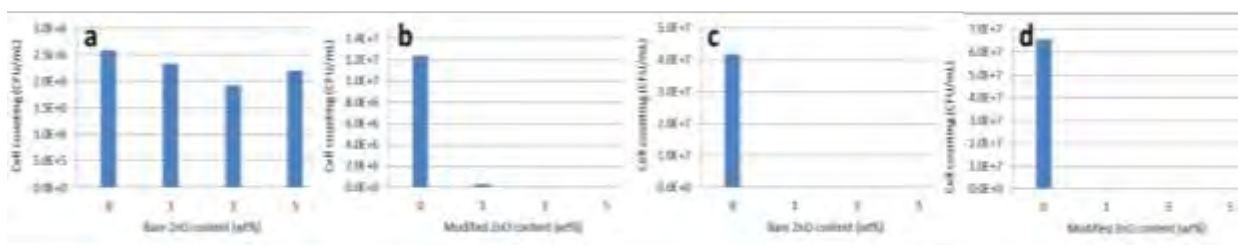


Figure 5. Antibacterial activity of PLA (a,b) and PHB (c,d) mats as a function of bare or PLA-modified ZnO content.

Acknowledgements

The authors thank CONACyT (México) for providing H. Rodríguez-Tobías with a grant. Financial support through French-Mexican PCP program is gratefully acknowledged. The authors are also indebted to Jesús Quiroz, Dinorah Rodríguez, Enrique Díaz-Barriga and Myriam Lozano (CIQA, México) for their technical support in issues related to TGA, electron microscopy and mechanical performance analyses.

References

- [1] Agarwal S, Wendorff JH, Greiner A. *Polymer* 2008;49:5603-21.
- [2] Espitia PJP, Soares NdFF, Coimbra JSdR, de Andrade NJ, Cruz RS, Medeiros EAA. *Food and Bioprocess Technology* 2012;5:1447-64.
- [3] Rodríguez-Tobías H, Morales G, Ledezma A, Romero J, Grande D. *Journal of Materials Science* 2014;49:8373-85.
- [4] Rodríguez-Tobías H, Morales G, Olivas A, Grande D. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2015;216:1629-37.
- [5] Huang Z-M, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. *Composites Science and Technology* 2003;63:2223-53.

EFFECTS OF SYNTHESIS PARAMETERS ON MORPHOLOGY OF MAGNESIUM HYDROXIDE MICRO/NANOPARTICLES: IMPACT ON THERMAL PROPERTIES OF PARTICLES

H. Ortiz-Vázquez¹, G. Morales¹, O. Rodríguez-Fernández², C. J. Espinoza-González² and L. G. Valdés-García³.

¹Department of Synthesis of Polymers, Research Centre for Applied Chemistry (CIQA, Saltillo, México, graciela.morales@ciqa.edu.mx).

²Department of Advanced Materials, Research Centre for Applied Chemistry (CIQA, Saltillo, México).

³Department of Materials Engineering, Technical Institute of Saltillo (ITS, Saltillo, México).

Abstract

In order to study the influence of synthesis parameters on the morphological and thermal characteristics of magnesium hydroxide (MDH) nanoparticles, several synthesis parameters were evaluated according to a L27 (3)⁷ Taguchi experiment design. MDH was characterized in terms of particle size, crystal array, morphology and thermal properties. Experimental results showed that the type of precipitant base employed and the base/ Mg source (OH⁻/Mg²⁺) molar ratio influenced the MDH morphology and MDH crystal array. The thermal analysis revealed that the thermal stability of MDH could vary from 258°C to 306°C and the specific heat_(150°C) from 1425.33J/Kg °C to 1847.33J/Kg °C, as a result of variations in particle's morphology.

Introduction

MDH is commonly used as a flame-retardant filler in composite materials due to its ability to undergo endothermic dehydration under fire conditions, ease of synthesis and low cost [1]. Nowadays, many methods have been used to prepare different morphologies of MDH. In particular, microwave-assisted synthesis technique attracts more interest because it is considered a fast, eco-friendly and easy operating method [2]. With respect to the different morphologies that can be obtained, Ding *et al.* [3] and Wang *et al.* [4] reported that the structure of MDH particles can be well controlled by choosing different reaction conditions. It has been hypothesized that changes in morphology of MDH nanoparticles could produce variations on their thermal properties that in turn, could have repercussions on the flame retardant property of polymers [5]. Experimental research on this topic is needed. In this work, MDH particles were prepared by microwave-assisted synthesis and the influence of different reactions parameters on their morphology and thermal stability was evaluated.

Experimental

Synthesis of magnesium hydroxide.

The experiments for MDH synthesis were conducted through a Taguchi experimental design, using an orthogonal array (TOA) L27(3⁷) (27 experiments, 7 factors at 3 levels each) (Figure 1), in a multimodal microwave CEM model Mars 6 at 600W and 20 minutes of irradiation. After that, the product was cooled at room temperature for 15 minutes. Then the suspension obtained was centrifuged at 20,000 rpm for 15 min and the precipitate was washed with water and methanol three times each, and dried at 70°C.

Morphological and thermal characterization of MDH particles.

The morphology of the synthesized MDH was observed with a Transmission Electron Microscope (JEOL JSM-7401F) and the particle size was obtained by direct measurement using an ImageJ software. The X-ray crystallographic patterns were obtained with a XRD SIEMENS, from 2 to 80 in 2θ scale, at 25mA and 35Kv. The crystal size was calculated from the Debye–Scherrer equation. The thermal analysis were carried out by derivative thermal gravimetric analysis (DTGA) with a TA instruments TGA Q500 at a scan rate of 10°C/min from 30°C to 800°C, and heat capacity was obtained by modulated differential scanning calorimetry, from 30°C to 300°C, amplitude of $\pm 1^\circ\text{C}$ and modulation period of 60s. All thermals and crystallographic analysis were applied three times; the results were evaluated by analysis of Signal/Noise ratio (S/N), employing the Minitab 16 statistical software.

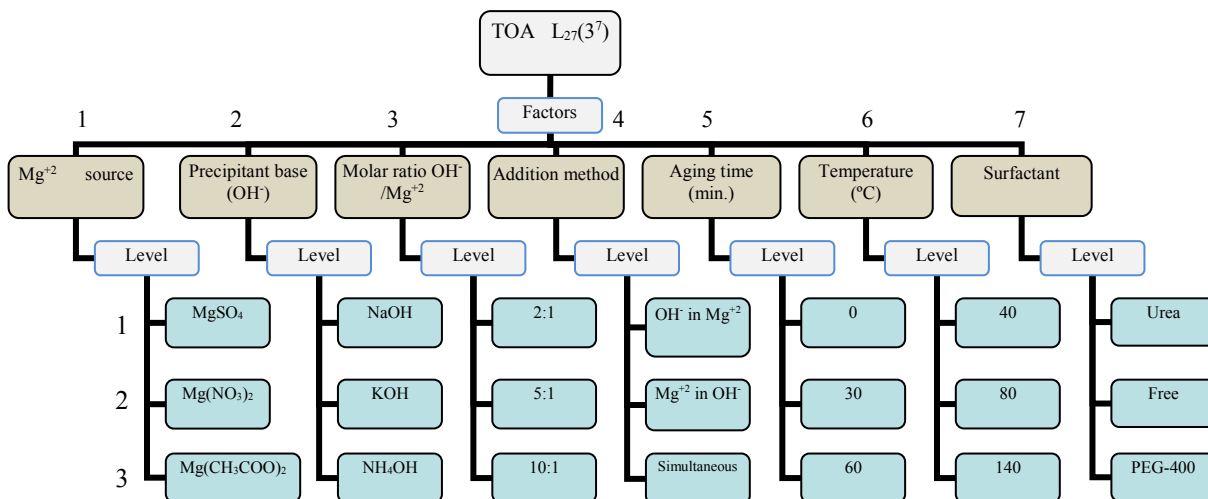


Figure 1. TOA experimental design with the different factors and levels used for this work.

Results and Discussion

Analysis of signal/noise ratio of TOA and its effect on particle morphology.

Important changes were obtained due to variations on reactions parameters, the morphologies obtained were classified as irregular nano-flakes, rounded nano-flakes, hexagonal nano-plates, irregular nano-spheroids, and irregular micro-flakes, all samples with particle sizes ranged from 31nm to 4.90 μ . The analysis of S/N demonstrated that the main factors that influence the particles’ morphology were the precipitant base and OH⁻/Mg⁺² molar ratio.

Effect of Precipitant base (NaOH, KOH, NH₄OH) on particle morphology.

The smaller particles sizes (31.46nm and 31.73nm) were obtained employing NaOH and KOH as precipitant bases. Variations on particles sizes and morphologies between these precipitants were irrelevant according to S/N analysis. However, when NH₄OH was used, important changes in morphologies and sizes were produced due to NH₄OH is a weak base, unlike to NaOH and KOH which are strong bases. The dissociation constant of NH₄OH is smaller than strong bases, generating variations on OH⁻ ions concentration. As a consequence, alterations in nucleation and growing reactions of magnesium hydroxide occurs (Figure 2).

Effect of OH⁻/Mg⁺² molar ratio on particle morphology.

Figure 3 shows that a variation in the molar ratio (OH⁻/Mg⁺²) from 2:1 to 5:1 and 10:1, reduced the particle size from 129.3, 57.0, and 31.0nm, respectively. On the other hand, when the molar ratio was 10:1, agglomeration of particles took place. This effect was associated to the pH generated by the OH⁻

ions in the reaction system. When OH^- concentration increases, residual electric charges could be generated onto the particles, producing strong attractions between them [6], and resulting in large particles agglomerates.

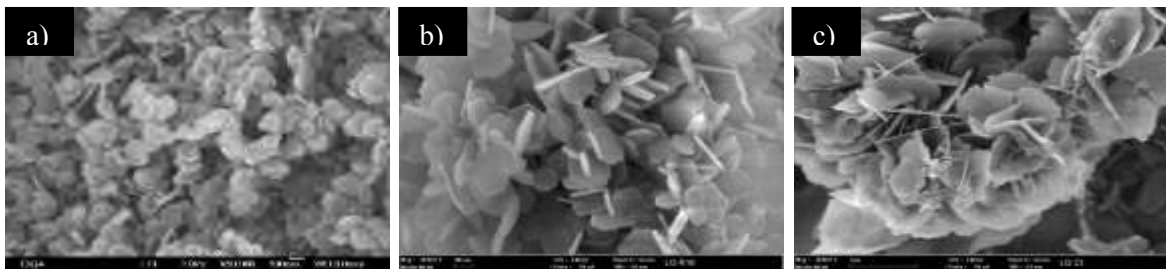


Figure 2. Precipitant base effect on MDH particles' morphology synthesized at 140°C and molar ratio OH/Mg^{+2} 2:1; a): NaOH; b): KOH; c): NH_4OH .

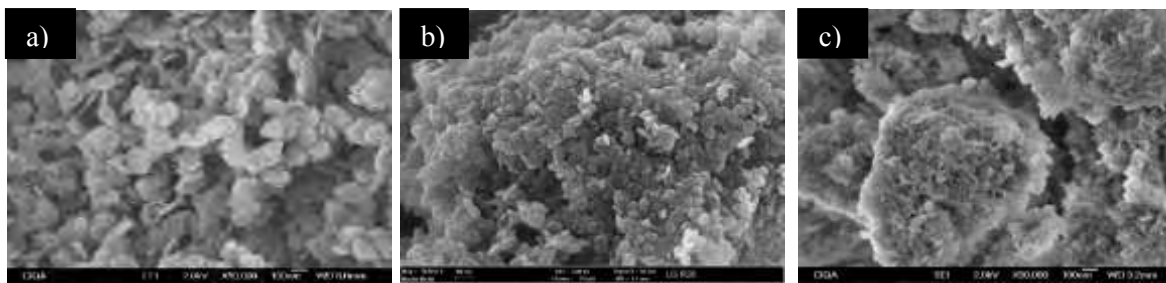


Figure 3. OH/Mg^{+2} molar ratio effect on MDH particles' morphology synthesized at 140°C and precipitated with NaOH. a): molar ratio 2:1; b): molar ratio 5:1; and c): molar ratio 10:1.

Analysis of signal/noise ratio and its effect on particle crystal size direction [001].

The main parameters that influence the crystal size were molar ratio OH/Mg^{+2} , reaction temperature, and precipitant base. Crystal size showed a growth from 4.3 to 10.75nm, when molar ratio increased from 2:1 to 10:1. On the other hand, Figure 4 shows that crystal size increased with the increase in reaction temperature. The strong and sharp diffraction peaks suggested that the MDH nanoparticles have crystalline long-range order. It was also possible to detect a significant increase of the crystallinity degree in the samples obtained at 140°C. This effect could be attributed to an increase in the system energy, which allowed a higher mobility of the ions and increased the number of effective collisions [7]. Moreover, the KOH generated particles with the bigger crystal size (20nm) (Figure 5). In addition, it is important to point out that the relative intensities of some peaks showed significant differences.

The differences in diffraction intensities could be caused by the preferred growth orientation of the MDH crystals according to the experimental conditions (Figure 5).

Analysis of signal/noise ratio and its effect on thermal properties of MDH nanoparticles.

S/N ratio indicated that principal factors on thermal stability were reaction temperature and precipitant base. On the other hand, the thermal analysis evidenced important changes on thermal properties of MDH due to modifications on morphologies and crystallinities of MDH nanoparticles, as a consequence of variations on reactions parameters. According to TGA analysis, there exists a close relation between thermal stability and nanoparticle crystal size, since thermal stability was reduced as crystal size decreased (Figure 6). On the contrary, it was not possible to determinate relations between particle size and thermal stability.

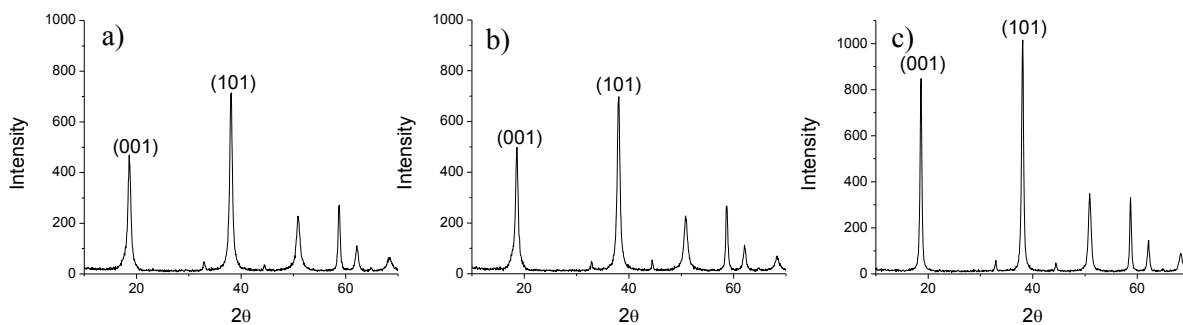


Figure 4. Temperature effect on crystal size direction [001] of MDH; a) Temperature 40°C, crystal size=12.87nm; b) Temperature 80°C, crystal size=113.39nm; c) Temperature 140°C, crystal size=20.39nm.

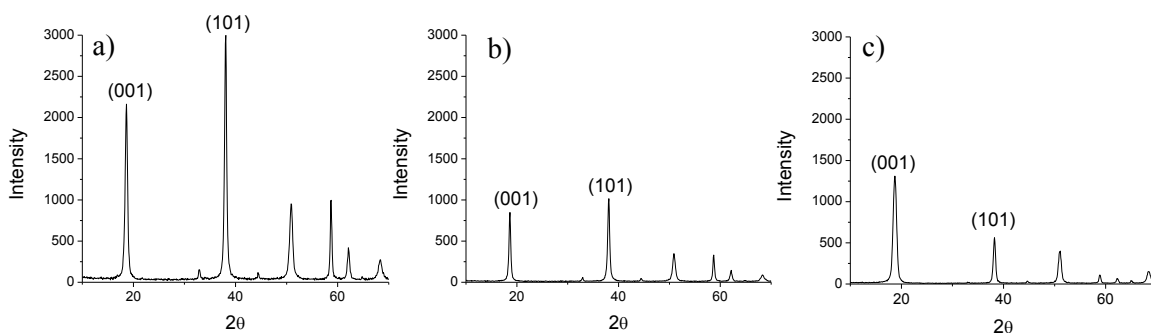
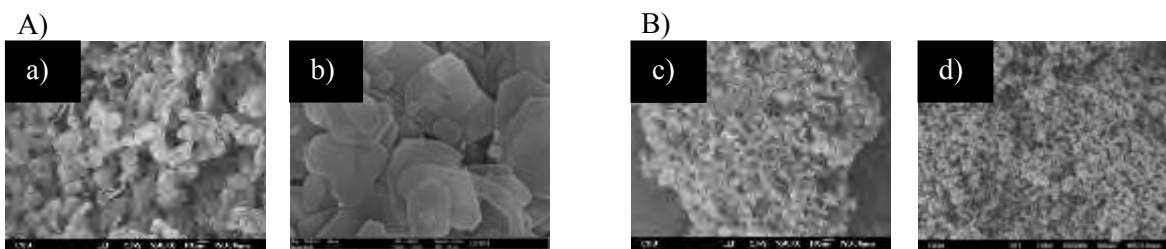


Figure 5. Precipitant base effect on crystal size direction [001] of MDH. Nanoparticles synthesized to 140°C with a molar ratio of 5:1. a) precipitant base: NaOH, crystal size=14.55nm; b) precipitant base: KOH, crystal size=20.39nm; c) precipitant base: NH₄OH, crystal size=16.24nm.



Particle	a)	b)
Particle size	129nm	429nm
Thermal stability	291°C	290°C
Crystal size [001]	11.8nm	13.3nm
Crystal size [101]	19.46nm	19.05nm

Particle	c)	d)
Particle size	47nm	47nm
Thermal stability	270°C	280°C
Crystal size [001]	13.39nm	20.39nm
Crystal size [101]	13.57nm	18.06nm

Figure 6. Effect of crystal size on thermal stability of MDH. A) Different particle size and similar crystal size generate similar thermal stabilities. B) Similar particle size and different crystal size generate different thermal stabilities.

When modulated DSC analyses were correlated with particle size analysis, it was revealed a tendency to increase the heat capacity as average particle size decreased (Figure 7). This decrease in thermal stability was associated to vibrational degrees of freedom of the surface atoms, and to a higher molar surface energy generated by an increase in the aspect ratio of smaller particles [5]. This behavior is in agreement to theoretical results reported by Zixiang *et al.* for CaCO₃ nanoparticles [8].

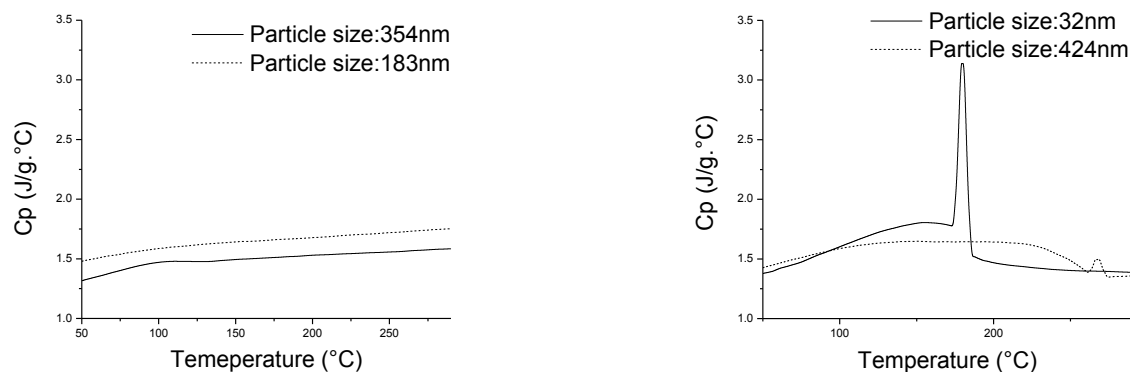


Figure 7. Effect of particle size on heat capacity of MDH. Small particles generate higher heat capacity.

According to results obtained from morphological, crystal and thermal properties, there exists the possibility to obtain MDH nanoparticles with specific morphologies, and the possibility to modulate nanoparticles with lower or higher thermal stability, and heat capacity, according to the needs of the polymer matrix.

Conclusions

In this study, MDH with different morphologies were successfully synthesized via microwave assisted method. The S/N ratio analysis showed that the molar ratio $\text{OH}^-/\text{Mg}^{+2}$ and precipitant base employed have a strong influence on the size particle, crystallographic structures, and thermal properties of the nanoparticles obtained. In consequence, the feasibility of obtaining MDH with a wide range of thermal properties and morphologies is possible through green chemistry methods.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dinorah I. Rodríguez and Marcelina Sánchez for their important contribution on the thermal characterization of the MDH nanoparticles.

References

- [1] J. Ok y K. Matyjaszewski, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 16, 129-137 (2006).
- [2] G. W. Beall, E. Z. M. Duraia, F. E. Tantawy, F. Al-Hazmi y A. A. Al-Ghamdi, Powder Technology, 234, 26-31 (2013).
- [3] Y. Ding, G. Zhang, H. Wu, B. Hai, L. Wang y Y. Qian, Chemistry of Materials, 13, 435-440 (2001).
- [4] P. Wang, C. Li, H. Gong, H. Wang y J. Liu, Ceramics International, 37, 3365-3370 (2011).
- [5] V. N. Likhachev, G. A. Vinogradov y M. I. Alymov, Physics Letters A, 357, 236-239 (2006).
- [6] V. A. Phillips, J. L. Kolbe y H. Opperhauser, Journal of Crystal Growth, 41, 228-234 (1977).
- [7] Q. Yuan, Z. Lu, P. Zhang, X. Luo y X. Ren, Materials chemistry and physics, 16, 734-742 (2015).
- [8] C. Zixiang, X. Yongqiang, X. Libai y W. Tingting, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 10, 569-572 (2013).



COPOLÍMERO DE PEGMA/SULFOBETAÍNA COMO BASE PARA NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Alfonso Mayrén¹, Judith Cardoso², Issis Romero-Ibarra¹

¹Departamento de Química, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340.

²Departamento de Física, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340. jcam@xanum.uam.mx.

Resumen

El desarrollo de nanocompuestos electrolitos ha mostrado ser una estrategia adecuada para su aplicación en baterías de litio debido a su alta capacidad para disociar sales de litio y mejorar la interacción con los electrodos. En este trabajo se presenta la síntesis, propiedades térmicas y conductoras de un sistema basado en un copolímero de poli(etilenglicolmetacrilato) (PEGMA) y PEGMA con un grupo sulfobetáinico (PEGMA/sulfobetaina), montmorillonita (5, 10, 15 %), la sal de litio bis (trifluorometano) de sulfonimida (LiTFSI 1:1.5 en relación molar) y el líquido iónico bis 1-butil-3-metilimidazolio(trifluorometilsulfonil)imida (PYR₁₁TFSI 1:1). Los nanocompuestos mostraron una estabilidad térmica muy similar de 280 °C, y valores de temperatura de transición vítrea (T_g) de -44 °C a -60 °C. Adicionalmente, los patrones de difracción de rayos X mostraron materiales amorfos a las composiciones estudiadas. Finalmente, la conductividad iónica del copolímero fue 3.86x10⁻⁵ S/cm a 25 °C y 4.25x10⁻⁴ S/cm para el sistema TS-MMT 5 % a 25 °C.

Introducción

En los dispositivos de almacenamiento de energía un polímero electrolito funciona como separador y electrolito; por un lado separa a los electrodos y por el otro actúa como conductor iónico. Los polímeros electrolitos (PE) han cumplido con los requisitos estándar para ser funcionales en las baterías de iones de litio, destacando en algunos aspectos con respecto a los electrolitos líquidos o sólidos como: a) la gran estabilidad electroquímica en un intervalo de voltaje más amplio a la ocurrencia de reacciones anódicas y catódicas, b) baja temperatura de transición vítrea para permitir el libre movimiento de las cadenas poliméricas, promoviendo la movilidad iónica, c) estabilidad térmica y mecánica, d) la resistencia mecánica adecuada para permitir un fácil manejo, e) resistencia química a la degradación y f) alta conductividad para evitar limitaciones de la corriente que fluye en las fases sólidas [1-3]. Por otro lado, la conductividad iónica de los PE está determinada por el grado de disociación de sal, el número de portadores de carga y la interacción entre los iones (es decir, Li⁺) y la cadena del polímero, ya que todo el sistema se ve afectado por la concentración de iones.

Parte Experimental

Materiales

Se utilizaron los siguientes reactivos adquiridos de Aldrich: poli(etilenglicol) metacrilato (PEGMA, Mn 500), la sal de litio bis (trifluorometano) de sulfonimida (LiTFSI) con una pureza de 99.9 %, el líquido iónico bis 1-butil-3-metilimidazolio(trifluorometilsulfonil)imida (PYR₁₁TFSI) con una pureza del 98 % y la 1,3-propanosultona con una pureza del 98 %. Además, se utilizó como nanopartículas inorgánicas:

la arcilla montmorillonita-K 10 (MMT), con una CIC de 135 meq/100 g y área específica de 250 m²/g de Sigma Aldrich. Los reactivos se utilizaron como fueron recibidos.

Preparación de nanocompuestos

Se dispersaron 125 mg de MMT (5 % w/w) en 5 mL de agua, seguido por una adición lenta de 2.5 g de la mezcla de monómeros en solución. La mezcla se sonicó durante 4 h para obtener una solución homogénea. Posteriormente, el nanocompuesto se polimerizó térmicamente a 200 mmHg y 90 °C durante 24 h. El material obtenido se lavó con acetona y se secó en un horno de vacío a 60 °C y se mantuvo en un desecador para posterior uso (Figura 1). Un procedimiento similar se siguió para las composiciones de 10 y 15 % w/w. Adicionalmente, la mezcla de monómeros se polimerizó en las mismas condiciones para tenerlo como referencia.



Figura 1. Síntesis de nanocompuestos.

Preparación de nanocompuestos con sal y líquido iónico

El nanocompuesto (MMT + copolímero pPEGMA/sulfobetaina) se mezcló con la sal LiTFSI y el líquido iónico PYR11TFSI. Los sistemas Nanocompuesto/LiTFSI/ PYR11TFSI (sistema ternario, llamado TS-MMT) se prepararon en relaciones molares 1: 1.5: 1, respectivamente. Los componentes se disolvieron por separado en dioxano bajo agitación magnética vigorosa para luego ser integrados en una solución única. Para las mediciones de conductividad iónica, las películas fueron obtenidas por “casting”, tras verter la disolución de los materiales en recipientes cilíndricos de teflón. Se llevó a cabo una evaporación lenta y luego se colocaron en un horno de vacío a 60 °C. Las películas obtenidas se mantuvieron en un desecador hasta su posterior uso.

Caracterización de Nanocompuestos

Con el fin de eliminar el contenido de agua residual de la película de material compuesto, se mantuvieron las muestras en un horno de vacío a 100 °C durante 48 h y lentamente se secaron en una estufa de vacío (200 mmHg) a 60 °C, hasta obtener una película uniforme con buena resistencia mecánica. Las películas formadas se mantuvieron entonces en un horno de vacío durante 24 horas a 60 °C antes de la caracterización fisicoquímica.

Los experimentos termogravimétricos se realizaron empleando un equipo Perkin Elmer PYRIS bajo un flujo de nitrógeno a 50 cm³/min. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se determinaron mediante un calorímetro diferencial de barrido modulado MDSC2920 fabricado por TA Instruments. Los experimentos de DSC se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno a 50 mL/min con una amplitud de ± 0.5 °C y un período de 40 segundos dentro del intervalo de temperatura de -70 a 150 °C. La T_g se obtuvo a partir de la segunda o tercera determinación; las muestras se calentaron previamente en un recipiente de aluminio a 100 °C durante 60 minutos para eliminar el agua residual en la muestra.

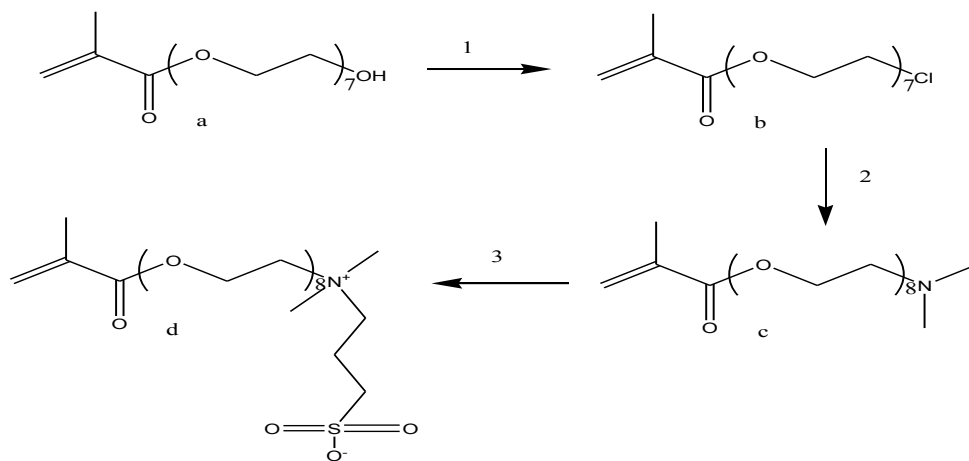
El copolímero se caracterizó por análisis elemental (Perkin Elmer Analizador CHNSO 2400) para verificar su estructura química. Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron con una resolución de 2 cm⁻¹ usando el dispositivo de reflexión total atenuada (ATR) acoplado a un equipo Perkin Elmer 1500. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los

nanocompuestos se obtuvieron en un difractoro Bruker D8 usando una radiación Cu-K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, mediante la realización de barridos en el intervalo 2θ de $10 - 60^\circ$ a temperatura ambiente. El difractoro se empleó a 40 kV y 35 mA.

La conductividad iónica se determinó mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Las mediciones de impedancia se realizaron con dos electrodos (placas paralelas de acero inoxidable) en el intervalo de frecuencia de 1.0 MHz a 0.1 Hz.

Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestra la ruta de síntesis del monómero funcionalizado con el grupo sulfobetáinico (2d) a partir del monómero PEGMA (2a). El rendimiento global fue del 70%.



1. Cloración con cloruro de tionilo, reflujo durante 5 h a 0°C en atmósfera de nitrógeno en cloroformo. Rendimiento cuantitativo. 2. Aminación con N, N-dimetil etanolamina, reflujo durante 5 h a 25°C en atmósfera de nitrógeno en tetrahidrofurano. Rendimiento de 70 %. 3. Sulfonación con 1,3-propanosultona, reflujo durante 24 h a 100°C . Rendimiento cuantitativo.

Figura 2. Esquema de síntesis del monómero PEGMA/sulfobetáina.

Los resultados del análisis elemental del copolímero de referencia se resumen en la Tabla 1 e indicaron que se obtuvo un copolímero pPEGMA/pPEGMA-sulfobetáina en relación molar 1: 1.11.

El copolímero fue caracterizado por medio de espectroscopia de infrarrojo. En el espectro de pPEGMA se observan las señales características de los grupos funcionales -OH (señal intensa entre $3650-3200 \text{ cm}^{-1}$ para el estiramiento, $-\text{CH}_2$ (2960 cm^{-1} para el estiramiento asimétrico y 2870 cm^{-1} para el estiramiento simétrico), grupo carbonilo $-\text{C}=\text{O}$ ($1725-1700 \text{ cm}^{-1}$ para la vibración asimétrica) y el grupo $-\text{COC}-$ éter ($1150-1070 \text{ cm}^{-1}$ para el estiramiento asimétrico).

Con respecto al espectro del copolímero, adicionalmente se muestra una señal asignada al grupo -OH, atribuido a la presencia de agua en el material y al grupo -OH terminal del PEGMA, aunque de menor intensidad por el monómero funcionalizado. El grupo sulfonato presenta señales en 1300 cm^{-1} así como en 1050 cm^{-1} .

Tabla 1. Análisis elemental del copolímero de referencia

	% C	% H	% N	% S	% O	%S/%N (molar)
Teórico	51.0	8.4	2.4	5.5	32.7	1.0
Experimental	49.3	7.8	1.3	3.3	38.3	1.11

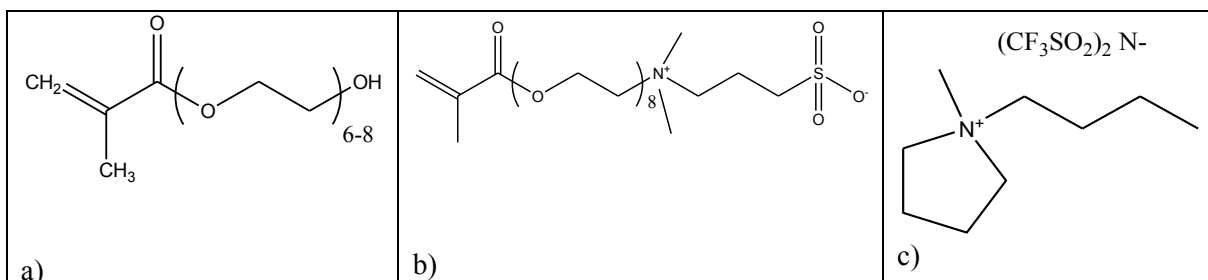


Figura 3. Análisis elemental de las estructuras químicas de los monómeros a) PEGMA, b) PEGMA/sulfobetaina, c) Líquido iónico PYR₁₁TFSI.

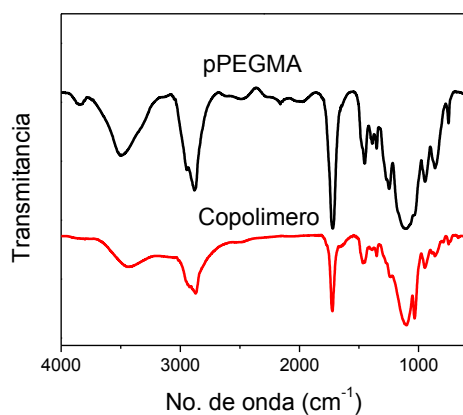
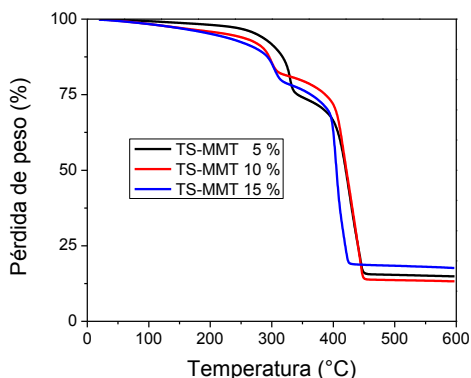


Figure 4. Espectroscopia infrarroja del copolímero y pPEGMA.

Los materiales ternarios (nanocompuesto, sal y líquido iónico) muestran tres etapas de descomposición correspondientes a los precursores de la mezcla, polímero, sal y LI. Todos los materiales mostraron estabilidad térmica por encima de 280 °C así como un contenido de agua menor a 1.7 %; este contenido de agua se atribuye a las moléculas de agua atrapadas en las galerías de la MMT.



Muestra	Td _{10%} (°C) ± 2	H ₂ O (%)
TS-MMT 5 %	310.5	0.7
TS-MMT 10 %	293.0	1.6
TS-MMT 15 %	287.0	1.6

Figura 4. Termogramas y temperaturas de descomposición de sistemas ternarios con MMT, sal y líquido iónico.

Se determinaron las temperaturas de transición vítrea de los sistemas ternarios; para todos los materiales. Las temperaturas de transición vítrea se encuentran entre -44 y -60 °C. La T_g del copolímero de referencia fue de -44 °C.

Se utilizó la espectroscopia infrarroja de los materiales ternarios para observar las interacciones de los diversos grupos funcionales que se encuentran en el material. El sistema muestra señales a 2960 y 2870 cm⁻¹ correspondientes a metilos diferenciando la señal, indicando la incorporación de la sal (Figura 5), lo que indica una diferencia en los entornos químicos de cada uno. En el caso de la señal correspondiente al grupo éter en 1150-1070 cm⁻¹, la señal se divide en tres, mostrando una interacción significativa de la sal, el líquido iónico y el nanocompuesto.

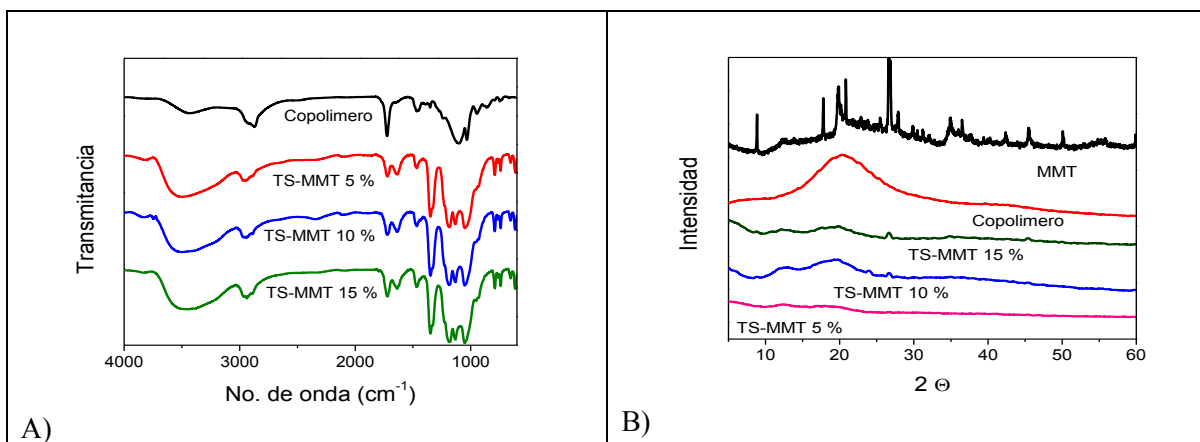


Figura 5. A) Espectroscopia infrarroja de sistemas ternarios. B) Difractogramas de los materiales.

Se realizó difracción de rayos X a los materiales ternarios. A pesar de la alta concentración de sal adicionada no hay señales que indiquen la formación de clusters o de estructuras cristalinas, indicando que el material sigue siendo amorfo. A un ángulo de 26.7 ° se observa la aparición de una señal atribuida



a la arcilla; esta señal se observa en los materiales con un mayor porcentaje de MMT (10 y 15 % en peso respectivamente).

Finalmente se midió la conductividad del copolímero y del TS-MMT 5 %. El copolímero mostró una conductividad de 3.86×10^{-5} S/cm, mientras que la conductividad del sistema TS-MMT al 5 %, fue de 4.25×10^{-4} S/cm. Con base en los resultados obtenidos, la conductividad y alta estabilidad térmica, este nanocompuesto podría ser un potencial candidato como polímero electrolito en un dispositivo de almacenamiento de energía.

Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó un copolímero pPEGMA/sulfobetaina. Asimismo se prepararon y caracterizaron nanocompuestos ternarios con MMT, sal de litio (LiTFSI) y el líquido iónico (PYR₁₁TFSI). Los sistemas fueron térmicamente estables hasta 280 °C y amorfos en las composiciones estudiadas. La conductividad iónica del copolímero fue de 3.86×10^{-5} y 4.25×10^{-4} S/cm para el sistema TS-MMT a 5 % y 25 °C.

Referencias

- [1] R. Koksang, I.I. Olsen, D. Shackle, Solid State Ionics, 69, 320-335 (1994).
- [2] F. Yi, X. Yang, Y. Li, S. Fang, Polymers for Advanced Technologies, 10, 473-475 (1999).
- [3] C. Yang, H. Wei, L. Guan, J. Guo, Y. Wang, X. Yan, X. Zhang, S. Wei, Z. Guo, Journal of Materials Chemistry A, 3, 14929-14941 (2015).

MICROEMULSION POLYMERIZATION OF 1,3-BUTADIENE: UNDERSTANDING POLYMER-LIQUID-GAS PHASES MONOMER PARTITION

Oscar Robles-Vázquez,¹ Jorge E. Puig¹, Alejandro González-Álvarez¹ and Francisco López-Serrano^{2*}

¹*Departamento de Ingeniería Química, CUCEI. Universidad de Guadalajara. Blvd. M. García Barragán # 1451, Guadalajara, Jal. 44430, México*

²*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. 04510, México. lopezserrano@unam.mx*

Abstract

The microemulsion polymerization of 1,3-butadiene (Bd) at 60 °C using dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and dodecyltrimethylammonium bromide (DDAB), is assessed in this work. The conversion, its time-derivative as well as the monomer concentration inside the particles show anomalous behaviors compared with conventional emulsion or microemulsion polymerizations. A simple modeling approach presented here considers equilibrium between the gas and liquid phases, and it is capable of depicting this strange behavior adequately.

Introduction

Meehan [1] reported the pressure dependence with conversion in butadiene (Bd) and styrene-butadiene (SB) emulsion polymerizations. In the case of butadiene the pressure remained constant, and equal to that of pure butadiene, as long as monomer droplets exist. Fifty two years later, Araujo et al. [2] suggested that pressure measurements can be useful to identify changes in the polymerization, for instance, the point where the monomer droplets disappear and a relation of pressure with conversion. Infante et al. [3] built a barocalorimetric estimator for styrene-butadiene emulsion polymerization. In their work they present the pressure evolution against time and depicted conversion and copolymer composition trends. Regarding the transfer of monomer from the gas phase, Filho et al. [4] used a rate equation for transport between the liquid and gas phases, involving a mass transfer coefficient similar to the Newton's law of cooling. They show a good agreement with experimental measurements of conversion, average particle diameter and pressure evolution. de Oliveira et al. [5] presented a model for 1,3-butadiene/methylmethacrylate emulsion copolymerization in batch reactor. Their model explained the effects of varying emulsifier concentration, initiator concentration, and monomer feed composition on conversion, average particle size, and pressure evolutions. Their model depicts the pressure behavior accurately except for long polymerization times. They report that the inflection points observed in pressure evolutions coincide with the monomer droplets disappearance. Calvo et al. [6] performed an overall mass balance (organic, aqueous, water and gas phase) for the monomers in a styrene-butadiene acrylic acid copolymer. They argue that butadiene is not an ideal gas and propose to use the Wilson [7] coefficients. However, in their results they do not show the pressure trajectories. Recently, Oliveira et al. [8] assuming thermodynamic equilibrium among the liquid and gas phases to determine the monomer distribution, it was further assumed that: (i) monomer partition coefficients were constant, (ii) an ideally mixed system, and that (iii) mass transfer of monomer and water molecules between the liquid and gas phases occurred. With their proposal they are able to describe accurately the pressure behavior against reaction time. All the above references concern macro and miniemulsion

polymerizations of styrene and butadiene. Nevertheless, the only work regarding microemulsion homopolymerization of 1,3-butadiene has been reported by our group [9]. The purpose of this work is to present a simple approach to explain the microemulsion polymerization of 1,3-butadiene, specifically when the monomer is partitioned in three (polymer, liquid and gas) phases, having conversion, pressure and particle diameter against time experimental data. This is performed comparing two simple models.

Experimental Part

The microemulsion polymerization of 1,3-butadiene (Bd) was performed at 60 °C using dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and dodecyltrimethylammonium bromide (DDAB) as surfactants. The details are reported elsewhere [9].

Proposed Approach

To build a simple model the following assumptions are made: (i) 0-1 system is considered and the average number of radicals sharply reaches a constant pseudo-steady state value that lies between $0 < n \leq 0.5$, (ii) monomer solubility in water is negligible for monomer distribution and conversion considerations, (iii) particles are spherical and of the same, (iv) coagulation of particles does not occur, (v) instantaneous equilibrium prevails between phases, (vi) a partition of monomer exists between the gas and liquid phase regulated by Henry's law, (vii) all the monomer in the water phase is solubilized by the micelles and (viii) the monomer in the gas phase behaves as an ideal gas. The monomer concentration inside particles can be inferred from the conversion time derivative and the classical emulsion polymerization equation.

Results and Discussion

After the simplifications stated above, the reactor pressure (P) is given by:

$$P = \frac{m_o(1-x)}{\left(\frac{V_w M_{Bd}}{H} + \frac{V_g M_{Bd}}{RT} \right)} \quad (1)$$

Here, m_o is the mass of Bd charged, x is the conversion, V_w and V_g are the water and gas volumes, respectively, M_{bd} is the monomer molecular weight, H and R are Henry's and the universal gas constants, respectively, and T the absolute temperature.

The monomer concentration inside the particles (M_p) is:

$$M_p = \frac{(1-x)}{\frac{M_{Bd}}{\rho_m} + xM_{Bd} \left(\frac{1}{\rho_p} + \frac{HV_h}{\rho_p RTV_w} - \frac{1}{\rho_m} \right)} \quad (2)$$

Here ρ_m and ρ_p are the densities of monomer and polymer, respectively.

For comparison purposes, in microemulsion polymerization, the monomer concentration inside the particles is calculated by [10]:

$$M_p = C_o(1-x)^b \quad (3)$$

Here, C_o and b are constants. When b differs from 1, a concave or convex, depending if b is greater or smaller than one, respectively, to the monomer concentration-versus-conversion curves are predicted.

The monomer concentration can be inferred (M_{pi}) if the particle density (N_{pe}) and the conversion time derivative (y') is obtained from experimental data and n , as stated in the assumptions, is considered constant:

$$M_{pi} = \frac{y' M_T N_{av}}{k_p n N_{pe} V} \quad (4)$$

The proposed two-parameter (p_1, p_2) model is depicted by the following expression:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1-x}{p_1 + p_2 x} N_p^*; \quad p_1 = \frac{M_{Bd} M_T N_{av}}{k_p n N_{pmax} V \rho_m}; \quad p_2 = \frac{M_{Bd} M_T N_{av}}{k_p n N_{pmax} V} \left(\frac{1}{\rho_p} + \frac{HV_h}{\rho_p RT V_w} - \frac{1}{\rho_m} \right); \quad x(0) = 0 \quad (5)$$

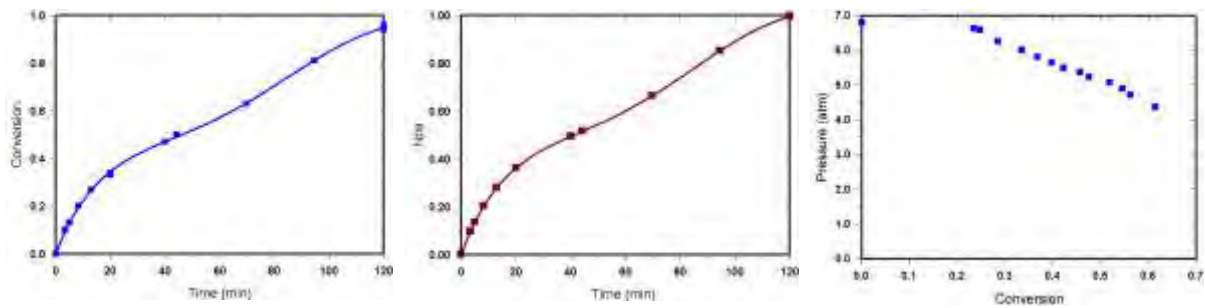


Figure.1. Left: (a) Conversion vs. time data. Center: (b) Dimensionless particle density vs time. Right: (c) Reactor pressure vs. conversion.

Figures 1a, b and c show the experimental results for conversion, dimensionless particle density and reactor pressure, respectively. Figure 1c reveals that the gas pressure decreases linearly with conversion as stated by Eq. 1. Figure 2a depicts the conversion-time-derivative against conversion. This anomalous behavior is not found neither in the traditional emulsion nor in the microemulsion batch polymerizations. Figure 2b depicts the monomer concentration against conversion, whose trajectory also differs from the ones observed in classical emulsion and microemulsion batch polymerizations. The behavior resembles the one observed in semicontinuous heterophase polymerization, where monomer is dosed along the reaction [11]. Figure 2c shows the comparison of the two models tested, one using Eq. (3) proposed before [10] and the other applying Eq. (4) obtained in this work. It can be noted that the very simple model proposed here, adequately describes this heterophase polymerization behavior.

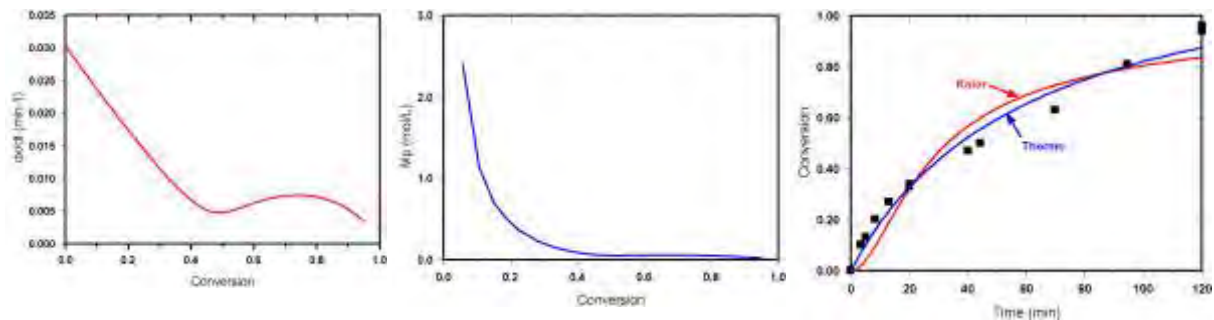


Figure.2. Left: (a) Conversion-time-derivative vs. conversion. Center: (b) Inferred monomer concentration vs. conversion. Right: (c) Comparison of the two studied models.

Conclusions

This proposal describes semi-quantitatively the behavior of reactor pressure (P) and monomer swelling the particles (M_p). The gas phase delivers monomer to the aqueous phase in a fashion similar to a semi-continuous reactor. The 0-1 assumption seems to be reasonable. Previous works in liquid-gas phase reactions generally do not take into account the monomer transfer from the gas phase. Based on first principles a simple approach was capable to describe these complex heterogeneous phenomena.

Acknowledgments

FLS thanks the support given by DGAPA in the projects PASPA and PAPIIT IN113215

References

- [1] E. J. Meehan, J. Am. Chem. Soc. 71, 628–633 (1949).
- [2] O. Araujo, R. Giudici, E. Saldivar, W.H. Ray, J. Appl. Polym. Sci., 79(13), 2360–2379 (2001).
- [3] R. Infante, A. Cisneros, C. Rivera, J. Alvarez, J. Appl. Polym. Sci., 96(2), 475–482 (2005).
- [4] A. P. Filho, O. Araujo, R. Giudici, C. Sayer, Macromol. Symp., 243, 114–122 (2006).
- [5] E. D. Oliveira, E. L. Casella, O. Araujo, R. Giudici, 10th Intl. Symp. Proc. Sys. Eng 633-638 PSE (2009).
- [6] I. Calvo, K. Hester, J. R. Leiza, J. M. Asúa, Macromol. React. Eng., 8, 329–346 (2014)
- [7] G. M. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 86, 127- 130 (1964).
- [8] E. D. Oliveira, E. L. Casella, O. Araujo, R. Giudici, Ind. Eng. Chem. Res., 53, 7343–7351(2014).
- [9] O. Robles-Vásquez, F. Moscoso-Sánchez, F. López-Serrano, M. Arellano, A. González-Álvarez, E. Mendizábal, J. E. Puig, Polym. Bull. 66, 341-349 (2010).
- [10] R. de Vries, C.C. Co, E. W. Kaler, Macromolecules 34 (10), 3233-3244 (2001).
- [11] M. G. Pérez-García, A. G. Alvarado, L. A. Pérez-Carrillo, J. E. Puig, F. López-Serrano, J. P. García Sandoval, E. Mendizábal, Macromol. React. Eng. 9, 114–124 (2015).

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO USANDO EL MÉTODO SOLOQUÍMICO

S. López Cuenca¹, M. Rabelero Velasco², M. A. Pedroza Toscano³, L. C. López Ureta¹, F. J. Hernández Ibarra⁴

¹Instituto Tecnológico Superior de Zapopan, Zapopan, Jalisco, México. Susana.lopez@itszapopan.edu.mx

²Departamentos de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México.

³Centro Universitario UTEG, Guadalajara, Jalisco, México.

⁴Instituto Tecnológico Superior de Tequila, Tequila, Jalisco, México.

Resumen

Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) de alta pureza fueron obtenidas mediante reacción de precipitado, usando el método soloquímico. Estas partículas de ZnO se obtuvieron dosificando la cantidad adecuada de una solución 1 M de hidróxido de sodio, utilizando un diseño experimental 23 donde los factores estudiados fueron; temperatura, concentración de la solución precursora de nanopartículas de ZnO y tiempo de adición del agente precipitante. El polvo ultrafino de ZnO obtenido fue analizado por difracción de rayos X, microscopía de transmisión electrónica y microscopía electrónica de barrido.

Introducción

El tema de la nanociencia y la nanotecnología relacionado a la síntesis, caracterización y aplicación de materiales nanoestructurados, ha llegado a ser de los tópicos más destacados de los últimos treinta años en la investigación científica.

Entre los nanomateriales que se tiene gran interés en desarrollar, se encuentra el óxido de zinc (ZnO) debido a sus propiedades eléctricas (semiconductor), propiedades ópticas, antibacteriales, y además su bajo costo. El ZnO se utiliza en la fabricación de piezoelectrónicos, láseres y sensores, celdas fotovoltaicas, así como en instrumentos médicos¹⁻⁸. Las nanopartículas de ZnO, por sus propiedades antimicrobianas² son propicias para la fabricación de superficies y telas resistentes a las bacterias. También es utilizado por sus propiedades de semiconductor en la elaboración de varistores (componente electrónico cuya resistencia óhmica disminuye cuando se aumenta el voltaje). Una propiedad interesante de las nanopartículas de ZnO es la capacidad de absorber luz (fotones) para después emitirla en una longitud de onda diferente (fotoluminiscencia). Esta propiedad se obtiene cuando las nanopartículas son expuestas a la luz ultravioleta. La intensidad y el cambio en la longitud de onda de la luz irradiada sobre la partícula, dan como resultado los espectros de absorción y emisión que constituyen una manifestación directa de los niveles de energía en los cuales los electrones se encuentran atrapados. Entre más pequeñas sean las nanopartículas, se necesitará una energía más alta para que una transición electrónica se lleve a cabo (absorción). El regreso del electrón a su orbital producirá la emisión de un fotón con energía dentro del intervalo de luz visible, por lo que las soluciones irradiadas presentan diferentes colores muy intensos, lo que las hace útiles en el marcaje y detección biológica. Las partículas fluorescentes de óxido de zinc, conocidas como puntos cuánticos (1 – 10 nm), son ampliamente utilizadas en la industria y la biología; en este último caso, su aplicación es en componentes celulares, como etiquetas microscópicas cuya coloración es controlada al modificar el tamaño de la partícula³.

Existen varios métodos de obtención de partículas de ZnO nanoestructurado, entre las más destacados se encuentran; microemulsión, sol-gel, precipitación controlada, precursor polimérico (Pechini), hidrotérmico, síntesis química en fase vapor y método soloquímico, este último entra en la categoría de sol-gel⁹⁻¹³.

En los últimos años se ha incrementado el interés por aumentar la sustentabilidad de los procesos, de ahí la elección del método; mediante este proceso se pretende incrementar la productividad, así como obtener nanopartículas inorgánicas con métodos más amigables con el medio ambiente.

Parte Experimental

Los reactivos utilizados fueron: acetona con una pureza de 99.9 %; la sal de zinc utilizada para la preparación de la fase acuosa fue nitrato de zinc hexahidratado con una pureza del 98 % y; como agente precipitante de las partículas de óxido de zinc se empleó hidróxido de sodio con una pureza de 99.99 %. Todos ellos de Sigma-Aldrich.

Para pesar los reactivos utilizados se utilizó una balanza electrónica digital marca Shimadzu, modelo AX200, con una precisión de 0.1 miligramos. El controlador de temperatura es de la marca Lauda, modelo E100.

Se utilizaron dos concentraciones de solución de nitrato de zinc (0.1 y 0.5 M) y la concentración del agente precipitante fue 1 M de hidróxido de sodio.

La reacción de precipitado se hizo en diferentes concentraciones de la solución de nitrato de zinc, bajo temperatura controlada (65 o 80 °C), incorporando la cantidad estequiométrica de una solución de hidróxido de sodio, la cual fue agregada en intervalos de 1 min hasta completar 60 o 90 minutos; después el sistema se dejó reposar 30 minutos manteniendo la temperatura constante. Las partículas de óxido de zinc obtenidas fueron lavadas con una solución de agua/acetona (81/19, p/p) a temperatura ambiente. Los lavados consistieron en mezclar la solución con el sólido en un baño ultrasónico, para extraer subproductos de la reacción soluble en agua, luego se centrifugó a 9500 rev/min, para recuperar el sólido húmedo y continuar con el siguiente lavado, esto se repitió una vez para asegurar la extracción de la mayor cantidad de residuos posibles. Después las partículas precursoras fueron secadas en una estufa a 60 °C durante 24 horas para retirar la humedad.

Como resultado se obtuvo un polvo ultrafino, mismo que se caracterizó mediante (a) difracción de rayos X (XRD), en un difractómetro de rayos X Empirean; (b) microscopía de transmisión de electrones (TEM) en un microscopio de JEOL JEM-1010 y; (c) microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio marca TESCAN modelo MIRA 3 LMU.

Resultados y Discusión

Los resultados del patrón de difracción de rayos X, demuestran que el material obtenido por este método es ZnO, con una estructura cristalina hexagonal (zincita), tal y como lo mostraron Gusatti et al.⁹ La figura 1 presenta el patrón de difracción de rayos X para la muestra sintetizada a 80 °C, con un tiempo de dosificación de 60 minutos y la concentración de la solución de nitrato de zinc usada fue 0.1M, además se incluye el ICDD No. 36-1451 para comparación. Donde podemos destacar que no existen picos de otras fases, por lo que se puede inferir que el material obtenido es de gran pureza.

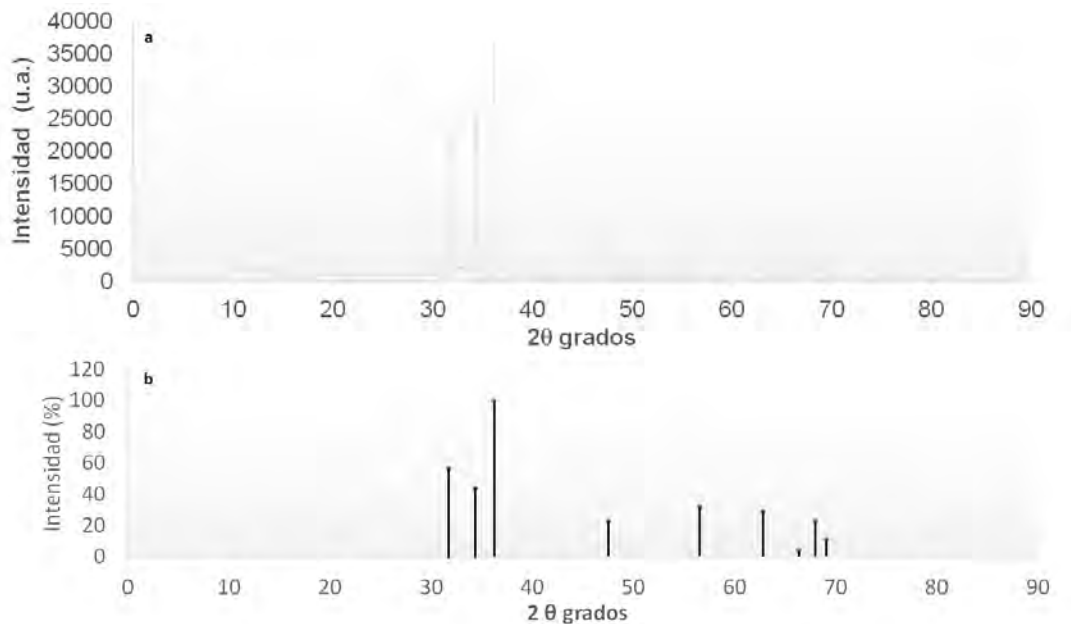


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X, (a) muestra de ZnO, (b) ICDD No. 36-1451.

La Figura 2 muestra una micrografía de las nanopartículas de óxido de zinc de la muestra sintetizada a 80 °C, con un tiempo de adición de reactivo de 90 minutos y una concentración 0.5 M en la solución. Los resultados de microscopía electrónica muestran partículas esféricas muy pequeñas de aproximadamente 50 nm, debido a la aglomeración de las mismas no es posible calcular el tamaño de partícula por este método. Del lado izquierdo se muestra la imagen tomada con microscopía electrónica de barrido y del derecho se muestra la micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión.

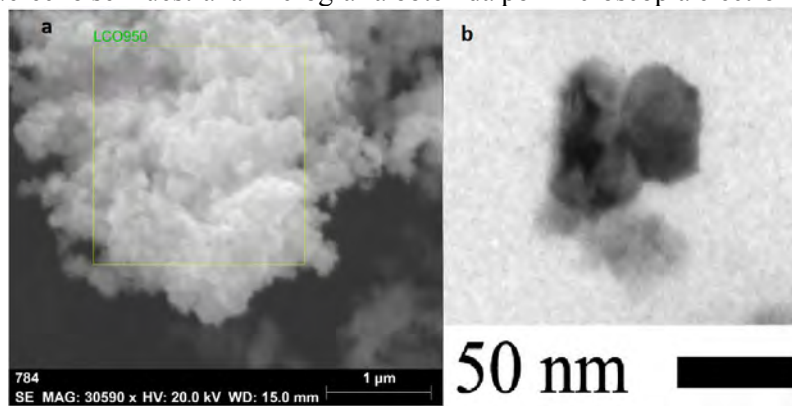


Figura2. Nanopartículas de óxido de zinc observadas mediante (a) SEM y (b) TEM.

Para determinar la eficiencia de la reacción, se determinó el rendimiento de la misma. Los resultados obtenidos para las distintas reacciones realizadas, se muestran la tabla 1. Aquí se puede apreciar que independientemente del tiempo de reacción y de la temperatura, los rendimientos son mayores al 87%, lo cual es indicio de altas eficiencias en la reacción, a las condiciones que se realizaron.

Tabla 1. Rendimientos de la reacción de síntesis de partículas de ZnO, a los distintos tiempos y temperaturas realizadas.

CONCENTRACIÓN (M)	TIEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	RENDIMIENTO DE REACCIÓN (%)
0.1	60	65	93.12
0.1	60	80	92.18
0.1	90	65	94.54
0.1	90	80	91.15
0.5	60	65	90.36
0.5	60	80	89.94
0.5	90	65	87.7
0.5	90	80	91.23

Conclusiones

Los resultados hasta aquí obtenidos muestran que sí es posible obtener nanopartículas esféricas de ZnO de alta pureza, con un tamaño de partícula de aproximadamente 50 nm usando el método soloquímico. Donde se puede destacar que las bondades de este método son que el material obtenido de la reacción de síntesis es directamente el óxido de zinc, por lo que no hay necesidad de calcinar el material obtenido, y por llevarse a cabo la reacción en solución, el método se convierte en económico y amigable con el ambiente.

Referencias

- [1] C. Buzea et al. *Biointerphases*, 2, 4, MR17 – MR71, (2007).
- [2] Y. Sasamoto et al. *Soc Inorg Mater Jpn*, 7, 285, 111 – 116, (2000).
- [3] A. Vladimir et al. *Applied Physics Letters*, 85, 24, 5971 – 5973, (2004).
- [4] A. Vergés et al. *Multidisciplinary Microscopy Research and Education* 283 – 288.
- [5] Y. Hou et al. *Cryst. Res. Technol.*, 42 (11), 1068–1072, (2007).
- [6] H. Zhang et al. *Materials Letters*, 59, 1696– 1700, (2007).
- [7] M. J. Choi et al. *J Mater Sci*, 43:732–737, (2008).
- [8] V. de Walle et al. *Materials Research Outreach Symposium*, Enero 28–30, (2004).
- [9] M. Gusatti et al. *J Nanosci Nanotechnol. Jul*; 10(7):4348-51, (2010).
- [10] S. Hingorani *Mat. Res. Bull.* 28, 1303–1310, (1993).
- [11] A. Méndez-Vilas *Multidisciplinary Microscopy Research and Education*, 283-288, (2005).
- [12] H. Zhang et al. *Elsevier*, 59, 1696–1700, (2005).
- [13] Y. Liu et al. *Journal of Crystal Growth*, 252, 213–218, (2003).

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO INMERSAS CONJUGADAS CON ÁCIDO LIPOICO

Aguilera Zavala Angélica¹, Ortiz Jiménez Orlando², Severiano Carrillo Israel³, Alvarado Méndez Édgar⁴, Trejo Durán Mónica⁵

¹Estudiante de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica, División De Ingenierías Campus Irapuato Salamanca, Departamento de Estudios Multidisciplinarios, Universidad De Guanajuato, a.aguileraazavala@ugto.mx

²estudiante de maestría en Ingeniería Eléctrica, División de Ingenierías Campus Irapuato Salamanca, Departamento de Estudios Multidisciplinarios, Universidad De Guanajuato

³Estancia de posdoctorado en el posgrado de la División De Ingenierías Campus Irapuato Salamanca, Universidad de Guanajuato

⁴Departamento de electrónica de la División de Ingenierías Campus Irapuato Salamanca, Universidad De Guanajuato

⁵División de Ingenierías Campus Irapuato Salamanca, Departamento de Estudios Multidisciplinarios, Universidad de Guanajuato

Resumen

Se preparan películas delgadas sobre sustratos de vidrio, dopadas con nanopartículas de oro, se usa la técnica de sol-gel y la deposición de las películas se lleva a cabo mediante un dip-coater dentro de una urna con temperatura controlada. Posteriormente se les aplica un tratamiento térmico para acelerar la evaporación del agua y alcohol. Se caracterizan por espectroscopia UV-visible, FTIR, microscopio óptico y SEM. Se lograron obtener condiciones experimentales para lograr películas con buena calidad óptica y baja concentración de NPs.

Introducción

Las películas tienen gran importancia hoy en día debido a sus extensas aplicaciones, por ejemplo: controlar la reflexión y transmisión de la luz en lentes y espejos, como protección para los elementos a los cuales recubren o para darles una apariencia estética; las películas son empleadas en el desarrollo de dispositivos ópticos como filtros, divisores de haz, discos de almacenamiento de datos y dispositivos electrónicos como transistores, pantallas de comunicación y celdas fotovoltaicas, entre muchos otros. Existen dos tipos de películas, gruesas con espesores de hasta unos cuantos micrómetros y delgadas con espesores inferiores a una micra (10^{-3} mm), aunque esto no se encuentra bien definido en la bibliografía; estas por su extrema delgadez y fragilidad no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor y distintas propiedades físicas o químicas denominados sustratos [1].

Una película delgada, se forma a través de la condensación átomo (molécula) por átomo (molécula) sobre la superficie de un sustrato de manera controlada [2].

Actualmente existen diversos métodos de obtención de películas tales como: Evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones,...), Epitaxia de haces moleculares (MBE, «Molecular Beam Epitaxy»), Sputtering (de diodo, reactivo, de polarización, magnético,...), Procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización,...), Deposición química en fase vapor (CVD)

(MOCVD, APCVD, LPCVD, PHCVD, LCVD, PECVD), Implantación iónica, Electrodeposición (anelectrolítica, anodización, por desplazamiento, por reducción, electroforética,...), Técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización,...), entre otros. Básicamente todos ellos son puramente físicos o químicos pero hay una gran cantidad de métodos que combinan ambos, resultando en métodos físico-químicos [3]; entre ellos la preparación de películas delgadas mediante la técnica de sol-gel y dip-coater son las utilizadas en este trabajo.

El método sol-gel se desarrolló desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos [4].

Con esta técnica de sol-gel se preparan desde películas simples hasta objetos de mayor tamaño, ya sea puros o con algún otro componente o dopante, que le de las características que se desea obtener, como por ejemplo propiedades ópticas no lineales.

En el campo de la óptica no lineal las nanopartículas han tomado gran importancia, tales como las nanopartículas de oro utilizadas en este trabajo, estas tienen aplicaciones potenciales tanto en el campo de la electrónica como en la biología, pasando por una amplia gama de ramas de la ciencia y tecnología. Por ejemplo, las propiedades como la conductividad térmica y propiedades ópticas no lineales de las nanopartículas de oro (Au-NPs), son interesantes, porque utilizando nanopartículas es posible elevar la conductividad térmica de los fluidos lo cual modifica sus propiedades ópticas no lineales [5]. Las propiedades ópticas no lineales de las Au-NPs en diferentes medios han sido reportadas en [5, 6-9] más no así en vidrio. En particular, el comportamiento de las nanopartículas de Au en ácido lipoico y agua han sido estudiadas mediante la utilización de la técnica de z-scan [5] donde se menciona que las propiedades ópticas no lineales de las Au-NPs pueden ser modificadas cuando están conjugadas con otras moléculas.

En este trabajo se prepararan películas delgadas con Au-NPs inmersas en ácido lipoico y agua, usando la técnica de sol-gel y dip-coater, se pretende encontrar los parámetros óptimos para la obtención de películas de calidad óptica con Au-NPs presentes de manera considerable para posteriormente estudiar sus propiedades ópticas no lineales.

Parte Experimental

El método utilizado es físico-químico, ya que se combina la técnica de sol-gel para preparar la solución y para la deposición de las películas se utiliza un dip-coater.

Los precursores utilizados para preparar el "host" por técnica sol-gel son los siguientes: TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$), Alcohol etílico absoluto (CH_3CH_2OH), Ácido nítrico (HNO_3), Au-NPs según la tabla 1. Las proporciones de precursores varían dependiendo de la película. Se usaron 3 diferentes soluciones de Au-NPs con una concentración de 300 nM/l y un tamaño promedio de Au-NPs de de 4.5 nm, las soluciones se muestran en la tabla 1. Se prepararon varias muestras con las diferentes soluciones de Au-NPs, siguiendo el procedimiento reportado por [10] en donde en lugar de agua se usó 1 ml de solución de Au-NPs.

Tabla 1. Soluciones de nanopartículas de Au utilizadas en la preparación de las películas.

Película	Nombre	Solución
A	2AuDHLA	Nanopartículas de oro con ácido lipoico reducido en agua.
B	3AuDHLANAcl	Nanopartículas de oro con ácido lipoico reducido y NaCl en agua.
C	5AuLANaCl	Nanopartículas de oro con ácido lipoico y cloruro de sodio en agua.

Finalizando el tiempo de preparación de la solución se deja reposar de 15 a 30 minutos para posteriormente comenzar la deposición. Los sustratos utilizados fueron cubreobjetos de vidrio cuyas dimensiones son 18 x 18 mm de largo por ancho. Estos recibieron un lavado con agua destilada y posteriormente se limpiaron con alcohol etílico 96° cuyos residuos después de la evaporación son del 0.001%. Para las inmersiones se utiliza un dip-coater NIMA y el proceso es el mostrado en la figura 1. El número de inmersiones utilizado es de 500 o 750, con un tiempo de 15 segundos del sustrato sumergido y 0 segundos en la parte superior una vez que la película se encuentra completamente fuera de la solución. La velocidad de subida y bajada son las máximas posibles, 66.44 mm/min de subida y de bajada 66.14 mm/min. Cabe mencionar que el dip-coater se encuentra dentro de una urna de vidrio hecha expresamente para nuestro experimento, lo cual nos permite tener un ambiente relativamente controlado, por ahora se mantiene una temperatura estable de 18 °C y las corrientes de aire no pueden dañar las películas al momento de su deposición ni al terminar esta, ya que se tiene un tiempo de reposo extra que va de 3 a 5 días previo a sacar las películas al exterior una vez que estas se han formado.

Resultados y Discusión

Las películas fueron analizadas mediante un espectroscopio Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR, FTIR Shimadzu, un microscopio óptico Zeiss Primotech y con un SEMTRAC mini para obtener las SEM. En la figura 2 mostramos películas con diferentes soluciones A y B, y misma concentración de NPs, (a) y (c) muestran una fotografía tomada con cámara normal; (b) y (d) con un microscopio óptico, respectivamente.

En la Fig 2 (a) nos muestra una distribución no homogénea de las nano partículas sin embargo la (c) presenta claramente la presencia de nanopartículas como manchas oscuras distribuidas en toda la superficie de la película, esto significa que la presencia del NaCl permite una mejor distribución de las NPs. En la Fig 2(b) aunque el “host” no tiene cuarteaduras podemos ver grumos de Au-NPs mientras que en la (c) aunque tiene cuarteaduras se ven más distribuidas las Au-NPs. Analizando esta última película en el SEM (figura 3) vemos puntos blancos (posiblemente por la reflexión de la Au-NPs) q que se encuentran distribuidas de una manera en cierto grado uniforme, se piensa que están aglomeradas porque el tamaño promedio de dichas esferas ronda los 500 nm aproximadamente, lo cual equivale a alrededor de 100 nanopartículas por punto brillante que se observa en la imagen basándonos en el tamaño promedio de nanopartícula utilizada, el cual es de 4.5 nm.



Figura 2. Fotografía de a) y b) película A, c) y d) Fotografía de película B a nivel microscópico. Aumento de 20x.

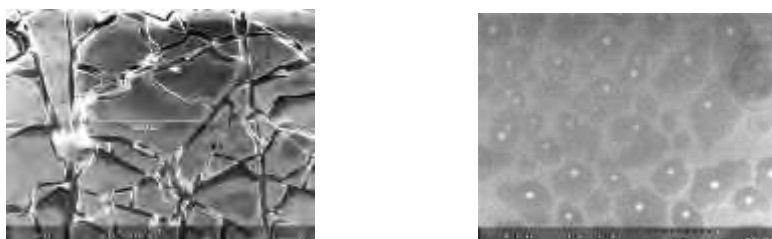


Figura 3. SEM de las películas.

La figura 4 muestra los espectros de absorción de ambas películas A y B. En la parte (a) se observa un pico de absorción alrededor de 515 nm el cual es característico de las Au-NPs, en la parte (b) se observa un pico de absorción en el mismo rango del espectro pero ahora de la película con Au-NPs inmersas lo cual confirma la existencia de nanopartículas en la película, la absorción mostrada en los 300 nm es debida al vidrio (Host).

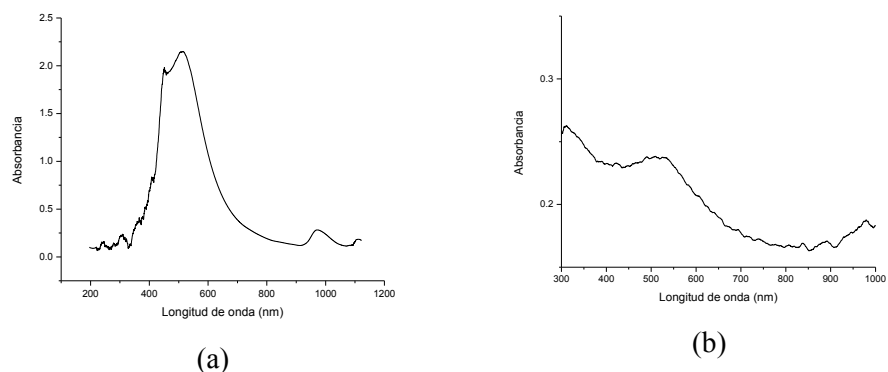


Figura 4 Absorbancia de a) solución 3AuDHLNaCl en el UV-VIS y NIR, b) de la película con 3AuDHLNaCl.

Por último en la figura 6 se muestra el espectro de la película C, el cual fue obtenido mediante el FTIR mencionado. Aquí se observan tres picos principales, el que ronda los 1000 cm^{-1} indica que tenemos presentes enlaces Si-O-Si, el pico en 300 cm^{-1} muestra la presencia de radicales OH y por último el pico alrededor de los 5000 cm^{-1} es característico del ácido lipoico utilizado para estabilizar las Au-Nps.

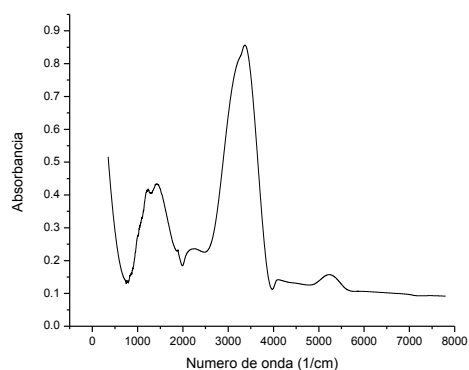


Figura 6. Absorbancia de la película C obtenida por FTIR.



Conclusiones

Se obtuvieron películas de dos tipos, las primeras tienen calidad óptica, sin embargo no cumplen con el objetivo de tener nanopartículas distribuidas de manera considerable en la película, por otro lado, se obtuvieron películas con nanopartículas distribuidas en cantidad considerable y de manera uniforme en cierto grado, sin embargo estas últimas no cuentan con la calidad óptica deseada. Se seguirá trabajando para mejorar la calidad óptica de las películas obtenidas y se harán estudios para buscar propiedades ópticas no lineales las cuales nos permitirán saber qué tipo de dispositivo se puede desarrollar en base a éstas.

Agradecimientos

Este Proyecto fue apoyado por DAIP: 635/2015 y 608/2015 a CONACYT por el apoyo al posdoctorado.

Referencias

- [1] Espinós, J. P. (2010), Aplicaciones Tecnológicas de Películas Delgadas. Cuadernos de Divulgación Científica / Encuentros con la Ciencia 2: 25-28.
- [2] Pérez Álvarez, J., & Solís Casado, D. A. (2014). Películas delgadas de TiO₂ modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos.
- [3] Nieto, E., Durán, P., Moure, C., & Fernández, J. F. (1994). Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, **33**(5), 245-258.
- [4] Palma, M. T. R., Acuña, R. H., Acosta, G. E., & Padrón, G. H. (2010). Ciencia ergo-sum, **17**(2), 183-188.
- [5] Trejo-Durán, M., Cornejo-Monroy, D., Alvarado-Méndez, E., Olivares-Vargas, A., & Castano, V. M. (2014). Journal of the European Optical Society-Rapid Publications, Vol. 9.
- [6] Fazio, E., & Neri, F. (2013). Applied Surface Science, **272**, 88-93.
- [7] Ghosh, B., Chakraborty, P., Sundaravel, B., & Vijayan, C. (2008). Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **266**(8), 1356-1361.
- [8] Qu, S., Zhang, Y., Li, H., Qiu, J., & Zhu, C. (2006). Optical Materials, **28**(3), 259-265.
- [9] Ara, M. M., Dehghani, Z., Sahraei, R., Daneshfar, A., Javadi, Z., & Divsar, F. (2012). Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **113**(5), 366-372.
- [10] Trejo-Durán, M., Martínez-Richa, A., Vera-Graziano, R., & Castaño, V. M. (2005). Materials research innovations, **9**(3), 72-73.

PD SOPORTADO EN NANOPARTICULAS DE SILICE PARA LA SINTESIS DE POLIMEROS CONJUGADOS

Malagón Osornio, Luis Daniel¹), Arias, Eduardo², Moggio, Ivana², Guerrero Santos, Ramiro¹, Gómez Benítez, Valente¹, Neira Velázquez, María Guadalupe¹, Torres Lubián, José Román¹.

¹ Departamento de Síntesis de Polímeros, ² Departamento de Materiales Avanzados. Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo Coah., C.P. 25294, México. roman.torres@ciqa.edu.mx

Resumen

Nanopartículas de sílice de 100 nm fueron funcionalizadas vía plasma con el complejo $\text{PdCl}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S--}$, se estudió su acción catalítica en fase heterogénea en la reacción de policondensación cruzada de Heck entre el 1,4-diyodobenceno o el 2,5-bis(dodecanoxi)-1,4-diyodobenceno con el 1,4-divinilbenceno, generando los polímeros conjugados: poli(*p*-fenilenvinilideno) (PPV) y poli((2,5-dodecanoxi)-1,4-fenilenvinilideno) PPV-(OC₁₂)₂ con rendimientos del 50 y 74%, respectivamente. El PPV resultó ser insoluble, mientras que su análogo PPV-(OC₁₂)₂ fue soluble. Los polímeros fueron caracterizados por RMN e IR. El PPV-(OC₁₂)₂ resultó ser un material fluorescente con una emisión en el rojo (500 nm), y un rendimiento cuántico del 40%, el cual se está aprovechando en el desarrollo de diodos electroluminiscentes. Las nuevas partículas permiten reutilizar el catalizador, sin disminución de su actividad catalítica.

Introducción

Las reacciones de acoplamiento carbono-carbono del tipo: Heck, Sonogshira, Stille, Susuki y otras variantes, se han venido realizando desde su descubrimiento vía catálisis, siendo los complejos de paladio los que han demostrado ser los más eficientes hasta la fecha. Este tipo de reacciones han tenido un gran impacto en diversas áreas de la química, como lo es en la síntesis molecular y bioquímica, donde se ha logrado la síntesis total de fármacos y productos naturales.[1] Sin embargo, es en particular en la síntesis de polímeros conjugados con carácter semiconductor donde ha tenido una amplia aplicación[2,3,4] tanto para el desarrollo de materiales con propiedades fotovoltaicas, de diodos emisores de luz [5,6] como en la síntesis de marcadores moleculares, dado que la mayoría de los sistemas conjugados tienen una alta fluorescencia.

El catalizador de paladio, es la parte medular en este tipo de reacciones, siendo entonces de importancia técnica y económica, de ahí el interés en encontrar nuevas formas de catalizadores más activas y con tiempos de vida más largo, que permitan procesos de síntesis más limpios y económicos. Al respecto, en las últimas dos décadas, se han reportado varios estudios utilizando otras formas de catalizador a base de paladio, estas incluyen la formación de complejos cuyos ligantes se encuentran previamente anclados o unidos a un soporte como sílica[7,8] o a un polímero[9,10] o bien químicamente y/o físicamente adsorbidos en superficies como carbón,[11] silicatos amorfos[12] u ordenados[13] y zeolitas[14]. Un concepto importante, es el que usa cúmulos metálicos de tamaño nanométrico sin la presencia de ligantes, es decir como nanopartículas metálicas (Np's) cuya síntesis es reproducible y con superficies expuestas muy limpias. En general, las propiedades catalíticas de las Np's de metales son usualmente más activas,

muestran reproducibilidad en la actividad catalítica y con frecuencia mayor selectividad que la de los catalizadores basados en sistemas organometálicos.[15,16] Esto trae como ventaja, procesos más limpios y energéticamente más baratos, lo que permite el reúso o reciclaje del catalizador.

En este trabajo reportamos la funcionalización de nanopartículas de sílica con un complejo de paladio y en particular, el estudio de su acción catalítica en la síntesis de dos polímeros conjugados: poli(*p*-fenilenvinilideno) (PPV) y poli((2,5-dodecanoxi)-1,4-fenilenvinilideno) PPV-(OC₁₂)₂).

Parte Experimental

Materiales: Nanopartículas de sílica de 100 nm, adquiridas en Fiber Optic Center Inc., New Bedford, MA 02740 USA.

Disulfuro de carbono, trietil amina (Et₃N), dimetil formamida (DMF), divinilbenceno grado técnico 80%, AIBN, PdCl₂(CH₃CN)₂, tolueno, metanol y CHCl₃, fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y usados directamente a excepción de la Et₃N que fue destilada sobre KOH y desgasificada por 15 min por burbujeo de N₂(g), previamente a su uso. Los compuestos de partida 1,4-diyodobenceno y el 2,5-bis(dodecanoxi)-1,4-diyodobenceno fueron sintetizados de acuerdo a lo reportado.[17,18]

Modificación de la sílica: Las nanopartículas de sílica-gel de diámetro 100 nm se modificaron mediante la técnica de plasma de disulfuro de carbono. Este tratamiento se efectuó en un generador de plasma AFX 400 utilizando las siguientes condiciones: 50 V de potencia por 30 minutos, con una presión inicial de 9.0x10⁻² mB; 8.5x10⁻³ mB + plasma. Luego del tratamiento, las partículas fueron lavadas con cloroformo, aisladas por centrifugación y secadas por 12 horas en una estufa al vacío. De esta manera se generaron grupos tiol en la superficie del material (Si-SH).

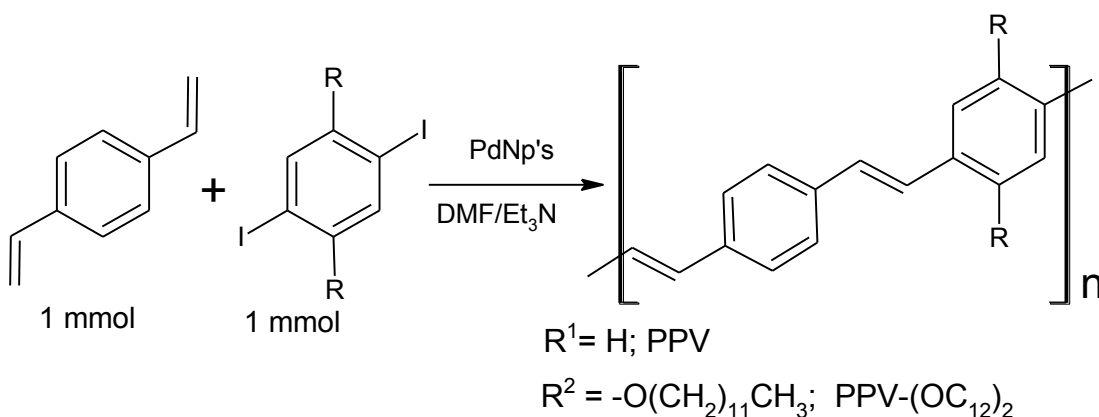
Reacción tiol-ene con vinilpiridina. En un tubo Schlenck de 50 mL se colocaron 0.078 g de sílica modificada, 0.5 g (4.75 mmol) de vinilpiridina, 0.078 g de AIBN (0.475 mmol) y 1 ml de tolueno. El tubo se colocó en un baño con hielo y se burbujeo con Argón por 15 minutos. Después se colocó en un baño de calentamiento previamente llevado a 80°C y se dejó por 3 horas. Al término, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se decantó y luego se lavaron las partículas con más tolueno y por último con metanol. Las nanopartículas se secaron a vacío y a temperatura ambiente por varias horas, obteniendo así la sílica funcionalizada (Si-SCH₂CH₂Py).

Coordinación con paladio. En un tubo Schlenck se colocaron (61 mg, 0.23mmol) del compuesto PdCl₂(CH₃CN)₂ y 2 mL de CHCl₃, observándose su disolución, después se adicionaron 103 mg de la sílica (Si-SCH₂CH₂Py). La suspensión formada se mantuvo bajo agitación magnética por 30 minutos. Luego se decantó y las partículas fueron lavadas con CHCl₃ y secadas a vacío por varias horas a temperatura ambiente, obteniendo la sílica funcionalizada (Si-SCH₂CH₂(*o*-C₅H₅N)Cl₂Pd) (Pd-SiO₂Np's).

Síntesis de los PPV's. 10 mg del catalizador, 1 mL de DMF, 1.59 g (2.15 mmol) de Et₃N, 0.0933 g (0.716 mmol) de divinilbenzeno, y 0.5 g (0.716 mmol) de 2,5-bis(dodecanoxi)-1,4-diyodobenceno, en el caso PPV-(OC₁₂)₂, y 0.236 g (0.717 mmol) de *p*-diyodobenceno en el caso del PPV, se colocaron independientemente en tubos Schlenk de 25 mL y se desgasificaron con tres ciclos de congelación-vaciación-calentamiento. Posteriormente los tubos se introdujeron en un baño de aceite precalentado a 80°C por 20 hrs. En el caso del PPV el precipitado se filtra se lava con acetona y se seca a vacío. En el caso del PPV-(OC₁₂)₂, se disuelve en THF y se precipita lentamente en metanol.

Resultados y Discusión

La actividad del complejo de paladio soportado en sílica (Pd-SiO₂Np's) en la reacción de Heck fue probada en la síntesis de los polímeros conjugados poli(*p*-fenilenvinilideno) (PPV) y poli((2,5-dodecanoxi)-1,4-fenilenvinilideno) PPV-(OC₁₂)₂ por acoplamiento cruzado de los sustratos correspondientes como se indica en el esquema-1.



Esquema 1. Reacción de síntesis de los polímeros conjugados PPV y PPV-(OC₁₂)₂ a 80°C por 20 hrs.

En la literatura se reporta la síntesis del PPV por vía química mediante la reacción de Wittig[19,20] y también por la descomposición térmica de un polímero precursor conteniendo un grupo sulfonio,[21,22] y por vía electroquímica por reducción de p-xilenos-bis-(trifenilfosfonio)[23,24] y reducción de tetrabromo-p-xileno.[25] En este trabajo se encontró que su síntesis es viable utilizando el catalizador de (Pd-SiO₂Np's), el cual no contiene fosfinas y está anclado a la superficie de sílica, lo que le permite funcionar como un catalizador heterogéneo de fácil separación. El PPV es insoluble dificultándose su caracterización y la separación del catalizador. En cambio el polímero análogo PPV-(OC₁₂)₂ es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos permitiendo su caracterización espectroscópica y óptica.

En la Figura 1 se muestra el espectro de ¹H-RMN del PPV-(OC₁₂)₂ donde se observa que los protones aromáticos y los olefinicos se traslapan en la zona de 7.0 a 7.22 ppm, pero en el espectro de ¹³C-RMN y de correlación C-H, los carbonos aromáticos y olefinicos se diferencian muy bien en su desplazamiento químico. También se observa que la relación de integración experimental entre los protones (aromáticos más olefinicos) respecto a los metilenos alfa al oxígeno de las cadenas alquílicas, es cercana a 10/4, lo que soporta la estructura esperada del polímero sintetizado.

Por su parte, el espectro de IR/KBr del PPV-(OC₁₂)₂ se observan dos absorciones intensas en 2924 y 2853 cm⁻¹ característicos de los estiramientos C-H alifáticos. Aproximadamente en 3080 cm⁻¹ se observa una señal débil que sugiere el estiramiento C-H de los vinilos en configuración *trans*, esto también concuerda por la presencia de una señal de mediana intensidad en 965 cm⁻¹ asignada a la flexión fuera del plano del C-H *trans* vinilo.[21] También la banda de estiramiento C=C que debería observarse en el intervalo de 1680-1600 cm⁻¹ con intensidad media se observa en 1594 cm⁻¹ como una señal débil, es decir se encuentra desplazada a números de onda menores. Lo mismo ocurrió con los estiramientos C-H aromáticos, los cuales no aparecen en el intervalo de 3150-3050 cm⁻¹ sino que pensamos se encuentran traslapadas con los estiramientos C-H de la parte alifática, debido a la conjugación extendida del polímero. Estos desplazamientos se deben a un incremento de deslocalización electrónica a lo largo de la cadena.[21]

También se obtuvieron los espectros de UV-vis y fluorescencia del PPV-(OC₁₂)₂. En UV-vis se determinó la absorbancia máxima en 408 nm, con un coeficiente de absortividad molar (ε) de 7.25 x10⁴ M⁻¹cm⁻¹. En el espectro de fluorescencia se encontró que el polímero tiene una emisión en el rojo (500 nm), y un rendimiento cuántico del 40%, el cual se está aprovechando en el desarrollo de diodos electroluminiscentes.

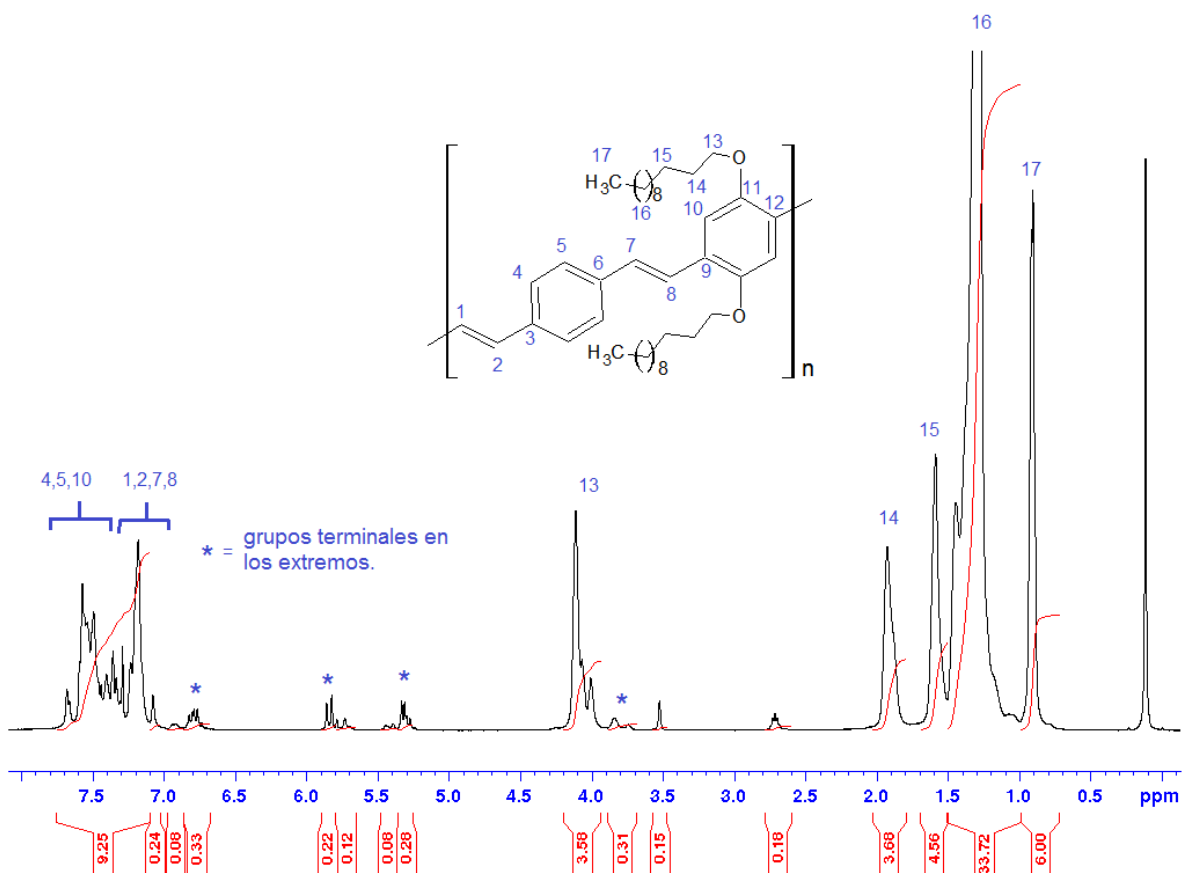


Figura 1. ^1H -RMN, 500 MHz, CDCl_3 del PPV-(OC_{12}) $_2$.

Conclusiones

Se encontró que las nanopartículas de sílica funcionalizadas con el complejo de paladio ($\text{Pd-SiO}_2\text{Np}'\text{s}$) fueron activas a la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck aplicadas con éxito en la síntesis de los polímeros conjugados PPV y PPV-(OC_{12}) $_2$. La caracterización por RMN e IR del PPV-(OC_{12}) $_2$ apoyan la estructura conjugada con una configuración *trans* de la parte vinílica. Las nuevas partículas permiten reutilizar el catalizador, sin disminución de su actividad catalítica.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CIQA por el apoyo financiero del proyecto interno F-6239 y por el soporte instrumental del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos; proyecto CONACYT 232753.

Referencias

- [1] Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 4442, (2005).
- [2] Bao, Z.; Chan, W.; Yu, L. *Chemistry of Materials*, 5, 2, (1993).
- [3] Willot, P.; Govaerts, S.; Koeckelberghs, G. *Macromolecules*, 46, 8888, (2013).
- [4] Hendriks, K. H.; Li, W.; Heintges, G. H. L.; van Pruissen, G. W. P.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. *J. Journal of the American Chemical Society*, 136, 11128, (2014).

- [5] Peterson, J. J., DESIGN OF HYBRID CONJUGATED POLYMER MATERIALS: 1) NOVEL INORGANIC/ORGANIC HYBRID SEMICONDUCTORS AND 2) SURFACE MODIFICATION VIA GRAFTING APPROACHES UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS AMHERST, 2012.
- [6] Lu, L.; Zheng, T.; Xu, T.; Zhao, D.; Yu, L. *Chemistry of Materials* 2014.
- [7] Herrmann, W. A.; Brossmer, C.; Öfele, K.; Reisinger, C.-P.; Priermeier, T.; Beller, M.; Fischer, H. *Angewandte Chemie International Edition in English* 34, 1844, (1995).
- [8] Beller, M.; Fischer, H.; Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Brossmer, C. *Angewandte Chemie International Edition in English* 34, 1848, (1995).
- [9] Leadbeater, N. E.; Marco, M. *Chemical Reviews* 102, 3217, (2002).
- [10] McNamara, C. A.; Dixon, M. J.; Bradley, M. *Chemical Reviews* 102, 3275, (2002).
- [11] Dantas Ramos, A. L.; Alves, P. d. S.; Aranda, D. A. G.; Schmal, M. *Applied Catalysis A: General* 277, 71, (2004).
- [12] Richmond, M. K.; Scott, S. L.; Alper, H. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 10521, (2001).
- [13] Mehnert, C. P.; Weaver, D. W.; Ying, J. Y. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 12289, (1998).
- [14] Okumura, K.; Nota, K.; Yoshida, K.; Niwa, M. *Journal of Catalysis*, 231, 245, (2005).
- [15] Balanta, A.; Godard, C.; Claver, C. *Chemical Society Reviews*, 40, 4973, (2011).
- [16] Chinchilla, R.; Najera, C. *Chemical Society Reviews* 40, 5084, (2011).
- [17] Li, H.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; West, R. *Macromolecules* 31, 52, (1998).
- [18] Castruita, G.; Arias, E.; Moggio, I.; Pérez, F.; Medellín, D.; Torres, R.; Ziolo, R.; Olivas, A.; Giorgetti, E.; Muniz-Miranda, M. *Journal of Molecular Structure* , 936, 177, (2009).
- [19] McDonald, R. N.; Campbell, T. W. *Journal of the American Chemical Society*, 82, 4669, (1960).
- [20] Wnek, G. E.; Chien, J. C. W.; Karasz, F. E.; Lillya, C. P. *Polymer*, 20, 1441, (1979).
- [21] Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Lindenberger, H.; Roth, S. *Polymer*, 27, 1709, (1986).
- [22] Gagnon, D. R.; Capistran, J. D.; Karasz, F. E.; Lenz, R. W.; Antoun, S. *Polymer*, 28, 567, (1987).
- [23] Chang, W.-P.; Whang, W.-T.; Lin, P.-W. *Polymer*, 37, 1513, (1996).
- [24] Ali CIRPAN, Z. K., Savas KÜCÜKYAVUZ *Turk J. Chem.*, 27, 135, (2003).
- [25] Damlin, P.; Kvarnström, C.; Ivaska, A. *Electrochimica Acta*, 44, 1919, (1999).



5. REOLOGÍA E INGENIERÍA DE POLÍMEROS



POLIMERIZACIONES EN MASA VÍA RADICALES LIBRES DE METACRILATO DE METILO Y ACETATO DE VINILO: UN ESTUDIO COMPARATIVO

David Victoria-Valenzuela,¹ Jorge Herrera-Ordóñez,^{2,*}

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Herosillo, Saltillo, Coah. 25253, México. dvv1986@hotmail.com

² Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Querétaro. Libramiento Norponiente #2000, Fracc. Real de Juriquilla. jorge_ho67@hotmail.com

Resumen

La polimerización en masa de metacrilato de metilo (MMA) se caracteriza por presentar un efecto de auto-aceleración muy marcado. Dicho efecto también se puede presentar en el caso del VAc, e inclusive en algunas condiciones, se puede observar un mínimo en la curva de evolución de la rapidez de polimerización (R_p) a bajas conversiones que también se observa en el MMA, pero de manera mucho más acentuada. Estas diferencias y similitudes entre MMA y VAc incluyendo el “onset” del efecto de auto-aceleración se discuten con base resultados de simulación en los que se utiliza un modelo reportado previamente por los autores.

Introducción

El objetivo principal de modelar las cinéticas de las reacciones de polimerización consiste en poder establecer una herramienta básica para predecir el comportamiento de dichas reacciones y controlar los procesos de polimerización, con el fin de poder obtener productos finales con propiedades específicas. Por otra parte debido a que muchos monómeros vinílicos son polimerizados vía radicales libres a diferentes temperaturas^[1], resulta de interés comercial e industrial poder simular su polimerización adecuadamente. Un problema conocido de este tipo de polimerizaciones es que se caracterizan por que presentan el fenómeno de autoaceleración^[2], el cual se caracteriza por un incremento acelerado en la conversión. Extrañamente, dicha autoaceleración se observa en la polimerización en masa de acetato de vinilo (VAc) a temperaturas de reacción por arriba de la T_g del poli-VAc^[3] ya que bajo estas condiciones se esperaría un mayor coeficiente de terminación (k_t) que suprimiría la autoaceleración. No se sabe a ciencia cierta el origen de estos fenómenos de aquí la importancia de generar modelos basados en primeros principios que permitan comprender mejor los fenómenos físicos, químicos y físico-químicos involucrados en la polimerización vía radicales libres incluyendo la autoaceleración. Debido a que durante mucho tiempo se ha considerado que la autoaceleración es debida a la disminución del coeficiente de terminación de los radicales poliméricos (k_t) al incrementarse el contenido de polímero con el avance de la polimerización es importante utilizar aproximaciones teóricas que permitan simular el comportamiento de k_t durante todo el intervalo de conversión de monómero.

Parte Experimental

Modelo matemático

En este trabajo se utiliza una metodología general basada en primeros principios (ecuación de difusión de Einstein y consideraciones geométricas) para estimar aquellos coeficientes cinéticos influenciados por efectos difusivos haciendo énfasis en el coeficiente de terminación k_t . Las ecuaciones cinéticas que se utilizaron, se obtuvieron aplicando el método de los momentos a un esquema cinético clásico de la polimerización vía radicales libres que incluye terminación por combinación y reacción de transferencia al polímero.

El coeficiente de terminación global (k_t) es calculado como la suma de los inversos del coeficiente de terminación química (k_{t0}) y el de terminación difusiva (k_{td}).

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \frac{1}{k_{td}} \quad (1)$$

Para calcular el coeficiente de terminación de la etapa difusiva k_{td} se utiliza la siguiente Ecuación^[4]:

$$\left(\frac{1}{\langle t_{td} \rangle}\right) \gamma_{kt} p = \langle k_{td} \rangle \left(\frac{1}{N_{Avog} v_r}\right) \quad (2)$$

Donde $\langle t_{td} \rangle$ es el tiempo promedio que le toma a un radical corto recorrer una distancia (δ_r), la cual corresponde a la separación característica entre radicales (ver Figura 1). El número 26, es debido a que un radical corto puede reaccionar con cualquiera de los 26 radicales largos que lo rodean, como se muestra en la Figura 2. δ_r se calcula obteniendo la raíz cubica del inverso de la concentración de radicales y como consideramos que el volumen que se asocia a un radical (v_r) tiene la geometría de un cubo, entonces cualquier lado de éste, es igual a la distancia característica entre radicales. p es la probabilidad de que los extremos reactivos de las unidades terminales se encuentren orientados correctamente para formar el enlace C-C y es igual a 0.25^[5]. γ_{kt} es la probabilidad de que el radical corto siga la trayectoria correcta para colisionar con el radical largo y depende de la distancia entre radicales y el número de unidades U_{segm} que intervienen en la movilidad segmental del extremo de los radicales largos la cual se calcula con una ecuación obtenida empíricamente. (Los detalles completos de esta metodología se pueden consultar en la referencia: ^[4]).

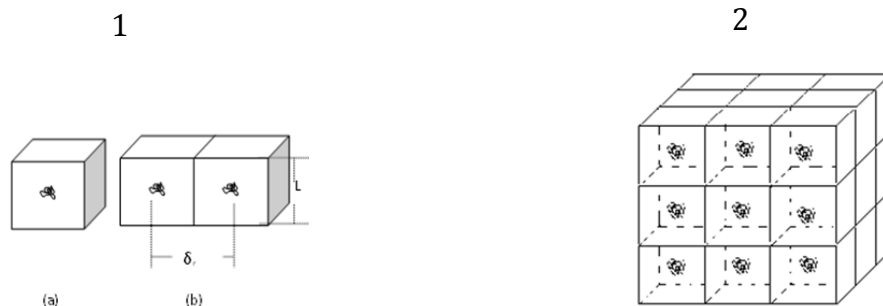


Figura 1. a) Volumen asociado a un radical b) distancia característica entre radicales.

Figura 2. Volumen total asociado a una reacción

$\langle t_{td} \rangle$ es el promedio geométrico de un vector de valores de t_{td} . Éstos se obtienen de los valores de t_{td} estimados para N_d posiciones entre dos radicales en el intervalo de distancia $0 < \delta_r \leq 2L$. La mínima distancia de separación corresponde al caso en el que los radicales se ubican en las caras contiguas de los cubos y la máxima distancia ($2L$) cuando se ubican en las caras opuestas. Para calcular el tiempo t_{td} que toma a un radical corto alcanzar a un radical largo para una determinada distancia de separación, se utiliza un tamaño de paso (independiente al tamaño de paso del programa principal) igual a t_p , que corresponde al tiempo característico que le toma a una molécula de monómero añadirse a una cadena en crecimiento. En cada paso i ($i=0, 1, 2, 3, \dots$), la distancia (l), calculada mediante la ecuación de difusión de Einstein, y el tiempo acumulado, son actualizadas junto con el grado de polimerización (j) y el correspondiente coeficiente de difusión del radical corto D_s . Este procedimiento se repite hasta que l alcance el valor de $2L$ y se almacena en la memoria de la computadora el valor de t_{td} . Este proceso iterativo se repite N_d veces para obtener el vector de valores de t_{td} a partir de cual se calcula $\langle t_{td} \rangle$, que se sustituye en la Ec. (2) para calcular $\langle k_{td} \rangle$.

Resultados y Discusión

En las Figuras 3 y 4 se presentan los resultados de la evolución de la conversión y de la rapidez de polimerización (R_p), obtenidos mediante nuestro modelo y se comparan con los datos experimentales reportados en la literatura³ a distintas temperaturas. Se observa que los resultados del modelo están muy cercanos a los resultados experimentales.

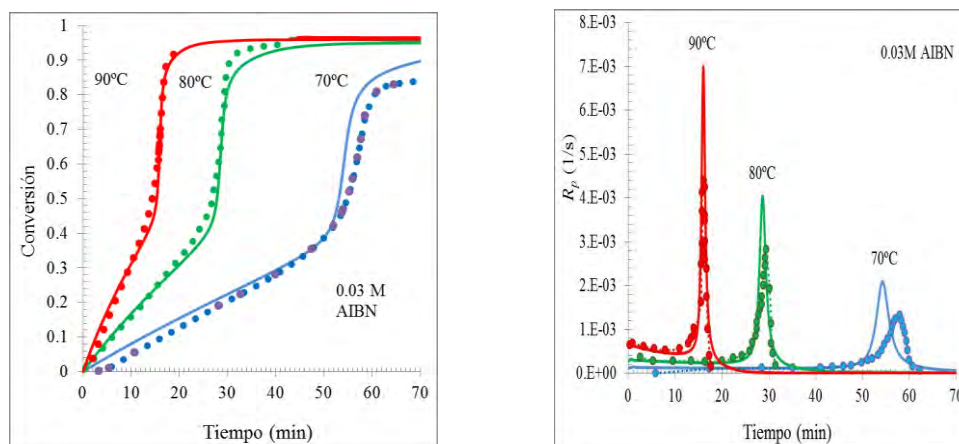


Figura 3. Resultados teóricos (línea continua) contra experimentales³ (línea punteada) a) Conversión vs tiempo, b) R_p vs tiempo a distintas temperaturas de la polimerización del MMA.

Los resultados teóricos de k_{t0} (línea punteada), $\langle k_{td} \rangle$ (línea discontinua) y $\langle k_t \rangle$ (línea continua) se muestran en las Figuras 5a-b para las corridas a 90°C como ejemplos ilustrativos. Se puede observar en ambas figuras que en un principio la polimerización es controlada por la etapa química debido a que el valor de k_{t0} es menor que el de $\langle k_{td} \rangle$. Éste último disminuye con la conversión hasta que eventualmente $\langle k_{td} \rangle$ es igual que k_{t0} , dicha transición es reflejada como un mínimo en las curvas de conversión contra R_p (Figura 6). Para indicar este cambio se colocó la línea discontinua vertical señalando la conversión en que esto ocurre.

En este trabajo consideramos que después de este valor mínimo se produce el inicio (el “onset”) de la autoaceleración debido a que es el momento en el que la rapidez de polimerización R_p comienza a incrementarse.

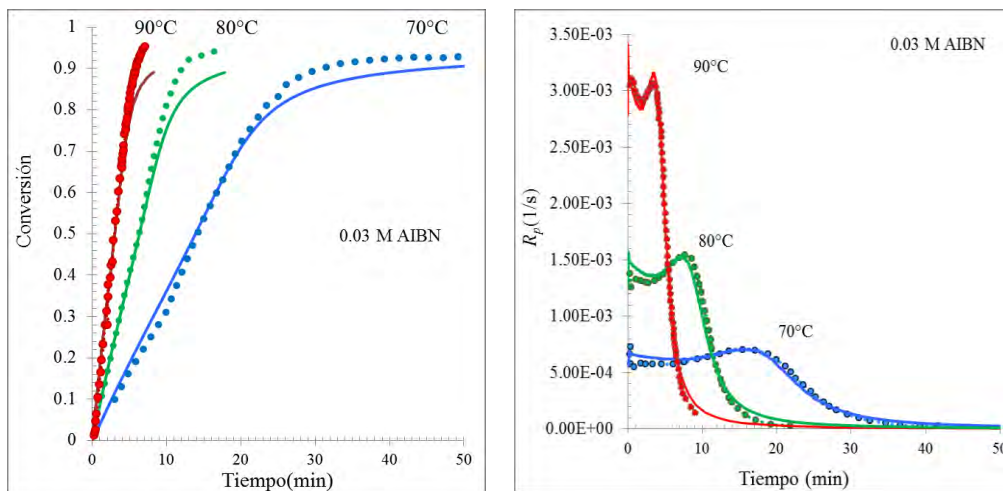


Figura 4. Resultados teóricos (línea continua) contra experimentales³ (línea punteada) a) Conversión vs tiempo, b) R_p vs tiempo a distintas temperaturas, de la polimerización del VAc.

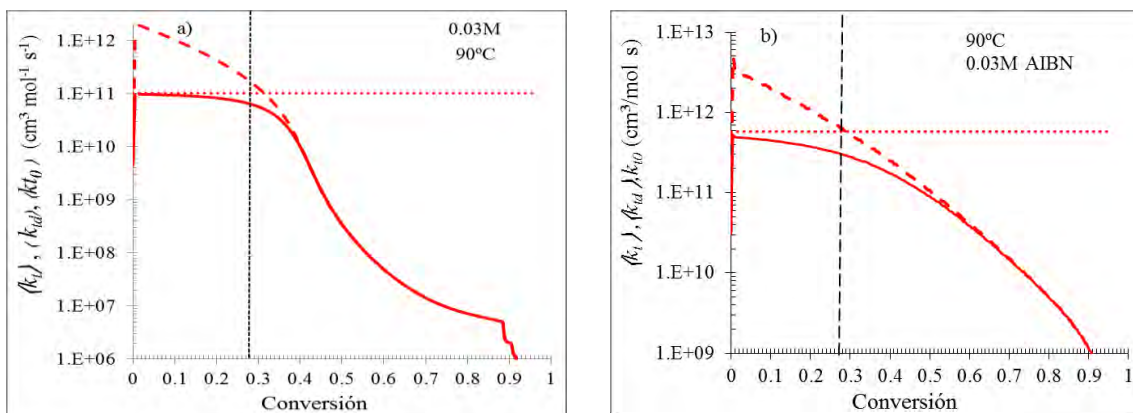


Figura 5. Resultados teóricos de la evolución de k_{t0} , $(k_{td}), (k_t)$, a) MMA, b) VAc.

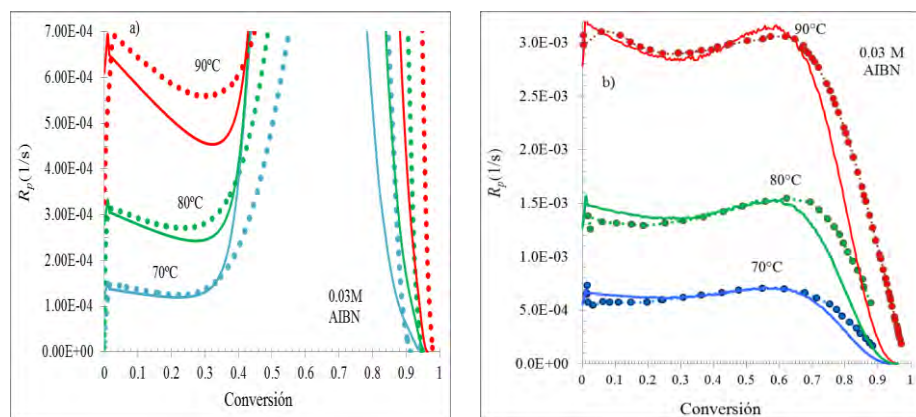


Figura 6. Resultados teóricos de la evolución de R_p : a) MMA, b) VAc.

Al comparar tanto los datos experimentales como los simulados de las R_p 's del MMA contra las del VAc se observa que las R_p 's del VAc son mucho más elevadas que las del MMA. Para explicar esto se analizan los parámetros que determinan a la R_p la cual se define como:

$$R_p = [M]k_p \left(\frac{2fk_d[I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (3)$$

Donde $[M]$, k_p , k_d y f son la concentración de monómero, el coeficiente de propagación, el coeficiente de descomposición del iniciador y la eficiencia de éste, respectivamente.

En la Tabla 1, se muestra el resultado de dividir los valores iniciales de R_p , k_p , k_t y fk_d del VAc entre los del MMA a las temperaturas y concentración de iniciador $[I]$ estudiadas. Debido a que las densidades de los monómeros son muy similares y a que la concentración de iniciador a la que analizaremos las R_p 's del VAc y del MMA es la misma, las relaciones de la concentración de monómero $[M]$ e $[I]$ son descartados del análisis.

Tabla1. Relación de los valores iniciales de R_p , k_p , k_t y fk_d del VAc con respecto a la del MMA.

T(°C)	$R_p \text{ VAc}/R_p \text{ MMA}$	$k_p \text{ VAc}/k_p \text{ MMA}$	$(fk_d \text{ VAc})^{0.5}/(fk_d \text{ MMA})^{0.5}$	$(k_t \text{ MMA})^{0.5}/(k_t \text{ VAc})^{0.5}$
70	5.18	11.18	1.00	0.43
80	5.43	10.99	1.00	0.44
90	5.32	10.80	1.00	0.44

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, La R_p del VAc es aproximadamente cinco veces mayor que la del MMA, mientras que la k_p del VAc es once veces mayor que la del MMA. Por lo tanto, si el aumento de la R_p del VAc con respecto a la del MMA, se debiera únicamente a k_p , los resultados de la relación de $R_p \text{ VAc}/R_p \text{ MMA}$ deberían ser mayores, pero esto no ocurre. Lo cual se atribuye a que, como se puede apreciar en la última columna de la Tabla 1, La k_t del VAc es mayor a la del MMA, lo que contrarresta en cierto grado el efecto de la relación de k_p 's.

Por otra parte, para explicar por qué la autoaceleración en el VAc, se presenta de manera más acentuada a mayor temperatura, se estudiaron los valores máximos de los parámetros de la Tabla anterior, pero en esta ocasión se analizaron los resultados de la relación de la polimerización del VAc a 80 y 90°C divididos entre los resultados a 70°C respectivamente justo en el máximo de la autoaceleración (Ver Tabla 2).

Tabla2. Relación de los valores máximos de R_p , k_p , fk_d y k_t del VAc a 80 y 90°C con respecto a 70°C.

T(°C)	$R_{pT}/R_{p70°C}$	$k_{pT}/k_{p70°C}$	$(fk_d)^{0.5}_T/(fk_d)^{0.5}_{70°C}$	$1/(k_t)^{0.5}_T/1/(k_t)^{0.5}_{70°C}$
80	2.16	1.22	1.90	0.93
90	4.39	1.48	3.41	0.88

Los resultados anteriores indican que, el incremento en el máximo de la R_p en la polimerización del VAc, se debe principalmente a la sensibilidad que tiene la generación de radicales con respecto a la temperatura, y en menor grado debido a la sensibilidad de k_p con la temperatura. También puede observarse que k_t contrarresta ligeramente los incrementos en k_p y fk_d .

Cabe recordar que la eficiencia se está calculando usando algunos parámetros de ajuste por lo que se necesitarían mediciones experimentales de la eficiencia para saber si la relación de eficiencias acentúa o contrarresta la relación de k_p 's.

Conclusiones

La evolución de la R_p es un proceso complejo que depende de la interacción de varios factores. Los resultados indican que tanto en la polimerización del VAc como en la del MMA el inicio del efecto autoaceleración ocurre cuando la reacción deja de ser controlada por la etapa química y comienza a ser controlada por la etapa difusiva, lo que se refleja como un mínimo en las curvas de R_p . Por otra parte el incremento inicial de la R_p durante la polimerización del VAc es causado principalmente por el coeficiente de propagación, mientras que su aumento conforme la temperatura se incrementa es debido a que la generación de radicales es muy sensible a la temperatura.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Conacyt por el apoyo económico al proyecto 182504 y por la beca proporcionada a D. Victoria-Valenzuela. Los autores también agradecen a los profesores George Verros y Dimitris Achilias quienes amablemente nos proporcionaron sus datos experimentales de R_p y conversión obtenidos por calorimetría.

Referencias

- [1] M. Biondi.; A. Borzacchiello.; P.A. Netti, *Chem.Eng. J.* 2010, 162, 776-786.
- [2] V.Jaso.; S. Dragoslav.; R. Radićević.; O.B. Bera, *Polym. J.* 2013, 45, 631-636
- [3] Achilias, D.; Verros, G. *J. Appl. Polym.* 2010, 116, 1842-1856.
- [4] D. Victoria-Valenzuela.; J. Herrera-Ordóñez.; G. Luna-Barcenas, *Macromolecular Theory and Simulations*. 2015, DOI: 10.1002/mats.201500025.
- [5] R.G. Gilbert, Emulsion polymerization, *A Mechanistic approach*, Academic Press: London, 1995.

CÁLCULO DEL PESO MOLECULAR EN LA POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN

Ramiro Infante-Martínez, Enrique Saldívar-Guerra, Odilia Pérez-Camacho, Maricela García-Zamora, Víctor Comparán-Padilla

Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Blvd. Enrique Reyna 140. Fracc San José de los Cerritos. Saltillo, Coahuila. México, e-mail: ramiro.infante@ciqa.edu.mx

Resumen

Se efectúa la modelación y el cálculo de la distribución de peso moleculares en dos métodos de polimerización: La polimerización por radicales libres en reactores de mezcla completa, con aplicación a la síntesis del polietileno de baja densidad, PEBD; y la polimerización por coordinación vía metallocenos en la operación semicontinua, con aplicación a la síntesis del polietileno de alta densidad, PEAD. Para ambos métodos se presentan los modelos cinéticos a partir de los cuales se obtienen las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento cinético así como la evolución de la concentración de las diversas especies químicas.

Parte teórica

Modelo de la polimerización por coordinación

La modelación parte de un esquema cinético simplificado que incluye solamente las etapas mecánicas [1,2]: iniciación, propagación, transferencia al hidrógeno, Eliminación β -hidruro y desactivación unimolecular, como se muestra en la tabla I.

Tabla 1 Mecanismo simplificado de la homopolimerización vía metallocenos

Descripción	Ecuación química	Constante cinética
Iniciación	$C^* + M \longrightarrow P_1$	k_i
Propagación	$P_r + M \longrightarrow P_{r+1}$	k_p
Eliminación β -Hidruro	$P_r \longrightarrow C^* + D_r$	$k_{t\beta}$
Transferencia al H_2	$P_r + H_2 \longrightarrow C^* + D_r$	k_{trH}
	$P_r \longrightarrow C_d + D_r$	
Desactivación	$C^* \longrightarrow C_d$	k_{dac}

Este modelo se puede extender fácilmente para incluir más etapas de polimerización, tener más de un sitio catalítico, e incluso tener más de un monómero (copolimerizaciones). Tal como se muestra, puede modelar la síntesis del polietileno lineal de alta densidad.

Este modelo se puede extender fácilmente para incluir más etapas de polimerización, tener más de un sitio catalítico, e incluso tener más de un monómero (copolimerizaciones). Tal como se muestra, puede modelar la síntesis del polietileno lineal de alta densidad.

Se han hecho algunas suposiciones para simplificar el álgebra en las derivaciones siguientes:

- (1) La activación del sitio (reacción entre el catalizador y cocatalizador) es instantánea.



(2) Los únicos mecanismos de transferencia son la eliminación β -hidruro y la transferencia de cadena al hidrógeno.

Balances de población para la homopolimerización en reactores batch

Las ecuaciones de balance de población describen cómo cambian las concentraciones de las cadenas vivas y muertas de diferentes longitudes durante la polimerización. La ecuación más general para derivar balances de población en un reactor por lotes espacialmente homogéneo en el volumen de reacción V , está dada por:

$$\begin{aligned} & \text{Producción} = \text{Acumulación} & (1) \\ & \text{Velocidad de formación} - \text{Velocidad de consumo} = \text{Velocidad de acumulación} \end{aligned}$$

Empleando el mecanismo descrito en la tabla I, podemos llegar al siguiente balance de población para las cadenas vivas con $r \geq 2$,

$$\frac{1}{V} \frac{dP_r V}{dt} = k_p M (P_{r-1} - P_r) - (k_{t\beta} + k_{trH} H_2 + k_{dac}) P_r, \quad r \geq 2 \quad (2)$$

Donde P_r es la concentración de cadenas vivas de longitud r .

Para cadenas de longitud 1, se obtiene una ecuación ligeramente diferente,

$$\frac{1}{V} \frac{dP_1 V}{dt} = k_i C^* M - k_p P_1 M - (k_{t\beta} + k_{trH} H_2 + k_{dac}) P_1 \quad (3)$$

Un balance para la concentración de sitios activos queda,

$$\frac{1}{V} \frac{dVC^*}{dt} = (k_{t\beta} + k_{trH} H_2) \sum_{r=1}^{\infty} P_r - k_i C^* M - k_{dac} C^* \quad (4)$$

El término $\sum_{r=1}^{\infty} P_r$ es simplemente la concentración molar de las cadenas vivas en el reactor, también llamado el momento cero de las cadenas vivas, definido como

$$\mu_0 = \sum_{r=1}^{\infty} P_r \quad (5)$$

Finalmente, la concentración de sitios desactivados, C_d , se puede calcular de un balance molar:

$$C_d = C_0^* - C^* - \mu_0 \quad (6)$$

donde C_0^* es la concentración inicial de sitios activos en el reactor.

Para obtener los balances de población de cadenas de polímero muerto, se puede emplear la ecuación 1 de nuevo, notando que esta vez la velocidad de consumo es cero. Por tanto, para cadenas de $r \geq 2$,

$$\frac{1}{V} \frac{dD_r V}{dt} = (k_{trH} H_2 + k_{t\beta} + k_{dac}) P_r \quad r \geq 2 \quad (7)$$

Para cadenas muertas, se desprecia $r = 1$, ya que tiene la longitud del monómero. Incluyendo este término adicional en la ecuación (7) no altera significativamente las simulaciones.

Puesto que las ecuaciones se aplican a un reactor batch, se debe considerar el consumo de monómero e hidrógeno como una función del tiempo de polimerización, de acuerdo a los balances molares,

$$\frac{1}{V} \frac{dVM}{dt} = -k_p M \sum_{r=1}^{\infty} P_r = -k_p M \mu_0 \quad (8)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dVH_2}{dt} = -k_{trH} H_2 \sum_{r=1}^{\infty} P_r = -k_{trH} H_2 \mu_0 \quad (9)$$

Se ha derivado un conjunto completo de ecuaciones diferenciales que describen cómo varía la DPM en un reactor batch. Para facilidad de referencia, estas ecuaciones se suman en la Tabla 2, donde se introdujo la constante K_{TR} para tomar en cuenta las reacciones de transferencia,

$$K_{TR} = k_{trH} H_2 + k_{t\beta} \quad (10)$$

Tabla 2 Sumario de balances molares para la homopolimerización en un reactor batch.

Descripción	Ecuación	Condición inicial
Cadenas vivas, $r = 1$	$\frac{1}{V} \frac{dP_1 V}{dt} = k_i C^* M - k_p P_1 M - (k_{t\beta} + k_{trH} H_2 + k_{dac}) P_1$	$P_1(0) = 0$
Cadenas vivas, $r \geq 2$	$\frac{1}{V} \frac{dP_r V}{dt} = k_p M (P_{r-1} - P_r) - (k_{t\beta} + k_{trH} H_2 + k_{dac}) P_r$	$P_r(0) = 0$
Cadenas muertas, $r \geq 2$	$\frac{1}{V} \frac{dD_r V}{dt} = (k_{trH} H_2 + k_{t\beta} + k_{dac}) P_r$	$D_r(0) = 0$
Sitios activos	$\frac{1}{V} \frac{dVC^*}{dt} = (k_{t\beta} + k_{trH} H_2) \sum_{r=1}^{\infty} P_r - k_i C^* M - k_{dac} C^*$	$C(0) = C_0^*$
Sitios desactivados	$C_d = C_0^* - C^* - \mu_0$	
Monómero	$\frac{1}{V} \frac{dVM}{dt} = -k_p M \mu_0$	$M(0) = M_0$
Hidrógeno	$\frac{1}{V} \frac{dVH_2}{dt} = -k_{trH} H_2 \mu_0$	$H_2(0) = H_{20}$

Las ecuaciones de la tabla II pueden resolverse para las longitudes $r = 1, 2, \dots, r_{m\acute{a}x}$, para obtener la DPM completa. Sin embargo es más común emplear técnicas desarrolladas para tratar sistemas muy grandes de manera eficiente. El software PREDICI es una implantación comercial de dichas técnicas [4,5].

Por otra parte, si se desea obtener solamente los promedios de la distribución, el número de ecuaciones se puede reducir significativamente mediante el método de momentos [1,2].

Resultados y Discusión

El modelo de polimerización por coordinación, como se expuso en la sección previa, es capaz de simular la evolución de la reacción en un reactor por lotes, una vez que sean especificados los parámetros cinéticos y condiciones iniciales. Esto se realizó para un reactor de 1 litro de capacidad y se tomaron datos cinéticos reportados en la literatura para ajustar el comportamiento químico y cinético de la polimerización de etileno empleando zirconoceno.

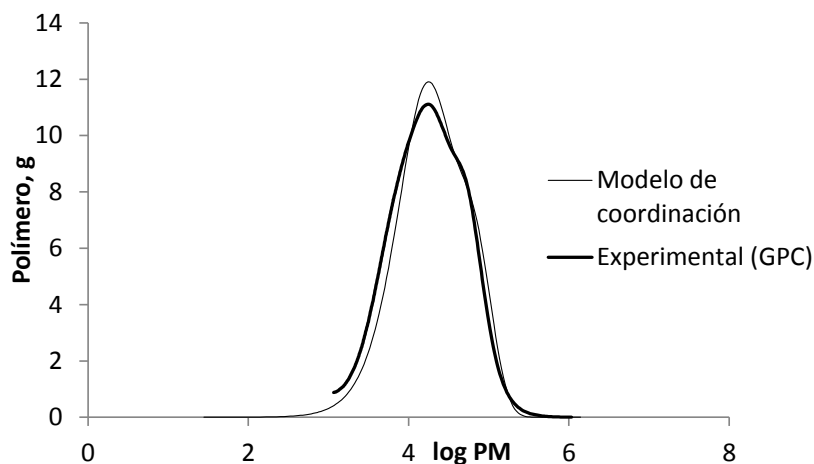


Figure 1. Distribución de pesos moleculares del polímero a un tiempo de 2 horas de reacción. Simulación y resultados de la prueba experimental (GPC).

Conclusiones

El modelo estándar de polimerización por coordinación tiene la capacidad para reproducir el comportamiento experimental de la polimerización de etileno vía metalocenos. El modelo se puede implantar y resolver para el cálculo directo de la distribución de pesos moleculares empleando herramientas estándares de software y hardware (MATLAB y computadora personal)

Referencias

- [1] J. M. Asua, Polymer Reaction Engineering, Blackwell Publishing, 29-82, (2007).
- [2] J. B. P. Soares, Chem. Eng. Sci., 56, 4131-4153, (2001).
- [3] Infante M. Ramiro, Saldivar G Enrique, Pérez C. Odilia, Comparán P. Víctor, García Z. Marisela, Journal of Applied Polymer Science, 131,6, (2014).
- [4] M. Wulkow, P. Deuflhard, Preprint SC 90-1 Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, (1990)
- [5] P Wulkow M, Macromolecular Reaction Engineering (2008).



CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, TÉRMICA Y REOLÓGICA DE COPOLÍMEROS PAM-CO-DAM

Valeria Jordana González Coronel¹, Eduardo Aparicio Lara¹, Nancy Tepale Ochoa¹, Enrique Javier Jiménez Regalado², Judith Cabello Romero², Efrain Rubio Rosas³

¹ Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 Sur s/n CP 72570, Puebla, Puebla. valeria.gonzalez@correo.buap.mx

² Depto. de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada

³ Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Resumen

Actualmente el interés en los polímeros hidrosolubles hidrófobamente modificados se ha incrementado considerablemente debido a sus diferentes aplicaciones en varios sectores industriales. En este trabajo se evalúa el comportamiento reológico de copolímeros anfifilos, variando la concentración (1-5%) de monómero hidrófobo (dodecilacrilamida) en la cadena hidrosoluble (poliacrilamida). La copolimerización se llevó a cabo vía radicales libres en solución precipitante. Se prepararon soluciones acuosas de los copolímeros a diferentes concentraciones (1-10%), de las cuales se analizó su viscosidad en función de la velocidad de corte. La incorporación de monómero hidrófobo se cuantificó por ¹H RMN. Por DSC se evaluó la T_g, para analizar el tipo de copolímero formado. Se determinaron los regímenes de concentración de las soluciones acuosas

Introducción

Los polímeros asociativos hidrófobamente modificados, son moléculas con características anfifilas al estar disueltas en un disolvente polar como el agua. Esta propiedad otorga a estos materiales la capacidad de formar agregados que interactúan dinámicamente con el disolvente, aumentando drásticamente la viscosidad del medio. Además estos materiales presentan propiedades viscoelásticas debido a fuertes interacciones intermoleculares de las estructuras de los agregados [1].

Los polímeros asociativos son conocidos por aumentar las propiedades reológicas en solución acuosa. Estos polímeros, frecuentemente referidos como espesantes asociativos, fueron primero diseñados en los años 50, pero es en la última década donde ellos han ganado mucha atención teórica, pero principalmente en el área experimental. Debido a sus marcadas propiedades reológicas, estos polímeros tienen muchas aplicaciones industriales tales como estabilizadores, floculantes y absorbentes en la recuperación terciaria del petróleo, formulaciones de pinturas, cosméticos, alimentos, papel, reductores de arrastre, controladores de liberación de fármacos y agentes biológicos/médicos. [2]

Según su arquitectura existen dos grandes familias de polímeros asociativos, los telequéricos, en los cuales las modificaciones hidrófobas son localizadas a los extremos de la cadena principal y, los multiuniones, en los cuales las modificaciones hidrófobas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena principal [3].

Parte Experimental

La síntesis de polimerización se llevó a cabo por radicales libres a reflujo, utilizando acetonitrilo anhidro como disolvente. En un reactor equipado con agitación mecánica (o magnética), se introdujo una solución de acrilamida/acetonitrilo con una relación 3:97% en peso. La solución se desgasificó durante 20 minutos para saturar el ambiente de N₂ y eliminar el oxígeno que pudiera estar presente, se calentó a una temperatura de 82°C utilizando un baño de recirculación. Se usaron las siguientes relaciones; un 99% molar (29.023 g) de acrilamida y 1% molar (0.987 g) del monómero dodecilacrilamida (DAM) y 0.002 molar (.56058 g) de iniciador azoico (ACVA) (Fig.1). Se harán 6 reacciones con diferentes concentraciones de monómero; 1%, 2%, 3%, 4%, 5% y 10%.

Cuando la solución de acrilamidas alcanza la temperatura deseada, se agregó el iniciador. El tiempo de reacción de la polimerización es de 60 minutos, después de este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente; el polímero se recuperó por filtración y se lavó con metanol para posteriormente secarlo en una mufla a 50°C a vacío.

También se sintetizó el homopolímero PAM, bajo las mismas condiciones.

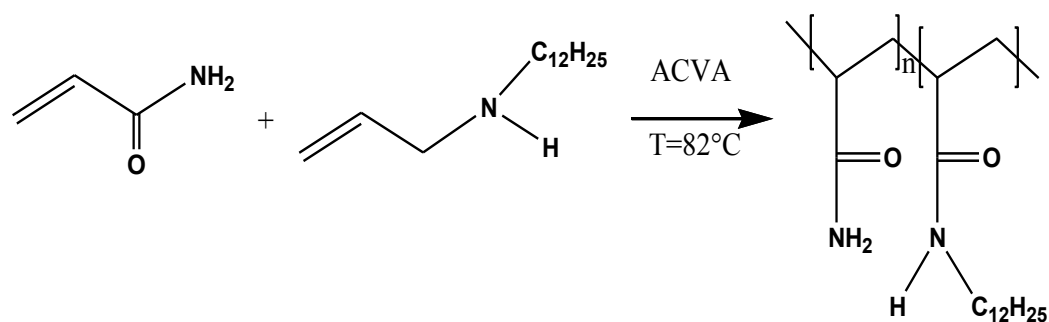


Figura 1. Síntesis del copolímero PAM-co-DAM

Resultados y Discusión

Resonancia Magnética Nuclear ¹H RMN

Para el análisis de Resonancia Magnética Nuclear ¹H RMN se usó un equipo marca JEOL Eclipse-300 MHz, en el que se cuantificó la proporción de monómero hidrófobo incorporado en los copolímeros.

Se muestra el espectro del polímero PAM-con-DAM al 1% en la Figura 2, donde se observa las señales en 2.03 ppm proveniente de los protones del metino, 1.56 ppm del grupo metileno y la señal de los grupos metilo del monómero hidrófobo a 0.96 ppm. Al incrementar la concentración de monómero hidrófobo DAM, se acentúa la señal de 0.96.

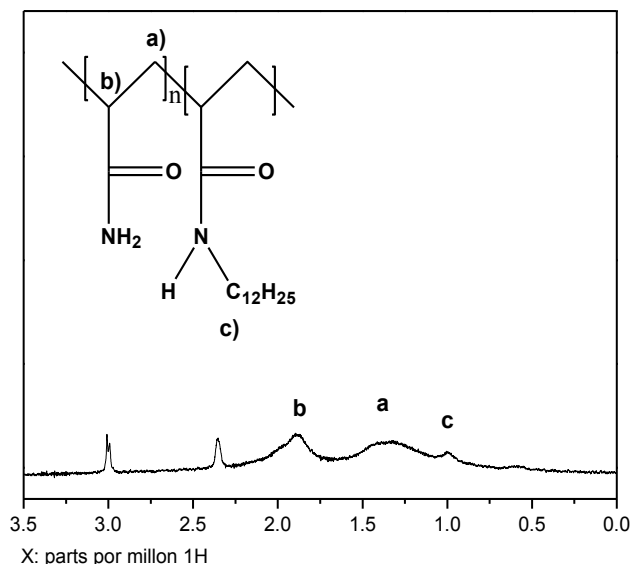


Figura 2. Espectro $1H$ RMN del polímero multiunión PAM-co-DAM 1%.

Calorimetría Diferencial de Barrido

La temperatura de transición vítrea de los polímeros se determinó por DSC en un equipo NETZCH (STA 449 F3 JUPITER) con flujo de nitrógeno, depositando 10 mg de muestra en un crisol de alumina. En la tabla 1 se muestran los valores de la Tg para cada copolímero. Se observa un desplazamiento hacia valores más altos, de acuerdo al aumento de la concentración de monómero hidrófobo.

Tabla 1. Temperatura de Transición vítrea de los copolímeros

Copolímero	Tg (°C)
PAM	104.7
PAM-co-DAM 1%	104.7
PAM-co-DAM 2%	106.9
PAM-co-DAM 3%	107.5
PAM-co-DAM 4%	108.1
PAM-co-DAM 5%	109.3

Reometría de las soluciones acuosas

Las mediciones reológicas se llevaron a cabo en estado estacionario en un reómetro rotacional, no lineal Rheolab de Anton Paar, utilizando la geometría DG42, la cual requiere una solución de 12 mL para cada muestra. Todas las muestras se medirán a una temperatura de 25 °C. Además se realizaron mediciones de las soluciones más viscosas en un reómetro Anton Paar Physica MCR 501 con una geometría CP50-2.

El copolímero PAM-co-DAM al 5% (figura 3) presenta la viscosidad en función de la velocidad de corte a diferentes concentraciones de copolímero. Se observa que a bajas concentraciones el comportamiento es esencialmente newtoniano. Sin embargo al aumentar la concentración se ve un plato newtoniano seguido de un comportamiento reo-adelgazante.

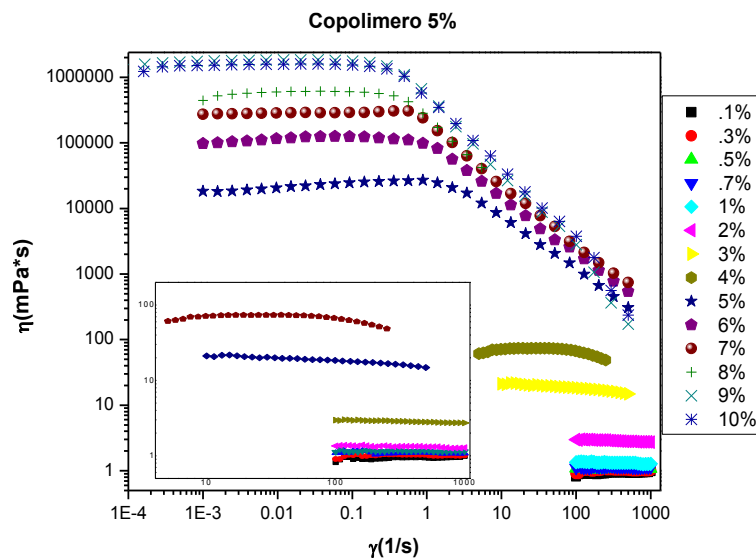


Figura 3. Viscosidades en función del esfuerzo de corte para el copolímero PAM-co-DAM al 5% monómero hidrófobo.

En la figura 4 se presenta la variación de η_0 en función de C para los diferentes polímeros sintetizados. El valor de η_0 se obtuvo del plato newtoniano. Se puede observar que la viscosidad aumenta y esto es debido al porcentaje de monómero hidrófobo presente en la matriz polimérica.

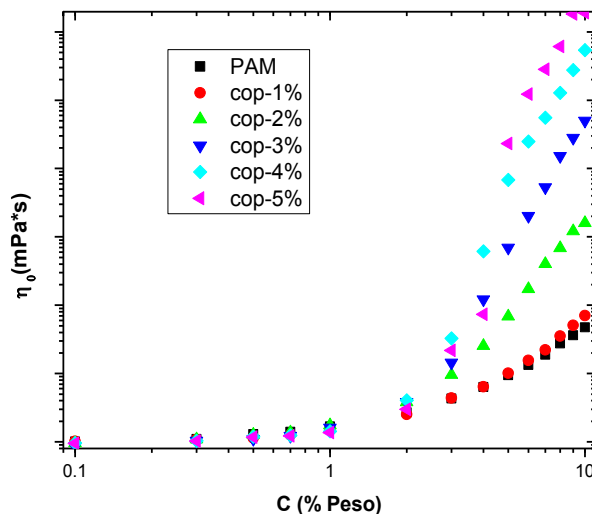


Figura 4. Variación de η_0 en función de la concentración C para el copolímero PAM-co-DAM). El PAM se presenta para comparación.

Conclusiones

La concentración del monómero hidrófobo se verificó por 1H RMN, confirmando una incorporación mayor al 90% con relación al porcentaje de alimentación. La temperatura de transición vítrea T_g , se desplaza a valores más altos de acuerdo a la concentración de monómero hidrófobo. Se observa un aumento de la viscosidad de las soluciones a mayor concentración de monómero hidrófobo.

Agradecimientos

A PROMEP por el financiamiento a la red FLUIDOS COMPLEJOS de la cual este trabajo es resultado.

Referencias

1. McCormick C.L., Structural Design of Water-Soluble Copolymers., ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1991., p.3-22.
2. Miller D., Löffler M., Rheological effects with a hydrophobically modified polymer., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 288 (2006) 165–169.
3. Piculell L., Egermayer M., Sjöström J., Rheology of Mixed Solutions of an Associating Polymer with a Surfactant. Why Are Different Surfactants Different?, Langmuir 2003, 19, 3643-3649.

FACTORES DE FRICCIÓN DE FLUIDOS NO NEWTONIANOS INELÁSTICOS: ECUACIONES CONSTITUTIVAS DE ELLIS Y REINER PHILLIPOFF

Irma Tapia Rojas, Yareli Mayumi, Mariano Pérez Camacho, Raul Ramón Mora Hernández,
Consuelo Matías Garduño, Edtson Emilio Herrera Valencia

*Carrera de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores
Zaragoza, Campus II, Batalla 5 de Mayo S/N Esq. Fuerte de Loreto. Col. Ejército de Oriente. Email:
edtson_ed@hotmail.com*

Resumen

En este proyecto de investigación, se estudia la dinámica no newtoniana a través de la permeabilidad intrínseca del sistema utilizando cuatro ecuaciones constitutivas, llamadas: (i) Modelo de Ellis y (ii) Modelo de Reiner Philippoff. Suponiendo estado estacionario, fluido incompresible, proceso isotérmico y que los mecanismos inercial son despreciables, i.e. número de Reynolds bajos, se obtiene un balance mecánico entre el gradiente de presión y los mecanismos viscosos. Su poniendo estado estacionario, fluido incompresible, simetría cilíndrica, flujo unidireccional se deducen expresiones para el perfil de velocidades, flujo volumétrico, velocidad media y factor de fricción respectivamente. El factor de fricción para un fluido Newtoniano depende del inverso del número de Reynolds. Para un fluido no newtoniano, se observa que el factor de fricción depende de las propiedades no newtonianas a través de las propiedades materiales. Los resultados implican que la velocidad axial se ve modificada por efecto de los mecanismos no newtonianas y de los números adimensionales correspondientes. Por último se utilizaron datos reométricos de un tensoactivo con el fin de calcular las propiedades dinámicas del sistema. Los resultados y la predicciones con datos micelares tipo gusano, concuerdan con la teoría antes expuesta.

Introducción

La mayoría de las aplicaciones tecnológicas que tiene relevancia en la industria involucran fluidos no newtonianos, los cuales describen los cambios en la función viscosidad por efecto del corte [1-2]. En todos estos sistemas, la primera aproximación, para modelarlos, es suponer que la temperatura es constante, es decir, el procesos se lleva a condiciones isotérmicas [1,2]. Sin embargo, la mayoría de este sistema involucra fluidos no newtonianos en donde la viscosidad juega un papel muy importante en la descripción física del sistema [1-2]. De hecho, ejemplos de estos sistemas, en donde se involucren problemas acoplados de transferencia de momento y energía son de vital importancia en la industria química [1-2]. Los gradientes de velocidad elevados y fluidos altamente viscosos inducen a la degradación mecánica por consecuencia, aumentan la disipación viscosa, que no es otra cosa que el trabajo que hace un agente externos en contra de las fuerzas viscosas [1-3]. Por otra parte, los mecanismos viscosos compiten con los cinéticos lo que implica que el factor de ficción cambie considerablemente alejándose del comportamiento clásico newtoniano el cual, solo depende del número de Reynolds. Los fluidos no-newtonianos, presentan comportamiento complejo dependiendo de su historia de deformación [1-3]. Ejemplos de estos fluidos son: (i) Polímeros, (ii) Fluidos Biológicos, (ii) Cristales líquidos, (iii) Alimentos, y (iv) Sistemas micelares [1-3]. Por ejemplo, los sistemas micelares representan un reto en su descripción reológica. Los agentes micelares

están conformados por miles o decenas de miles de agente tensoactivo el cual forman estructuras complejas cuando su concentración micelar aumenta hasta un valor máximo conocido como concentración micelar crítica [1-2]. En la concentración micelar crítica, estos sistemas forma estructuras tipo cilindro flexible que mimetizan a lo que podría visualizarse como un gusano, por lo que son conocidos como sistemas micelares tipo gusano [1-2]. Estas estructuras pueden ser modificadas mediante la aplicación de un agente externo que modifique su estado, es decir, un flujo cortante simple, en donde rompen su estructura por efecto de los esfuerzos internos y se orientan bajo flujo [1-2]. Estos sistemas son muy utilizados en la recuperación terciaria de petróleo y han sustituido a los agentes poliméricos a base de agua [1-2].

Parte Experimental

Factores de fricción para el flujo en tubos.

Con el fin de ver de qué variables depende, vamos a definir f en términos adimensionales. Considerando como sistema una longitud L de tubería lisa horizontal. La discusión se limita al flujo estacionario de un fluido de ρ y μ constantes, que circula con una velocidad media $\langle v \rangle$. Se supone que se conoce la presión P_0 para $r = 0$ y $z = 0$, así como también la distribución de velocidad en el plano $z = 0$. Para $z < 0$, es evidente que la distribución de velocidad depende de la naturaleza del sistema de flujo. Si esta parte de la tubería es muy larga, V_z para $z = 0$, de z para $z > 0$. Si la porción de tubería correspondiente a $z < 0$ es muy corta, o no existe, V_z dependerá de z para $z > 0$. La fuerza del fluido sobre la pared interna de la tubería, tanto para el flujo laminar como turbulento, está dada por:

$$f = \int_0^L \int_0^{2\pi} \left(-\mu \frac{\partial V_z}{\partial r} \right) \Big|_{r=R} R d\theta dz / (2\pi RL) \left(\frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2 \right) \quad (3)$$

En resumen, de acuerdo con la revisión bibliográfica hecha [1-2] existen pocos resultados analíticos de líquidos no newtonianos en sistemas no newtonianos.

Modelo Matemático

En este problema se modela el medio poroso como un manajo de tubos con el mismo radio Fig. 1. El análisis, se basa en calcular el flujo volumétrico en un tubo, en el cual fluye un líquido con estructura transitoria, que fluye en la dirección axial en un capilar de radio $r = a$ y longitud $z = L$, bajo la acción de un gradiente de presión constante Figura. 1.

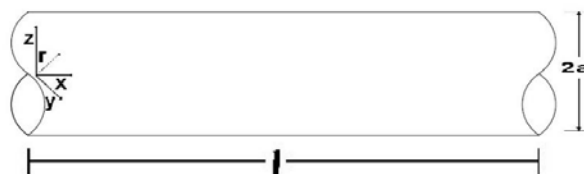


Figura 1. Ilustra el tubo capilar donde pasara el fluido no newtoniano.

Para modelar el factor de fricción en sistemas no newtonianos, se formulan las siguientes expresiones analíticas: (a) Estado estacionario, (b) Fluido incompresible, $\partial_z V_z = 0$ (c) Proceso isotérmico, (d) se supone que el sistema de coordenadas se coloca en el centro del tubo y para modelar cada punto material P se escogen coordenadas cilíndricas. El campo de velocidades solo tiene componente en z la cual depende de la coordenada radial $\mathbf{V} = [V_r, V_\theta, V_z] = [0, 0, V_z(r, t)]$, los efectos gravitacionales son despreciables, i.e. la fuerza que deforma continua e irreversiblemente a los fluidos es un gradiente de presión en la dirección axial. Para describir la transferencia de momento y reología en el sistema son seleccionadas las ecuaciones constitutivas de Ellis y Reiner-Phillipoff. Bajo estas suposiciones. Los tensores gradiente de velocidad, rapidez de deformación toman la forma:

$$\nabla \mathbf{V} = \frac{\partial V_z(r, t)}{\partial r} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \mathbf{D} = \frac{\partial V_z(r, t)}{\partial r} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{rr} & 0 & \sigma_{rz} \\ 0 & \sigma_{\theta\theta} & 0 \\ \sigma_{rz} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (3 \text{ a-c})$$

En donde el tensor \mathbf{D} es la parte simétrica del tensor rapidez de deformación. Es importante resaltar que la matriz de esfuerzos es simétrica es decir; $\{\sigma_{rz} = \sigma_{rz}\}$ son los esfuerzos cortantes y $\{\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz}\}$ son los esfuerzos normales asociados con la elasticidad del fluido. Del balance de cantidad de movimiento. A partir de la ecuación de movimiento y aplicando todas las condiciones de proceso se obtiene siguiente expresión para el esfuerzo cortante

$$\sigma_{rz} = \frac{1}{2} \nabla_z p r = \left(\frac{1}{2} \nabla_z p a \right) \frac{r}{a} = -\sigma_w r^* \quad (4)$$

Es decir, la componente rz del esfuerzo cortante se puede expresar como el producto del esfuerzo en la pared multiplicado por la coordenada radial adimensional. A partir del análisis de proceso, y de los tensores definidos, se obtienen la componente rz de las ecuaciones constitutivas de Ellis y Reiner-Phillipoff respectivamente:

$$\dot{\gamma}_{rz} = \varphi_0 \sigma_{rz} + \varphi_1 |\sigma_{rz}|^{a-1} \sigma_{rz}; \quad \dot{\gamma}_{rz} = \frac{1}{\eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{|\sigma_{rz}|}{\sigma_s} \right)^2}} \sigma_{rz} = \varphi_\infty \frac{1}{1 + \frac{\varphi_\infty / \varphi_0 - 1}{1 + \left(\frac{|\sigma_{rz}|}{\sigma_s} \right)^2}} \sigma_{rz} \quad (5)$$

Las ecuaciones constitutivas satisfacen las siguientes condiciones de frontera, por lo que se tiene lo siguiente:

$$\text{C.F.} : \begin{cases} \mathbf{V}(r = a) = (0, 0, V_z(r = a)) = (0, 0, \beta \sigma_w) \\ \left. \frac{\partial V_z(r)}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial}{\partial r} (\mathbf{V} \cdot \hat{\mathbf{e}}_z) \right|_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

La primera condición obedece a la condición de no deslizamiento en la pared, i.e., en la pared el fluido lleva la velocidad del sólido, si el sólido no se mueve con respecto a un sistema de referencia inercial, la velocidad del fluido es cero. Por otra parte, la segunda condición está relacionada con la axi-simetría del flujo. En el siguiente capítulo, se utilizarán las ecuaciones desarrolladas en este capítulo con el fin de deducir los perfiles de velocidad, flujo volumétrico y permeabilidad intrínseca de los fluidos antes expuestos.

Resultados y Discusión

Sustituyendo los tensores gradiente de velocidad, rapidez de deformación y tensor de esfuerzos junto con la Ec. (4) en las ecuaciones constitutivas definidas en la Ec. (5a-b), y finalmente utilizando la condición de frontera (6) se tiene lo siguiente:

Velocidad axial del modelo de Ellis

$$V_z(r) = \beta\sigma_w + \frac{\phi_0 a}{2} \sigma_w \left(1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) + \frac{\phi_1 a}{\alpha+1} (\sigma_w)^\alpha \left(1 - \left(\frac{r}{a} \right)^{\alpha+1} \right); \sigma_w = -\sigma_{rz} \Big|_{r=a} \quad (7)$$

Flujo volumétrico del modelo de Ellis

$$Q = \beta\sigma_w + \frac{\pi a^4}{8\eta_0} (-\nabla_z p) + \frac{\pi\phi_1 a^{\alpha+3}}{2^\alpha(\alpha+3)} (-\nabla_z p)^\alpha \quad (8)$$

Factor de Fricción del modelo de Ellis:

$$\langle VZ \rangle = \frac{\beta\sigma_w}{\pi a^2} + \frac{a^2}{8\eta_0} (-\nabla_z p) + \frac{\phi_1 a^{\alpha+1}}{2^\alpha(\alpha+3)} (-\nabla_z p)^\alpha \quad (9)$$

Velocidad axial del modelo de Reinner-Phillipoff

$$VZ^*(\xi; \tau, \phi) = \frac{1}{2\tau\phi} \left(\tau^2 (\xi^2 - 1) - \frac{1-\phi}{\phi} \text{Ln} \left| \frac{1+\phi(\tau\xi)^2}{1+\phi\tau^2} \right| \right) \quad (14)$$

Flujo volumétrico del modelo de Reinner-Phillipoff

$$Q = - \frac{\pi a^3 \sigma_s / 2}{\eta_0 (\sigma_w / \sigma_s)^3} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_s} \right)^4 + (1-\eta^*) \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_s} \right)^2 + \eta^* (1-\eta^*) \text{Ln} \left| 1 + \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_s} \right)^2 \right| \right\} \quad (15)$$

Factor de Fricción para fluidos no newtonianos

$$f_{ELLIS} = \frac{\sigma_w}{\frac{1}{2}\rho\langle Vz \rangle^2} = \frac{16}{\rho\langle Vz \rangle D\phi_0} \eta_{app}^* = \frac{16}{Re_N \phi_{app}^*} = \frac{16}{Re_{NN}} \quad (10)$$

En el factor de fricción del fluido de Ellis. La viscosidad aparente fue definida como el cociente entre el esfuerzo en la pared y la rapidez de deformación en la pared:

$$\eta_{app} = \frac{\sigma_w}{\dot{\gamma}_{app}} = \frac{\sigma_w}{8 \frac{\langle Vz \rangle}{D}} \quad (11)$$

Además, se han definido las siguientes cantidades adimensionales:

$$\phi_{app}^* = \frac{1}{\eta_{app}^*}; \eta_{app}^* = \frac{\eta_{app}}{\eta_0}; \dot{\gamma}_{app} = 8 \frac{\langle Vz \rangle}{D}; Re_N = \rho\langle Vz \rangle D\phi_0; Re_{NN} = Re\phi_{app}^* \quad (12)$$

Las primeras dos son al fluidez y la viscosidad aparente, la tercera es la rapidez de deformación, el Reynolds newtoniano y el Reynolds no newtoniano el cual es el producto entre el Reynolds newtoniano y la fluidez no newtoniana adimensional. Es importante notar, que se puede deducir un Reynolds reducidos:

$$Re_{crit} = \frac{Re_{NN}}{Re} = \phi_{app}^* \quad (13)$$

Conclusiones

En este trabajo se analiza las propiedades no newtonianas de dos tipos de fluidos no newtonianos en un capilar de radio $r = a$ y longitud $z = L$. Se observa que las propiedades no newtonianas adelgazantes y engrozantes del sistema modifican los perfiles de velocidad y flujo volumétrico respectivamente. Los mecanismos adelgazantes aumentan la velocidad de los elementos materiales y el flujo volumétrico también, mientras que para los mecanismos engrozantes los perfiles y el flujo volumétrico decrecen considerablemente. Partiendo de la definición del factor de fricción, se generaliza el número de Reynolds para cualquier ecuación constitutiva viscosa en régimen estacionario. El número de Reynolds generalizado es un múltiplo del Newtoniano multiplicado por una función fluidez generalizada. Finalmente, el factor de fricción generalizado, es un múltiplo del Newtoniano multiplicado por la función viscosidad respectivamente. Finalmente, este trabajo es un esfuerzo en la dirección de obtener expresiones generales balances mecánico-energéticos que contribuyan en el entendimiento constante de sistemas no lineales de la mecánica de fluidos no newtoniana.



Agradecimientos

Investigación realizada gracias al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM <<IN115615 >> << Fenómenos de Transporte y Reología de Fluidos Complejos Aplicados a Sistemas Biológicos>>. MLSV agradece a CONACYT el apoyo de la beca No. 270963 para estudios doctorales.

Referencias

- [1] M. Abou-Dakka, E. E. Herrera-Valencia, A.D. Rey. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 185-186, 1-17 (2012).
- [2] E.E. Herrera-Valencia, A.D. Rey. Phil. Trans. R. Soc. A. 372: 20130369/1-28 (doi: 10.1098/rsta.2013.0369)
- [3] Bird, R.B., Armstrong, R.C. & Hassager, O. 1987 Dynamics of polymeric liquids, vol. 1. New York: John Wiley & Sons.

RHEOLOGICAL STUDY OF THE STRUCTURE MODIFICATION OF ALOE VERA (BARBADENSIS MILLER) MUCILAGE IN A SPRAY DRYING PROCESS

Medina-Torres L,¹ Calderas F,² Sánchez-Olivares G,² Santiago-Adame R,³ Ramírez-Nuñez D. M,⁴ Manero O,⁵

¹* *Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México D.F. 04510, México. luismt@unam.mx*

² *CIATEC, A.C., Omega 201, León Gto., 37545, México*

³ *Departamento de Ingenierías Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Durango, Blvd. Felipe Pescador 1830 Ote., 34080 Durango, Dgo. México.*

⁴ *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango (UJED), Avenida veterinaria, s/n, Circuito Universitario, C.P. 34120, Durango, Dgo. México.*

⁵ *Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México, D.F., 04510.*

Resumen

Aloe vera (barbadensis Miller) mucilage powder was obtained by spray drying and then suspended in aqueous solutions (reconstituted). The rheological behavior of the reconstituted mucilage was evaluated as a function of mucilage concentration, temperature, pH and ionic strength. Mucilage solutions exhibited shear thinning non-newtonian behavior. The viscosity was found to be dependent on ionic strength, such as in the case of polyelectrolyte solutions where, as the ionic strength increases, the viscosity decreases. This dependence was more evident when divalent cations were used. A marked dependence of viscosity on pH was observed: upon increasing the pH, viscosity increases. The linear viscoelastic data showed characteristics of a weak gel behavior, with a crossover point (storage module G' = loss module G''), which suggests a change in molecular conformation and a random coil arrangement in the molecules of mucilage. The spray dried powders were compared with fresh mucilage regarding chemical composition and mechanical flow behavior. Results showed little change which evidences mucilage structure preservation through the spray drying process when optimum spray drying conditions are used. Finally, an inlet flow of 1.5 L/h, temperature of 150 °C and atomization rate of 27500 rpm were found to be the best condition for SD process.

Introducción

Polysaccharides are used in the food industry for their ability to modify the functional properties of food systems [1]. Polysaccharides are found naturally in many foods, but in some cases they are added to obtain a suitable formulation (flow or texture properties). In past years, choosing the best polysaccharide depended almost exclusively on the user experience. Nowadays, new knowledge of the functional properties of polysaccharides at the molecular level has allowed for a better selection of the appropriate biopolymer for specific needs in the chemical industry. However, more than one polysaccharide can impart a functional property of a specific product, which is why the formulation, economics and availability of polysaccharides play an important role in the final formulation [2]. These biopolymers have the advantage that they are considered as natural food by consumers, therefore having high acceptance. A very popular plant in the family Cactaceae is Aloe vera (barbadensis Miller) (AV from here on), has been widely studied due to its healing properties.

The purpose of this study is to characterize the flow thickening properties of the reconstituted AV mucilage powders obtained by spray drying and obtain the best conditions for minimizing sample degradation verified through molecular weight preservation of the AV powders.

Experimental

AV leaves were collected from the dry areas of Mexico (Durango, Dgo), from a cultivated land area of 2500 m², with a production of 2.5 tons per year under controlled irrigation. These plants have a thick and short herbaceous stem with a diameter of 10 cm and height of 20 to 25 cm on average, prior to the stage of flourishing. The leaves have S shape towards the tip (center are erect or slightly curved and thinner) with 70 to 90 cm on average height and 8 cm thick. The face is concave and the underside is convex, smooth and slightly grooved longitudinally, with crass, soft and flexible texture; with yellow sharp spines at the edge and oriented towards the apex. Only the bright green leaves without brown spots with 24 to 30 months old on average that grew in the outer part of the plant were cut. These plants were grown under controlled conditions: constant organic fertilizer every two months and a controlled drip irrigation system. A Mobile Minor parallel flow spray dryer (model Niro, Copenhagen, Denmark) equipped with a rotary atomizer (Minor TS M02/A) was used to dry the AV mucilage solution. SD conditions (see Table 1) were used according to previous reports [3] to obtain the optimum mechanical and functional properties of the SD process (150°C, 1.5 L/h and 27 500 rpm).

The molecular weight of mucilage was estimated by HPLC (Perkin-Elmer Model 250) equipped with a G 2000 SW column (TSK-GEL), a IR refractive index detector (Perkin-Elmer series 1000) and an integrator (Spectra -Physics, SP4270 model). Sodium nitrate (50 mM) was eluted at 50°C with a flow rate of 0.7 mL/min. Dextrans (commercial grade, Sigma EE.UU, Leuconostoc mesenteroides: B-152 strain and dextran T70 Produced by Pharmacia Biotechnology, Sweden) with a molecular weight from 5000 to 87,000 Da were used as standards. The mucilage was dissolved in deionized water and then filtered prior to analysis.

Spray dried powder mucilage samples were re-suspended in deionized water using a magnetic stirrer (Thermo Scientific, Telesystem 15) at 500 rpm at $24 \pm 1^\circ\text{C}$ for 90 min. Samples at 0.06 g/mL were prepared to study the effects of changes in pH, temperature and ionic strength on the rheological behavior of mucilage. All rheological measurements were performed in a stress controlled rheometer (AR-G2, TA Instruments) using a cone and plate geometry ($d = 60$ mm, 1° angle) with a peltier plate system attached to a recirculating water bath (Haake, Germany, Mod. F3T). Samples were characterized in tests of simple shear viscosity.

Resultados y Discusión

The process conditions, yield and moisture content of SD powders (T1-T8), freeze dried powder (T9, used for comparison purposes) and fresh mucilage (T10), the latter with 3 °Bx, pH 4.6 and total solids content (M) of 0.12 g/kg, are shown in Table 1. According to the operating conditions of SD, the time that the particles remain inside the dryer (residence time) which is directly related to the inlet flow (F_f), and the speed with which they are sprayed (rotary atomizer velocity, A_s) has great influence on the moisture content (Hum) and the degree of particle agglomeration (stickiness) [4]. For example, sample T5 shows the lowest attainable yield (Y) which is possibly related to the low inlet flow (1.5 L/h) which represents a long residence time combined with a high temperature gradient $DT=Ti-To$ (150-67°C). Sample T6 in comparison results in a higher yield value which is attributable to the lower temperature gradient and higher atomization speed (27500 rpm) as compared to sample T5 (23000 rpm).

Table 1. Process conditions and sample ID

Treatment	Ti (°C)	To (°C)	Tw (°C)	Ff (L/h)	As (rpm)	Y (g/kg)	M (g/kg)
T1	170	98	55.12	1.5	23000	0.09	0.08
T2	170	98	46.3	1.5	27500	0.12	0.10
T3	170	98	55.12	1.7	23000	0.08	0.08
T4	170	95	46.3	1.7	27500	0.13	0.11
T5	150	67	48.63	1.5	23000	0.06	0.08
T6	150	98	40.85	1.5	27500	0.11	0.12
T7	150	75	48.63	1.7	23000	0.16	0.08
T8	150	78	40.85	1.7	27500	0.16	0.11
T9 Freeze drying	-40	25	--	--	--	0.18	0.10
T10, Fresh mucilage	--	--	--	--	--	--	0.12

From elution profiles by HPLC, the molecular weight for the SD mucilage was determined, a value of 4.18×10^4 for sample T6 was found while for fresh mucilage, the value was 5.96×10^4 . The reduction in Mw is expected due to the thermal treatment and the high shear forces developed in the SD chamber. However, the difference is less than 10% of the reference Mw which evidences the structure preservation achieved at the best drying conditions while preserving the antioxidant activity.

Typical viscosity curves as a function of the concentration of mucilage are shown in Figure 1. Sample with treatment T6 is used here at two different concentrations (0.03 and 0.06 g/mL) and compared with fresh mucilage, freeze dried mucilage and Xanthan gum. In general, mucilage solutions behave as shear thinning fluids ($n < 1$) in simple shear flow, i.e. the viscosity decreases when increasing the shear rate. Notice that the flow properties of commercial biopolymers (xanthan gum) are similar to those of AV mucilage 0.06 g/mL (Figure 1). The values of viscosity of a solution 6 g/100mL mucilage are comparable to xanthan solution 0.03 g/mL. This result is quite interesting considering the economic importance, stability and commercial uses of xanthan gum.

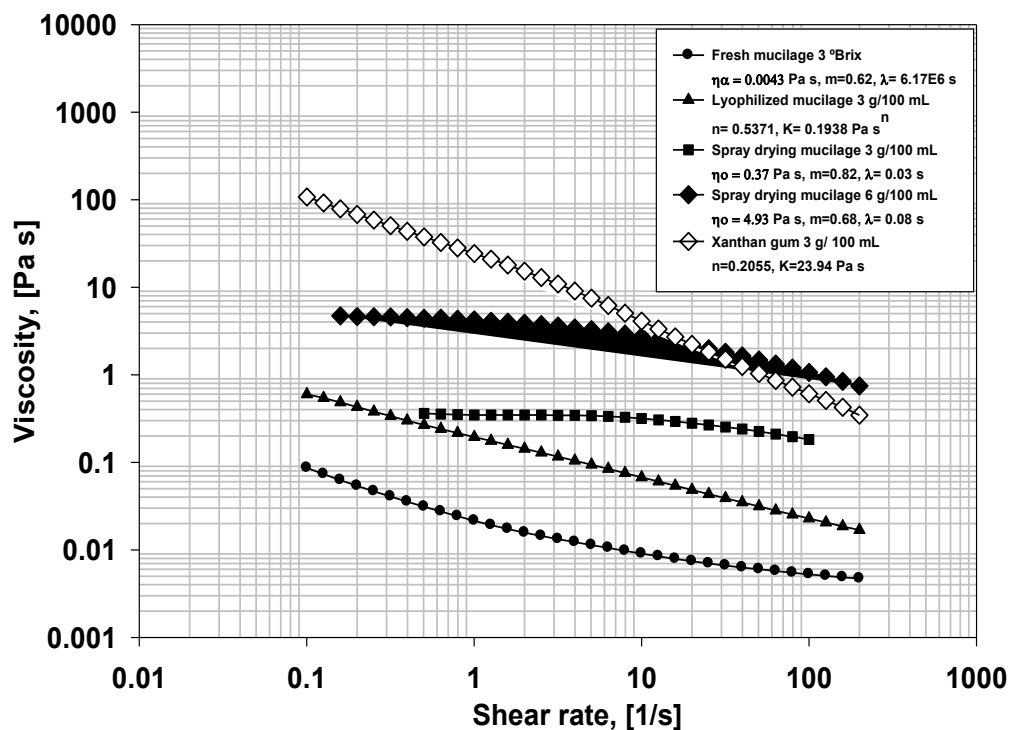


Figure 1. Steady state viscosity versus shear rate curves for the most representative samples

Conclusiones

Aloe Vera mucilage powders were produced by spray drying at different process conditions and analyzed in relation to their moisture content and molecular weight. Reconstituted powders were evaluated by rheology techniques. The rheological behavior of fresh AV mucilage, lyophilized and SD powders resuspended in aqueous medium showed shear thinning behavior ($n < 1$). The results suggest a random coil configuration for the AV mucilage. Results evidence that it is possible to preserve the physical properties and structure of the SD Aloe Vera powders at specific process conditions that minimize the effect of the thermal processing.

Referencias

- [1] Medina-Torres L., Brito-de La Fuente E., Torrestiana-Sánchez B., Katthain R. Chemistry Hydrocolloid, 14: 417-424 (2000).
- [2] Whistler R. L. Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives in Introduction to Industrial gums. Academic Press Inc., U.S.A. (1993), pp. 1-19.
- [3] Cervantes-Martínez C. V., Medina-Torres L., González-Laredo R. F., Calderas F., Sánchez-Olivares G., Herrera-Valencia E. E., Gallegos Infante J. A., Rocha-Guzman N. E, Rodríguez-Ramírez J. Food Science and Technology—LWT, 55: 426-435 (2014).
- [4] Chiou D., Langrish T. A. G, Journal of Food Engineering, 82: 84-91 (2007).



OPTIMIZACIÓN DE LA OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE DESECHOS DE PIÑA

H. A. Salgado-Zagal¹, J. Camacho-Anaya², L. E. Roque-Barbosa³, E. Rubio-Rosas⁴, R. Agustín Serrano⁴, M. J. Granados-Baeza¹, A. Álvarez-Castillo¹

¹Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación–Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Calzada Tecnológico No. 27, Col Ampl. Plan de Ayala, Zacatepec, Morelos, México, C.P. 62780, nuabli@yahoo.com.mx

²Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Km 22, Carretera Tenango - Marqueza, Santiago Tilapa, 52650 Santiago Tianguistenco, Méx.

³Instituto Tecnológico de Lázaro Cárdenas, Melchor Ocampo 2555, Cuarto Sector, 60950 Lázaro Cárdenas, Mich.

⁴ Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología OTC- BUAP ,Prolongación de la 24 Sur y Av. San Claudio, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, 72570 Puebla

Resumen

Se analizó la influencia de las variables de proceso sobre el contenido de celulosa en el tratamiento químico del bagazo de piña. Las variables independientes que se estudiaron en la obtención de la celulosa son el tiempo de reacción (2, 4, 6 y 8 horas), concentración de KOH (5, 7.5, 10, 12.5 y 15 %) y dos temperaturas (40 y 80 °C). Se determinó con análisis gravimétrico que el producto de reacción consistía principalmente de celulosa y mediante análisis por difracción de rayos X se encontró que la celulosa presenta polimorfismo (tipo I y II). Los datos indican que las condiciones mejores de generación de celulosa fueron a una concentración de 7.5 % de KOH, una temperatura de 40°C y un tiempo de 4 horas.

Introducción

La piña es la planta más conocida de las 2,700 especies agrupadas en 56 géneros de la familia Bromeliaceae, es cultivada para alimento, su nombre científico es *Ananas comosus* (L.) Merr¹ y crece en las regiones tropicales y subtropicales del Continente Americano (Neotropical). Ésta fruta es utilizada principalmente en el mundo de la Industria de enlatados, siendo el principal producto la presentación en rodajas o en cubos, pero también, se utiliza en la producción de Jugos y mermeladas. En la producción de jugos, por lo general, el subproducto denominado bagazo de piña no tiene ninguna utilización.

Por otro lado, de acuerdo a los datos proporcionados por la FAOSTA se produjeron en México durante el 2012, 759976 toneladas de piña obtenidas en un área de cultivo de 17708 hectáreas². Además, las industrias en México generan alrededor de 12,900 toneladas de bagazo de piña al año de los cuales un 30% es utilizado como alimento para ganado y el resto se desecha³, por lo que es importante, sustentable e innovador encontrar usos alternativos a este subproducto. Uno de las tendencias de estos usos alternativos es la obtención de la celulosa a partir de materiales lignocelulósicos.

Dada esa reciente importancia, la optimización del proceso de obtención de celulosa se ha realizado utilizando diferentes sustratos, entre los que podemos mencionar son higuera (*Ricinus communis* L.)⁴, bagazo de caña⁵, la piña del Agave tequilana Weber⁶, etc. Pero en la búsqueda bibliográfica no se ha encontrado algo relacionado con la optimización del procesos de obtención de celulosa a partir del

substrato de bagazo de piña. Por lo que el presente trabajo reporta la optimización del proceso químico de la obtención de la celulosa utilizando éste desecho, utilizando las variables independientes de concentración de KOH, temperatura y tiempo de reacción.

Parte Experimental

Bagazo de Piña. El bagazo de la piña se obtuvo directamente de la fruta denominada piña miel después de haber licuado la parte comestible de esta fruta y se secó a 60°C durante un día en una estufa de convección forzada.

Optimización de la obtención de la celulosa. El proceso de cocción a la sosa para la obtención de celulosa reportado con anterioridad⁷ se aplicó de acuerdo al diseño experimental de la Tabla 1: Se probaron 5 concentraciones de KOH (5, 7.5, 10, 12.5 y 15 %), cuatro tiempos de Reacción (2, 4, 6 y 8 horas) y dos temperaturas (40 y 80 °C).

Tabla 1. Diseño experimental en la obtención de la celulosa

Concentración (% KOH)	Tiempo (Hrs)							
	2		4		6		8	
	40 (°C)	80 (°C)	40 (°C)	80 (°C)	40 (°C)	80 (°C)	40 (°C)	80 (°C)
5	1	2	3	4	5	6	7	8
7.5	9	10	11	12	13	14	15	16
10	17	18	19	20	21	22	23	24
12.5	25	26	27	28	29	30	31	32
15	33	34	35	36	37	38	39	40

Caracterización de la celulosa. Se caracterizó la celulosa por medio de Difracción de rayos X. Se utilizó Microscopía óptica de la celulosa a 200x para observar las características morfológicas de las fibras. También, se obtuvo el contenido de celulosa y lignina mediante el método gravimétrico^{8,9}.

Resultados y Discusión

El contenido de celulosa y lignina del bagazo de piña promedio fue 53 % y 8.7%, respectivamente. Estos valores del contenido son cercanos al encontrado en hojas de piña reportado por Abdul Khalil¹⁰.

La eficiencia de la reacción se encuentra enlistada en la Tabla 1 para las condiciones de optimización. La apariencia de la celulosa fue de color blanco característico de la celulosa microcristalina [CMC]¹¹ (ver Figura 1).

Las Figura 2 y 3 muestran en forma gráfica la eficiencia de la reacción en función de la concentración de KOH y del tiempo de reacción a 40 y 80°C respectivamente. Como puede apreciarse el mejor rendimiento de la reacción se obtiene a una concentración de 7.5 % de KOH, a una temperatura de 40 °C y a un tiempo de reacción de 8 horas.

Tabla 2. Eficiencia de la reacción para la obtención de la celulosa a las condiciones experimentales

Concentración (% KOH)	Tiempo (Hrs)							
	2		4		6		8	
	40 (°C)	80 (°C)	40 (°C)	80 (°C)	40 (°C)	80 (°C)	40 (°C)	80 (°C)
5	0.247	0.277	0.247	0.253	0.215	0.245	0.173	0.329
7.5	0.277	0.288	0.38	0.268	0.283	0.264	0.35	0.303
10	0.239	0.286	0.285	0.275	0.22	0.298	0.328	0.31
12.5	0.276	0.274	0.28	0.325	0.303	0.296	0.327	0.289
15	0.279	0.279	0.279	0.265	0.199	0.242	0.31	0.293



Figura 1. Imagen de microscopia óptica (200x) de la celulosa extraída del bagazo de piña a 7.5% en peso de KOH y a 40 °C

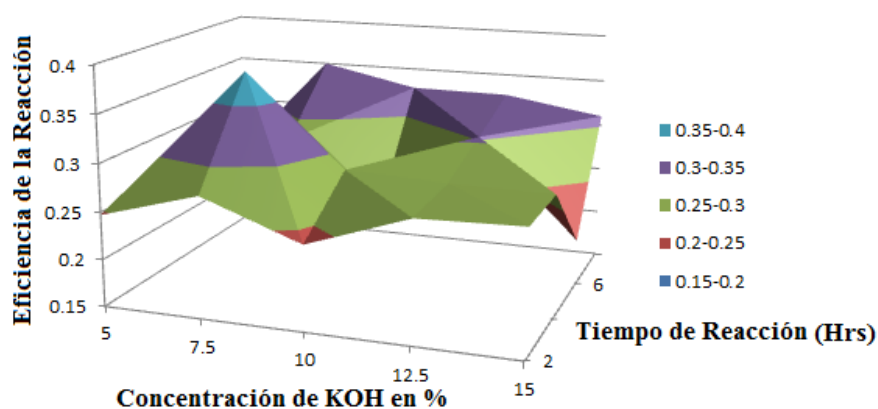


Figura 2. Eficiencia de la reacción en función de la concentración de KOH y del tiempo de reacción a 40°C

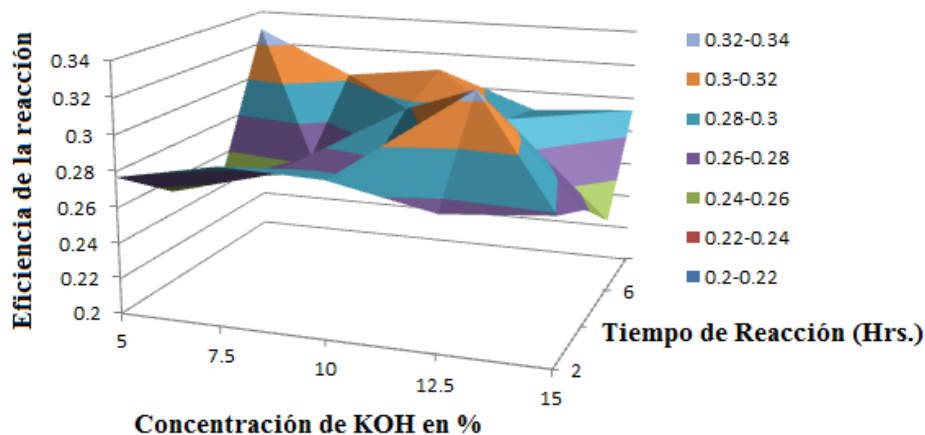


Figura 3. Eficiencia de la reacción en función de la concentración de KOH y del tiempo de reacción a 80°C

En la Figura 4 se observa el difractograma de rayos X de la celulosa extraída a las condiciones de 80 °C de temperatura, dos horas de reacción con una concentración de KOH de 5 % en peso. En esta Figura se aprecian principalmente los picos de difracción característicos de la MCC para la celulosa tipo I¹², pero también contiene el tipo II, presentando polimorfismo. Esto coincide con lo reportado en la literatura para celulosa extraída de olotes de maíz¹³. También se encontró que el tipo de celulosa (I o II) depende fuertemente de las condiciones de reacción tal y como lo han expresado en otras publicaciones¹⁴

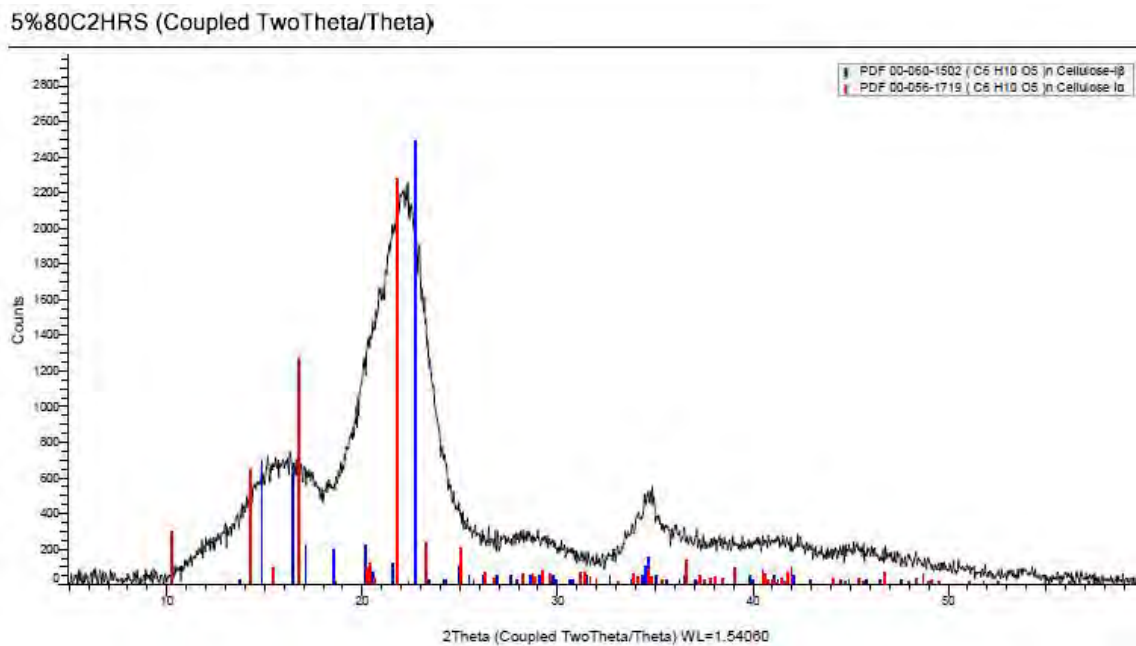


Figura 4. Difractograma de Rayos X de la Celulosa obtenida a 5% en peso de KOH, a 80 °C y 2 horas de tiempo de reacción



Conclusiones

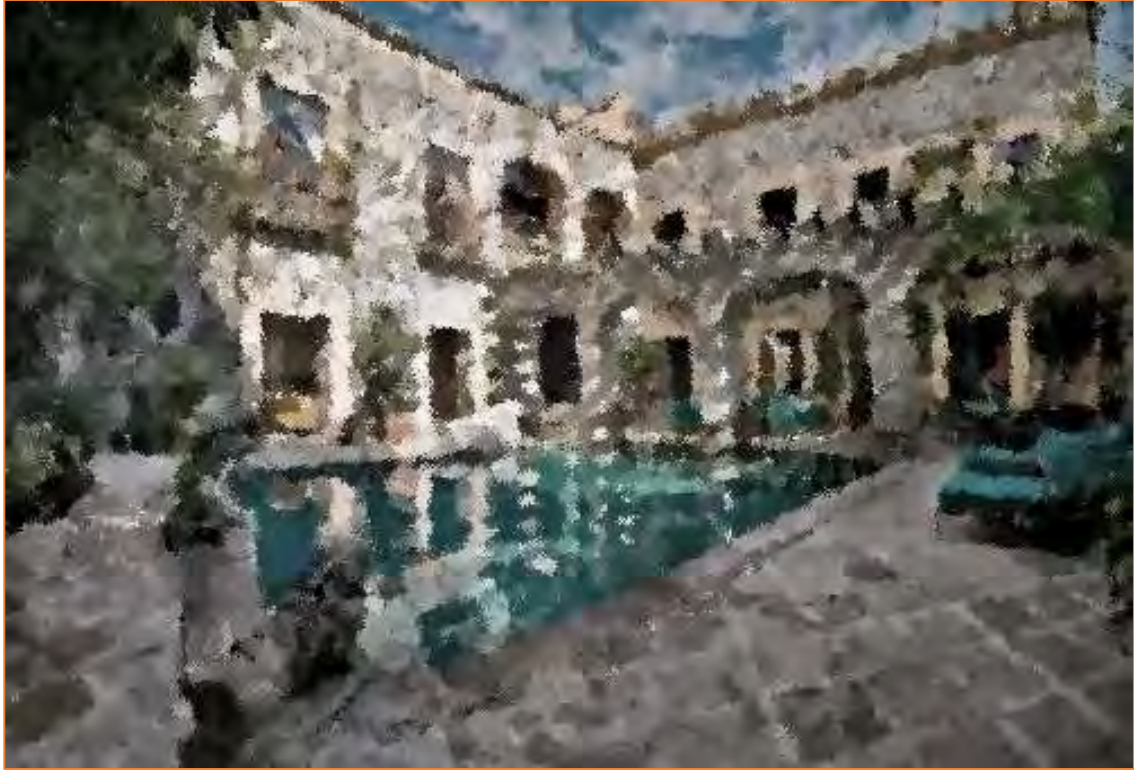
Se obtuvo principalmente celulosa microcristalina (MCC) con el método químico descrito en la presente comunicación. El tipo de celulosa (I o II) en la reacción química descrita depende fuertemente de las condiciones de reacción que se empleen en la obtención.

Agradecimientos

El tercer y cuarto autor agradece el apoyo económico y administrativo de su institución y del programa Delfin. Además, los autores desean agradecer al Ing. J. Guadalupe Jesús Gorostieta Vargas y Erik Erik Guilbert García por el apoyo de las instalaciones del laboratorio en la síntesis de la celulosa.

Referencias

1. Ma. D. García Suárez, H. Serrano, *ContactoS*, 56, 55-61 (2005).
2. <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>.
3. R. Antonio Cruz, et al, *Afinidad LXVIII*, **551**, 38-43 (2011).
4. J. Anzaldo-Hernández, T. Escoto-García, S. Morales-Castro, A. Rodríguez-Rivas, *U. Tecnociencia*, 5 (1) 79- 86 (2011).
5. M. Granados-Baeza, M. M. Dominguez-Dominguez, A. Álvarez-Castillo, Francisco Javier Hernández Campos, XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C., Merida Yucatán, 7-10 de Noviembre del 2012, pp 130-136.
6. M. A. Quintana-Vega, Aprovechamiento integral del bagazo de la piña de Agave tequilana Weber: Caracterización de fracciones lignocelulósicas obtenidas por un proceso organosolv, tesis de maestría en Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos, CEPROBI-IPN, 2012.
7. L. V. Alvarez-Salgado, D. Arriaga-Rodríguez, H. A. Salgado-Zagal, M. J. Granados-Baeza, A. Licea-Claverie, A. Zizumbo, A. Alvarez-Castillo, CELLULOSE NANOPARTICLES FROM PINEAPPLE COMESTIBLE FIBER, Symposium 1D, Nanostructured Materials and Nanotechnology, XXIV International Materials Research Congress, Cancun Q. Roo, August 16 - 20, 2015.
8. N. Abdullah, N. Ejaz, M. Abdullah, U. N. Alim, S. Firdous, *Micol. Apl. Int.*, 18(2), 15-19 (2006).
9. M. M. Dominguez-Dominguez, F. J. Hernández-Campos, M. J. Granados-Baeza, A. Alvarez-Castillo, XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C., Coatzacoalcos Veracruz, 6-9 de Noviembre del 2013.
10. A. Khalil et al, *BioResources* **1(2)**, 220-232, (2006).
11. P. Romero Vilorio, S. Marfisi, P. Oliveros Rondón, Blanca Rojas de Gáscue, Gladys Peña, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **15(6)**, 286-300 (2014).
12. I. Isogai, Allomorphs of cellulose and other polysaccharides. In: Gilbert RD (ed) *Cellulosic polymers, blends and composites*, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati (1994)
13. C. P. Azubuike, A. O. Okhamafe, *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 1-9 (2012).
14. B. S. Doczekalska, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 13, 87-89 (2005)



6. MATERIALES COMPUESTOS

POLIMÉRICOS



OBTENCIÓN DE UN MODELO TEÓRICO PARA EL CÁLCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA: RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES

Yeraldin Olivares Maldonado¹, Eduardo Ramírez Vargas¹, Luis Francisco Ramos de Valle¹, Sandra Corasanitti², Fabio Gori²

¹ *Departamento de Procesado, Centro de Investigación en Química Aplicada, Boulevard Enrique Reyna Hermosillo #140, C.P. 25253 Saltillo, Coahuila, México (yera379@yahoo.com.mx)*

² *Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Roma "Tor Vergata", Via del Politecnico 1, 00133 Roma, Italia*

Resumen

Actualmente los nuevos equipos han presentado una tendencia hacia la disminución en su tamaño, y generalmente éstos tienen una gran producción de calor que debe ser liberado, lo cual vuelve necesario incrementar la conductividad térmica (k) de los materiales. En el presente estudio se desarrolló un modelo teórico para predecir la k de compuestos poliméricos en función de la fracción volumétrica (ϕ) y estudiar el caso de un contacto imperfecto matriz-partícula. Los resultados fueron comparados con determinaciones experimentales. Los resultados teóricos y experimentales presentan una tendencia de incrementar k con mayor ϕ y una disminución en k en el caso de contacto imperfecto.

Introducción

La tendencia a la miniaturización de los equipos electrónicos y satelitales hace necesario el diseño de materiales con mayor eficiencia en la disipación del calor [1], es decir, mayor conductividad térmica (k). La obtención de compuestos poliméricos con partículas térmicamente conductoras es un recurso que se ha empleado para obtener estas propiedades [2-5]. Existen diferentes factores que determinan la conductividad térmica final del compuesto, entre éstos se encuentran las conductividades de los componentes (matriz y partícula) y la cristalinidad del polímero (mayor cristalinidad mejora la conductividad térmica del polímero). El tamaño de partícula, morfología, concentración, dispersión, orientación, interfase entre la matriz y la partícula también afectan la conductividad térmica. El empleo de herramientas como los modelos teóricos que predicen la conductividad térmica de los compuestos resulta muy útil para soportar los resultados experimentales y reducir la cantidad de experimentos. Gori y col. [6, 7] han logrado desarrollar un modelo para la predicción de la conductividad térmica en compuestos cerámicos. Con el fin de calcular la conductividad térmica teórica y el estudio de un contacto imperfecto matriz-partícula, se obtuvo un modelo basado en la ley de Fourier bajo la consideración de isotermas paralelos de calor. Los resultados teóricos fueron comparados con los determinados experimentalmente para el sistema Nitruro de Boro/Polietileno de Alta Densidad.

Parte Experimental

Materiales

Se empleó polietileno de alta densidad (HDPE), con un índice de fluidez de 5.0 g/10 min, densidad de 0.9665 g/cm³, temperatura de fusión de 130°C. La conductividad térmica del HDPE es 0.35 W/m·K.

El nitruro de boro (BN) fue suministrado por Lower Friction con forma hexagonal y un tamaño de partícula de 70 nm. La conductividad térmica del BN [8] es 30 W/m·K.

Obtención de compuestos

En un primer paso se realizó una mezcla manual de las nanopartículas y el HDPE. Posteriormente esta mezcla fue alimentada a un mezclador interno y procesada durante 15 minutos, 60 rpm, con rotores tipo roller. Las concentraciones empleadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla1. Concentraciones de los compuestos HDPE/BN

Polietileno de Alta Densidad (HDPE)/Nitruro de boro (BN)			
$\rho = 2.41 \text{ g/cm}^3$			
Compuesto	C. Partícula (% vol)	C. Partícula (% peso)	C. HDPE (% peso)
HDPE	0	0	100
BN 1.3	1.3	3.2	96.8
BN 4.4	4.4	10.3	89.7
BN 10	10	21.7	78.3
BN 30	30	51.7	48.3

Cálculo de la conductividad térmica

Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC)

Para la medición de la conductividad térmica de los compuestos se empleó una técnica desarrollada a partir de la norma E1952-06. Se prepararon dos muestras, un cilindro de 5.6 mm de diámetro y 6.5 mm de longitud; un disco con diámetro de 5.9 mm y espesores de 0.5 mm. La medición fue realizada en modo cuasi-isotérmica, amplitud $\pm 0.5 \text{ C}$, periodo de 40 s, temperatura de 25 °C.

La capacidad calorífica aparente es obtenida a partir de la muestra gruesa, mientras de que capacidad calorífica específica es determinada en la muestra delgada. Para asociar las capacidades caloríficas con la conductividad térmica se empleó la siguiente ecuación:

$$\lambda_o = (8LC^2)/(Cpmd^2P)$$

Donde : λ_o conductividad térmica observada, L longitud de la muestra gruesa, C capacidad calorífica aparente, Cp capacidad calorífica específica, m masa de la muestra, d diámetro de la muestra, P periodo. L, m y d corresponden a la muestra gruesa.

Modelo teórico

En este modelo, la conductividad térmica efectiva de los compuestos, puede ser aproximada teóricamente por la solución de la ecuación de calor en una dimensión. La celda cubica elemental en tres dimensiones para el compuesto se presenta, en la Figura 1, con una partícula térmicamente conductora en el centro y la matriz polimérica alrededor.

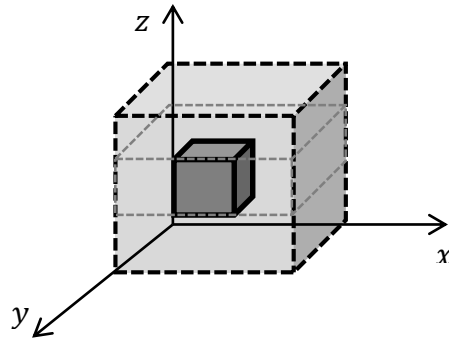


Figura 1. Celda cúbica elemental para los compuestos BN/HDPE

La ecuación de conducción de calor en tres dimensiones para un material no isotrópico es:

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = -[k] \cdot \vec{\nabla}T = - \begin{pmatrix} k_x & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_y & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_z \end{pmatrix} \cdot \vec{\nabla}T$$

donde q es el flujo de calor, k es la conductividad térmica, T es la temperatura, los subíndices x, y, z son la dirección. Las condiciones simétricas de la celda cúbica elemental de la figura 1, permiten asumir $k_x = k_y, k_{xy} = k_{yx}, k_{zy} = k_{yz}$ y $k_{xz} = k_{zx}$, de acuerdo a (6), y el tensor de conductividad térmica puede reducirse a:

$$\begin{pmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{pmatrix}$$

La ecuación de calor puede ser resuelta asumiendo dos condiciones, isotermas paralelos y flujos paralelos verticales, para definir la conductividad térmica en la dirección genérica del vector i :

$$k_i = \frac{\dot{Q}_i \cdot L_i}{\Delta T_i \cdot A_i}$$

donde \dot{Q} es la transferencia de calor, L es la longitud, Δ es una diferencia finita, A es el área. Cuando se asumen isotermas paralelos, significa que la conductividad térmica en la dirección transversal, en este caso en el plano isotérmico, es infinitamente alta. Bajo esta consideración la conductividad térmica estaría determinada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1 - \varphi^{\frac{1}{3}}}{k_m} + \frac{\varphi^{\frac{1}{3}}}{k_m \left(1 - \varphi^{\frac{2}{3}}\right) + k_p \varphi^{\frac{2}{3}}}$$

donde k_{eff} , k_m y k_p son las conductividades térmicas del compuesto, la matriz y la partícula respectivamente, φ es la fracción volumétrica de la partícula.

Resultados y Discusión

En la Tabla 2 se puede observar que la conductividad de los compuestos se incrementa debido a la presencia de las partículas térmicamente conductoras. Estos resultados concuerdan con lo obtenido por Yu et al. [9] quienes incorporaron nanopartículas de nitrato de aluminio (nano-AlN) en una matriz epóxica. Sus resultados experimentales mostraron que la conductividad térmica de los compuestos se

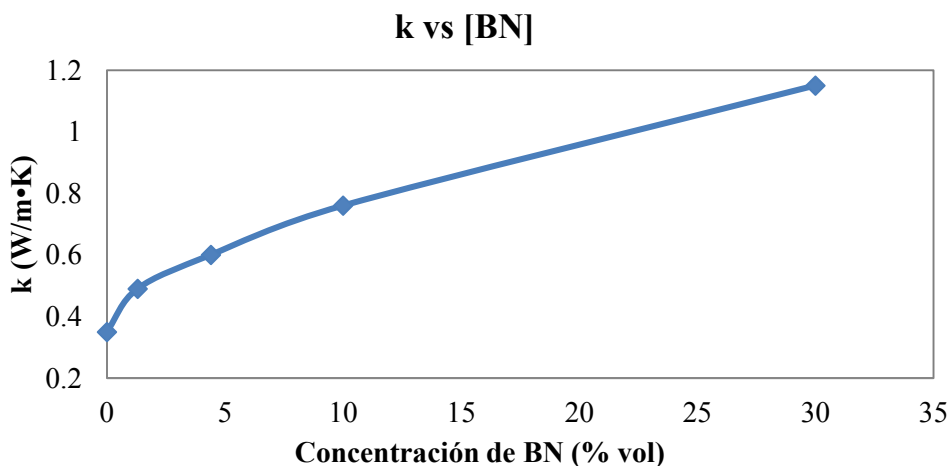
incrementó de manera proporcional con el contenido de nano-AIN; el máximo valor alcanzado fue de 0.47 W/m·K.

Tabla 2. Conductividad térmica de compuestos HDPE/BN

Muestra	Conductividad térmica (W/m·K)	Mejora (%)
HDPE	0.35	0
BN 1.3	0.49	40
BN 4.4	0.6	71
BN 10	0.76	117
BN 30	1.15	229

La Figura 2 nos permite visualizar de una manera más clara los resultados de conductividad térmica contra la concentración volumétrica de BN. La conductividad del compuesto se logra incrementar en un 229% más que el HDPE, es decir, la eficiencia del material para lograr disipar el calor se incrementa a más del doble. Al incrementar la concentración de BN, la posibilidad de posibles contactos entre las partículas es mayor, esto permite aumentar las longitudes del recorrido libre medio de los fonones; si esto sucede, entonces se disminuye la dispersión en los límites de la superficie de las partículas y por lo tanto, se incrementa la conductividad térmica del compuesto.

Figura 2. Incremento de la conductividad térmica con mayor concentración de BN.



Conductividad térmica efectiva

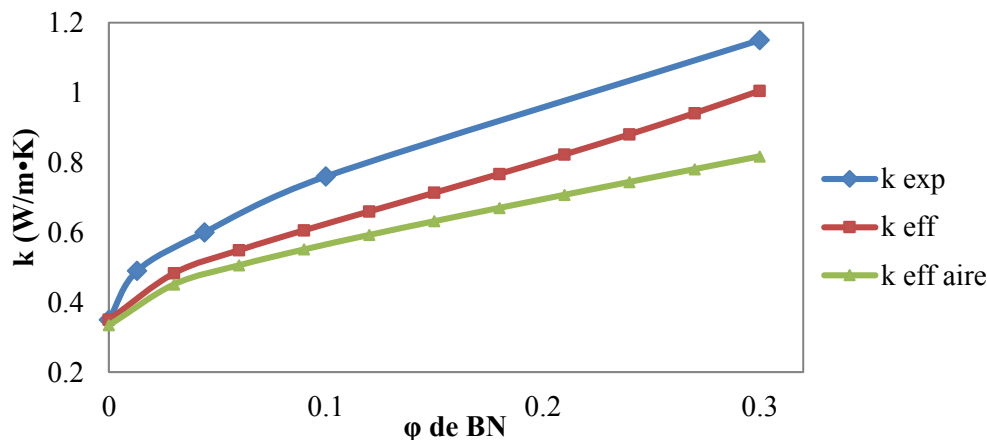
En la Figura 3, se presentan los resultados teóricos y experimentales de conductividad térmica para el compuesto HDPE/BN a diferentes concentraciones. Se analizan tres resultados diferentes, los valores determinados experimentalmente, los valores determinados teóricamente considerando un contacto perfecto y cuando existe aire en la interfase HDPE-BN. Los tres casos presentan una clara tendencia a incrementar k conforme aumenta el contenido de partícula en el compuesto. Como se explicó anteriormente, esto es debido a que se incrementa el contacto entre partículas, lo que favorece el paso

de los fonones y los procesos armónicos durante este proceso; disminuyendo así dispersión de fonones [9,10].

Los valores teóricos se encuentran por debajo de los resultados experimentales, esto podría ser atribuido a que la ecuación final empleada para determinar la k del compuesto sobrestima la aportación de la matriz polimérica en la k del compuesto.

En relación a los resultados bajo la consideración de un contacto imperfecto, permiten conocer hasta donde afecta una mala interacción partícula, donde k disminuye en función del tamaño de la fracción de aire entre la matriz y las partículas. Yu y col. [9] modificaron con grupos silanos las nanopartículas de AlN y las incorporó en una concentración del 5% en peso, determinando mayores conductividades en los compuestos con partículas modificadas.

Figura 3. Conductividad térmica experimental (k_{exp}), teórica contacto perfecto (k_{eff}) y teórica contacto imperfecto ($k_{eff\ aire}$).



Conclusiones

Los resultados experimentales mostraron un incremento de k con mayores concentraciones de BN; el mayor valor de k determinado en los compuestos fue de 229% (1.15 W/m·K) por encima del HDPE. El modelo teórico desarrollado bajo la condición de isotermas paralelos y contacto perfecto, permitió comprobar esta tendencia, aunque sobrestima la aportación de la matriz polimérica en la k del compuesto. De acuerdo a los resultados del modelo considerando un contacto imperfecto, la k del compuesto se disminuye considerablemente, por lo que resulta importante considerar una posible modificación que pueda favorecer las interacciones matriz-partícula.

Agradecimientos Por sus mediciones y sugerencias a los autores les gustaría agradecer a: M. Lozano E., J.A. Cepeda G., R. Cedillo G., J. Rodríguez V., B. A. Puente U., S. P. García R., J. F. Zendejo R., M. C. González C., F. Chávez E., A. Herrera G., S. Zertuche R., C. G. Hernández R., J.U. Peña C.; también al proyecto CONACYT 232753 Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos.



Referencias

- [1] Weber E. H., Tesis Doctoral, Michigan Technological University (1999)
- [2] J. H. Yu, G. Cennini, Microelectronics Journal, Article in press (2014)
- [3] H. Liem, H. S. Choy, Solid State Communications, 163, 41-55 (2013)
- [4] J. A. Hong, J. E. Young, D. P. Sung, S. K. Eung, Thermochemica Acta, 590, 138-144 (2014)
- [5] W. Cui, F. Du, J. Zhao, W. Zhang, Y. Yang, X. Xie, Y.W. Mai, Carbon, 49, 495-500 (2011)
- [6] F. Gori, S. Corasaniti, International Journal of Heat and Mass Transfer, 77, 653-661 (2014)
- [7] F. Gori, S. Corasaniti, W. M. Worek, W. J. Minkowycz, Applied Thermal Engineering, 49, 124-130 (2012)
- [8] G. W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, H. G. Yoon, Composites part A: appl sci and manuf, 37, 727-734 (2006)
- [9] J. H. Yu, J. K. Duan, W. Y. Peng, L. C. Wang, P. Peng, P. K. Jiang, Express Polymer Letters, 5(2), 132-141 (2011)
- [10] F. H. Gojmy, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, K. Schulte, Polymer, 47, 2036-2045 (2006)
- [11] L. F. Ramos-deValle, M. G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, J. Appl. Polym. Sci., 107, 1893 (2008)

EFECTO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE MATERIALES COMPUESTOS PLA-FIBRAS NATURALES

Pérez-Fonseca A.A.^{1,2}, Cisneros-López E.O.², Robledo-Ortíz J.R.³, González-Nuñez R.²,
Ramírez-Arreola D.E.², Rodrigue D.¹

¹ Department of Chemical Engineering and CERMA, Université Laval, Quebec City, Quebec, G1V 0A6, Canada, e-mail: aaperezfonseca@gmail.com

² Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, 44430, México.

³ Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Nogales km 15.5, Las Agujas, Zapopan, Jalisco, 45510, México.

Resumen

En este trabajo se prepararon materiales compuestos de poli (ácido-láctico) con fibras de agave, coco o pino por moldeo por inyección. Los materiales fueron sometidos a tratamientos térmicos que consistieron en mantener las muestras inyectadas a 105 °C por una hora con el objetivo de modificar su cristalinidad y consecuentemente sus propiedades. En este sentido, se analizaron las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales con y sin tratamiento térmico. Se encontró que la cristalinidad aumenta con el tratamiento térmico. El PLA es un material inestable a temperaturas mayores a su T_g, sin embargo al aplicar los tratamientos térmicos se observó una mayor estabilidad térmica, es decir, que con el incremento de temperatura la pérdida en el módulo de almacenamiento de composites con tratamiento fue significativamente menor que en los materiales no tratados. Los resultados de las pruebas mecánicas mostraron que la resistencia al impacto incrementó con el tratamiento, mientras que las resistencias a la tensión y flexión disminuyeron.

Introducción

El uso de fibras naturales como refuerzo de PLA resulta en bio-composites que son sustentables para el medio ambiente. Estos materiales reducen la dependencia de los recursos obtenidos de fuentes petroleras las cuales se están acabando rápidamente [1]. La mayoría de los estudios hechos en composites a base de PLA se enfocan en la mejora de sus propiedades mecánicas (rigidez) a un nivel que se satisfagan aplicaciones específicas en las que pueda remplazar polímeros como el polipropileno [2]. Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas en composites de PLA con fibras naturales, algunos investigadores han utilizado diferentes técnicas encontrando buenos resultados. Csizmadia et al. [3] usaron madera impregnada de resina fenólica y reportaron incrementos en las resistencia del material así como disminución en la capacidad de absorción de agua. Awal et al. [5]. prepararon composites PLA/madera con BioAdimide, ellos reportaron mejoras en las propiedades de flexión (17%) y en la resistencia al impacto (25%). Sin embargo la principal desventaja de los materiales hechos con PLA es la mala estabilidad de este biopolímero a las altas temperaturas que ocasionan reblandecimiento de la matriz alrededor de los 60 °C [4]. Para mejorar este inconveniente se ha probado el uso de agentes de nucleación o técnicas de curado (tratamientos térmicos) que ayudan a modificar la cristalinidad de dicho material y a la vez tener una mayor estabilidad térmica. El tratamiento térmico “*thermal annealing*” consiste en someter las muestras a temperaturas controladas por periodos de tiempo específicos. Mathew et al. [6] trataron PLA puro y composites de PLA/celulosa y PLA/madera calentándolos por 3 días a 80 °C, el tratamiento mejoró la cristalinidad de 19, 35 y 45% a 57, 53 y 52% respectivamente. Además el módulo dinámico fue mejorado considerablemente observándose que el material sufría un menor reblandecimiento a temperaturas por encima de los 60°C. Pantani y Sorrentino

[7] prepararon muestras de diferentes PLA puros y los trataron térmicamente por 8 h a 105 °C. Ellos mostraron que las muestras con mayor cristalinidad tenían periodos más largos de degradación.

En este estudio se utilizaron diferentes fibras naturales (agave, coco o pino) como refuerzo de PLA. Los materiales fueron tratados térmicamente para analizar el efecto de este tratamiento sobre sus propiedades térmicas y mecánicas.

Parte Experimental

Los materiales empleados en este trabajo fueron: fibra de agave (*Agave tequilana* Weber var. Azul), aserrín de pino (*Pinus* spp.), fibra de coco (*Cocos nucifera*) y poli ácido-láctico Ingeo 3251 D (Nature Works) con índice de fluidez de 30-40 a 190°C/2.16 kg. Se prepararon por extrusión mezclas 70/30, 80/20 y 90/10 % de PLA-fibra (agave, coco y pino). Las mezclas obtenidas fueron procesadas en una inyectora para obtener placas en las cuales se llevaron a cabo pruebas de resistencia al impacto tipo Charpy (ASTM D6110) y se realizaron análisis térmicos de los materiales utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dinámico mecánico (DMA).

Resultados y Discusión

Propiedades térmicas

Las curvas de DSC presentadas en la Figura 1 muestran que el pico de cristalización desaparece en las muestras tratadas térmicamente lo cual indica que la región amorfa en el sistema no fue detectada. Para el PLA sin tratar, el pico de cristalización se encontró alrededor de 96°C mientras que PLA-agave el pico se presentó en 93.5 °C para las tres composiciones usadas. En PLA-coco el valor de T_c fue de 94 y 92 °C con el menor valor para 30%. Cuando se utilizan fibras como refuerzo, la formación de cristales puede iniciarse en diferentes lugares: en la superficie de la fibra o en los defectos del composite (la interfase) esto dependiendo del tipo de fibra [6]. Para los composites PLA-pino el pico de cristalización se desplazó a temperaturas más altas de 96 a 97.5 °C cuando el contenido de fibra era mayor. Lo cual se asocia con el hecho de que las fibras pueden actuar como sitios de nucleación o restringir la movilidad de las cadenas poliméricas.

El ΔH y la cristalinidad para PLA sin tratar fueron 44.4 J/g y 47.7%, respectivamente mientras que en los materiales con tratamiento los valores fueron 47.9 J/g y 51.5% lo cual confirma el aumento en la cristalinidad por la aplicación del tratamiento. La cristalinidad de los composites también incrementó por el tratamiento térmico, pero el mayor valor de cristalinidad se observó en los composites PLA-agave (57%). Los composites PLA-pino tuvieron incrementos desde 46, 42 y 45 a 51, 52 y 52% para 10, 20 y 30% de contenido de fibra, respectivamente. En los composites de coco la cristalinidad incrementó de 43, 48 y 47% a 49, 49 y 48% respectivamente.

Módulos de almacenamiento

La Figura 2 muestra los módulos de almacenamiento de los materiales como función de la temperatura. Se encontró que el módulo de los composites a 40°C fue superior al del puro PLA (1278 MPa). Esos incrementos son causados debido al refuerzo impartido por las fibras y la buena interacción que hay con el PLA lo cual permite una mejor transferencia del esfuerzo [8]. El tratamiento térmico causó una pequeña disminución en los módulos cuando a 40°C, sin embargo entre temperaturas de 55-80 °C se puede observar que los módulos de los materiales caen drásticamente, lo cual se debe al reblandecimiento de las fibras provocado por los α -relajamientos de las regiones amorfas [6]. La disminución en los módulos es mayor cuando no hay fibras, esto se explica por el efecto de la rigidez de las fibras sobre el PLA [9]. En este caso el tratamiento térmico mejoró la estabilidad térmica del

material permitiendo que la propiedad del módulo de almacenamiento no se afectara tanto como en los materiales sin tratamiento como se puede observar en la Figura 2.

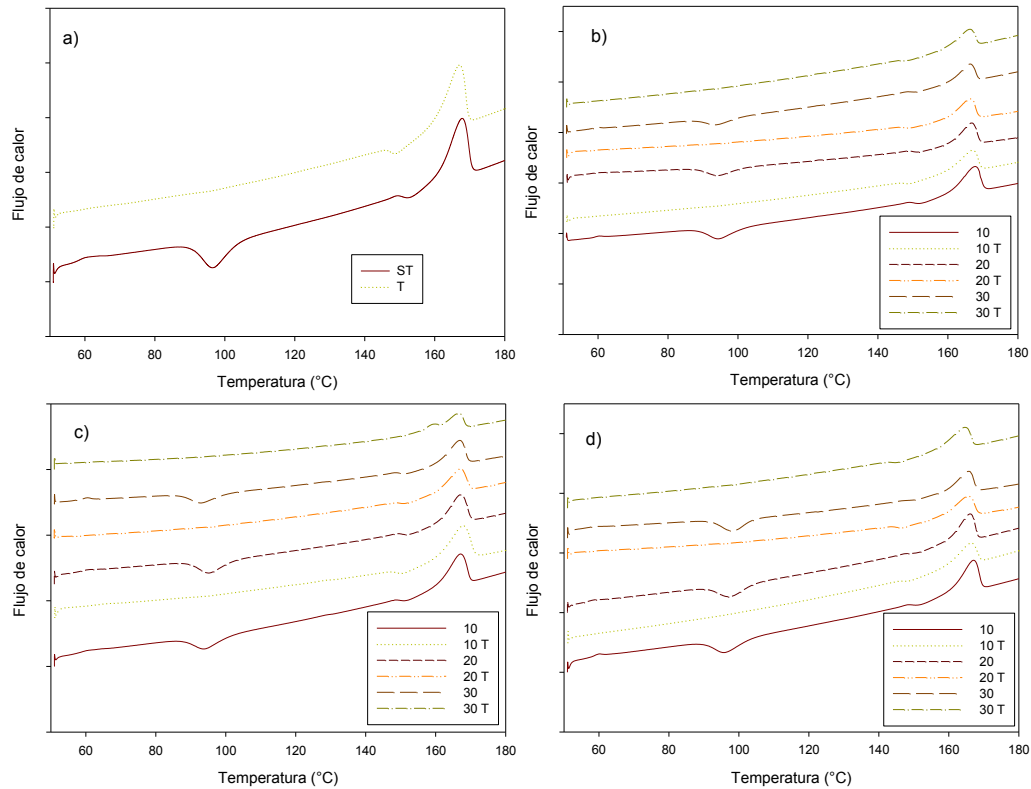


Figura 1. Curvas de DSC de los materiales: a) PLA, b) PLA-agave, c) PLA-coco y d) PLA-pino.

Tabla 1. Resultados de las propiedades térmicas de los materiales

Muestras	Contenido de fibra (%)	Propiedades térmicas								Cristalinidad %	
		T_g (°C)		T_m (°C)		T_c (°C)		ΔH_m (J/g)		ST	T
		ST	T	ST	T	ST	T	ST	T		
PLA		59.9	61.3	167.2	166.9	96	-	44.4	47.9	47.7	51.5
AGAVE	10	60.2	61.3	167.5	166.9	93.5	-	37.1	39.7	44.3	47.4
	20	59.8	61.3	166.7	166.2	93.5	-	33.6	38.1	45.2	51.1
	30	60.0	61.7	166.4	166.2	93.5	-	33.2	37.1	51.1	56.9
COCO	10	61.0	60.6	167.2	166.7	94.0	-	37.2	41.2	43.0	49.3
	20	60.6	60.9	167.0	166.3	94.0	-	35.4	36.4	47.5	48.9
	30	60.3	60.6	166.8	166.7	92.0	-	30.3	31.3	46.6	48.1
PINO	10	60.1	61.0	166.7	166.0	96.0	-	38.4	42.4	45.9	50.7
	20	58.9	61.0	166.6	165.6	97.0	-	30.9	38.5	41.5	51.8
	30	59.7	60.6	165.4	164.4	97.5	-	29.0	34.1	44.6	52.4

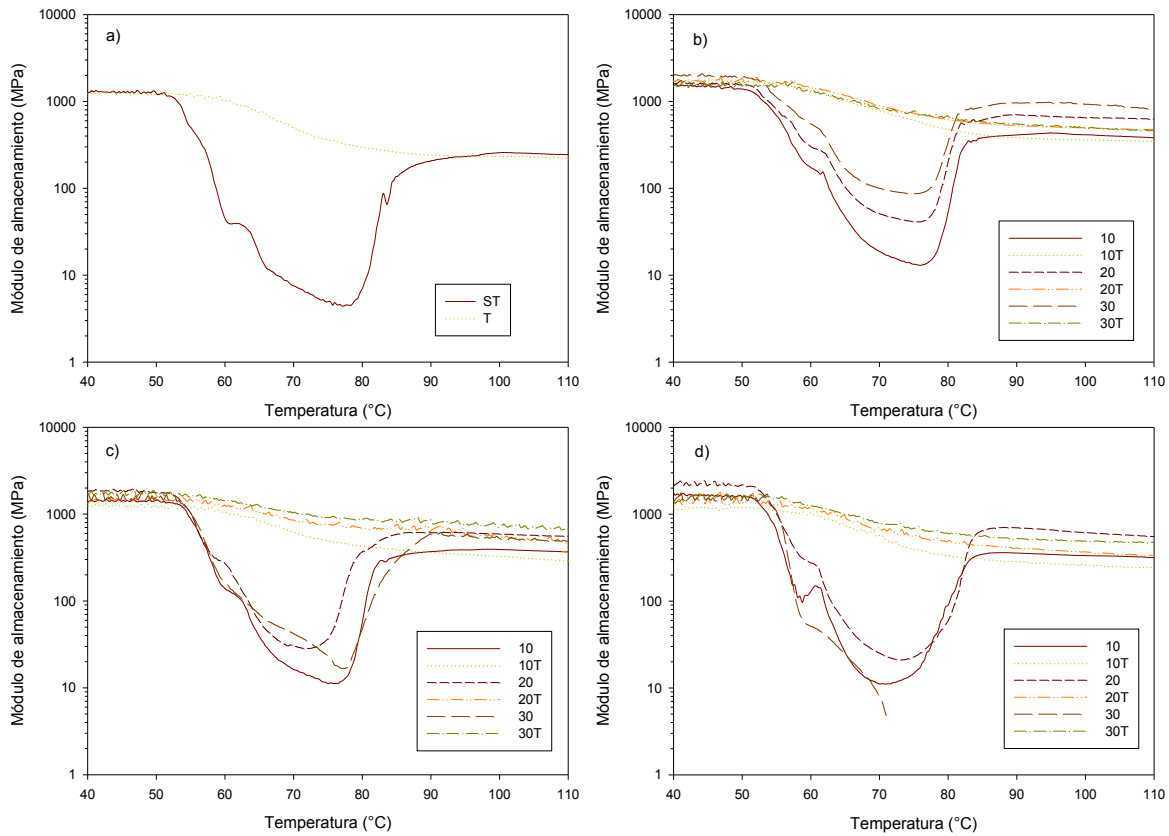


Figura. 2 Módulo de almacenamiento de los materiales: a) PLA, b) PLA-agave, c) PLA-coco y d) PLA-pino.

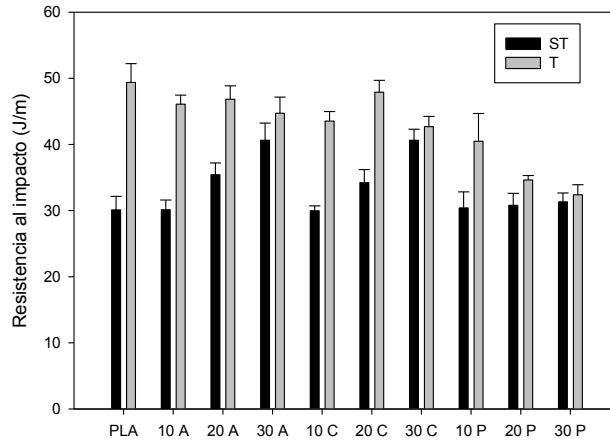


Figura. 3 Resistencia al impacto de los materiales compuestos.

Resistencia al impacto

La Figura 3 muestra los resultados de resistencia al impacto. El PLA puro tuvo una resistencia de 30 J/m la cual incrementó con la adición de fibras de agave y coco a 35 y 40 J/m para 20 y 30% de fibra

total, respectivamente. En el caso del pino la resistencia al impacto permaneció cerca de 30 J/m para las distintas concentraciones. Esto se debe a que el tamaño de la fibra es un parámetro importante en esta propiedad y que al tener una mayor longitud de las fibras el agave y el coco, los esfuerzos de impacto son mejor distribuidos. Cuando las fibras usadas son largas, la resistencia al impacto incrementa porque la energía necesaria para arrancar la fibra es mayor [10]. Los resultados de las muestras tratadas térmicamente mostraron que la resistencia al impacto incrementa bastante gracias al proceso, en el caso del puro PLA el incremento fue de 64%. Para PLA-agave fueron de 52, 32 y 10%. En el caso del coco se incrementó un 45, 40 y 5 % para 10, 20 y 30% de fibra respectivamente. En el pino el efecto fue un poco diferente viendo que solo con 10% de fibra el incremento era significativo (33%).

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio mostraron que el uso de tratamientos térmicos sobre composites hechos a base de PLA y fibras naturales es una alternativa viable y sencilla para incrementar propiedades de este tipo de materiales compuestos, específicamente su estabilidad térmica, cristalinidad y resistencia al impacto.

Agradecimientos

A CONACyT por el apoyo otorgado en la convocatoria: Apoyos Complementarios para la Consolidación Institucional de Grupos de Investigación (#262892).

Referencias

- [1] P.K. Bajpai, I. Singh, J. Madaan, *J Thermoplast Compos Mater*, 27, 52-81 (2012).
- [2] M.S. Huda, A.K. Mohanty, L.T. Drzal, E. Schut, *J Mater Sci* 40, 4221-4229 (2005).
- [3] R. Csizmadia, G. Faludi, K. Renner, J. Móczó, B. Pukánszky, *Compos Part A* 53, 46-53 (2013).
- [4] A. Awal, M. Rana, M. Sain, *Mech Mater* 80, 87-95 (2015).
- [5] V. Baheti, J. Militky, M. Marsalkova, *Polym Compos* 34, 2133-2141 (2013).
- [6] A.P. Mathew, K. Oksman, M. Sain, *J Appl Polym Sci* 101, 300-310 (2006).
- [7] R. Pantani, A. Sorrentino, *Polym Degrad Stabil* 98, 1089-1096 (2013).
- [8] A.K. Bledzki, *J, Prog Polym Sci* 24, 221-274 (1999).
- [9] C. Way, D.Y. Wu, D. Cram, *J Polym Environ* 21, 54-70 (2012).
- [10] R. Tokoro, D.M. Vu, K. Okubo, T. Tanaka, T. Fujii, T. Fujiura, *J Mater Sci* 43, 775-87 (2008).

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE FIBRAS NATURALES Y SU MODIFICACIÓN QUÍMICA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES COMPUESTOS PRODUCIDOS POR ROTOMOLDEO

Cisneros-López E.O.,¹ González-López M.E.,² Pérez-Fonseca A.A.,¹ González-Núñez R.,¹ Rodrigue D.,³ Robledo-Ortíz J.R.^{2*}

¹Departamento de Ingeniería Química, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán #1451, Olímpica, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430. CUCEI, Universidad de Guadalajara,

²Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Carretera Guadalajara-Nogales Km. 15.5, Las Agujas, Zapopan, Jalisco, C.P. 45010, CUCEI, Universidad de Guadalajara, *jorge.robledo@cucei.udg.mx

³Department of Chemical Engineering and CERMA, Quebec City, Quebec, G1V0A6, Canada, Université Laval.

Resumen

En el presente estudio se modificaron químicamente fibras de agave, coco y pino con anhídrido maleico injertado a polietileno, con el objetivo de incrementar su compatibilidad con polietileno lineal de media densidad para la producción de materiales compuestos por rotomoldeo; método carente de esfuerzos cortantes, lo que limita la cantidad de fibra que puede incorporarse como refuerzo. Se realizaron pruebas mecánicas de flexión, tensión, dureza e impacto y se observó la morfología de los composites. Se obtuvieron materiales con morfología uniforme y hasta 40% de fibra, además de mejoras importantes en su resistencia y rigidez (hasta 390% y 400% respectivamente) respecto a composites con fibra no tratada.

Introducción

La preocupación por disminuir el impacto del consumo de polímeros derivados del petróleo, ha incrementado el interés por desarrollar nuevos materiales sustentables [1]. Por otra parte, en México diversos materiales fibrosos, desechos del sector agroforestal, se han convertido en un problema ambiental debido a los grandes volúmenes producidos y a la falta de propuestas tecnológicas para su aprovechamiento industrial [2], tal es el caso de las fibras de bagazo de agave, desecho de tequileras; fibras de coco, residuo de la separación de la cáscara del coco para obtener la nuez; y el aserrín de pino, subproducto del aserrío de trozas de madera.

Una opción para reducir el consumo de polímeros y reciclar las fibras, surge de la mezcla de estos para producir materiales compuestos (composites) [3]. Sin embargo, los grupos hidroxilo presentes en las fibras provocan incompatibilidad con matrices poliméricas hidrofóbicas, lo que resulta en pobres propiedades de los composites [4]. Una solución común es utilizar agentes de acoplamiento, aditivos que mejoran la adherencia fibra-matriz a través de la reducción de la tensión interfacial, o bien, modificaciones químicas de fibras naturales; tratamientos que por medio de reacciones químicas reemplazan los grupos hidroxilo de la pared celular por grupos hidrofóbicos, los tratamientos más conocidos incluyen modificación por acetilación, mercerización, silanos, entre otros [4].

Como resultado de dichos tratamientos se obtienen dispersiones más finas y regulares, y morfologías más estables, sin embargo, en métodos de procesamiento como el rotomoldeo, no existen los esfuerzos de corte necesarios para obtener un buen mezclado, por lo que se propone la utilización de fibras modificadas químicamente [3]. El moldeo rotacional es un método de procesamiento de plásticos que

se encuentran en polvo o como líquidos viscosos (plastisoles) para producir artículos huecos, que presenta un crecimiento anual superior al 10% [5] y un consumo superior a 80 mil ton de polímero en México.

En este sentido, Raymond y Rodrigue [6] trataron partículas de madera de maple en una solución de anhídrido maleico injertado a polietileno (MAPE) para producir materiales compuestos por rotomoldeo. Obtuvieron un incremento en la resistencia a la tensión de 27% (de 15.1 a 19.2 MPa) al añadir 30% de fibra tratada, así como un incremento en el contenido máximo de fibra que puede ser incorporado en los composites. Estos resultados son atribuidos al efecto del tratamiento químico, que incrementa la compatibilidad de la fibra con la matriz, produciendo un material homogéneo y con mejor desempeño mecánico. En el presente trabajo se estudió la morfología y propiedades mecánicas de composites rotomoldeados reforzados con fibras de agave, pino y coco modificadas químicamente con MAPE.

Parte Experimental

Los materiales utilizados fueron: Fibra de agave (Agave tequilana Weber var. Azul) de desechos de tequileras (Tequila, México), fibra de coco (Cocos nucifera) proporcionada por Agrocoir S.A. de C.V. (Colima, México), fibra de pino (Pinus spp.) proveniente de un aserradero en Gómez Farías (Jalisco, México), polietileno lineal de media densidad (PELMD, POLNAC, México), anhídrido maleico injertado a polietileno (MAPE, Polybond 3009, Addivant, USA), así como xileno (mezcla de isómeros, Karal S.A de C.V., México) e hidróxido de sodio (NaOH, Analytyka, México).

Preparación y modificación química de las fibras

Con el objetivo de remover polvo, impurezas y materiales no fibrosos, las fibras de agave y coco se hidrataron durante 24 horas. Las fibras de agave se lavaron en un refinador de discos Sprout-Waldron (discos D2A509NH); la fibra de coco fue lavada a mano en tinas de acero inoxidable. Las fibras fueron secadas en una centrífuga y posteriormente al aire libre. La fibra de pino fue procesada tal como se recibió. Finalmente las fibras fueron llevadas a un molino de navajas y a un tamiz Rotap W.S. Tyler RX30, para obtener partículas de 420-297 μm para agave; 250-210 μm para coco y 595-400 μm para pino.

Para el tratamiento químico, fibras secas (en un horno a 80 °C por 24 h), se llevaron a una solución al 2% (wt.) de NaOH a 25 °C durante 15 minutos en agitación constante, para posteriormente ser lavadas repetidamente con agua desionizada y secadas a 80 °C durante 24 h, esto con el fin de incrementar el número de sitios reactivos (-OH) y facilitar la modificación posterior, que se verificó en una solución al 1% (wt.) de MAPE en xileno a 90 °C durante 30 minutos en agitación constante. Se mantuvo una proporción de fibras en la solución del 10% (wt.) durante todo el proceso. Finalmente las fibras se recuperaron por decantación y se secaron durante 5 días a 80 °C para eliminar el solvente.

Preparación y caracterización de los composites rotomoldeados

Se produjeron materiales compuestos en proporciones de 0, 10, 20, 30 y 40% de fibra modificada y sin modificar con PELMD (previamente mezclados en seco en una mezcladora industrial JR LP12), en una máquina de rotomoldeo piloto de giro biaxial del tipo de línea directa. Mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) TESCAN MIRA 3LMU se observó la morfología de los composites (fracturados con N_2 líquido). Además se realizaron los ensayos de tensión (ASTM D638), en un equipo universal de pruebas mecánicas Instron 5565, dureza Shore D con un durómetro Titanium 0-90HD e impacto Charpy (ASTM D6110) en un impactador Instron Ceast 9050.

Resultados y Discusión

En las micrografías SEM de la interfase (Figura 1 derecha) y la estructura (Figura 1 izquierda) de los materiales compuestos, es posible apreciar que en los composites de fibra sin tratar se aprecian huecos (espacio interfacial) entre la fibras y el PELMD, aglomeración de fibras y fibras que fueron arrancadas (pull-out) de la matriz durante la fractura, lo que sugiere una pobre adhesión entre las fibras, de naturaleza polar y la matriz, no polar [7]. En cambio, los materiales compuestos de fibras tratadas con MAPE, mostraron una menor cantidad de huecos y defectos, y ausencia de fibras arrancadas de la interfase (pull-out). Esto es evidencia de que el tratamiento químico mejoró la compatibilidad entre las fases, generando mayores interacciones secundarias entre ellas, y en consecuencia una transferencia de esfuerzos más eficiente [8]. En la Figura 1 izquierda, es posible apreciar que contenidos bajos de fibra son óptimos para obtener una morfología uniforme, lo que indica que las fibras se encuentran correctamente distribuías en la matriz. En cambio, altos contenidos de fibra sin tratar, generan una estructura porosa y aglomeración de fibras, lo que puede limitar el desempeño mecánico de los composites [9]. Sin embargo, es posible observar una mejora significativa en la morfología de los materiales con altos contenidos de fibra tratada con MAPE: una mejor distribución y contacto fibra-matriz, y una menor cantidad de huecos y defectos. Tal como lo reportado por Raymond y Rodrigue [6], esta mejora podría tener un impacto favorable en las propiedades de los composites y en la cantidad máxima de fibra que puede ser utilizada como refuerzo.

En el caso de los composites reforzados con fibra de pino, no es posible apreciar cambios significativos entre los materiales de fibra tratada y fibra sin tratar, esto se debe probablemente a la interferencia química provocada por la alta cantidad de resinas y extractos que contienen el pino, que impiden que el MAPE se injerte en la superficie de la fibra durante el tratamiento [10].

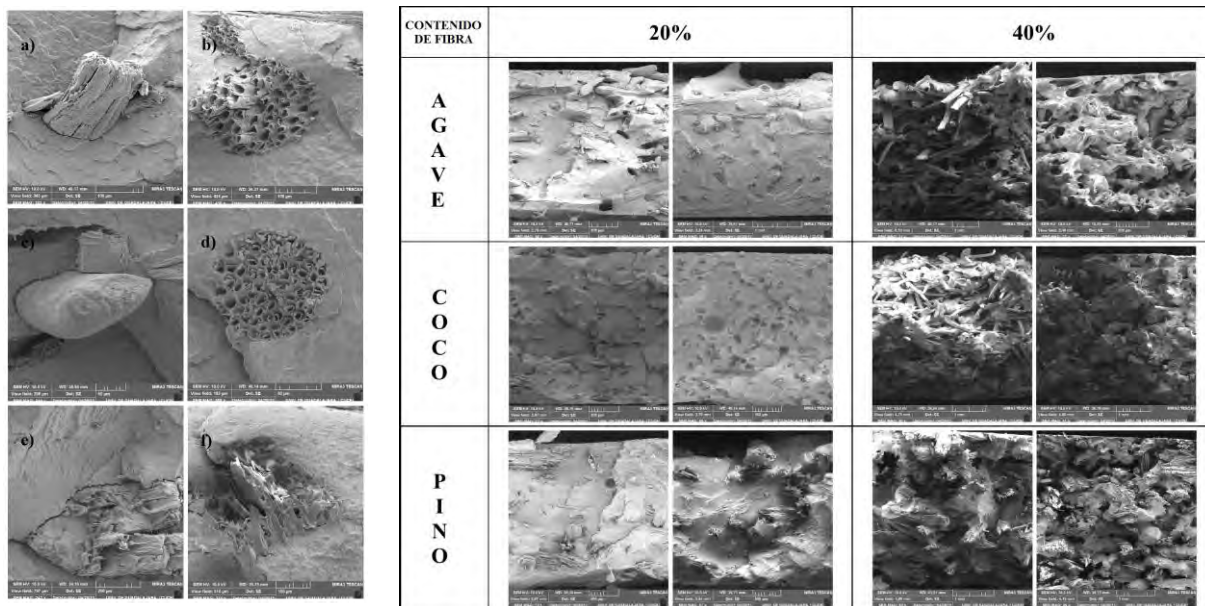


Figura 1. Derecha: Micrografías SEM de la interfase de los composites reforzados con fibras de agave (a) y (b); coco (c) y (d); y pino (e) y (f); sin tratar y tratadas, respectivamente. **Izquierda:** Micrografías SEM de los composites reforzados con fibras sin tratar (columna izquierda) y tratadas (columna derecha) a 20% y 40% wt.

El módulo de elasticidad calculado en el ensayo de tensión para los composites de fibras sin tratar (FST), tratadas (FTM) y PELMD, se presenta en la Figura 2a). En general, se obtuvieron materiales más rígidos al utilizar entre 10% y 20% de FST. En el caso de composites de FTM, se obtuvieron los valores más altos del módulo al utilizar 20% de FTM, superiores hasta en un 55% respecto al PELMD. De acuerdo con Tronc *et al.* [11] el incremento en el módulo de elasticidad se debe a la incorporación de una fase rígida (fibras), que reducen la capacidad de deformación del material compuesto; tal efecto se ve incrementado con un mayor enlazamiento interfacial, resultado del tratamiento químico.

Contrario a lo reportado en otros métodos de procesamiento [12], al incrementar el contenido de fibra (30-40%), el módulo experimenta un decremento importante hasta valores inferiores al PELMD, debido probablemente a la naturaleza del proceso de rotomoldeo, en el cual no existen los esfuerzos de corte necesarios para garantizar una adecuada distribución de las fibras, lo que facilita su aglomeración y la permanencia de poros en el material, afectando las propiedades de los composites [13]. A pesar de ello, los materiales de FTM con altos contenidos de fibra (30-40%) presentaron incrementos significativos en su rigidez, al compararlos con los composites de FST. Por ejemplo, el composite 40% FTM de agave presentó un incremento en el módulo de elasticidad superior al 400% (de 18 MPa -FST- a 91 MPa -FTM-). Raymond y Rodrigue [6] reportaron incrementos de hasta el 49% al utilizar 25% de fibra de maple tratada. Estos incrementos pueden asociarse a una mejorada compatibilidad y a un incremento en la cantidad de fibra que puede ser distribuida en la matriz.

La resistencia a la tensión (Figura 2b) para los composites de FST, disminuye al incrementarse el contenido de fibra, debido a la pobre adhesión fibra-matriz [8]. En cambio, para los materiales reforzados con FTM se aprecia un comportamiento similar al reportado en el módulo: bajas proporciones de FTM (10-20%) producen un incremento en la resistencia por encima del PELMD, pero en altos contenidos de fibra (30-40%), la resistencia disminuye. Sin embargo, al comparar la resistencia de los materiales de FTM con los de FST, se obtienen mejoras importantes. Por ejemplo, con 40% de FTM, los composites de agave y coco presentan incrementos de 390% y 242% respecto a los materiales de FST, respectivamente. Este comportamiento se debe al incremento en la afinidad e interacciones entre las fibras y el PELMD [8], y representa un incremento en la cantidad óptima de fibra que puede incorporarse en los composites [6].

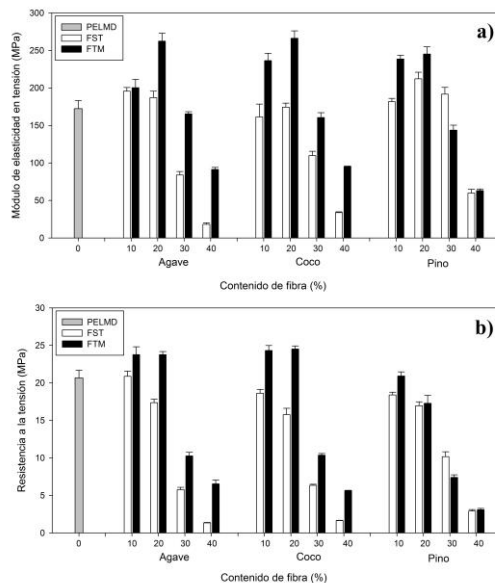


Figura 2. Módulo de elasticidad (a) y resistencia (b) a la tensión de los composites rotomoldeados.

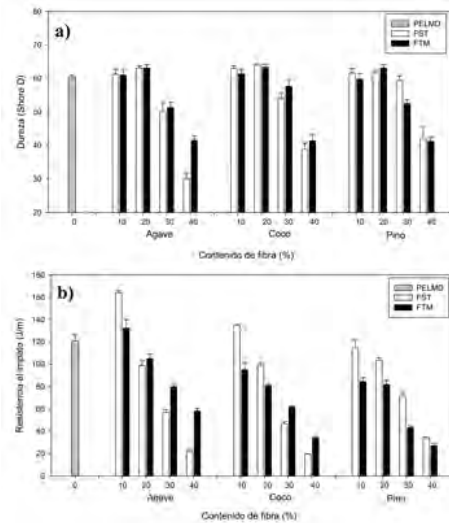


Figura 3. Dureza (a) y resistencia al impacto (b) de los composites rotomoldeados.

La Figura 3a) presenta la dureza de los materiales compuestos rotomoldeados. A bajos contenidos de fibra (10-20%) la dureza de los materiales de FST y FTM presentan valores similares al PELMD. De acuerdo con la literatura, se espera un mayor efecto de refuerzo, y por lo tanto una mayor dureza, al incrementar la proporción de fibra [14]. En contenidos de fibra de 30% y 40%, la dureza disminuye hasta 21 puntos (respecto a PELMD), debido a la naturaleza del rotomoldeo, tal como se discutió previamente; sin embargo, fue posible apreciar el efecto del tratamiento químico, pues se obtuvieron incrementos de hasta 11.5 puntos Shore D (40% FTM de agave) en los materiales compuestos de FTM de agave y coco, en comparación con los composites de FST. De nuevo, estos incrementos reflejan una mejora en la compatibilidad fibra-PELMD, y una menor cantidad de defectos en su estructura. De manera similar, Wang *et al.* [3], reportó incrementos de hasta 16% en la dureza para composites rotomoldeados de polietileno reforzados con fibras de lino tratadas con peróxido de dicumilo.

La resistencia al impacto tipo Charpy de los materiales compuestos rotomoldeados (Figura 3b) presenta tendencias similares. Para los materiales de FST, la resistencia al impacto se incrementó con bajas proporciones de fibra (hasta en 36% con 10-20% FST). De acuerdo con la literatura [9, 15], bajos contenidos de fibra tienen un efecto positivo en la resistencia al impacto, debido a que sólo una cantidad limitada de fibra puede ser distribuida adecuadamente en la matriz. Al incrementar el contenido de fibra, éstas pueden aglomerarse e iniciar y propagar fallas, disminuyendo en consecuencia la resistencia al impacto. Este comportamiento coincide con lo observado en la estructura y morfología de los materiales (Figura 1 izquierda).

Importantes incrementos en la resistencia al impacto se obtuvieron con altos contenidos de FTM (30-40%) con respecto a FST. Los materiales compuestos con 40% de FTM presentaron mejoras de hasta 162% (agave) y 77% (coco), respecto a los composites de FST. Estos resultados se asocian con la mejora en la compatibilidad y distribución fibra-matriz como resultado del tratamiento con MAPE, factores que son determinantes en la resistencia de materiales [4].

En el caso de los composites de fibra de pino, las propiedades de los materiales reforzados con FTM, presentaron propiedades similares o incluso inferiores a los materiales de pino sin tratar, esto puede indicar que el tratamiento no fue efectivo para las fibras de pino, debido a la gran cantidad de resinas que lo componen [10] (como se discutió en la sección de morfología), y/o a que el tratamiento genera degradación en la estructura de las partículas.

Conclusiones

La modificación química efectuada a las fibras, provocó cambios en la morfología y estructura de los materiales compuestos rotomoldeados, generando incrementos en la compatibilidad fibra-polímero, un mayor contacto entre fases y una menor cantidad de defectos. Las propiedades mecánicas mejoraron respecto al polímero puro y a la fibra sin tratar en bajos contenidos de fibra. Al incrementar la proporción de fibra, las propiedades disminuyen debido a la ausencia de esfuerzos de corte en el proceso de rotomoldeo; sin embargo, permanece una mejora importante en las propiedades mecánicas en comparación con las fibras no tratadas, además los mejores resultados fueron obtenidos con las fibras de agave y coco. El tratamiento con MAPE aplicado a las fibras puede incrementar la cantidad máxima de fibra que puede ser incorporada a los composites, lo que representa materiales con mejores propiedades y menor consumo de polímeros. En este sentido, la modificación química de fibras naturales es una alternativa viable y eficiente para mejorar las propiedades de los materiales compuestos producidos por rotomoldeo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Martín Flores y a Sergio Oliva del Posgrado en Ciencia de Materiales (Universidad de Guadalajara, CUCEI), por la ayuda técnica, atención y facilidades prestadas para realizar el análisis morfológico en el microscopio de barrido electrónico TESCAN MIRA 3LMU.

Referencias

- [1] Melo J., Carvalho L., Medeiros A., Souto C., Paskocimas C. *Composites Part B*, 43(7):2827–35 (2012).
- [2] Fuentes-Talavera F.J., Paucar C., Robledo-Ortíz J.R., Iñiguez C.G., Rodríguez A.R., Silva J.A. *Fibras Naturales: Innovaciones para el aprovechamiento sustentable*, Amaya Ediciones, México, 31–47 (2011).
- [3] Wang B., Panigrahi S., Tabil L., Crerar W. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 26(5):447–463 (2007).
- [4] Kalia S., Kaith B., y Kaur I. *Polymer Engineering & Science*, 49(7):1253–72 (2009).
- [5] Beltrán M., Marcilla A. *Tecnología de Polímeros*, Publicaciones Universidad de Alicante, España, 217–244 (2012).
- [6] Raymond A., Rodrigue D. 72th Annual Technical Conference & Exhibition, SPE, 1870685, 2367–71 (2014).
- [7] Mohanty S., Verma S., Nayak S. *Composites Science and Technology*, 66(3-4):538–47 (2006).
- [8] Verdagner A., Rodrigue D. 72th Annual Technical Conference & Exhibition, SPE, 1869913, 2021–25 (2014).
- [9] Zhang H., Cui Y., Zhang Z. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 19(1): 18–24 (2103).
- [10] Pérez-Fonseca A.A., Robledo-Ortíz J.R., Ramirez-Arreola D.E., Ortega-Gudiño P., Rodrigue D., González-Núñez R. *Materials & Design*, 64:35–43 (2014).
- [11] Tronc E., Hernández-Escobar C.A., Ibarra-Gómez R., Estrada-Monje A., Navarrete-Bolaños J., Zaragoza-Contreras E.A. *Carbohydrate Polymers*, 67(2):245–55 (2007).
- [12] Maiti, S., Singh, K. *Journal of Applied Polymer Science*, 32:4285-4289 (1986).
- [13] López-Bañuelos R.H., Moscoso-Sánchez F.J., Ortega-Gudiño P., Mendizabal E., Rodrigue D., González-Núñez R. *Polymer Engineering & Science*, 52(12): 2489–97 (2012).
- [14] Mahfoudh A., Cloutier A., Rodrigue D. *Polymer Composites*, 34(4):510–16 (2013).
- [15] Arifuzzaman K.G., Alam Shams M.S., Kabir Md. R., Gafur M.A., Terano M., Alam M.S. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2):1020–29 (2013).

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE FIBRAS DE AGAVE EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE BIOCOSMOS ELABORADOS CON PHB Y PHB-HV PRODUCIDOS POR MOLDEO POR COMPRESIÓN

Torres-Tello Erika Vianey¹, Robledo-Ortíz Jorge Ramón², González-García Yolanda², Mendizábal-Mijares Eduardo¹

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán #1451, Guadalajara, Jalisco, 44430, México.

² Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Nogales km 15.5, Las Agujas, Zapopan, Jalisco, 45510, México. E-mail: jorge.robledo@cucei.udg.mx

Resumen

En este trabajo se obtuvieron materiales compuestos (biocompositos) basados en las matrices poliméricas biodegradables poli-hidroxitirato (PHB) y poli-hidroxitirato-co-hidroxitirato (PHB-HV) mediante moldeado por compresión. Se estudió el efecto del contenido de fibra de agave en las propiedades mecánicas de tensión, flexión e impacto así como un análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido para determinar el estado de adhesión/dispersión de la fibra en la matriz. Los resultados mostraron que la adición de fibras de agave mejora las propiedades mecánicas de los materiales compuestos logrando aumentos de 80% en el módulo de tensión y de 40% en el módulo de flexión manteniendo en ambos casos la resistencia prácticamente constante. Respecto a la resistencia al impacto se obtuvo un incremento máximo de 65% respecto a las matrices puras.

Introducción

Los polímeros sintéticos ofrecen una serie de propiedades que los hacen atractivos para un sinnúmero de aplicaciones. Sin embargo, el principal problema con estos materiales es que la mayoría de ellos son no degradables y, aunque una parte es sometida a un proceso de reciclaje, la mayoría de estos productos terminan después de su vida útil en vertederos, lo cual ha ocasionado un problema de contaminación ambiental [1]. De acuerdo a la organización Plastic Europe la producción mundial de polímeros sintéticos en 2002 fue de 204 millones de toneladas mientras que en el año 2013 la producción total se estimó en 299 millones de toneladas [2]. Debido a ello, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales de uso común que puedan eliminarse fácilmente de la biosfera. Entre las alternativas que han surgido se encuentran los biomateriales, productos naturales que son sintetizados y catabolizados por diferentes organismos [3]. Otra característica importante es que además de ser biodegradables estos materiales son biocompatibles, es decir, no causan efectos tóxicos en el huésped, lo cual les confiere una ventaja considerable respecto a otros materiales sintéticos [4, 5]. Entre este grupo de biomateriales se encuentran los polihidroxicanoatos (PHAs), polímeros sintetizados intracelularmente por un amplio número de microorganismos [6,7]. El poliéster más sencillo de la familia de los PHAs es el polihidroxitirato (PHB), el cual presenta características similares a las del polipropileno, aunque con una mayor rigidez y cristalinidad, por lo que sus aplicaciones son más limitadas [6, 8]. Actualmente se puede encontrar de manera comercial su copolímero con hidroxitirato (HV). Este copolímero presenta mejores propiedades para su aplicación debido a que la presencia de HV le otorga una mayor flexibilidad y elasticidad al material [9]. Otra forma de modificar las propiedades de una matriz polimérica es por medio de la incorporación de fibras, ya sea naturales o sintéticas, estos materiales son

conocidos como materiales compuestos o compositos [10]. Algunas de las ventajas que presentan las fibras naturales con respecto a las sintéticas son su bajo costo, baja densidad, biodegradabilidad además de ser no tóxicas y contar con interesantes propiedades físicas y mecánicas [11]. Además la adición de fibras naturales a matrices biopoliméricas, como es el caso de los PHAs, permite la elaboración de materiales compuestos 100% biodegradables (biocompositos), los cuales tienen la ventaja de no requerir de ningún tratamiento especial al final de su vida útil a diferencia de aquellos en los que alguno de sus componentes, ya sea la matriz o la fibra, es no biodegradable. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la inclusión de fibras de agave en las propiedades mecánicas de biocompositos utilizando como matrices biopoliméricas PHB y PHB-HV.

Parte Experimental

Elaboración de los biocompositos

Para la elaboración de los biocompositos se emplearon como matrices biopoliméricas PHB y PHB-HV de Goodfellow (UK) así como fibra de agave (*A. tequilana* Weber var. Azul) la cual fue obtenida de un depósito de bagazo de agave proveniente de los desechos industriales de una tequilera, en Tequila, Jalisco México. La mezcla de las matrices poliméricas con la fibra se llevó a cabo por lotes en una mezcladora marca Haake modelo Rheomex 254 a una temperatura de 180 °C durante 6 minutos a 50 rpm. Para cada una de las matrices se prepararon mezclas con concentraciones de fibra de 0, 10, 20 y 30% (w/w). Una vez hechas las mezclas se elaboraron placas de 12.6x12.6 cm por medio de moldeo por compresión con ayuda de una prensa marca Schwabenthan modelo Polystat 200 T a una temperatura de 180 °C. El proceso de calentamiento se dividió en dos etapas, la primera fue una etapa de precalentamiento durante 4 minutos sin presión y una segunda etapa a una presión de 200 bares durante 6 minutos. Finalmente las probetas para la caracterización mecánica fueron cortadas con ayuda de una máquina láser marca GUIAN modelo GN-600LS.

Pruebas mecánicas

El ensayo de flexión se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 790-03. Para el ensayo se empleó una máquina universal de ensayos mecánicos marca Instron modelo 3345. Las pruebas se realizaron a una velocidad de 2 mm/min y una distancia entre soportes de 30mm con una celda de 1 kN. Las dimensiones de las probetas fueron de 80x12.7 mm. El ensayo de tensión se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 638-03. El equipo empleado fue el mismo que para el ensayo de flexión utilizando el accesorio correspondiente para la prueba. El ensayo se llevó a cabo con una celda de 1kN a una velocidad de 1 mm/min, con una distancia entre mordazas de 25.4 mm y una longitud de calibración de 9.53 mm. La probeta empleada para el ensayo fue la tipo V. El ensayo de resistencia al impacto se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 6110-04. La muesca se elaboró con la ayuda de una cortadora manual marca Instron modelo CEAST 6897. Para el ensayo se utilizó un impactador tipo Charpy marca Instron modelo CEAST 9050. Las dimensiones de las probetas fueron de 126x12.7 mm. Para cada una de las pruebas se ensayaron un total de 12 probetas.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra los resultados de módulo de tensión para los materiales compuestos en función del contenido de fibra. Se observa que al incrementar la cantidad de fibra también aumenta el módulo de elasticidad hasta un 80% en el caso del PHB (770 MPa) y cerca del 50% en el caso del copolímero (673 MPa). Mientras que en la Figura 2 correspondiente a la resistencia a la tensión se observa que esta se mantiene prácticamente constante conforme aumenta el contenido de fibra para el caso del PHB y

una ligera disminución para el caso del copolímero cuando el contenido de fibra es del 10 y 20% y un valor similar al del material puro cuando se tiene el 30% de fibra. Este comportamiento puede deberse al tamaño de fibra utilizada, ya que algunos autores han reportado que la longitud de fibra requerida para aumentar la rigidez de un material es mucho menor que para aumentar su resistencia lo cual podría explicar porque la adición de fibra de agave origina un aumento en el módulo mientras que la resistencia se mantiene prácticamente constante además este comportamiento también puede deberse a una unión imperfecta entre la matriz y la fibra lo que provoca que las fibras actúen como iniciadores de grietas [12, 13].

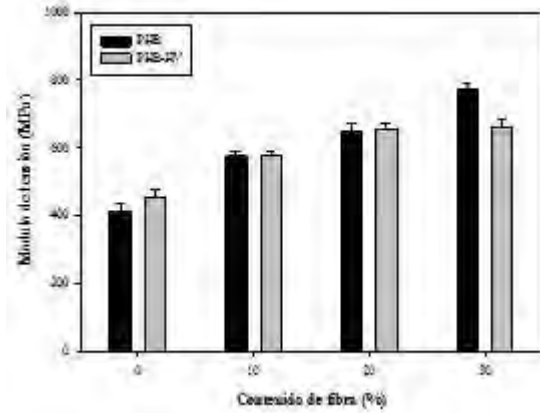


Figura 1. Módulo de tensión para el PHB, PHB-HV y materiales compuestos en función

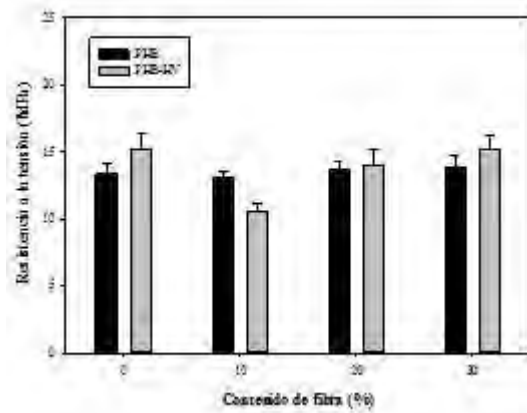


Figura 2. Resistencia a la tensión para el PHB, PHB-HV y los materiales compuestos en función del contenido de fibra

En la Figura 3 se muestran los resultados del módulo de flexión de los materiales compuestos en función del contenido de fibra en la que se observa un aumento en el módulo de flexión del 35% para el PHB y 40% para el copolímero cuando el contenido de fibra es del 30%. Mientras que la resistencia a la flexión (Figura 4) resultó ser ligeramente menor cuando el contenido de fibra es del 10% y se mantiene prácticamente constante para ambas matrices cuando el contenido de fibra es mayor al 20%. Esto puede deberse a la orientación de las fibras, lo cual es un factor importante en la resistencia a la flexión, unas fibras alineadas pueden dar mejores resistencias que aquellas orientadas al azar[14].

En la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de impacto para los materiales compuestos en función del contenido de fibra, la cual mide la energía necesaria para romper por completo un espécimen. Esta energía es una combinación de los fenómenos de iniciación y propagación de una fractura, la cual depende de varios factores como la adhesión de la fibra a la matriz, defectos de empaquetamiento, del tipo de fibra entre otros [14]. Los resultados muestran que la resistencia aumenta conforme se incrementa el contenido de fibra en un 39% para el caso del PHB y un 65% para el copolímero, este comportamiento ya ha sido reportado anteriormente por Barkoula et al. (2010) y Graupner et al. (2009) y lo atribuyen principalmente a la desunión de la fibra y a los mecanismos donde la fibra se separa completamente de la matriz sin romperse permitiendo que la misma absorba la energía necesaria para tal efecto evitando fracturas repentinas, este comportamiento es común en sistemas con una débil unión entre la fibra y la matriz.

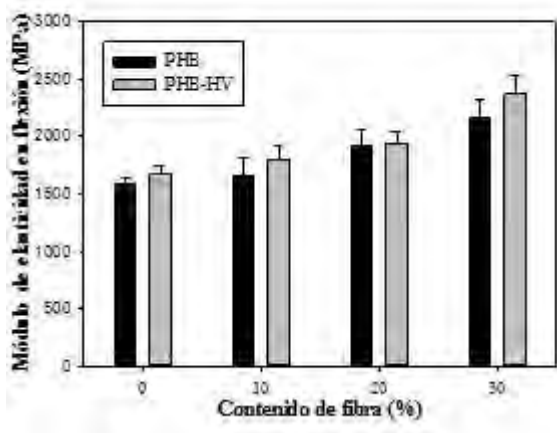


Figura 3. Módulo de flexión para los materiales compuestos en función del contenido de fibra.

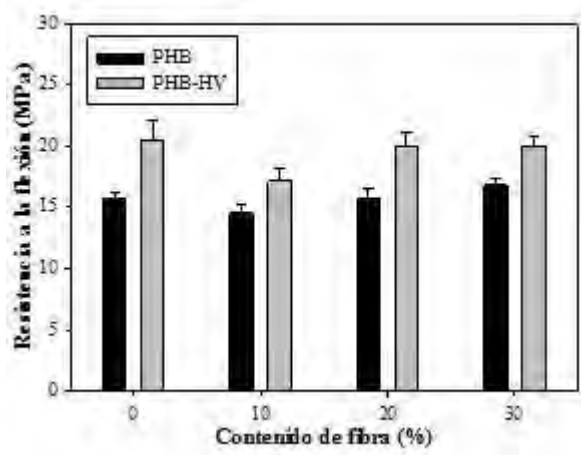


Figura 4. Resistencia a la flexión de los materiales compuestos en función del contenido de fibra.

Conclusiones

La adición de la fibra mejora las propiedades mecánicas de los materiales, logrando aumentos de los módulos elásticos de hasta el 80% para el módulo de tensión y hasta el 40% en el módulo de flexión mientras las resistencias, tanto de tensión como de flexión, se mantienen prácticamente constantes. Además se logró una mejora en la resistencia al impacto de los materiales compuestos hasta en un 65% cuando el contenido de fibra fue del 30%.

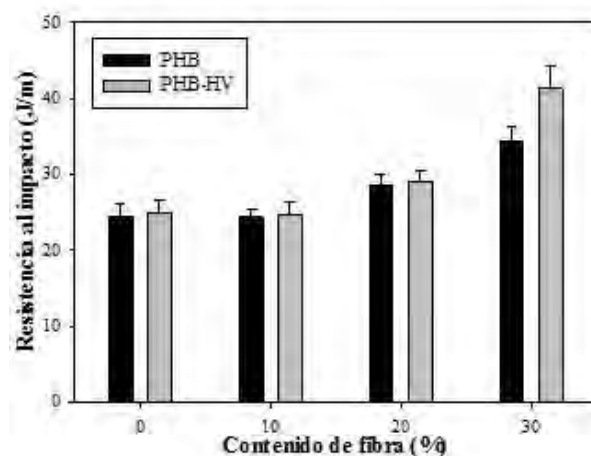


Figura 5. Resistencia al impacto de los materiales compuestos en función del contenido de fibra.

Agradecimientos

A CONACyT por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo a través de la beca 249206 (Torres-Tello E.V.).

Referencias

- [1] R. S. Stein, Proc. Natl. Acad. Sci., 89 (3), 835–838 (1992).
- [2] Plastic Europe, “Plastics – the facts 2014/2015,” 2015. http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf.
- [3] J. M. Luengo, B. García, A. Sandoval, G. Naharro, E. R. Olivera, Curr. Opin. Microbiol., 6 (3), 251–260 (2003).
- [4] N. Angelova, Trends Biotechnol., 17 (10), 409–421 (1999).
- [5] M. Zinn, B. Witholt, T. Egli, Adv. Drug Deliv. Rev., 53 (1), 5–21 (2001).
- [6] T. M. Keenan, S. W. Tanenbaum, A. J. Stipanovic, J. P. Nakas, Biotechnol. Prog., 20 (6), 1697–1704 (2004).
- [7] L. F. Silva, M. K. Taciro, M. E. Michelin Ramos, J. M. Carter, J. G. C. Pradella, J. G. C. Gomez, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 31 (6), 245–54 (2004).
- [8] J. G. D. C. Pradella, M. K. Taciro, A. Y. P. Mateus, Bioresour. Technol., 101 (21), 8355–8360 (2010).
- [9] Y.-Z. Zhang, G.-M. Liu, W.-Q. Weng, J.-Y. Ding, S.-J. Liu, J. Biotechnol., 195, 82–8 (2015).
- [10] M. John, S. Thomas, Carbohydr. Polym., 71 (3), 343–364 (2008).
- [11] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, Compos. Interfaces, 8 (5), 313–343 (2001).
- [12] A. Nechwatal, T. Reußmann, S. Böhm, E. Richter, Adv. Eng. Mater., 7 (1–2), 68–73 (2005).
- [13] N. M. Barkoula, S. K. Garkhail, T. Peijs, Ind. Crops Prod., 31 (1), 34–42 (2010).
- [14] S. Singh, A. Mohanty, Compos. Sci. Technol., 67 (9), 1753–1763 (2007).
- [15] N. Graupner, A. S. Herrmann, J. Müssig, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 40 (6–7), 810–821 (2009).



EFFECTO DE UN MODIFICADOR DE RESISTENCIA AL ESTIRADO EN FUNDIDO SOBRE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS Y DINÁMICO-MECÁNICAS DE UN POLI (ÁCIDO LÁCTICO)

Hernández-Alamilla M¹., Moreno-Chulim M.V.¹, Galera-Manzano L.M¹ y Valadez-González A¹.

Unidad de Materiales, CICY A.C, Calle 42 No. 130 Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200. Mérida.
avaladez@cicy.mx

Resumen

Debido al interés de sustituir los polímeros derivados del petróleo por aquellos biodegradables, el poli (ácido láctico), PLA, es de los más prometedores por su disponibilidad. Sin embargo, no posee la versatilidad necesaria para la fabricación de película soplada por extrusión-soplo debido a su baja resistencia al estirado en fundido. En este trabajo se estudia el efecto que tiene la incorporación de un modificador de la resistencia al estiramiento en fundido sobre las propiedades térmicas, reológicas y dinámico-mecánicas de un PLA. Los resultados muestran la disminución de cristalizar y/o recristalizar del PLA, debido al enredamiento o entrelazamiento con el aditivo.

Introducción

En México, el problema de los residuos sólidos es cada vez mayor, particularmente en las grandes ciudades y áreas metropolitanas. Se consume, en promedio, aproximadamente 600,000 ton / año de HDPE y LDPE. Teniendo en cuenta que 900 bolsas equivalen a 5.04 Kg, esto corresponde a 107,100 millones de bolsas plásticas / año. La ganancia bruta de los productores es de alrededor de 2 US\$ / kg, lo cual significa un negocio redituable [8]. Actualmente, debido al interés de sustituir los polímeros derivados del petróleo por aquellos biodegradables¹, el PLA es uno de los más prometedores debido a que sus propiedades son equivalentes o incluso mejores que muchos plásticos derivados del petróleo². En el proceso de extrusión de película soplada, la resistencia en fundido impacta en la estabilidad de la burbuja y en la capacidad de estiramiento de la película en dirección de la maquina (MD) y en dirección transversal (TD). Sin embargo, la poca resistencia en fundido del PLA hace difícil mantener la forma y la integridad de la burbuja, ya que provoca flacidez y estricción en el material fundido³ y también presenta problemas de degradación durante el procesamiento, ocasionando rupturas de cadenas, pérdida de peso molecular (PM) y disminución de sus propiedades reológicas [4]. Esto ha motivado a los fabricantes de resinas a desarrollar nuevos aditivos que faciliten la capacidad de procesamiento y mejoren algunas propiedades específicas del PLA. En este trabajo se evaluó el efecto de la incorporación de un aditivo comercial potenciador de la resistencia en fundido del PLA sobre sus propiedades térmicas, reológicas y dinámico-mecánicas. Este aditivo, es un copolímero acrílico de alto peso molecular que protege al PLA de la degradación ya que enreda sus largas cadenas con las del PLA para evitar la pérdida de PM y mejora la viscosidad y elasticidad en estado fundido de la mezcla.

Parte Experimental

Se utilizó el PLA 4032D de NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA). Como aditivo para aumentar la resistencia en fundido del PLA se utilizó el Biostrength[®] 700 (BIOS) suministrado por Arkema Inc.⁵ (King of Prussia, PA, USA). Las mezclas PLA-aditivo fueron preparadas en una extrusora Brabender Plasticorder (modelo CTSE-V) de doble husillo con una relación L/D de 30:1. Se utilizó un dado monofilamento. Las propiedades térmicas del PLA y las mezclas fueron determinadas con un DSC Perkin Elmer Pyris Diamond DSC. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de N₂ y a una vel. de calentamiento de 5°C/min. Las muestras fueron calentadas de 40°C a 190°C y se mantuvo por 5 min a

190° C, después fueron enfriadas a 45°C para registrar la temperatura de cristalización. Posteriormente fueron calentadas hasta 190°C (2do barrido). Las muestras fueron analizadas por duplicado y los resultados fueron los promedios de las dos corridas. La temp. de transición vítrea (T_g) se registró como el punto medio del cambio en la capacidad calorífica durante la transición. El grado de cristalinidad de las muestras (X_c) fue estimado del calor generado durante la cristalización de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\phi_{PLA} \Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

donde ΔH_m , ΔH_{cc} y ΔH_m^0 (J/g) son las entalpías de: fusión de la muestra, cristalización en frío de la muestra y fusión para un PLA 100% cristalino, respectivamente; ϕ_{PLA} es la fracción en peso del PLA en la mezcla. La entalpía de fusión utilizada para un cristal puro de PLA (100% de cristalinidad) es 93.6 J/g. Para determinar las propiedades reológicas se utilizó un Reómetro Anton Paar acoplado al software Rheoplus/32 V2.81, usando la geometría de platos paralelos de 25mm a 180°C. El espesor de las muestras fue de 1mm. Se llevaron a cabo mediciones dinámicas dentro del dominio de respuesta lineal (régimen de viscoelasticidad lineal) con barrido de frecuencias a una deformación de 10%. Las mediciones comenzaron de altas hacia bajas velocidades de corte. Los ensayos dinámico-mecánicos se realizaron en un DMA-7 Perkin Elmer. La dimensión de las probetas fueron de 7x2mm con 1mm de espesor, y fueron calentadas de -50 a 90°C a una vel. de calentamiento de 5°C/min. Los experimentos se llevaron a cabo con un esfuerzo estático de 1.5E5 Pa (N/m²).

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 puede observarse que la cristalinidad del PLA aumenta después de la extrusión ($X_c=28\%$) al compararse con el PLA puro sin procesar ($X_c = 16\%$). Este incremento puede deberse a la degradación que el PLA experimenta durante su procesamiento, en consecuencia disminuye su PM lo cual facilita la formación de estructuras cristalinas entre las cadenas cortas de PLA[6.7].

Tabla 1 Efecto del aditivo potenciador de la resistencia en fundido en las propiedades térmicas del PLA determinadas por DSC (segundo calentamiento a 10°C min⁻¹)

Muestra	T_g	T_{cc}	ΔH_{cc}	T_m (°C)		ΔH_m	X_c
	(°C)	(°C)	(J g ⁻¹)	1	2	(J g ⁻¹)	(%)
PLA puro	60	--	--	--	170	15.5	16.6
PLA extruido	60	98	16.0	--	168	42.7	28.5
PLA/BIOS-2	60	111	29.1	164	170	45.3	17.7
PLA/BIOS-5	60	114	16.6	163	169	30.5	15.6
PLA/BIOS-10	60	116	2.7	162	168	9.8	8.4

T_g , temperatura de transición vítrea; T_{cc} , temperatura de cristalización en frío; T_m , temperatura de fusión; ΔH_{cc} , entalpía de cristalización en frío; ΔH_m , entalpía de fusión; X_c , grado de cristalinidad

Al mezclar el PLA con un plastificante o un polímero, los grupos funcionales epoxi reaccionan con los grupos OH y -COOH del PLA provocando disminución en la movilidad segmental del PLA. Taib et al.⁸ mezclaron el PLA con un modificador de impacto y observaron que el aditivo disminuye la capacidad del PLA para cristalizar y/o recristalizar. Proponen que la dilución del modificador de impacto en el PLA podría estar reduciendo el flujo de calor, asociado a la fusión en los termogramas de mezclas de PLA. Las propiedades reológicas en estado fundido del PLA puro con y sin extruir se muestran en la fig. 1. El PLA, es un fluido pseudoplástico no-newtoniano y por arriba del punto de fusión, se comporta

como un polímero de cadena flexible a través de todas las composiciones ópticas. A bajas frecuencias el módulo de almacenamiento (G') es menor que el módulo de pérdida (G'') indicativo de un comportamiento como líquido⁸⁴. La diferencia entre el módulo de almacenamiento y el de pérdida disminuye gradualmente al aumentar la frecuencia de deformación y las curvas se cruzan en aproximadamente 500 rad/s. Por arriba de esta frecuencia el módulo de almacenamiento es mayor que el módulo de pérdida indicando que la respuesta como sólido es más dominante. El módulo de almacenamiento dinámico de las mezclas de PLA aumenta con la frecuencia angular y también se eleva con el aumento del contenido de aditivo. El aumento en el módulo de almacenamiento también se ve acompañado por una disminución en la pendiente, indicando un comportamiento de sólido elástico, de esta forma, la adición de ambos aditivos mejora la elongación al rompimiento del PLA [9,10]. A bajas frecuencias, el módulo de almacenamiento de PLA/BIOS-5, PLA/BIOS-10 y PLA/BPMS-10 aumentan cerca de dos órdenes de magnitud comparados con el PLA puro. Los valores más altos del módulo de almacenamiento dinámico indican la formación de una red entrecruzada físicamente cuando las cadenas del aditivo acrílico de alto peso molecular se enredan con las cadenas del PLA y de esta manera, el PLA pierde capacidad para mover las cadenas individuales del polímero. Cada red individual retiene sus propiedades individuales, así mejoras sinérgicas en propiedades como resistencia o tenacidad pueden ser observadas. En esta red física creada al mezclar el PLA con el aditivo, la estructura no está formada por enlaces covalentes sino por interacciones físicas, de tal manera que la eliminación de las interacciones conduciría a los polímeros individuales.

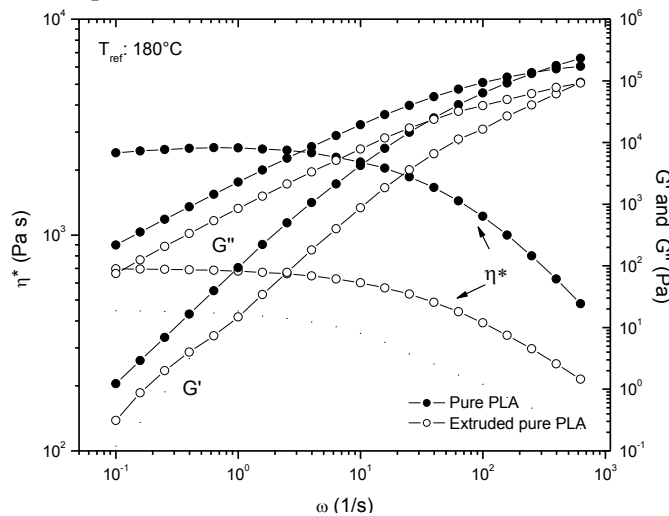


Figura 1. Viscosidad compleja (η^*), módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') contra frecuencia angular (ω) para el PLA puro sin extruir y extruido.

La Tg derivada de las curvas del módulo de pérdida para el PLA y cada una de las mezclas PLA/BIOS es presentada en la Tabla 2.

La Tg disminuye al aumentar el contenido de aditivo. La diferencia en los valores de la Tg obtenidos por pruebas de DMA y DSC se debe a los diferentes mecanismos de medición. Se observó que los compuestos PLA/BPMS presentan una mayor disminución que los compuestos PLA/BIOS, esto es, cuando el contenido de BPMS aumenta de 0% a 10% en peso, el G' a 30°C disminuye de 3180 MPa a 1436 MPa, mientras que para el aditivo BIOS al aumentar el porcentaje en peso, el G' a 30°C disminuye de 3180 MPa a 1509 MPa, sin embargo no es una diferencia muy amplia y ambos aditivos disminuyen la rigidez del PLA.

Tabla 2 Propiedades termomecánicas del PLA puro y mezclas PLA/aditivo.

Muestra	T_g^a (°C)	G'^b a 30°C (MPa)	G' a 45°C (MPa)	G' a 60°C (MPa)	G' a 90°C (MPa)
PLA	59.6	3180.8	3004.1	712.5	5.0
PLA/BPMS 2	59.8	2902.4	2769.7	581.2	5.0
PLA/BPMS 5	60.4	2161.6	2045.6	448.9	5.0
PLA/BPMS 10	60.9	1436.3	1403.9	366.5	5.0
PLA/BIOS 2	60.1	3002.2	2814.2	577.0	5.0
PLA/BIOS 5	60.2	2143.4	2044.3	459.6	5.0
PLA/BIOS 10	61.1	1509.1	1390.0	340.2	5.0

a) Temperatura de transición vítrea obtenida de las curvas del módulo de pérdida por DMA

b) Módulo de almacenamiento

Conclusiones

Debido a la poca resistencia en fundido que presenta el PLA, aunado a los problemas de degradación propios de su naturaleza poliéster, se utilizó un aditivo acrílico para incrementar la resistencia al fundido y obtener la película tubular delgada. Se prepararon mezclas de PLA con dos aditivos comerciales: Biostrength® 700 (BIOS). El análisis térmico demostró que la adición del aditivo disminuye la capacidad del PLA para cristalizar y/o recristalizar. La dificultad de las mezclas de PLA para cristalizar se atribuye a la reducción en la movilidad de la cadena molecular por el enredamiento o entrelazamiento de las cadenas del aditivo con las del PLA. La caracterización reológica confirma el aumento de viscosidad relacionado con el enredamiento y probable ramificación de las cadenas de PLA con las del aditivo de alto peso molecular. Las cadenas moleculares presentan dificultad para desenredarse y esto provoca mayor resistencia a la deformación. El módulo de almacenamiento aumentó especialmente a bajas frecuencias, lo que refleja una mayor elasticidad en las mezclas. El aumento significativo en la viscosidad elongacional confirma el aumento de la resistencia en fundido del PLA. La viscosidad elongacional aumenta cuando el PLA pasa de ser un polímero lineal a un polímero enmarañado o entrecruzado con las cadenas del PLA y el aditivo.

Referencias

- [1] Lima LT, Auras R, Rubino M, *Prog. Polym. Sci.* 33, 820–852, (2008).
- [2] X.G. Ge, S. George, S. Law, M. Sain. *J. Macrom. Sci. Phys.* 50, 2070–2083, (2011).
- [3] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton. *Advanced Materials* 12, 1841-1846, (2000).
- [4] Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, L. Kurniawan. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 1964-1970, (2008).
- [5] Arkema Inc. (2005). Biostrength 780 Data Sheet, Melt Strength Enhancer, Market Street Philadelphia, PA 19103.
- [6] Zhang X, Espiritu M, Bilyk A, Kurniawan L. *Polym. Degrad. Stab.*, 93, 1964-1970, (2008).
- [7] Tábi T, Sajó IE, Szabó F, Luyt AS, Kovács JG. *Express Polym. Lett.* 2010, 4, 659-668. Tábi T, Sajó IE, Szabó F, Luyt AS, Kovács JG. *Express Polym. Lett.*, 4, 659-668, (2010).
- [8] Taib RM, Ghaleb ZA, Mohd Ishak ZA. *J. Appl. Polym. Sci.*, 123. 2715-2725, (2012).
- [9] Liu W, Li H, Wang X, Du Z, Zhang C. *Cellular Polym.*, 32, 343-365, (2013).
- [10] Han CD, Kwack TH. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 3399-3418, (1983).

FLAME RETARDANT PROPERTIES OF ABS-MG(OH)₂ COMPOSITES PREPARED BY ULTRASOUND-ASSISTED EXTRUSION: EFFECT OF ABS GRAFTING DEGREE

Graciela Morales ^{*1}, Carlos J. Espinoza-González¹, and Nayely K. Martínez-Treviño¹

¹*Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, C.P. 26294, Saltillo, México.*
graciela.morales@ciqa.edu.mx

Abstract

This work deals with the dispersion of magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) micro-particles into poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) matrixes with different grafting degree. Ultrasound-assisted extrusion technology was used to achieve Mg(OH)₂ dispersion and promoting its interfacial adhesion with ABS matrix. Grafting degree had a strong effect on the preservation of ABS morphology regardless Mg(OH)₂ concentration and extrusion conditions. The adhesion of the Mg(OH)₂ particles to ABS matrix were achieved with ultrasonic irradiation. Flame retardant properties are achieved for composites containing a lower ABS grafting degree.

Introduction

Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) is an engineering thermoplastic widely used due to a good balance between its mechanical and chemical properties. However, its inherent flammability limits the number of applications [1]. One strategy to improve its fire resistance is the incorporation of flame retardants. The most commonly used flame retardants for ABS composites are halogen-containing flame retardants. However the application of these compounds is restricted because they produce great quantities of toxic and corrosive fumes during combustion [2]. One alternative to use halogen-free flame retardants and smoke suppressants are magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) particles. These mineral particles decompose endothermically (absorbing energy). The decomposition of Mg(OH)₂ starts around 300°C releasing nonflammable molecules (H₂O) which dilute combustible gases. The magnesium oxide (MgO) formed during decomposition acts as a heat barrier. One disadvantage of employing Mg(OH)₂ is that more than 50% of material is required to achieve the flame retardant property. The high content of metallic hydroxide provokes the decrease of mechanical properties due to limited-dispersion degree and compatibility with polymer matrix. In this sense, it has been showed that ultrasound-assisted extrusion technology can be used to achieve not only a good dispersion in the polymeric composites; but also, it has been demonstrated to be a good method to improve the compatibility between particles-polymer matrix [3]. On the other hand in a recent publication, it was pointed out that changes in the ABS morphology just after the extrusion process improved significantly the mechanical properties of ABS [4]. During extrusion process, the salami morphology of rubber particles were fragmented, obtaining similar morphologies to those obtained by emulsion polymerization. It was hypothesized that shear stress inside the twin-screw extruder and the grafting degree of the ABS play an important role on morphology modification.

Taking into account this premise, a series of composites ABS-Mg(OH)₂ starting from two different ABS polymers with different grafting degrees were obtained. Ultrasound-assisted extrusion technology was used to disperse the Mg(OH)₂ micrometric particles and promoting compatibility of the system.

Parte Experimental

Synthesis of ABS and ABS-Mg(OH)₂ composites

Two ABS with different grafting degrees were obtained through variations in reaction conditions. The synthesis of ABS was made by means of bulk-suspension process in a 5 gallons stainless steel reactor, with an anchor-turbine stirrer: (i) 6% of PB (Diene 40 or Ubepol) with respect to monomers was dissolved in an azeotropic mixing of styrene/acrylonitrile (77.4/22.6 wt%) at a stirring rate of 30 rpm, at room temperature for 15h; (ii) 0.025 to 0.050 wt% of benzoyl peroxide, 0.2 wt% of tert-dodecyl mercaptane (TDM) were added, and the stirring rate and temperature were increased to 60 rpm and 85°C, respectively. The reactor was purged and pressurized at 120 psi. This stage of stirred bulk-polymerization took 160 min and 9h for PB Diene 40 and Ubepol, respectively. (iii) 0.1 wt% of tert-butyl perbenzoate (TBPB) and suspension medium were added to the mixture in the reactor. The reactor was purged and pressurized at 120 psi. In this stage of suspension polymerization, the stirring rate was increased to 700 rpm at 125°C for 2h and subsequently to 150°C for 5h. The suspension medium was constituted by distilled water (8 L), poly (vinyl alcohol) (14.4 g), sodium chloride (12.8 g), and nonyl phenol (3.6 ml).

For composites preparation: Previous to extrusion of materials, ABS and Mg(OH)₂ were dried in a conventional oven at 70°C for a period of 24h. The synthesized ABS was mixed with Irganox 1076 and magnesium hydroxide (diameter particle 1.0 μm). This mixture was added into a twin-screw extruder (Werner & Pfleiderer ZSK-30) with screw diameter (D) of 30 mm and L/D ratio of 29. The temperature profile was 200, 220, 220, 230 and 230°C, and the screw rotating rate was 60 rpm. An ultrasound probe operating at 20 kHz was arranged to be at the end of extruder. The experimental scheme of composites is shown in Table 1.

Molecular, morphological, mechanical and spectroscopic characterization of ABS and composites

The grafting degree (GD), defined as the ratio between the mass of grafted SAN branches (without the initial PB) and the original PB fraction in the recipe, was calculated by the equation:

$$GD = \frac{\text{Gel\%} - \text{PB\%}}{\text{PB\%}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

where Gel% and PB% are the weight fractions of acetone insoluble and original PB, respectively. The gel% was isolated from the soluble fraction (SAN matrix) using the centrifugation technique (2 h at 20,000 rpm at -20°C). The soluble fraction was precipitated from methanol, and both fractions were dried to constant weight.

Morphology was observed by FE-SEM JEOL and morphological parameters, number-average particle diameter (D_n), and volume fraction of the rubber phase (Φ) were estimated from STEM micrographs. The impact fracture surface morphology was observed by JCM 6000 Neoscope de JEOL. Thermal degradation behavior of samples was analyzed by thermogravimetric analysis (TGA Q500, TA Instruments) at a heating rate of 10°C/min, under nitrogen atmosphere starting from room temperature to 800°C. Flammability was assessed using the UL 94 horizontal burn test, the dimensions of samples were 125x13x3 mm.

Results and Discussion

Two ABS polymers with differences in the grafting degree were obtained (Table 2). A bigger amount of BPO resulted in a bigger grafting degree, attributed to a higher free-radicals concentration produced during initial stage [5]. Regarding to morphology of ABS matrices, TEM images for ABS1 and ABS2 polymer matrices before and after ultrasonic treatment are displayed in Figure 1a,b, respectively. For ABS1 it can observe an increase in the aparent particle size after the extrusion process. This can be attributed to high shear stress that driven the particles to some kind of coalescence [6]. It was also observed that ultrasonic irradiation had an effect on the deformation of the particles only at low amplitudes (Figure 1c). A fibrilar-like morphology was obtained. For the case ABS2, the salami

morphology of rubber particles was fragmented after the extrusion process (Figure 1f). Due to rubber particles were fragmented after extrusion stage, it was difficult to appreciate the physical effects of ultrasonic irradiation at this scale. The changes in salami morphology of ABS1 suggest that polymer chains close to the interfase between PB-SAN generate high shear stress onto rubber particle, due to their mechanical-activation by ultrasound.

Table 1. Experimental design to test the effect of grafting degree, concentration of $Mg(OH)_2$ and ultrasound amplitude.

Sample name	Grafting degree	Parameters evaluated	
		$Mg(OH)_2$ content (%)	Ultrasound amplitude (μm)
A ₁ H ₀ U ₀	GD 1 (ABS1)	0	0
A ₁ H ₀ U ₂₂			22
A ₁ H ₀ U ₄₄			44
A ₁ H ₆₀ U ₀	GD 1 (ABS1)	60	0
A ₁ H ₆₀ U ₂₂			22
A ₁ H ₆₀ U ₄₄			44
A ₂ H ₀ U ₀	GD 2(ABS2)	0	0
A ₂ H ₀ U ₂₂			22
A ₂ H ₀ U ₄₄			44
A ₂ H ₆₀ U ₀	GD 2(ABS2)	60	0
A ₂ H ₆₀ U ₂₂			22
A ₂ H ₆₀ U ₄₄			44

When morphology of impact-fractured samples was analyzed, it was observed the rubber cavitation phenomenon reported by Yu *et al.*[7]. The rubber cavitation consists in expansion of microscopic voids under tensile stress application. Interestingly, the rubber cavitation was significantly reduced when ABS polymer matrices were ultrasonically treated. SEM images of impact-fractured ABS samples are shown in Figure 2a,b. On the other hand, the analysis of impact-fractured composites revealed that the compatibility between the polymeric matrix and $Mg(OH)_2$ particles was improved for both ABS systems (Figure 2c-f). From SEM images, it was observed $Mg(OH)_2$ embedded with a dense polymer layer. This effect was more evident at higher amplitudes (Figure 2f).

Table 2. Results of grafting degree and morphological parameters of ABS synthesized.

Sample	Gel (%)	GD (%)	D_n (μm)	Φ
ABS1	11.0	83.3	1.05	22.3
ABS2	12.3	105.0	1.19	29.5

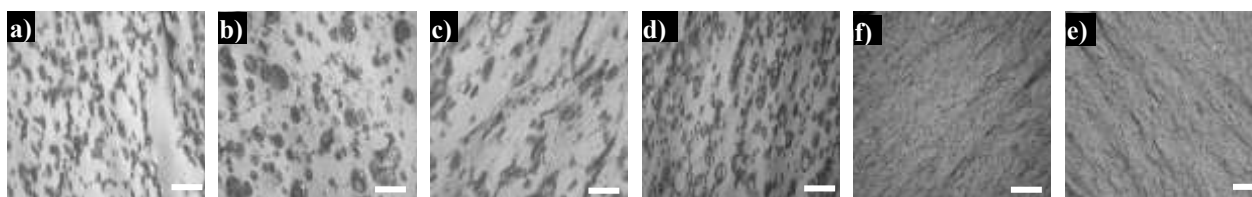


Figure 1. SEM Micrographs of: a) ABS1, b) ABS1 after extrusion process, c) ABS1 after extrusion process and ultrasonic treatment at 22 μm of amplitude, d) ABS2, f) ABS2 after extrusion process, and e) ABS2 after extrusion process and ultrasonic treatment at 22 μm of amplitude. (bar equal 5 μm).

Thermal studies by TGA showed that thermal stability in ABS1 case was slightly increased after extrusion process and ultrasonic treatment (Figure 3). This was probably due to remotion of residual monomer as it has been reported previously [8]. The thermal decomposition of ABS polymer matrices was complete (0% residues).

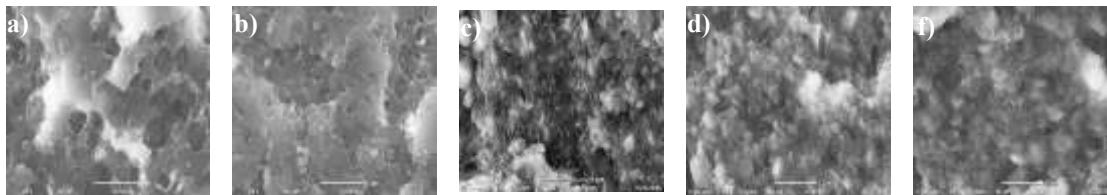


Figure 2. Fracture surface SEM micrographs of: a) ABS1, b) ABS1 treated with ultrasound at 22 μm of amplitude, c) ABS2 composite after extrusion process, d) ABS2 composite treated with ultrasound at 22 μm of amplitude, and f) ABS2 composites treated with ultrasound at 44 μm of amplitude.

On the other hand, the thermal decomposition of ABS composites produced approximately from 35 to 55% of residues, depending on the ultrasound amplitude (Figure 3). Because ultrasound irradiation promoted the compatibilization between particle-ABS matrix, it is possible that polymer-chains grafting reactions promoted on particle's surface could be modifying the thermal decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles; and therefore, affecting the chemical nature of their by-products degradation. Further research on this issue is required.

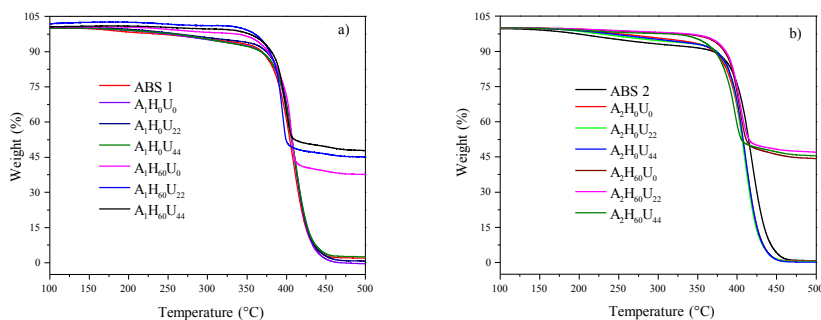


Figure 3. TGA analysis for ABS1 and ABS2 composites.

In relation to flame retardant properties, flammability tests for ABS1 samples (Table 3) demonstrated that burning rate decreases after ultrasound treatment. This can be due to an increased in molecular weight of polymer matrix during ultrasonic irradiation. Moreover, ABS1 with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and those treated by ultrasound showed better results, achieving an UL94-HB classification. This could be the result of a better interaction at the interface between the particles and the polymeric matrix, as result of possible polymer-chain grafting reactions onto particles surface. With respect to flammability test for ABS2 samples (Table 4), interestingly, all samples achieved a UL94-HB classification, even if they do not contain $\text{Mg}(\text{OH})_2$. This behaviour can be related to morphology changes discussed above.

Table 3. Results of UL94-Horizontal mode flammability tests for ABS1 Samples.

Sample	Classification or Burning rate (mm/min)
ABS1	51.34
A ₁ H ₀ U ₀	41.66
A ₁ H ₀ U ₂₂	None
A ₁ H ₀ U ₄₄	32.65
A ₁ H ₆₀ U ₀	21.51
A ₁ H ₆₀ U ₂₂	94HB
A ₁ H ₆₀ U ₄₄	94HB

Table 4. Results of UL94-Horizontal mode flammability tests for ABS2 Samples.

Sample	Classification or Burning rate (mm/min)
ABS2	44.78
A ₂ H ₀ U ₀	94HB
A ₂ H ₀ U ₂₂	94HB
A ₂ H ₀ U ₄₄	94HB
A ₂ H ₆₀ U ₀	94HB
A ₂ H ₆₀ U ₂₂	94HB
A ₂ H ₆₀ U ₄₄	94HB

Conclusions

In this work studies of dispersion of magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) micro-particles into poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) matrixes with two different grafting degrees were presented. For this purpose ultrasound-assisted extrusion technology was used. Ultrasound treatment promoted a good compatibilization between micro-particles and the polymeric matrix.

The grafting degree in ABS is an important parameter to preserve ABS morphology after extrusion process and ultrasound treatment. In the case of ABS2, there was a dramatic change in morphology after extrusion process, even when the grafting degree was bigger than ABS1 polymer. Aspects related with number of occlusions and size distribution of rubber particles need to be considered.

In the case of ABS1 composites, only the samples with ultrasound treatment achieved a UL94-HB classification. However, all ABS2 samples (pure polymer and composites) achieved a UL94-HB classification after the extrusion process and ultrasonic treatment. These results revealed that further research is required on the effects of morphology of rubber particles, molecular interactions at interfacial level with the polymer matrix and particles in flame retardant properties of ABS.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Mexican National Council for Science and Technology (CONACYT) for his financial support, and to P. Acuña, F. J. Enríquez, A. Díaz, J. Rodríguez, R. Cedillo, F. Zendejo, A. Espinosa, G. Méndez, J. Zamora, H. Maldonado, M. Rosales and M. L. López for their technical support.

References

- [1] S. R. Owen and J. F. Harper, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 64, pp. 449-455, 1999.
- [2] L. Yi, Y. JiangSong, and C. XuFu, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, no. 2, pp. 1475–1482, 2012.
- [3] C. Ávila Orta, C. J. Espinoza-Gonzalez, G. Martinez-Colunga, D. Bueno-Baqués, A. Maffezzoli, and F. Lionetto, *Adv. Polym. Technol.*, vol. 32, no. S1, pp. E582–E602, 2013.
- [4] H. Rodríguez-Tobías, G. Morales, O. Rodríguez-Fernández, and P. Acuña, *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 1–11, 2012.
- [5] Y. Hu, Z. Jia, Y. Li, L. Chang, and Y. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 22–23, pp. 6667–6672, 2011.
- [6] G. P. Leal and J. M. Asua, *Polymer (Guildf)*, vol. 50, no. 1, pp. 68–76, 2009.



- [7] Z. Yu, Y. Li, Y. Wang, L. Yang, Y. Liu, Y. Li, Z. Li, and Z. Zhao, *Polymer Engineering Science*, vol. 50, no. 5, pp. 961–969, 2010.
- [8] J. K. Kim and C. K. Kang, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 34, no. 6, pp. 875–890, 2006.

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC CON 1-HEXIL-3-METILIMIDAZOLIO HEXAFLUOROFOSFATO Y SU APLICACIÓN PARA LA PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS BASE POLI(METACRILATO DE METILO)

Karla Delgado Rodríguez¹, Graciela Morales^{1*}, Javier Enríquez¹, Gastón P. Barreto²

¹ Departamento de Síntesis de Polímeros. Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna 140, 25294, Saltillo, México. e-mail: graciela.morales@ciqa.edu.mx

² Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Avda. del Valle 5737, B7400JWI, Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) de morfología cuasi-esférica fueron modificadas superficialmente con el líquido iónico 1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato mediante una técnica de calentamiento asistida por microondas. Las nanopartículas de ZnO modificadas fueron empleadas para preparar nanocompuestos base poli(metacrilato de metilo) mediante una técnica de polimerización en masa *in-situ* empleando el peróxido cíclico multifuncional diperoxido de pinacolona como iniciador. Las nanopartículas modificadas promovieron altas conversiones y elevados pesos moleculares de la matriz polimérica en comparación con los resultados obtenidos al utilizar nanopartículas no modificadas, además de que se logró también una mejor dispersión de las mismas en la matriz. Los menores valores de peso molecular y conversión observados en el caso de las nanopartículas sin modificar se atribuyeron a la presencia de grupos hidroxilo (OH) en la superficie de las nanopartículas sin modificar, los cuales promueven un retardo en la descomposición del iniciador debido a interacciones del tipo puentes de hidrógeno entre los grupos OH y los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno presentes en la molécula del iniciador.

Introducción

El poli(metacrilato de metilo) (PMMA), es un termoplástico amorfo con excelentes propiedades ópticas, alta resistencia mecánica y estabilidad dimensional. Sin embargo, muchas aplicaciones del PMMA se ven de alguna forma limitadas ya que al ser expuesto de manera prolongada a la irradiación ultravioleta (UV) se generan efectos negativos sobre sus propiedades, causados por mecanismos de fotólisis y foto-oxidación. En el caso específico del PMMA el mecanismo de foto-degradación se lleva a cabo mediante la escisión aleatoria de la cadena principal del polímero mediante radicales libres. Por esta razón, la protección UV es fundamental para el PMMA y otros polímeros que se encuentran expuestos a la intemperie. Entre las estrategias más comunes que se utilizan para reducir el daño causado por la acción de la irradiación UV se encuentra la incorporación a las matrices poliméricas de compuestos que absorban bien ese tipo de radiación, por ejemplo del óxido de zinc (ZnO), el cual es una carga inorgánica multifuncional, semiconductor y con una amplia banda gap en la región UV. La adecuada dispersión del ZnO en el PMMA podría dar origen a materiales compuestos con aplicaciones potenciales tales como recubrimientos anti-reflectantes y películas con protección UV, entre muchas otras. Uno de los principales objetivos en la obtención de este tipo de compuestos es evitar la formación de aglomerados de ZnO en la matriz polimérica. Reportes recientes han descrito el uso de líquidos iónicos como solventes durante la síntesis y/o como modificadores de superficie de diferentes tipos de nanopartículas [1,2]. Al respecto, Sanes^[3] llevó a cabo la modificación superficial de nanopartículas de ZnO (nano-ZnO) con el líquido iónico [HMIM][PF₆] mediante calentamiento convencional a 280°C, obteniendo nanoestructuras con diferentes morfologías; esféricas, barras y agujas. De acuerdo



con los resultados mostrados, el líquido iónico puede modificar no solo el tamaño y la morfología de las partículas de ZnO, sino también la composición de las mismas a través de interacciones intermoleculares con el catión imidazolio y el correspondiente anión del líquido iónico. En este sentido Demir [4] estudió la polimerización del MMA en presencia de hasta un 11% en peso de nanopartículas de ZnO (técnica *in situ*) donde el nanocompuesto, presentó una mejor resistencia a la degradación térmica en comparación con un compuesto similar pero producido por medio de un mezclado en fundido de un PMMA con nanopartículas de ZnO. La presencia de las nanopartículas de ZnO suprimió el efecto Trommsdorff en la reacción de polimerización en masa y condujo a una mejor distribución de peso molecular a altas conversiones siendo el origen de estos efectos la reactividad de las partículas de ZnO por la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de las mismas. Por medio de una modificación superficial de las nanopartículas de ZnO con ácido tert-butilfosfónico se logró una mejor dispersión de las mismas en la matriz de PMMA, es decir, se redujo la formación de aglomerados de partículas. En este trabajo se discute el efecto de la modificación superficial de nanopartículas de ZnO con [HMIM][PF₆] mediante un proceso de calentamiento asistido por microondas durante la polimerización *in situ* del MMA en presencia del iniciador cíclico diperoxido de pinacolona (DPP), y su efecto en la protección UV asociado a la distribución de las mismas en la matriz de PMMA.

Parte Experimental

Modificación superficial de las nanopartículas de ZnO con [HMIM][PF₆]

De acuerdo a lo reportado por Barreto [5] se sintetizaron nanopartículas de ZnO con morfología cuasi-esférica con un tamaño aproximado de 13 nm. La modificación superficial de las partículas con [HMIM][PF₆] se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado por Sanes [3] utilizando una relación en peso de 1:10 partículas:modificador. Las partículas se sonificaron durante 15 min y posteriormente se llevó a cabo el calentamiento asistido por radiación de microondas a 200°C durante 10 min. Finalmente, las partículas modificadas se lavaron con acetonitrilo, y se dejaron secar durante 2 horas a 110°C y durante 24 horas a 60°C.

Obtención de nanocompuestos base PMMA/ZnO mediante polimerización en masa

Se prepararon mezclas de partículas de ZnO (con y sin modificación) con MMA al 4% m/V, se cargaron tubos de vidrio pyrex con ~3.0 mL de la mezcla correspondiente, se sonificaron durante 15 min y se dejaron reposar durante 24 horas para lograr una mayor humectación entre las nanopartículas y el monómero. Al día siguiente se sonificaron durante 30 min y se añadió el iniciador DPP a una concentración 0.01 M. La mezcla de reacción en cada tubo se desgasificó bajo vacío a -196°C y luego los tubos se sellaron con un soplete. La polimerización se llevó a cabo isotérmicamente a 90°C, posteriormente los tubos se enfriaron inmediatamente en un baño de agua/hielo. El producto obtenido se disolvió en tetrahidrofurano, se precipitó gota a gota sobre metanol y se secó a vacío hasta peso constante. La conversión se determinó gravimétricamente.

Resultados y Discusión

Modificación superficial de las nanopartículas de ZnO con [HMIM][PF₆]

En las Figuras 1a y 1b se presentan respectivamente las micrografías del microscopio electrónico de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), correspondientes a las nanopartículas de ZnO sin modificación en las cuales se puede apreciar una morfología cuasi-esférica de alrededor de 13 nm.

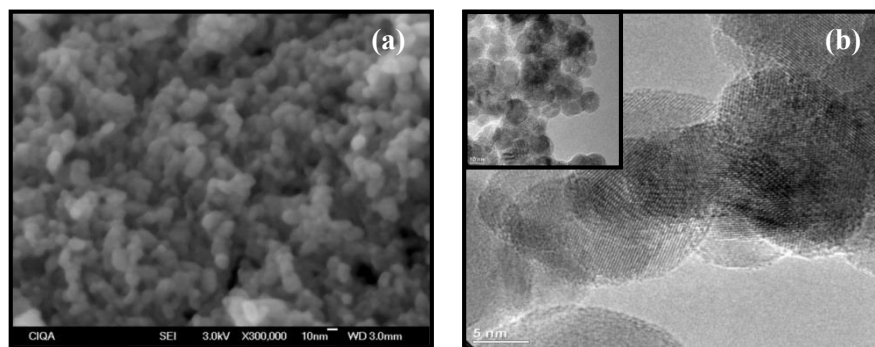


Figura 1. Micrografías de SEM y TEM de las nanopartículas de ZnO sin modificar.

Mientras que en la Figura 2 (a, b y c) se presentan micrografías de SEM correspondientes a las nanopartículas de ZnO modificadas con [HMIM][PF₆] bajo las condiciones de modificación de 200°C y 10 min.

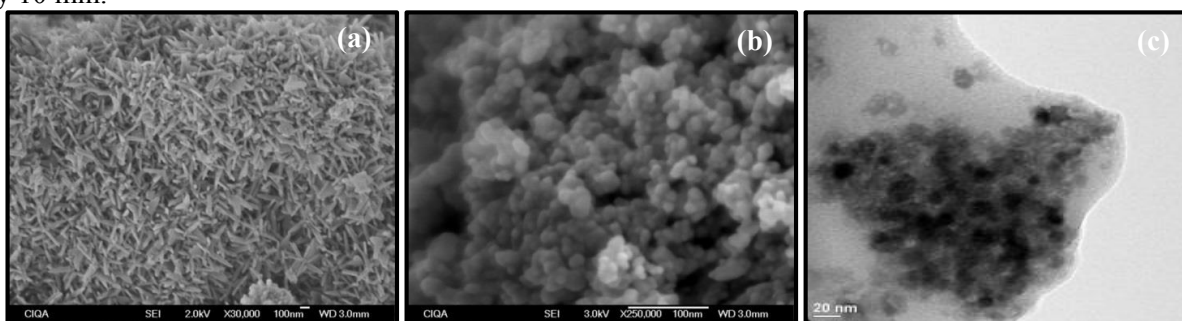


Figura 2. Micrografías de SEM de las nanopartículas de ZnO modificadas con [HMIM][PF₆] (200°C/10 min); (a) con morfología de nano-agujas, (b) y (c) con morfología cuasi-esférica.

En la Figura 2a se presenta una morfología del tipo nano-agujas, con un tamaño promedio de 80 nm, en la cual solo se pudo apreciar una pequeña zona de la muestra preparada para SEM. Por otro lado, las Figuras 2b y 2c muestran una morfología mayoritariamente cuasi-esférica, con un diámetro promedio aproximado de 40 nm. En este caso la modificación contribuyó a la formación de una importante proporción de aglomerados de nanopartículas, lo cual fue atribuido a la naturaleza del líquido iónico o modificador, que tiende a encapsular las nanopartículas, es decir, las nanopartículas, se encontraron totalmente solvatadas por los iones del modificador, produciendo interacciones de tipo puente de hidrógeno entre el átomo de hidrógeno en la posición 2 del anillo imidazolio del [HMIM][PF₆] y los átomos de oxígeno de los núcleos del cristal ZnO. Éstos cristales pueden actuar como un puente efectivo para conectar los núcleos producidos del ZnO y los cationes del líquido iónico conduciendo muchas veces a un cambio en la morfología, como la presentada en la Figura 2a.

Como complemento de la caracterización de las reacciones de modificación en la Figura 3 se muestran los patrones de difracción de rayos-X (DRX) para las nanopartículas sin modificar y modificadas bajo las diferentes condiciones de síntesis. La Figura 3a presenta los patrones de DRX para las partículas de ZnO (sin modificar) correspondientes a una estructura hexagonal tipo wurzita. Por otra parte, en la Figura 3b se presenta el análisis de las muestras producto de la reacción de las nanopartículas de ZnO con [HMIM][PF₆] a 200°C por 10 min, donde se puede apreciar que adicional a los patrones correspondientes al ZnO, se observan también señales correspondientes al fluoruro de zinc (ZnF₂) cuya estructura es de tipo tetragonal, corroborando de esta forma lo observado anteriormente por SEM en donde se muestra mezcla de morfologías cuasi-esféricas y barras. Este comportamiento también fue reportado por Sanes [3] y Jacob [6].

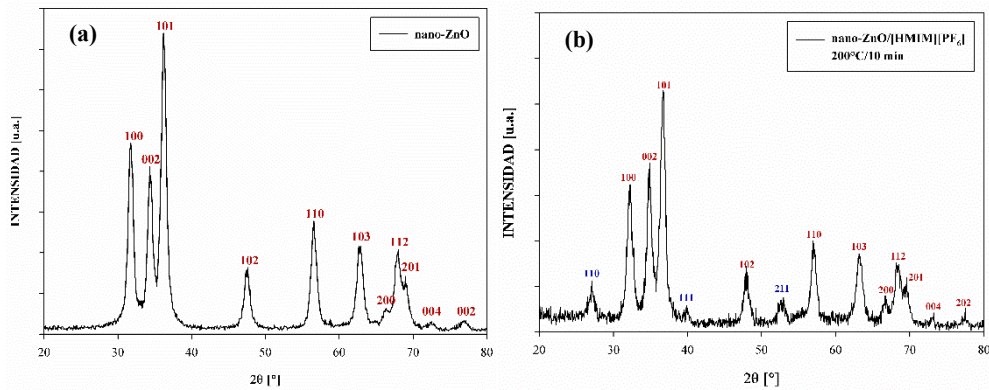


Figura 3. DRX correspondientes a las nanopartículas de ZnO, (a) sin modificar y correspondiente a una estructura hexagonal tipo wurzita y (b) modificadas con [HMIM][PF₆] y correspondeinte a una mezcla de estructuras tipo wurzita y tetragonal.

Obtención de nanocompuestos base PMMA/ZnO mediante polimerización en masa

La polimerización en masa del MMA se llevó a cabo a 90°C, utilizando DPP (0.01M) como iniciador y nanopartículas de ZnO modificadas con [HMIM][PF₆] y sin modificar (4% m/V). La dispersión de las partículas modificadas en el monómero de MMA fue homogénea, contrariamente a las no modificadas, las cuales decantaban rápidamente y tuvieron que ser sujetas a agitación, para homogeneizar el sistema al momento de la polimerización. La Figura 4 muestra la conversión en función del tiempo de reacción para los siguientes sistemas: monómero-iniciador (MMA-DPP), monómero-iniciador-partículas sin modificar (MMA-DPP-ZnO) y monómero-iniciador-partículas modificadas con liquido iónico (MMA-DPP-ZnO/LI).

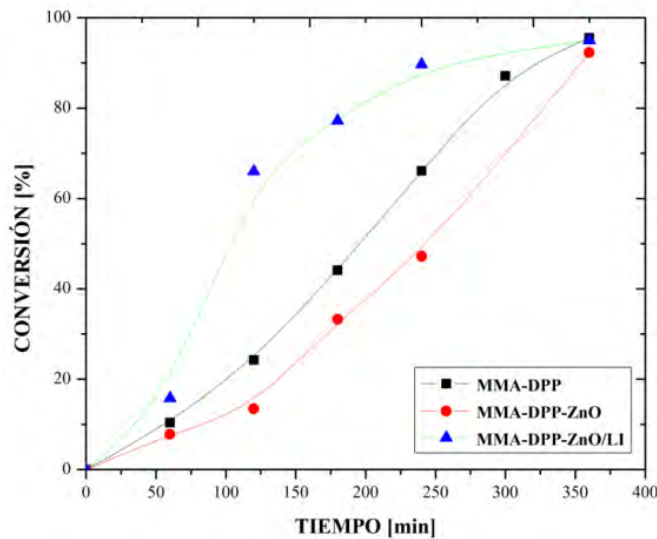


Figura 4. Evolución de la conversión respecto al tiempo de reacción para la polimerización en masa del MMA a 90°C en presencia del DPP (0.01M) como iniciador y de nanopartículas de ZnO (4% m/V) modificadas y sin modificar.

Se observan tendencias de conversión muy diferentes para cada uno de los sistemas evaluados. En el caso del sistema MMA-DPP-ZnO/LI se presenta un aumento drástico de la pendiente de la curva de conversión entre el 15 y 60%, como resultado del fenómeno de auto-aceleración (efecto gel o Trommsdorff asociado al aumento drástico en la viscosidad incluso a conversiones moderadas de polímero) atribuido a la presencia de las nanopartículas modificadas las cuales aceleran la

descomposición del iniciador DPP, incluso a la temperatura de 90°C. La terminación es controlada por la difusión y la concentración de radicales incrementa, causando un significativo incremento en la velocidad de polimerización. Conforme la conversión se incrementa, las reacciones de propagación se imposibilitan y por cuestiones difusionales, la conversión se estabiliza en aproximadamente 90% después de 5 horas de reacción. Contrariamente, para el sistema MMA-DPP-ZnO, la presencia de las nanopartículas de ZnO sin modificar modera el efecto Trommsdorff en la polimerización, ya que se demostró experimentalmente que dichas partículas retardan la descomposición del iniciador DPP (k_d del DPP en solución de dimetilformamida en ausencia de nanopartículas de ZnO, a 130°C=14.40 x 10⁻⁵ s⁻¹, valor que disminuyó a 10.28 x 10⁻⁵ s⁻¹ en presencia de las nanopartículas). Tal retardo fue justificado por la presencia de grupos hidroxilo (OH) presentes en la superficie de las partículas, los cuales pueden interactuar con el bi-radical del iniciador, disminuyendo la concentración de radicales que inician la polimerización, causando por consiguiente una disminución en la velocidad de polimerización, tal y como se observa en la Figura 4 para el sistema que involucra a las nanopartículas sin modificación superficial.

Los nanocompuestos obtenidos fueron analizados por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier antes y después de que fueran irradiados con radiación UV, y no se observó ningún cambio significativo, fundamentalmente en la señal del grupo carbonilo, probablemente atribuido a que éstas se enmascaran por la degradación que por sí sufre el PMMA lo que indicaría, en primera instancia que no hubo cambio químico en las muestras. Sin embargo, se evidenció una disminución en la transmitancia de las películas conforme se incrementó el tiempo de irradiación, a partir de las primeras 120 horas. Debido a este comportamiento, se realizó un análisis de índice de blancura el cual se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Índice de blancura del PMMA y nanocompuestos PMMA/ZnO, antes y después de una irradiación UV

Muestra	Tiempo [horas]	Blancura [%]	Cambio [%]
PMMA	0	12.27	
PMMA	500	20.24	64.95
PMMA-ZnO	0	27.42	
PMMA-ZnO	500	48.84	78.12
PMMA-ZnO/LI	0	24.81	
PMMA-ZnO/LI	500	27.67	11.52

El índice de blancura aumenta significativamente después de la irradiación tanto en el PMMA puro como en el sistema que contiene nanopartículas de ZnO sin modificación, dada la actividad fotocatalítica propia de las nanopartículas, lo que corrobora el hecho que el PMMA es muy susceptible a sufrir daños estructurales por este tipo de irradiación. Por otro lado, las nanopartículas de ZnO modificadas con el líquido iónico retardan de manera significativa la degradación de la matriz (por disminución de la actividad fotocatalítica) y mejoran la interacción ZnO-MMA, así como la dispersión de las ZnO en la matriz polimérica.

Conclusiones

Se sintetizaron partículas de ZnO de tamaño promedio a los 13 nm y con morfología cuasi-esférica. Las nanopartículas fueron modificadas superficialmente con [HMIM][PF₆] mediante calentamiento asistido por microondas, reduciendo el tiempo y la temperatura de calentamiento en relación a lo reportado en la literatura para este tipo de sistemas. La morfología de las nanopartículas de ZnO modificadas fue

predominantemente cuasi-esferas (40 nm de diámetro aproximadamente) con una pequeña proporción de nano-agujas (aproximadamente 80 nm de largo).

En los nanocompuestos base PMMA/ZnO obtenidos por medio de una polimerización en masa a 90°C utilizando DPP como iniciador y nanopartículas de ZnO sin modificar, se retarda la descomposición del iniciador debido a reacciones de los grupos OH presentes en la superficie de las partículas, los cuales pueden interaccionar con los grupos O-O del iniciador, disminuyendo así la eficiencia del mismo. Los sistemas irradiados por UV durante 500 horas conteniendo nanopartículas de ZnO modificadas, y de acuerdo al índice de blancura, resultaron menos afectadas por la irradiación UV, mientras que aquellos con nanopartículas de ZnO sin modificación aceleraron la degradación del PMMA.

Referencias

- [1] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, and Y. Zhou, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 43(38), 4988–4992 (2004).
- [2] D. P. Liu, G. D. Li, Y. Su, and J. S. Chen, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 45(44), 7370–7373 (2006).
- [3] J. Sanes, F. J. Carrión, and M. D. Bermúdez, *Appl. Surf. Sci.*, 255(9), 4859–4862 (2009).
- [4] M. M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, and G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.*, 27(10), 763–770 (2006).
- [5] G. P. Barreto, G. Morales, and M. L. L. Quintanilla, *J. Mater.*, 2013(1), 1–11 (2013).
- [6] D. S. Jacob, L. Bitton, J. Grinblat, I. Felner, Y. Kolytyn, and A. Gedanken, *Chem. Mater.*, 18(13), 3162–3168 (2006).



INCORPORACIÓN DE EVA Y NANOPARTÍCULAS DE ZnO COMO ESTRATEGIA PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA DEGRADACIÓN UV EN COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO

Carlos Espinoza-González¹, Guadalupe García-Sánchez², Oliverio Rodríguez-Fernández^{1*}, Graciela Morales³, Adriana García-Hernández³, e Isaura Yañez-Flores⁴

¹SonomimetikosSM grupo de investigación del Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, Saltillo, Coah. 25294, México. *Autor por correspondencia: E-mail: oliverio.rodriguez@ciga.edu.mx. Página web: www.rg-sonomimetikos.com

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila. Ing. J. Cárdenas Valdez, Saltillo, Coah., 25000, México.

³Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, Saltillo, Coah. 25294, México.

⁴Departamento de Procesos de Transformación de Plásticos, Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, Saltillo, Coah. 25294, México.

Resumen

El uso de agentes de protección ultravioleta (UV) son necesarios para ampliar las aplicaciones de uso externo de poliolefinas. Las nanopartículas de ZnO presentan excelentes propiedades de absorción UV; mientras que copolímeros de EVA presentan alta elasticidad y resistencia UV. En este trabajo, EVA y ZnO son incorporados a una matriz de copolímero al azar de PP. Sorpresivamente, la propiedad de elongación a la ruptura se mantiene sin cambios después de la irradiación UV. Imágenes por SEM revelan que la interfase EVA-PP es modificada después de la irradiación UV. Estos hallazgos proveen nuevos mecanismos para la protección UV en polímeros.

Introducción

La aplicación de materiales poliméricos para su uso a la intemperie encuentran su limitante en la capacidad de resistir los efectos de la radiación ultravioleta (UV). La exposición prolongada a la radiación UV provoca la degradación de los materiales, lo que conlleva a la pérdida de las propiedades físico-mecánicas [1]. En particular, los copolímeros de polipropileno (etileno-propileno) presentan cierta resistencia a la degradación UV en comparación con su homopolímero de polipropileno. Sin embargo, sus propiedades mecánicas después de una prolongada exposición a la radiación UV se ven deterioradas [2]. La incorporación de nanopartículas de ZnO en matrices de polímeros ha sido una alternativa para impartir resistencia a la degradación UV, debido a que el ZnO presenta propiedades de absorción en longitudes de onda UV (315 – 400 nm) y transparencia en el espectro del luz visible [1]. Sin embargo, aún y cuando la incorporación de estas nanopartículas ha demostrado impartir cierta resistencia a la degradación UV en copolímeros de PP, las propiedades mecánicas se van deteriorando gradualmente [3].

Debido a su naturaleza química, existen polímeros como los elastómeros de EVA que presentan resistencia a la degradación UV, por lo que son ampliamente utilizados en aplicaciones como soporte de módulos fotovoltaicos en paneles solares [4]. Tradicionalmente, los elastómeros de EVA son incorporados en matrices de PP para mejorar las propiedades de elongación a la ruptura y resistencia al impacto [5]. Sin embargo, algunos estudios demuestran que las propiedades mecánicas de mezclas PP/EVA son deterioradas después de la exposición prolongada a la radiación UV [5]. No se conoce si con la incorporación de ZnO se lograría reducir o conservar estas propiedades. Por tal motivo, en este trabajo se incorporan en conjunto una fase elastomérica EVA y nanopartículas de ZnO a una matriz de copolímero de polipropileno, con el objetivo de estudiar sus efectos en las propiedades mecánicas después de una prolongada exposición a la radiación UV, así como los posibles mecanismos de protección UV.

Parte Experimental

Materiales: Copolímero de polipropileno al azar Moplen RP340N de Lyondelbasell, copolímero de etilvinilacetato (EVA) con un contenido de vinil acetato del 48% de REPSOL, nanopartículas de ZnO de morfología cuasi-esfera y con tamaño de partícula de 20 nm (Peñoles), y 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) de Sigma Aldrich.

Funcionalización de ZnO con APTES (ZnO@APTES): La funcionalización con el agente de acoplamiento se realizó de acuerdo a un procedimiento desarrollado en el grupo de investigación [6]. En un procedimiento típico: 1) dispersión de 10 g de ZnO en agua. 2) Adición de 10 mL de APTES en 40 mL de etanol. 3) Adición de 1.5 mL de ácido acético. 4) Agitación mecánica vigorosa del sistema por 45 min, centrifugación y lavado de nanopartículas.

Preparación de nanocompuestos de PP/EVA/ZnO: Se prepararon nanoconcentrados de PP/ZnO@APTES y EVA/ZnO@APTES (10%) en un mezclador interno Brabender empleando rotores tipo CAM, temperatura de 180 °C, 60 r.p.m. y un tiempo de mezclado efectivo de 12 min. Posteriormente, se preparó la mezcla de PP/EVA/ZnO@APTES (1%) en un extrusor doble husillo Werner & Pfleider ZSK30, a 100 r.p.m., y una temperatura de 200 °C. **Pruebas de envejecimiento:** Pruebas de acuerdo a la norma ASTM D-4329, 160 h continuas de irradiación sin ciclos de condensación, utilizando lámpara UV de 340 nm con intensidad de 0.76 W/m². **Caracterización:** Microscopía óptica en Olympus modelo Bx60, SEM de fracturas en criogénico en microscopio JEOL modelo JSM-7401F. Pruebas de tensión elongación según la norma ASTM-D-638.

Resultados y Discusión

Uno de los efectos de la exposición prolongada a la radiación UV es el “amarillamiento” de superficies y la aparición de grietas [1]. En la Figura 1 se muestra imágenes SEM de la superficie del lado que define el grosor de la probeta. En la macro-escala, los efectos de la irradiación son más notorios sobre el copolímero de polipropileno, en el cual se observa la aparición de grietas que se extienden de extremo a extremo en la probeta. A esta escala, no se logra apreciar efectos significativos sobre los sistemas de mezclas de PP/EVA, lo cual indica que la incorporación de EVA mejora la resistencia a la degradación

UV del PP. La aparición de estas grietas se atribuye a los procesos de degradación por ruptura de cadenas en PP (determinado en estudios por GPC no mostrados aquí), los cuales inducen procesos de re-cristalización en la masa y provocan una contracción heterogénea del material [7].

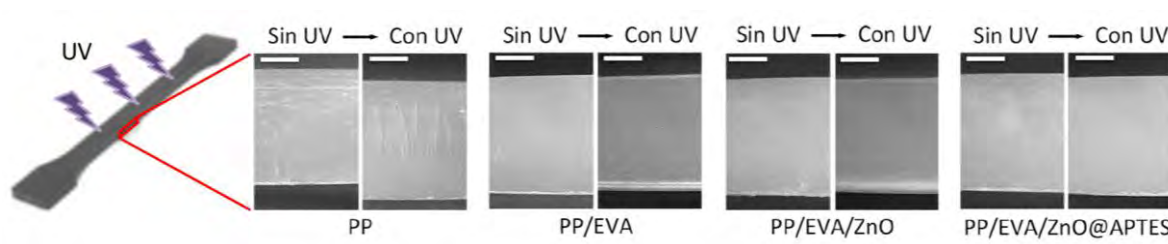


Figura 1. Imágenes por MO de los efectos de la degradación UV sobre las orillas en probetas.
(Escala de la barra = 1 mm).

Por tratarse de un sistema de mezclas con cierta compatibilidad, se realizó un estudio morfológico por SEM para estudiar los efectos sobre la morfología de las mezclas. De manera interesante, se observó que la morfología de la mezcla sufrió cambios morfológicos significativos después de la irradiación UV. En la Figura 2a se muestra imágenes de SEM de la superficie de fractura para algunas de estas muestras. En la Figura 2a se observa que en el sistema PP/EVA presenta la típica morfología de un sistema de mezclas, donde los pequeños dominios (puntos claros) corresponden al sistema disperso EVA. La diferenciación entre estos dominios es un poco más compleja para el sistema conteniendo ZnO modificado. Después de la irradiación UV, se observa que hay una mayor incorporación de los dominios de EVA en la matriz de PP, puesto que se observa una co-continuidad en la interfase PP-EVA. Estos resultados apuntan hacia una mejora en la compatibilidad de la mezcla PP/EVA después del proceso de irradiación UV.

Los estudios por GPC (no mostrados aquí), revelan que aun en sistemas conteniendo EVA y ZnO existen reacciones de degradación por ruptura de cadenas y ramificaciones; los cuales, de acuerdo a los mecanismos de degradación del PP sugieren la presencia de especies de radicales libres [1]. En el caso del sistema PP-EVA, las especies radicálicas generadas en la matriz de PP podrían atacar a los segmentos de etilenos del EVA ubicados en la interface, mejorando así su compatibilidad (Figura 2b). En el caso de los de los sistemas conteniendo ZnO, las especies radicálicas del PP podrían reaccionar con los grupos funcionales amino del ZnO en el EVA (Figura 2b), mejorando aún más la compatibilidad entre ambos sistemas.

En la Figura 3, se muestran los efectos de la prolongada exposición a la irradiación UV en los sistemas de PP y PP-EVA. En primera instancia, el sistema de PP sufre un deterioro significativo en la elongación hasta la ruptura, incluso cuando se agrega ZnO@APTES como agente de protección UV. En sistemas de PP-EVA sin ZnO, el deterioro en las propiedades mecánicas es notable, aún y cuando se observa una mejora en la compatibilidad entre ambas fases. Esto podría deberse a la alta degradación de la matriz de PP.

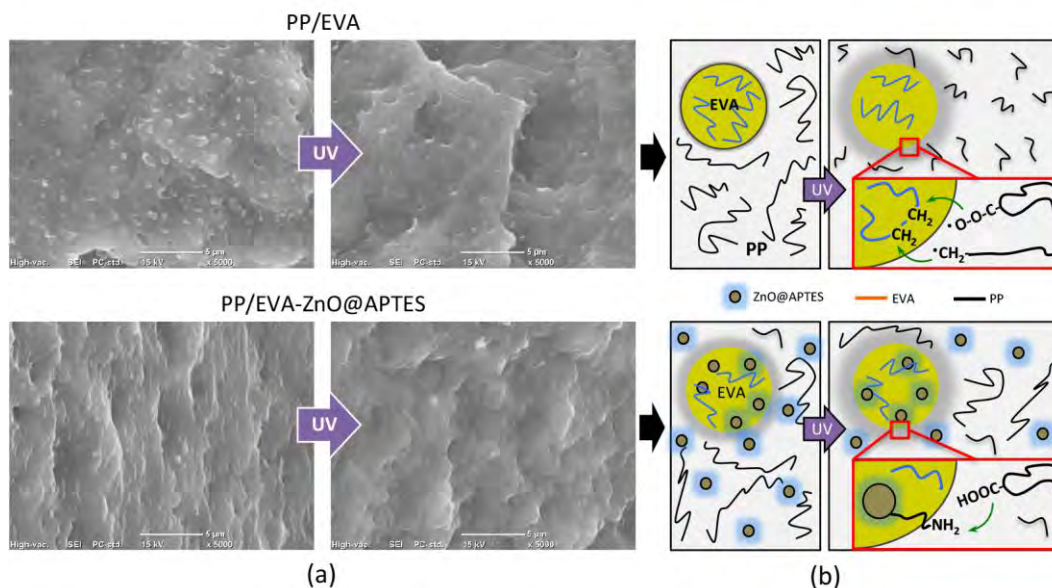


Figura 2. Cambios en la morfología de las mezclas de PP/EVA después del envejecimiento ultravioleta. a) Imágenes de SEM de las mezclas de PP/EVA antes y después del proceso de envejecimiento UV. Los dominios de EVA ya no son visibles después del envejecimiento, sugiriendo una mejora en la compatibilidad entre ambas fases. b) Esquema de los posibles mecanismos responsables de la mejora en la compatibilidad de las fases. Reacciones entre el grupo funcional del aminosilano ($-NH_2$) de las ZnO en EVA, carbonilos ($-COOH$) y radicales libres generados en la matriz de PP.

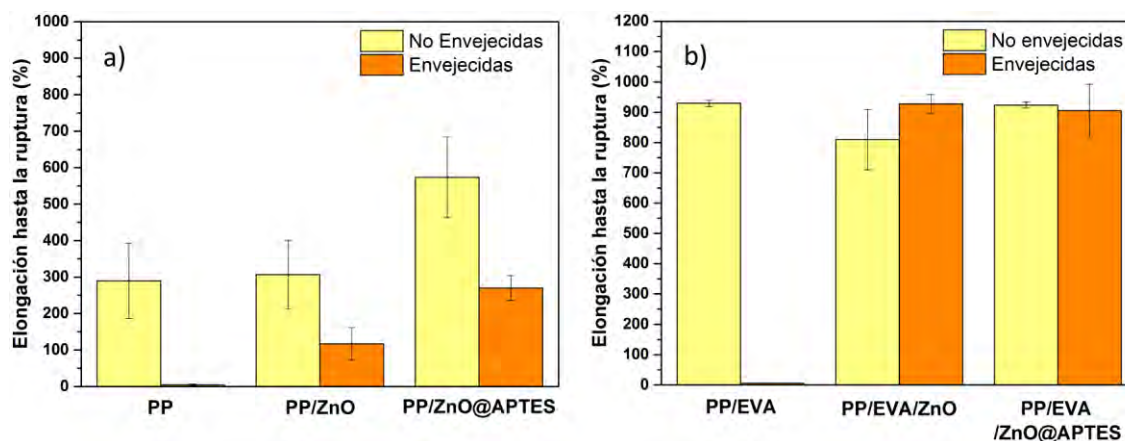


Figura 3. La incorporación en conjunto de EVA y ZnO en PP ayuda a conservar sus propiedades mecánicas después del envejecimiento por radiación ultravioleta. a) Comportamiento de la elongación a la ruptura en sistemas de PP-ZnO. b) Comportamiento de la elongación a la ruptura en sistemas de PP/EVA-ZnO.

Por otra parte, cuando las nanopartículas de ZnO son incorporadas, la propiedad de elongación a la ruptura se conserva, aún y cuando los estudios realizados por GPC (no mostrados aquí) revelan que existen reacciones de degradación. Este efecto no esperado, podría atribuirse a la mejora en la compatibilidad de la mezcla como resultado de las reacciones entre grupo funcional del aminosilano ($-NH_2$) de las ZnO en EVA, carbonilos ($-COOH$) y radicales libres generados en la matriz de PP, lo que conlleva a una mejora en la resistencia a la degradación UV.

Conclusiones

La incorporación en conjunto de una fase elastomérica EVA y nanopartículas de ZnO a matrices de polipropileno, contribuye a conservar las propiedades mecánicas del material cuando estos son sometidos a una exposición prolongada a la radiación UV. Los resultados discutidos aquí revelan nuevos mecanismos en la protección UV de sistemas de poliolefinas, donde los efectos adversos de la degradación (formación de especies radicálicas activas) pueden ser aprovechados para inducir resistencia mecánica en la matriz de polímero. Lo anterior, a través de mecanismos de refuerzo entre fases parcialmente compatibles e interacciones polímero-nanopartícula.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los Ings. Rodrigo Cedillo, Jesús Rodríguez, Adán Herrera, Guadalupe Méndez, Josefina Zamora, Silvia Torres, Mario Palacios, Teresa Rodríguez, Francisco Zendejo, Miguel Morales, María Concepción González, José Luis Saucedo, Marlene Rodríguez, y Fabiola Castellanos por el apoyo técnico en la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] A. Ammala, et al., *Journal of Nanoparticle Research*, 2002. 4: p. 167-174.
- [2] Massey, L.K., *Ethylene-Propylene Copolymer*, in *The effects of UV light and weather on plastics and elastomers*, L.K. Massey, Editor. 2007, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 343-344.
- [3] S. Pasanen, et al. *Photo-degradation of zinc-oxide filled polypropylene nanocomposites - a comparative study for homo- and copolymers of polypropylene*. in *Euro Intelligent Materials*. 2013. Kiel, Alemania.
- [4] S. Isarankura Na Ayutthaya and J. Wootthikanokkhan, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. 107(3853-3863).
- [5] Othman Alothman, et al., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012. 51: p. 540-547.
- [6] Adriana García-Hernández, et al. *Dependence of surface modification method of ZnO nanoparticles on the coating thickness and their photocatalytic activity*. in *International Materials Research Congress IMRC XXIII*. 2014. Cancún, México: Materials Research Society.
- [7] Martin Obadal, et al., *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 88: p. 532-539.

EVALUACIÓN MECÁNICA E IDENTIFICACIÓN DE LA SECUENCIA DEL DAÑO EN MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON TEXTILES EMPLEANDO LA TÉCNICA DE EMISIÓN ACÚSTICA

C. R. Rios Soberanis,¹ J. Rodríguez Laviada,¹ E. Perez Pacheco²

¹ Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Mérida, Yucatán, México, rolando@cicy.mx

² Instituto Tecnológico Superior de Calkiní en el Estado de Campeche, Campeche, Mexico

Resumen

Se discute el análisis mecánico en materiales compuesto reforzados con textiles con diferente disposición de fibras. Se emplearon dos geotextiles como refuerzos de un sistema termofijo de resina epóxica curado en dos procesos: temperatura ambiente y alta temperatura y dos entrecruzantes.

Los geotextiles: petatillo, cuya particularidad es distribución biaxial de fibras de PET y braided de geometría biaxial creando ángulos de 90°, de polipropileno (PP).

Los resultados a tensión demostraron patrones de agrietamiento relacionados con la geometría/arquitectura del textil. Emisión acústica permitió monitorear los materiales bajo tensión identificando los sitios de concentración de esfuerzos, el inicio, desarrollo y propagación del daño.

Introducción

En la actualidad los materiales poliméricos tienen una infinidad de aplicaciones y son usados en diversas áreas. Esto debido a sus propiedades (mecánicas, físicas y químicas). Los materiales poliméricos reforzados con textiles y/o geotextiles son usados por sus grandes propiedades mecánicas y su bajo costo. Sin embargo, el entendimiento de su comportamiento mecánico es aún muy limitado, pero se ha observado en los textiles una relación íntima entre la arquitectura y/o la geometría del tejido con el desarrollo y propagación del daño en el material cuando está bajo esfuerzos externos.

Una técnica altamente confiable y precisa para una caracterización estructural a un nivel más interno del material y que ofrece una gran información sobre la relación que hay en comportamiento mecánico-estructural del material, es la técnica de emisión acústica, la cual es una técnica no destructiva y es una alternativa viable para realizar los estudios pertinentes en estos materiales, ya que a través de esta técnica es posible tratar predecir el comportamiento del material, al estar sometido a diferentes cargas mecánicas, la técnica de emisión acústica permite monitorear el inicio y desarrollo de los tipos de daños que sufre un material en tiempo real al estar sometido a un determinado esfuerzo.

El trabajo tiene dos etapas: la primera fue un proceso para obtener un material compuesto, donde los textiles son refuerzo en una matriz de resina epóxica. La segunda: la caracterización mecánica del material compuesto con la técnica de emisión acústica. La emisión acústica determinaría los sitios de inicio y la secuencia de microfisuras en el material compuesto cuando se someten a carga de tensión.

Parte Experimental

Materiales (Figura 1)

Se utilizaron dos tipos de textiles. El textil de PET, tiene entramado tipo petatillo (*Woven*), de filamentos que forman a su vez mechas unidireccionales, se puede identificar que cuenta con mayor cantidad de fibras en zona longitudinal, es de color blanco.

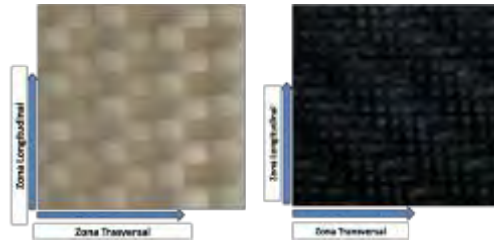


Figura 1 .- Textiles de refuerzo.

El textil de PP está constituido por tejido tipo *Braided*, de entramado a 45°, organizado por filamentos en forma cintillas planas, tiene la misma cantidad de fibras en ambas direcciones y es color negro. Se utilizaron dos procesos de curado térmicamente diferentes. Las matrices poliméricas que se usaron en el material compuesto tuvieron como base resina epóxica (bisfenol A). La matriz polimérica que se curó a temperatura ambiente usó Ancamine1784 como entrecruzante, mientras que la matriz epóxica curada a alta temperatura empleó el agente 4,4 - DDS (diamina difenil sulfona.)

Obtención del material compuesto

Los refuerzos fueron embebidos en matriz termofija a base de resina epóxica, la cual fue curada por dos métodos diferentes como se ilustra en el siguiente esquema.



Figura 1 - Esquema de obtención de los Materiales compuestos.

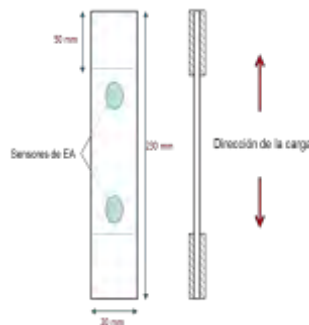


Figura. 3 Ensayos de Tensión con Emisión Acústica.

Proceso de curado de la resina epóxica a alta temperatura

Para mezclar la resina con la amina se implementó un sistema y se elevó la temperatura de la resina epóxica para poder disolverla. Se encontró en literatura que para este sistema (DGEBA-DDS), al mezclar a 135°C durante 15 min. se alcanza un grado de reacción de grupos epóxicos de hasta un 4%. La adición de la amina se realiza de la siguiente manera: en un recipiente se coloca la resina y antes de agregar la amina, la resina debe estar a 135°C apoyados de un baño de glicerina. Ya disuelta la amina se procede a vaciar la mezcla en el textil colocado en el molde, para los materiales compuestos. La etapa de curado de las muestras se realizó a 140°C por 8 horas.

Proceso de curado de la resina epóxica a temperatura ambiente

La resina se seca en una estufa 80°C por 24 horas. La adición del agente de curado (Ancamine 1784) en la resina se realizó de la siguiente manera: en un recipiente se coloca la resina y se agrega la amina y se agita hasta que se obtiene una solución clara y libre de sólidos suspendidos. Ya disuelta la amina se procede a vaciar la mezcla en los textiles colocados en el molde y elaborar los materiales compuestos. El curado de las placas es a temperatura ambiente durante 24 hrs.

Caracterización mecánica a tensión de material compuesto usando la técnica de emisión acústica.

En este análisis se implementó la técnica de emisión acústica en el material compuesto al estar expuesto a esfuerzos de tensión, para detectar los sitios de inicio (magnificación de esfuerzos) de las micro-fractura en el material y obtener información sobre la secuencia de daño, en un máquina de pruebas mecánicas universales SHIMADZU .

Se realizan las pruebas junto con la máquina de emisión acústica, se realizaron usando la celda de 5KN, una velocidad de 0.1 mm/min. La prueba de Tensión se efectuó con la norma ASTM D638

Emisión acústica. Para la detección de señales se utilizaron dos transductores piezoeléctricos, se fijó el umbral de 37 dB. Las señales fueron procesadas por el sistema MICRO 11 PCI-2.

Resultados y Discusión

Ensayos a Tensión – Curado a Temperatura Ambiente. Geotextil PET, (Figura 4A)

Lo resultados del análisis mecánico de los materiales compuestos (M. C.) curados a temperatura ambiente concentra las curvas de los tres materiales donde se aprecia notoriamente las aportaciones mecánicas del geotextil de refuerzo en el cual la orientación del textil longitudinal (0°) proporciona un incremento. Este material es mucho más tenaz ya que es capaz de soportar un 42% más de esfuerzo antes de su fractura y puede deformarse hasta un 76% más que el material sin ningún refuerzo.

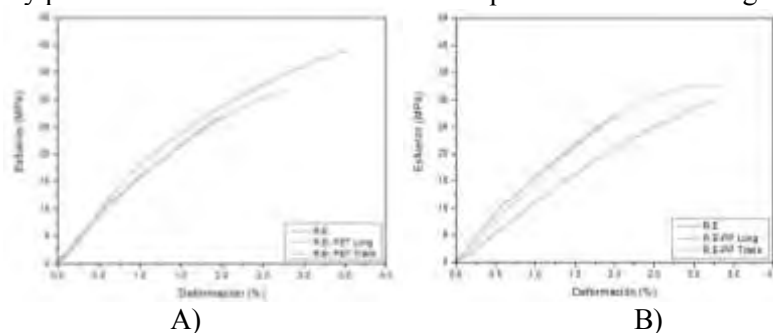


Figura 4- Curvas esfuerzo-deformación del M. C. reforzado con el textil a base de A) PET y B) PP curados a temperatura ambiente en tensión.

Geotextil PP, Curado a temperatura ambiente. (Figura 4B)

Los materiales reforzados con el textil de polipropileno (PP) en direcciones longitudinal y transversal cuentan con deformación máxima muy similar, también es posible decir que este refuerzo, proporciona una mayor tenacidad al M. C. en la transversal, ya que soporta un mayor esfuerzo (15%) antes de llegar a su deformación máxima y se puede observar un aumento en las propiedades del M. C. con el textil orientado a 90° (transversal) evidenciando el efecto de su geometría.

Ensayos a Tensión – Curado a Alta Temperatura (DDS) Geotextil PET. (Figura 5)

Los valores obtenidos determinan que la resina al ser reforzada por la zona longitudinal del textil hecho a base de PET aumenta más de 100% el esfuerzo que es capaz de soportar antes de la fractura y su deformación máxima aumenta alrededor de un 200%.

Es posible observar a través de las curvas, que la resina presenta un comportamiento frágil en comparación curada a temperatura amb, sin embargo con el refuerzo, aumenta notoriamente su resistencia y a su vez mejora la tenacidad del material compuesto.

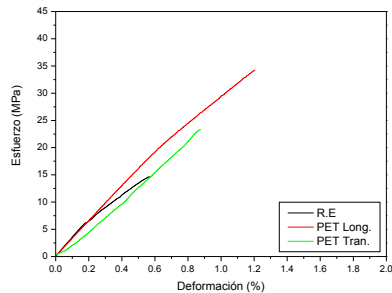


Figura 5. Curva esfuerzo-deformación del M.C reforzado con el textil de PET curada con DDS. Geotextil PP, Curado a Alta Temperatura (DDS)

La elaboración de los M. C. con geotextil de PP a alta temperatura no se pudo hacer. La razón está en la temperatura del proceso, (140°C) ya que la Tg del PP es 155°C por lo que el geotextil se encogía

Emisión acústica – Curado a Temperatura Ambiente. Geotextil PET (Figura 6-I)
Lo resultados del comportamiento mecánico de los M. C. y el monitoreo en tiempo real con Emisión Acústica (EA) se ven en la figura 6, la figura I-A exhibe la curva con las señales de EA para la resina sin refuerzo. La aparición de las primeras señales acústicas detectadas en este tipo de material se encuentra cuando el material ha sufrido una deformación de entre el 0.5-1 % de su longitud inicial.

Estas primeras señales se encuentran entre los 35-50 dB y con una liberación de energía no mayor 10mV. Estas magnitudes son características de micro-fisuras estructurales pertenecientes al material. A partir del 1% y hasta el 1.75% de la deformación del material se da la aparición de la mayor numero de señales, esta señales cuentan con amplitudes que se encuentra entre 35-80 dB. Las señales con mayor amplitud, se le atribuye a un mayor nivel de daño, por su parte las señales de menor magnitud (35-50 dB) son características de nuevas micro-fisuras. En la última etapa de la prueba se da la aparición de señales con mayor amplitud, acompañada de la mayor liberación de energía, esto es representativo de descohesión estructural del material.

La figura 6I-B es comportamiento del M. C. reforzado con el textil PET en dirección longitudinal (0°). La aparición de la primera señal en este M.C. se da entre el 1-2 % de la deformación total, esto puede indicar que el refuerzo está retrasando la aparición de micro-fracturas en el M.C.

En la figura 6I-C podemos ver el M.C. de resina reforzado con la zona transversal del textil de PET. En esta graficas se observa que el refuerzo textil, no retrasa la aparición de la primera señal acústica (entre 0.5-0.7%). Es evidente que el textil en esta dirección genera más sitios de iniciación de fallas.

Geotextil PP, Curado a temperatura ambiente ensayo a Tensión (Figura 6-II)

Los resultados mecánicos con la obtención de las señales acústicas durante los ensayos de tensión del material resina epóxica/geotextil de PP en dirección longitudinal pueden visualizarse en la figura 6II-B. En ella se observa que el refuerzo textil no retrasa la aparición de señales de relativa baja amplitud con respecto a las encontradas en la resina sin refuerzo (II-A) lo cual es característico de las micro-fisuras.

Sin embargo la aparición de estas señales se adquiere con mayor grado de dispersión. Las primeras señales se detectan después de 0.6% de deformación, posterior a la zona elástica de la curva. Alrededor de los 0.8% de deformación se detectan señales de mayor energía y amplitud indicando una sucesión extensa de iniciación de grietas internas en el material generando un aglomeramiento de señales con amplitudes alta (50-80 dB). La tendencia de los materiales compuestos reforzados con el textil PP en dirección transversal (II-C) es muy similar a la observada longitudinalmente (II-B).

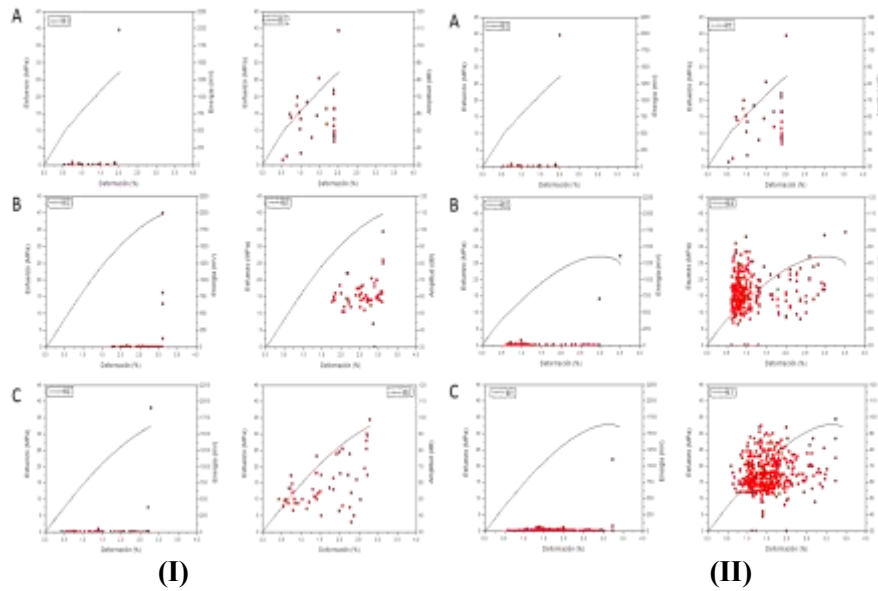


Figura 6. I) Curvas de esfuerzo-deformación: A) Resina Epóxica, B) Epoxi/PET Longitudinal y C) Epoxi/PET Transversal con respuesta de señal de Emisión Acústica
 II) Curvas de esfuerzo-deformación: A) Resina Epóxica, B) Epoxi/PP Longitudinal y C) Epoxi/PP Transversal con respuesta de señal de Emisión Acústica.

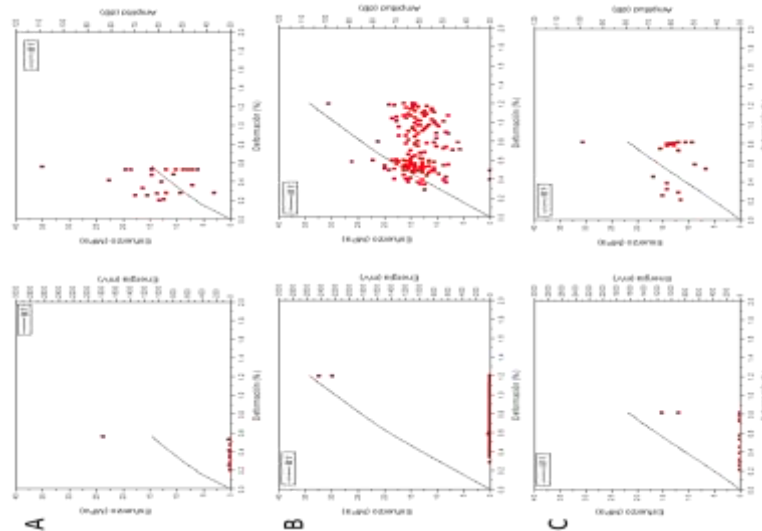


Figura 7. Curvas de esfuerzo-deformación: A) Resina Epóxica, B) Epoxi/PET Longitudinal y C) Epoxi/PET Transversal con respuesta de señal de Emisión Acústica.

La señal en el M.C. reforzado con geotextil de PP presenta una cantidad mayor de señales en comparación con el material reforzado con el textil PET. Esto indicaría que de acuerdo a la arquitectura/geometría del entramado del textil de PP, los M.C. reforzados con este, generan una cantidad mayor de fallas siendo susceptibles a originar sitios activos de concentración de esfuerzos que liberan energía al producir fallas internas.

Emisión acústica – Curado a Alta Temperatura. Geotextil PET (Figura 7)

Los M.C. curados a alta temperatura tienen una rigidez mayor en comparación con los M.C. curados a temperatura amb., debido a eso la liberación de energía en estos ocurre con una intensidad mayor.

La resina sin refuerzo se ve en la figura 7A donde se observan las primeras señales entre 50-60 dB.

Las señales empiezan a hacerse presente cuando el material ha sufrido aproximadamente el 0.2% de su deformación hasta la fractura del material, en este punto el material alcanza su mayor amplitud, de igual manera alcanza su mayor energía. En este punto se da la fractura irreversible del material.

A través del análisis de emisión acústica realizado en el material compuesto reforzado con la zona longitudinal del textil a base de PET (Figura 7B) es posible visualizar que la aparición de las primeras señales acústica se encuentran a 0.3% de deformación después de la zona elástica. La generación y desarrollo del fallo en el material es continuo provocando la identificación de una serie constante de liberación de energía originada por delaminación interfacial y agrietamiento de la matriz. Es hasta la fractura donde aparecen señales de alta energía relacionadas con la ruptura de fibras al final del ensayo.

En la figura 7C se presentan los resultados obtenidos de la prueba de emisión acústica realizada al material compuesto reforzado con la zona transversal del textil a base de PET. La aparición de las primeras señales es similar a la observada en la resina sin refuerzo de energías y amplitudes similares. Debido a esta situación es complicada identificar la acción de refuerzo del textil a través de la técnica de emisión acústica. A través de estos resultados es posible afirmar que esta zona del textil a base de PET no retrasa la presencia de daño en el material compuesto, cuando es expuesta ante pruebas de tensión.

Conclusiones

El geotextil tipo petatillo manufacturado con PET presentó un comportamiento de refuerzo biaxial al ser sometido a tensión en sus dos direcciones principales (0° y 90°). Esto se debe a que las fibras están orientadas unidireccionalmente en la misma dirección del esfuerzo externo aplicado, las cuales, soportan la transferencia de cargas. Sin embargo al encontrarse una mayor cantidad de filamentos orientados longitudinalmente (0°), esta dirección presenta mayor resistencia en tensión.

El geotextil tipo *braided* manufacturado con polipropileno (PP) exhibió un comportamiento mecánico con menor grado de anisotropía y puede ser considerado un textil mejor balanceado al contener cantidades y geometría de entramado similares en ambas direcciones principales. Sus limitaciones térmicas indican que no puede ser usado en materiales compuestos con procesos mayores a 100°C.

La técnica de Emisión Acústica resulta ser un valioso apoyo en la caracterización de los materiales compuestos ya que a través de la detección de los eventos por medio de los paquetes de energía originados por las fallas durante el proceso de fractura, es posible identificar la secuencia y evolución del daño.

Referencias

- [1] Cauich J. Y Rios R. Detección de daño generado en materiales compuestos de matriz polimérica empleado la técnica de emisión acústica. Ingeniería, Investigación y Tecnología IX, 2. 149-159, 2008.
- [2] Valea Perez, A, Martinez Jequier, J, Mondragon Egaña, I, Gonzales, Arce, M. L., Aplicación de la emisión acústica de la fractura de un material compuesto de matriz vinilester

CERAS POLIMÉRICAS NATURALES-TERPENOS DE NARAJA: MEZCLAS NATURALES QUE PROPICIAN LA EXFOLIACIÓN DEL GRAFENO MEDIANTE TRATAMIENTO ULTRASÓNICO

José R. Lopez-Muñoz^{1,2}, Carlos Espinoza-González^{1*}, Oliverio Rodríguez-Fernández¹, Salvador Fernández-Tavizón³, José Alberto Rodríguez-González³, y Jesús Guerrero-Contreras³

¹SonomimetikosSM Grupo de Investigación del Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, Saltillo, Coah. 25294, México. *e-mail: carlos.espinoza@ciqa.edu.mx.

²Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería. P.O. Box 5595, Managua, Nicaragua.

³Laboratorio Nacional de Materiales Gráficos, Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, Saltillo, Coah. 25294, México.

Resumen

La exfoliación de grafeno es indispensable para explotar sus propiedades en matrices poliméricas, lo que ha motivado estudios en química verde. Este trabajo, emplea la mezcla entre cera de Candelilla (polímero natural proveniente de cutículas de plantas) y D-limoneno para estudiar la exfoliación del grafeno mediante irradiación ultrasónica. Resultados de rayos-X demuestran que la exfoliación del grafeno es mejorada usando ceras naturales en comparación con las sintéticas. Se teoriza que la composición química de la mezcla entre cera natural y D-limoneno influye sobre la naturaleza de la cavitación acústica como mecanismo de exfoliación, además de la cristalinidad y conductividad eléctrica.

Introducción

Las sorprendentes propiedades del grafeno está motivando el desarrollo de materiales poliméricos con nuevas propiedades. Sin embargo, la exfoliación de las láminas de grafeno es el principal reto a vencer en el desarrollo de estos materiales [1]. Dentro de las estrategias para exfoliar el grafito en láminas de grafeno, se encuentra la pre-exfoliación en matrices de polímero de bajo peso molecular (nano-concentrados), y su posterior incorporación en matrices poliméricas de alto peso molecular [2]. Las ceras de parafina (PW) han sido empleadas como medios pre-exfoliantes de nanoestructuras de carbono, debido a su bajo peso molecular y compatibilidad con otras matrices poliméricas [3]. Sin embargo, las estructuras precursoras del grafeno (grafito expandido, etc) poseen cierta polaridad debido a sus procesos de síntesis [1]; los cuales, limitan su exfoliación empleando sistemas completamente no polares. Las ceras poliméricas naturales contienen una mezcla de componentes polares y no polares de bajo peso molecular [4], los cuales podrían propiciar una mayor exfoliación de las nanoestructuras de carbono. A nuestro conocimiento, este tipo de sistemas naturales no han sido estudiados para la exfoliación de estructuras de carbono. Por otra parte, el ultrasonido es una de las técnicas más empleadas para la dispersión-exfoliación de nanoestructuras, debido a los esfuerzos de corte generados durante la cavitación acústica. Estos efectos están en dependencia de factores como frecuencia, potencia, solventes y tiempo de irradiación [5]. Por lo tanto, el tratamiento ultrasónico puede propiciar un mayor espaciamiento entre las láminas de grafeno (intercalación-exfoliación).

Basados en estas premisas, en este estudio se utiliza la cera de Candelilla (CW) en combinación con terpenos de naranja (D-limoneno) para explorar su capacidad de exfoliación de nanoplateletas de

grafeno (xGnP) mediante tratamiento ultrasónico. La cera de Candelilla por su composición de *n*-alcanos, alcoholes triterpénicos, ésteres, ácidos grasos y alcoholes grasos de cadena larga [4], podría propiciar una mayor intercalación-exfoliación de las nanoplateletas. Las muestras obtenidas se analizaron por medio de DRX, SEM, DSC y pruebas de conductividad.

Parte Experimental

a) Materiales: Nanoplateletas de grafeno (xGnP) grado H, con un promedio de espesor de 15nm y un área superficial de 50 a 80 m²/g. Cera de parafina PW-(1061) y cera de Candelilla refinada CW (7806), adquiridas por Multiceras S. A. de C.V. *b) Preparación de las muestras:* Las hojuelas de parafina y Candelilla se fundieron en reactores cónicos inmersos en un baño de etilenglicol a una temperatura de 60-65°C y 70-75°C, respectivamente. Posteriormente, se adicionó xGnP y 1ml de D-limoneno, con el propósito de disminuir la viscosidad de la cera y facilitar la exfoliación del xGnP durante la irradiación con ultrasonido. *c) Tratamiento con ultrasonido:* Los tratamientos se realizaron a una amplitud de ultrasonido de 12 μm durante 10 y 30 minutos de irradiación, empleando un procesador QSonica 700W. La relación en peso de cera:xGnP fue de 9:1 para todos los tratamientos. Las muestras se mantuvieron en un baño de etilenglicol/agua en una proporción de 75:25 con la finalidad de que ésta mantuviera al sistema por encima de la temperatura de fusión de la cera. (Figura 1a). *d) Caracterización:* Los análisis morfológicos sobre la fractura de las muestras se realizaron en un JCM-6000 NeoScope Benchtop SEM de alta resolución. Los difractogramas de Rayos-X se realizaron en un Rigaku Ultima IV. Los análisis de calorimetría se realizaron en un Discovery DSC y las pruebas de conductividad en una Fuente de poder SMU 1μV-210V - Keithley 2400.

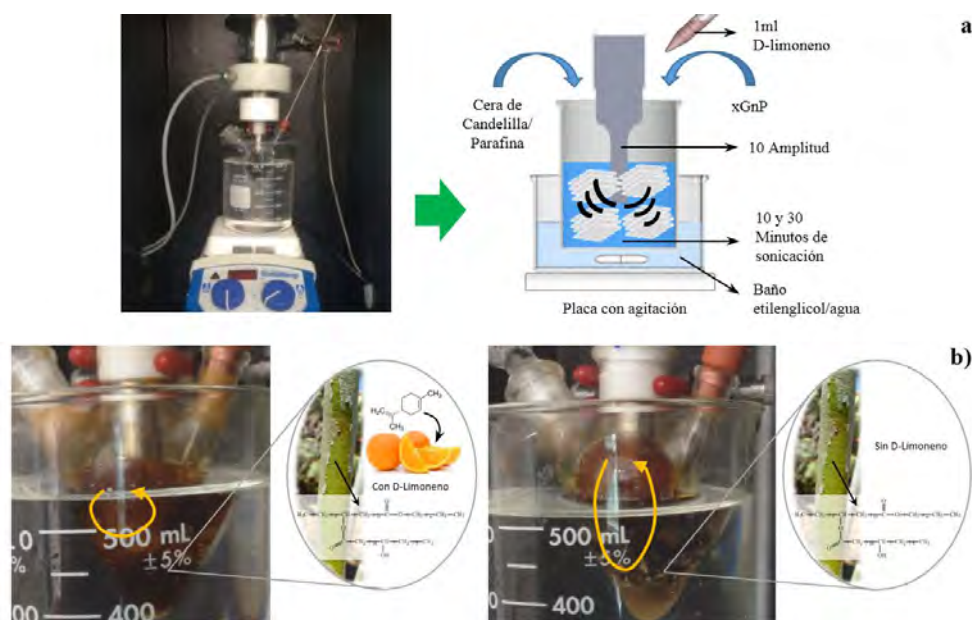


Figura 1. Tratamiento ultrasónico de PW y CW con xGnP y D-limoneno. a) Sistema utilizado para el tratamiento ultrasónico. b) Comportamiento de la cavitación acústica en CW con y sin D-limoneno.

Resultados y Discusión

Durante el tratamiento ultrasónico, el sistema de cera de Candelilla mostró distintos comportamientos en la cavitación acústica en dependencia del contenido de D-limoneno (Figura 1b). Una mayor turbulencia en fluido fue observado para la muestra sin D-limoneno, indicando que la composición del sistema influye de manera significativa en la intensidad del proceso de cavitación. El sistema con parafina no mostró este comportamiento. En la Figura 3 se muestran imágenes SEM de los efectos de la potencia y tiempo de irradiación en el cambio morfológico de los nanocompuestos. La muestra con agitación magnética (Figura 2b) presenta secciones lisas y carentes de nanoplateletas, a diferencia de la muestra tratada con ultrasonido (Figura 2c). Al comparar estos efectos con el sistema de cera de Candelilla, los cambios morfológicos son más notorios. Para el sistema sin D-limoneno, se aprecia una mayor incorporación de las nanoplateletas de grafeno en la matriz de cera natural, al igual que un aumento en la rugosidad superficial (Figura 3b). Al incorporar D-limoneno, se disminuye la rugosidad de la fractura y se aprecia una integración de las nanoplateletas de grafeno mucho mayor que el sistema sin D-limoneno (Figura 3c).

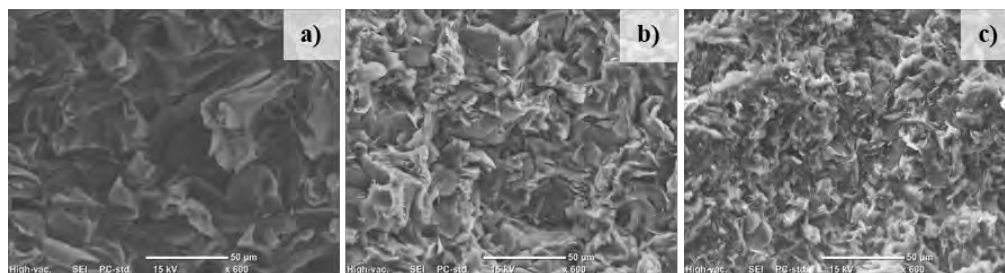


Figura 2. Micrografías SEM de compuestos de parafina. a) Solo Parafina. b) Parafina-xGnP + 1ml D-limoneno con agitación por 30min. c) Parafina-xGnP + 1ml D-limoneno sonicada por 30min.

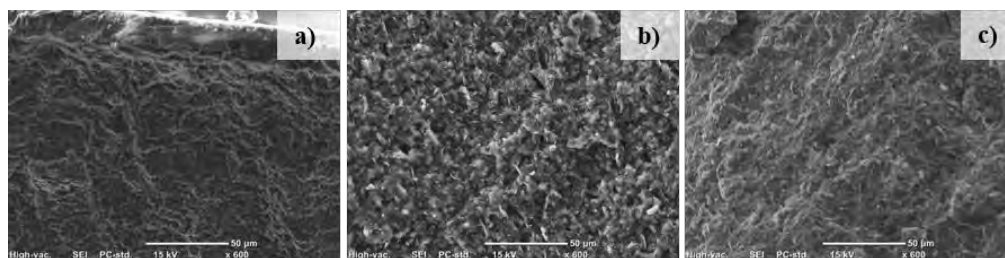


Figura 3. Micrografías SEM de compuestos de Candelilla. a) Solo Candelilla. b) Candelilla-xGnP sonicada por 30min. c) Candelilla-xGnP + 1ml D-limoneno sonicada por 30min.

Los efectos del tiempo de irradiación ultrasónica en la exfoliación del grafeno, fueron analizados en función de los desplazamientos en el patrón de difracción de rayos-X característico del grafito (cerca de los 26°) (Figura 4). De la Figura 4, se observa que la señal del grafito presenta un mayor desplazamiento a bajos ángulos y una mayor reducción en la intensidad de pico cuando se utiliza la cera de Candelilla y D-limoneno como medio exfoliante. Estos desplazamientos indican que existe un mayor espaciamiento interlamilar entre las láminas de grafeno, y por ende una mayor exfoliación del grafeno [6], [7].

Lo anterior puede atribuirse a la sinergia entre los componentes polares de la cera natural y la estructura cíclica del D-limoneno, los cuales facilitan el proceso de intercalación (penetración de cadenas/moléculas entre las láminas del grafeno), mismo que reduce las fuerzas de van der Waals entre dichas láminas. Posteriormente, los esfuerzos de corte generados durante la cavitación acústica promueven más fácilmente los procesos de exfoliación.

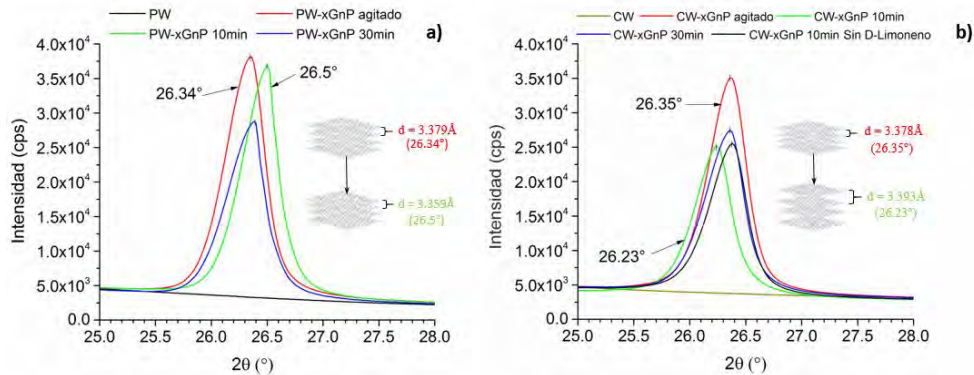


Figura 4. DRX de PW y CW a 12 μm de amplitud. a) Compuestos de PW-xGnP. b) Compuestos de CW-xGnP.

Las endotermas de fusión para las PW y CW (Figura 5) muestran que la incorporación de xGnP reduce ligeramente el punto de fusión de la cera. Esta reducción es un poco mayor en el sistema de cera de Candelilla (un poco más de 5 °C). En ambos casos, a un tiempo de sonicación de 30 min se observa un ligero incremento en relación a la muestra de 10 min, atribuido a posibles re-arreglos cristalinos como producto de los posibles cambios en la arquitectura molecular de las ceras (reducción del peso molecular, ramificaciones, etc) debido al tratamiento ultrasónico.

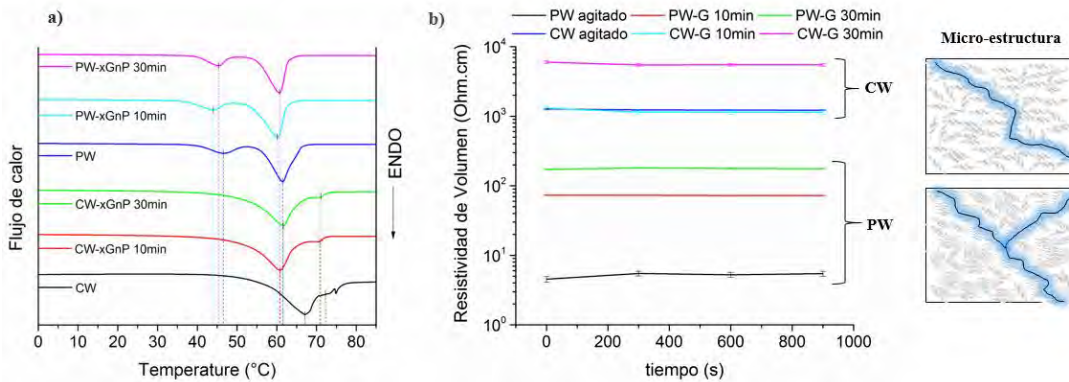


Figura 5. Análisis de DSC (a) y Resistividad volumétrica (b) de los compuestos de PW-xGnP y CW-xGnP.

Las pruebas de resistividad para los compuestos de parafina y Candelilla se muestran la Figura 5b. Como comportamiento general, se observa un incremento en la resistividad del material a medida que se incrementa el tiempo de irradiación ultrasónica. El sistema de Candelilla presenta valores de resistividad (de entre 10^3) de hasta dos órdenes de magnitud mayor que los sistemas de parafina (de entre 10^0 y 10^2).

De manera sorprendente, el compuesto de cera de Candelilla-xGnP sin tratamiento ultrasónico presenta una mayor resistividad que los sistemas de cera de parafina tratados con ultrasonido. Un incremento en la resistividad indica la presencia de menor aglomeración de las estructuras de carbono, lo cual dificulta el paso de los electrones y por tanto aumenta la resistividad del material al paso de la corriente eléctrica. El cálculo de conductividad para las muestras de compuestos de parafina y Candelilla, permitió clasificar los compuestos como de tipo EDS o semiconductor [8].

Conclusiones

La mezcla de cera de Candelilla y D-limoneno presentó comportamientos en la cavitación acústica distintos a los observados con ceras sintéticas durante el tratamiento ultrasónico, atribuidos a la mezcla única entre cadenas cortas de polímeros conteniendo grupos polares y no polares. La cavitación acústica en ceras poliméricas naturales propició un mayor espaciado interlaminar entre las láminas de grafeno, favoreciendo su exfoliación a bajas amplitudes y cortos tiempos de irradiación. El aumento de la resistividad eléctrica confirmó dicha mejora en la exfoliación de las nanoplateletas de grafeno en el sistema de cera natural, debido a la disminución de secciones aglomeradas que dan paso al flujo de la corriente. Estos resultados revelan que los sistemas de ceras naturales proporcionan una mejor pre-exfoliación del grafeno (nano-concentrados) para su posterior incorporación en matrices poliméricas de alto peso molecular.

Agradecimientos

Se agradece al CIQA por el apoyo financiero mediante el Proyecto Interno CIQA #6240. A CONACYT por el financiamiento para el desarrollo de este proyecto a través de la beca de Maestría de José Roberto López Muñoz. También se agradece a Sagrario Montemayor, Alfonso García, Guadalupe Méndez, Josefina Zamora, Silvia Torres, María López Quintanilla, Myriam Lozano, Blanca Huerta, Gilberto Hurtado y Leticia Larios.

Referencias

- [1] J. R. Potts y col. *Polymer (Guildf)*, 52 (1), 5–25, (2011).
- [2] M. Yi and Z. Shen. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, 3, 11700–11715, (2015).
- [3] X. Jiang and L. T. Drzal. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 42 (11), 1840–1849, (2011).
- [4] J. F. Toro-vazquez y col. *FRIN*, 54 (2), 1360–1368, (2013).
- [5] T. J. Mason y col. *Ultrason. - Sonochemistry*, 18 (1), 226–230, (2011).
- [6] Z. Q. Li y col. *Carbon N. Y.*, 45, 1686–1695, (2007).
- [7] Q. Tang, J. Wu, H. Sun, and S. Fang. *J. Alloys Compd.*, 475, 429–433, (2009).
- [8] C. Corporation and B. and T. Center, “Prueba de Resistividad de Superficie y Volumen para Aplicaciones ESD y Compuestos Semiconductores Prueba de Resistividad de Superficie y Volumen para Aplicaciones ESD y Compuestos Semiconductores,” (2002).

COMPOSITES SEMICONDUCTORES A BASE DE PLC

Alejandra G. Salgado C.^{1*}, Ma. Alejandra Carreón Á.², Arturo Barrera R.³, Karla J. González I.⁴, Jacobo Aguilar M.¹.

¹ Departamento de Ciencias Tecnológicas, Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara. Ocotlán, Jalisco, México. *e-mail: ale.scamarena@gmail.com

² Departamento de Ciencias Básicas, Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara. Ameca, Jalisco, México.

³ Departamento de Ciencias Básicas, Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara. Ocotlán, Jalisco, México.

⁴ Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México.

Resumen

Se prepararon películas compuestas con nanopartículas de oro (AuNPs) y nanotubos de carbono funcionalizados. Primero, se sintetizaron las AuNPs con distintas disoluciones de ácido tetracloroáurico trihidratado, ácido acético, como agente reductor quitosan. Las AuNPs se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y las AuNPs-quitosan mediante Dispersión Dinámica de Luz, difracción de rayos-X y UV-Vis. Posteriormente, se formaron películas compuestas semiconductoras, donde se colocó nanotubos de carbono funcionalizados y AuNPs-quitosan, sintetizadas en la primera etapa, usando policaprolactona como matriz polimérica. Estas se caracterizaron mediante la técnica de cuatro puntas, Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier.

Introducción

Los productos a base de recursos bio-renovables se han vuelto más importantes en comparación con los recursos de petróleo, por la importancia del impacto ambiental^[1]. Como ejemplo de base biológica se encuentra el quitosan debido a sus excelentes propiedades, incluyendo la biocompatibilidad, biodegradabilidad y su capacidad para formar películas con iones metálicos^[2]. Además, se encuentra la policaprolactona (PLC), debido a sus propiedades mecánicas, la miscibilidad que posee con gran cantidad de otros polímeros y, sobre todo, su biodegradabilidad^[3]. Actualmente las nanopartículas de oro (AuNPs) se han incorporado a redes poliméricas para ser utilizadas como sensores, para fines catalíticos, en tintas conductoras y para almacenamiento de electrones y de energía^[4]. Destacan también los nanotubos de carbono (CTNs), que poseen gran área de superficie, alta estabilidad química, excelente conductividad eléctrica y la capacidad excepcional para promover las reacciones de transferencia de electrones^[5]. Los CTNs al ser sintetizados por métodos convencionales, poseen impurezas (restos de catalizadores) que son removidas comúnmente por un tratamiento con ácidos concentrados (HNO₃/H₂SO₄) estos pueden reaccionar dando lugar a grupos funcionales que contiene átomos de oxígeno como ácidos carboxílicos, cetonas, anhídridos, entre otros^[6]. En este trabajo, se prepararon películas, las cuales contienen nanopartículas de oro y nanotubos de carbono funcionalizados con un ácido carboxílico.



Parte Experimental

Síntesis

En una primer etapa se sintetizaron las nanopartículas de oro usando distintas disoluciones de ácido tetracloroaurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de Aldrich) 0.7, 1, 1.3 y 1.6mM, y ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ al 99.7%, de Baker analyzed)) al 1% en volumen y como agente reductor el 0.5% en peso de quitosan (Poli(D-glucoamina) de bajo peso molecular, de Aldrich). Estas soluciones se colocaron en un sonificador durante 60 minutos para obtener una adecuada dispersión y reacción de reducción de $\text{Au}^{(+3)}$ a $\text{Au}^{(0)}$, formando un complejo AuNPs-Quitosan. En la segunda etapa se formaron las películas semiconductoras, donde se colocó nanotubos de carbono funcionalizados con ácido carboxílico (0.1, 0.3 y 0.5% en peso, de Aldrich) y AuNPs sintetizadas en la primera etapa de cada solución, usando policaprolactona (PLC de peso molecular medio, de Aldrich) como matriz polimérica mediante un baño a 70°C y agitación constante para lograr una dispersión adecuada, se colocó la mezcla en un sonificador durante 2 horas antes de concluir la evaporación de disolventes, además se agregó un 3% de glicerina como plastificante.

Caracterización

Para determinar el tamaño de cristal de las AuNPs se utilizó difracción de rayos-X, mediante un Difractómetro de rayos-X (modelo STOE). El tamaño de partícula de la estructura AuNPs-Quitosan fue determinada mediante Dispersión Dinámica de Luz (DDL), el equipo que se utilizó es un Malvern Instruments 4700. Para obtener las microfotografías y observar su distribución, se utilizó un microscopio de transmisión electrónica modelo JEOL 1010. Para calcular el “band-gap” se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS-NIR de SHIMADZU modelo UV-3600.

Para caracterizar las películas semiconductoras la resistencia se midió en un equipo Lucas/Signatone Keithley modelo 2400, el equipo se trabajó a 1V y $21\mu\text{A}$. Para determinar propiedades térmicas del material se realizaron barridos de temperatura en un PERKIN ELMER DSC 6. Finalmente, para espectroscopia de infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo por transformadas de Fourier, marca Thermoscientific, modelo Nicolet 3600.

Resultados y Discusión

Nanopartículas de oro (AuNPs) y AuNPs-quitosan

Dispersión dinámica de luz (DDL)

La distribución de los tamaños de partícula se realizó por dispersión dinámica de luz, a partir de los cuales se determinó el tamaño de partícula promedio en z (DP $_z$), obteniendo tamaños de 387, 314, 331 y 217nm para las composiciones de 0.7, 1, 1.3 y 1.6mM, respectivamente. Esta variación se produce por el complejo quitosan-AuNPs, donde la reducción no se lleva a cabo con un control establecido variando la forma y el tamaño de la nanopartículas^[7]. La distribución de partícula para la concentración de 0.7mM se puede observar que tiene menor cantidad de partículas, esto demuestra que las nanopartículas de oro se mantienen en el interior del quitosan, incrementando su tamaño. Para concentraciones mayores a 0.7mM, la gran cantidad de AuNPs se redispersan en diferentes partículas AuNPs-quitosan y la solución, obteniéndose una amplia curva de distribución provocada por partículas de diferentes tamaños.

Microscopia de transmisión electrónica (MET)

La variación de la forma y el tamaño de las AuNPs obtenidas se puede observar mediante microscopia de transmisión electrónica, donde se logró observar la composición de 1.6mM, tal como se puede observar en la Figura 1a y 1b. En la Figura 1(a) y (b) podemos apreciar que existen regiones donde la forma de las AuNPs no tiene una única forma, en esta microfotografía se distinguen algunas barras y prismas, características para las nanopartículas de oro, obteniéndose un tamaño de 58nm.

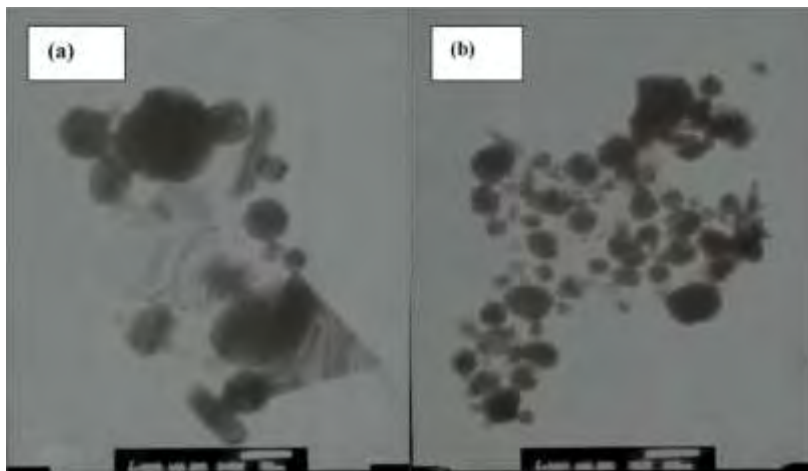


Figura 1. Microfotografías obtenidas para la composición de 1.6mM, mediante MET

Difracción de rayos-X

Utilizando difracción de rayos-X se obtuvieron los difractogramas de las nanopartículas (Figura 2). Los planos cristalográficos reportados por el equipo de difracción, coinciden con la carta cristalográfica PDF No. 000-04-0784, lo cual indica que las AuNPs son altamente cristalinas, con una configuración cúbica centrada en las caras. El tamaño de cristal se calculó mediante la ecuación de Scherrer^[6], incrementando conforme a la concentración utilizada de ácido tetracloroaúrico resultando de 13, 14, 17 y 23nm.

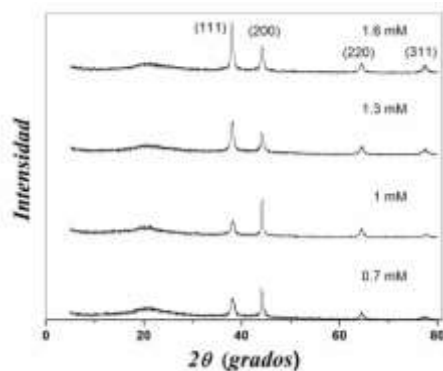


Figura 2. Difractogramas obtenidos para las distintas composiciones de AuNPs.

UV-Vis

Mediante UV-Vis se determinó el “band-gap”, la energía necesaria para pasar del estado basal al estado excitado, obteniendo una energía inversamente proporcional al tamaño de cristalito. La absorción que presentan estas AuNPs se encuentran en el rango de la luz visible entre los 540 a 560nm. Estos resultados se pueden observar en la Figura 4. A concentraciones más bajas de ácido tetracloroaúrico, el tamaño de cristalito de las AuNPs disminuye, brindándole una mayor área superficial y por ende el “band-gap” disminuye^[8].

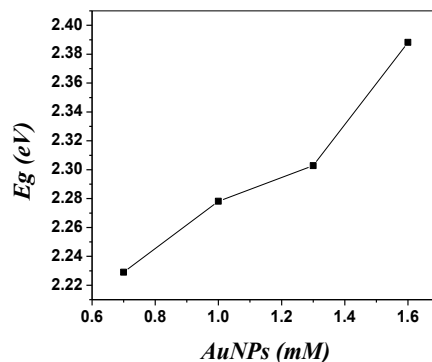


Figura 3. Comportamiento de band-gap en las AuNPs.

Películas semiconductoras

Técnica de cuatro puntas.

Para obtener la conductividad de las películas preparadas, se midió su resistencia mediante la técnica de cuatro puntas (corriente directa) y la conductividad se obtuvo tomando datos como el espesor (l), el área

(A) y la resistencia (R) de las películas, en base a la siguiente ecuación: $\sigma = \frac{l}{RA}$

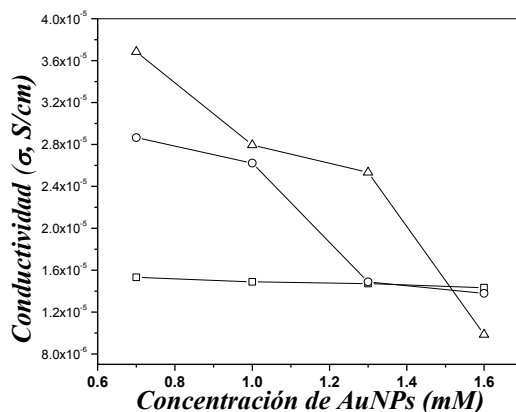


Figura 4. Conductividad de las películas de PLC (S/cm) □ 0.1%, ○ 0.3% y Δ 0.5% de CTNs.

Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la Figura 4. Se puede observar que la conductividad se incrementa por la disminución del tamaño de cristal, por ejemplo, la conductividad de la composición de 0.7mM es mayor que el resto de los tres porcentajes de CTNs. Además, se observa que conforme aumenta la concentración de CTNs la conductividad incrementa ligeramente, debido a que, a concentraciones más bajas, los grupos amino pueden interactuar con los grupos carboxilo, manteniendo una buena distribución de los CTNs en la matriz. Sin embargo a altas concentraciones los nanotubos pueden aglomerarse, limitando el incremento en la conductividad.

Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Al aumentar la concentración de CTNs en las películas disminuye la temperatura de fusión debido a la estructura cristalina de la matriz polimérica, tal disminución se debe a la interacción entre los grupos funcionales de ácido carboxílico y grupos amino del quitosán para formar un éster, donde la distribución

del éster en dicha matriz, permite obtener una matriz más amorfa y menos rígida. Mejorando la distribución de las nanopartículas de oro y nanotubos de carbono en la matriz de policaprolactona disminuyendo la energía de fusión del material cristalino para disociar las AuNPs, la disminución se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de entalpía para cada composición de agentes dopantes en las películas.

Comp. (mM)	Entalpía (J)		
	CTNs 0.1%	CTNs 0.3%	CTNs 0.5%
0.7	0.200361	0.131812	0.093312
1	0.150498	0.115161	0.07636
1.3	0.12512	0.08328	0.079425
1.6	0.183865	0.1184	0.107852

En la tabla se muestran los valores de entalpía para cada composición, teniendo valores de energía como referencia para la PLC con un valor de 0.475J, como se puede observar en la tabla, los valores de entalpía se reducen conforme incrementa la composición de AuNPs y CTNs.

Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 5 se aprecia el cambio conformacional de las películas respecto a la matriz polimérica y agente reductor utilizado en las AuNPs. Para el quitosán se encuentran bandas amplias a los 3400cm^{-1} característicos de los enlaces N-H y O-H, una banda de absorción de intensidad media a alta se debe a las vibraciones de deformación del grupo amino a una frecuencia entre $1660\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$, bandas de flexión del enlace C-OH entre los $1350\text{ y }1400\text{ cm}^{-1}$ y una fuerte banda e intensa en 1160 cm^{-1} debido a el enlace C-O-C del anillo pirasónico. Para la PLC se puede observar una banda intensa provocada por la presencia del grupo carbonilo a los 1720 cm^{-1} . Para las películas se observa un desplazamiento ligero en el enlace C=O el cual presenta otro pico de absorción a los 1640 cm^{-1} perteneciente a la región de las amidas este grupo funcional también se observa con un desplazamiento después de los 3500cm^{-1} , esto es provocado por la interacción química entre el ácido carboxílico de los nanotubos funcionalizados y los grupos amino del quitosán, para formar la amida secundaria. Se observan bandas de intensidad media de las cadenas carbonadas simples C-H, CH_2 y CH_3 provocados por movimientos vibraciones y de torsión entre los $2850\text{-}3100\text{cm}^{-1}$, para el quitosán, PCL y AuNPs-quitosán-CTNs-PLC.

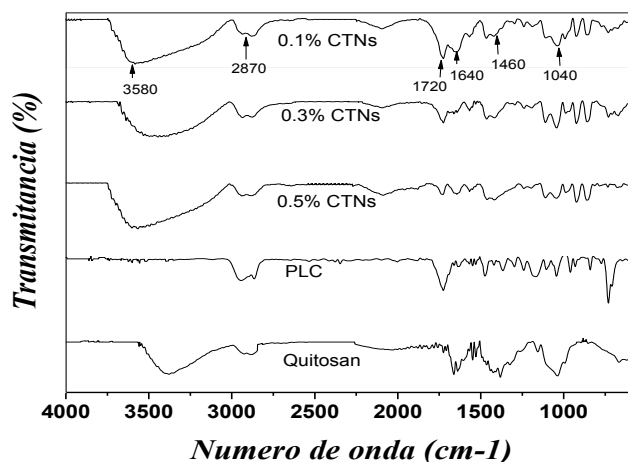


Figura 5. Espectros de IR para distintas composiciones de CTNs a la composición de 0.7mM de AuNPs.



Conclusiones

La obtención de AuNPs se puede llevar a cabo mediante una técnica práctica y barata, debido que no es necesario el uso de temperatura para su reducción. El uso de nanotubos funcionalizados favorece una mejor distribución de estos, aumentando la conductividad, obteniendo materiales semiconductores a concentraciones muy bajas de agentes dopantes. Al trabajar concentraciones bajas, se reducen costos y se optimiza el proceso.

Referencias

- [1] H. Kim, H. Noh, J. H. Kang, B. S. Lee, J. Choi, Park K. Park, K. Dong, Han D. K. Han, *Engineering Letters*. 1 (2011) 42-48.
- [2] N. H. Idris, S. R. Majid, A. S. A. Khair, M. F. Hassan, A. K. Arof, *Ionics*. 11 (2005) 375-377.
- [3] M. Labet, E. Thielemans, *Chem Soc Rev*. 12 (2009) 3484-3504.
- [4] J. W. Kim, C. Basavaraja, P.X. Thinh, D. S. Huh, *Materials Letters*. 90 (2013) 14-18.
- [5] X. Li, X. Liu, W. Wang, L. Li X. Lu, *Biosensors & bioelectronics*. 59 (2014) 221-226.
- [6] V. J. Cruz-Delgado, C. A. Ávila-Orta, O. Pérez-Camacho, M. García-Zamora, V. E. Comparán-Padilla, F. J., Medellín-Rodríguez. *Ide@s CONCYTEG*. 72(2011) 675-692.
- [7] K. Krishnaswamy, H. Vali; V. Orsat, *Journal of Food Engineering*. 142 (2014) 210-220.
- [8] I. Medina, M. González, J. Liu, *J Mater Sci*. 44 (2009) 6325-6332.



OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS CAÑA DE MAÍZ/COLA KREMER FIHEILM, PARA LA RESTAURACIÓN DE ESCULTURA LIGERA

Juan José Rivera-Morán¹ Martha Cecilia González López ¹ María Guadalupe Lomelí-Ramírez² Salvador García-Enriquez²

¹ *Escuela de Restauración de Occidente, Guadalajara, Jalisco, México.*

² *Departamento de Madera Celulosa y Papel, CUCEI, Universidad de Guadalajara. Zapopan, Jalisco, México.*
email: Salvador.garciae@ucei.udg.mx

Resumen

La restauración de los bienes culturales es una disciplina relativamente nueva en México. Durante los últimos años, se han llevado a cabo investigaciones en torno a los materiales que tradicionalmente se usan para realizar las intervenciones. En este trabajo reportamos la elaboración y caracterización de doce composites para conocer su viabilidad de aplicación en la restauración de esculturas ligeras en caña de maíz. En la presente investigación se consiguió conocer el comportamiento físico y mecánico a través de probetas, de tal manera que es posible seleccionar el material que más se adapta a las necesidades que se presentan durante la restauración de los bienes culturales

Introducción

Durante la conquista espiritual ocurrida en América durante el siglo XVI, fue común el uso de imágenes religiosas que permitieron a los europeos comunicar a los indígenas la nueva religión. Las imágenes creadas con tal fin fueron elaboradas con técnicas muy diversas; quizás una de las técnicas más emblemáticas de este periodo fueron “las esculturas ligeras” [1].

Como su nombre lo indica, las esculturas ligeras tienen la característica de estar manufacturadas con materiales que aportan bajo peso, debido a que su función original implicó su desplazamiento de un lugar a otro durante las procesiones religiosas. Los materiales estructurales (o internos) utilizados frecuentemente en México fueron la caña de maíz, madera de colorín o zompantele, papeles americanos y europeos, y quique [2]. Para dar un acabado exterior, las esculturas eran policromadas para lo cual era necesario la aplicación de sucesivas capas de carbonato de calcio aglutinado con cola y un estrato pictórico, generalmente de pigmentos minerales aglutinados con aceites secantes u óleo (ver Figura 1).

Actualmente, se ha identificado como un deterioro común de éstas esculturas, el debilitamiento estructural a raíz de la infestación de organismos xilófagos. Como se mencionó anteriormente, la estructura de estas esculturas está constituida principalmente por celulosa, la cual si se encuentra en las condiciones propicias, es muy susceptible a que insectos como los isópteros y algunas familias de anobidae la digieran y con ello debiliten estructuralmente la escultura en cuestión. Por otro lado, las capas que componen la policromía, están constituidas principalmente por material inorgánico, por lo que es inmune a la degradación de estos insectos [3].

La problemática a la que conlleva lo anterior, es a que existan “esculturas ligeras” con una estructura interna con huecos internos u oquedades y una capa de policromía que resulta frágil al no contar con un soporte interno. Por lo general, las oquedades permanecen ocultas y en avance progresivo hasta el colapso de los objetos [3]. Ante esta situación, la disciplina de la conservación y restauración ha buscado soluciones que permitan la consolidación estructural de las esculturas ligeras, el presente

artículo surge de la investigación realizada a composites elaborados con parénquima de caña de maíz y cola Kremer fiheilm® para ser inyectados en las quemaduras de la escultura ligera.

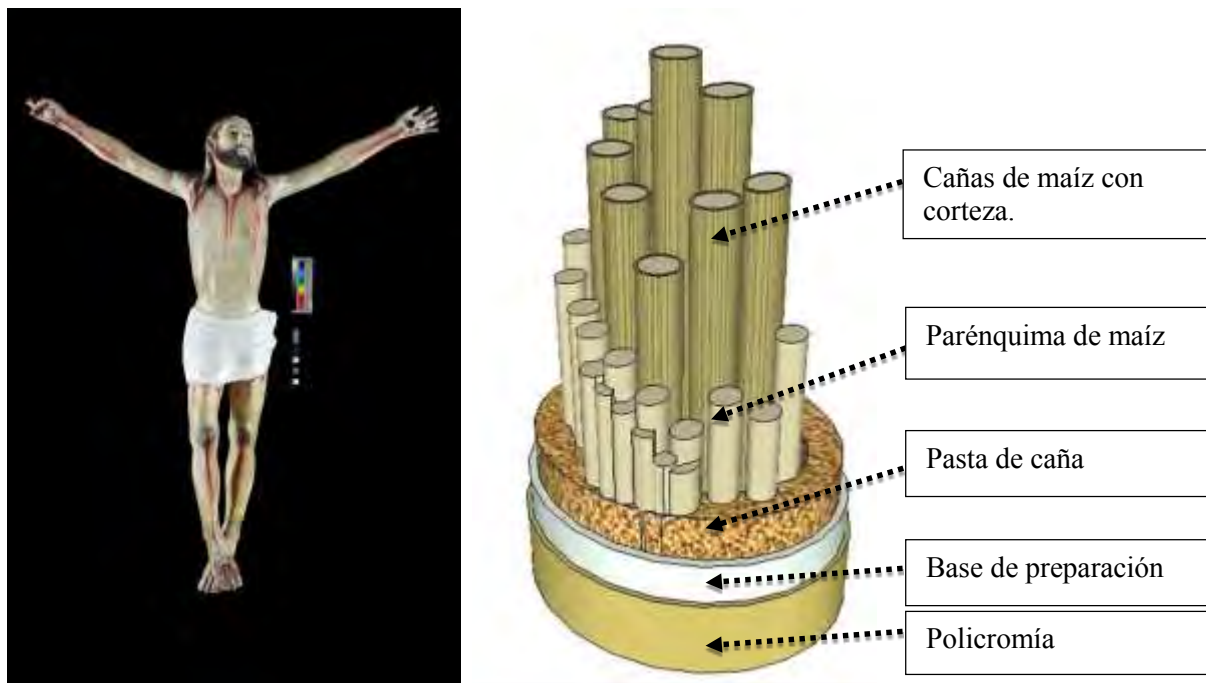


Figura 1 a) Cristo del Perdón de Jacona, Michoacán, escultura ligera en caña de maíz. Esquema que ilustra una de las variantes de la técnica de manufactura de las esculturas ligeras.

Parte Experimental

Los composites fueron obtenidos mediante mezclado manual. Las variables de experimentación fueron el tamaño de partícula, la concentración del aglutinante y el disolvente utilizado en la mezcla. En la Tabla 1 se muestran las proporciones utilizadas. Se partió de la identificación de las necesidades que tenía que tener el material, y de materiales similares a los originales; y con base en ello se formularon doce composiciones de partículas de caña de maíz y cola Kremer fiheilm®.

Tiempo de secado.

Se elaboraron 5 probetas por cada composición y consistieron en prismas rectangulares de MDF de 24 x 13 x 87 mm³. Estos fueron perforados a lo largo con una broca de diámetro de 13mm y 43 mm de profundidad aproximada. Posteriormente se les colocó una tapa del mismo material adherida con silicón caliente, la tapa contó con un orificio del diámetro de 3mm mismo por donde fue inyectado el material de las diferentes composiciones al interior de la probeta. Las probetas antes de su llenado fueron pesadas con la balanza analítica OHAUS Adventurer Modelo: AR2140, una vez introducida la mezcla se pesaron, determinando así la cantidad de muestra utilizada. Como el único componente volátil es el solvente utilizado, este al evaporarse deja una pérdida de peso. Por lo cual se tomaron pesos a distintos tiempos, determinando la cantidad de solvente evaporado.

Índice de fluidez

Esta prueba fue necesaria para medir la facilidad de aplicación del composite en la escultura ligera. se utilizó una jeringa de 35 mm (similar a las usadas en restauración). Le jeringa se colocó en una base de manera que en la parte superior del émbolo pudiera colocarse un peso constante que impulsara el material probado por el orificio de la jeringa. Las pesas que se utilizaron fueron 2, la primera (A) de 2060 g y la

segunda (B) de 3620 g. Finalmente fue calculado la cantidad de material extruido con relación al tiempo de extrusión.

Tabla 1 Composición de las mezclas evaluadas

Clave	Cola concentrada (g)	Disolvente (g)		Carga (g)	Estimado cola solida (g)	Carga aprox. (%)
FA-30	5.4	12.6	Agua	1 Fina	2.7	27.07
FA-60	10.8	7.2		1 (de 300 μ a 1 μ)	5.4	15.27
FA-90	16.2	1.8		1	8.1	10.99
GA-30	5.4	12.6		1 Gruesa	2.7	27.07
GA-60	10.8	7.2		1 (de 850 μ a 300 μ)	5.4	15.27
GA-90	16.2	1.8		1	8.1	10.99
FE-30	5.4	12.6		1 Fina	2.7	27.07
FE-60	10.8	7.2		1 (de 300 μ a 1 μ)	5.4	15.27
FE-90	16.2	1.8		1	8.1	10.99
GE-30	5.4	12.6	Etanol	1 Gruesa	2.7	27.07
GE-60	10.8	7.2		1 (de 850 μ a 300 μ)	5.4	15.27
GE-90	16.2	1.8		1	8.1	10.99

Resistencia a la flexión

El experimento se llevó a cabo conforme la norma ASTM D-790. Se prepararon 6 probetas de cada formulación por considerarse estadísticamente representativas. Fueron elaboradas por moldeo de cada material compuesto en húmedo. El molde fue elaborado con silicón; las dimensiones de la cavidad de moldeo fueron de 50x13x5 mm³. También fueron elaboradas probetas de la médula de caña de maíz para obtener un punto de comparación de los resultados arrojados

Contracción por secado

Se utilizaron las mismas probetas usadas en las pruebas de resistencia a la flexión. Debido a que la contracción por secado que tuvieron no fue uniforme, el volumen fue medido por desplazamiento. Este método, normalmente consiste en introducir un sólido en un líquido el cual es desplazado al ocupar el sólido su lugar, la magnitud del desplazamiento corresponde al volumen del sólido.

Resultados

Tiempo de secado

La Figura 2 se muestra la cinética de secado la cual se obtuvo al calcular la cantidad de solvente remanente en función del tiempo. Todos los composites pierden solvente, sin embargo una parte de este, se queda como parte intrínseca del mismo material. Ya que se estabiliza la cantidad de agua remanente, es decir el peso no cambia. Se puede observar que a mayor concentración del aglutinante de los composites se aporta menos solvente a la escultura ligera lo que reduce riesgos durante la restauración.

Índice de fluidez

En la tabla 2 se muestran los resultados promedio de la prueba de índice de fluidez, se observa que en algunos casos la desviación estándar es considerable esto es debido a que es muy común que la jeringa se tape durante la aplicación. En este punto se pueden descartar algunos composites por su dificultad para fluir a través de la jeringa que normalmente es utilizada por el restaurador, tal como la muestra G-30. Esto

puede ser debido a que la mezcla al ser manual, permite una sedimentación natural de las partículas de caña, provocando dificultad para fluir.

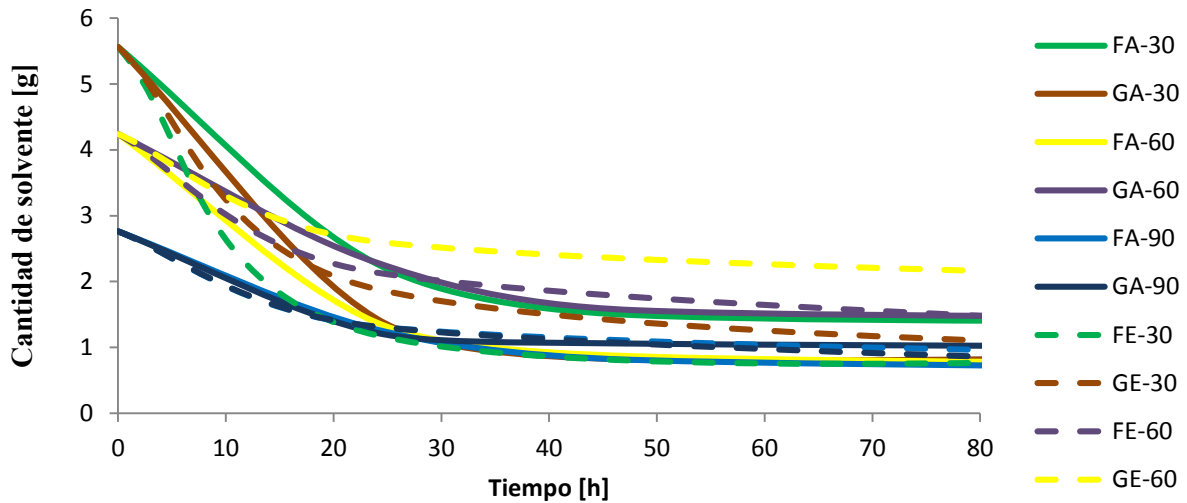


Figura 2 Cantidad de solvente en la probeta en función de tiempo

Tabla 2 Resultados del ensayo de Índice de Fluidez

Composición	Índice de Fluidez (g/10 min)		
	A (2060 g.)	B (3620 g.)	C (5680 g.)
FA-30	3389 ± 277	---	---
FA-60	288 ± 12	---	---
FA-90	54 ± 2	---	---
GA-30	NF	NF	NF
GA-60	NF	666 ± 83	---
GA-90	NF	142 ± 9	---
FE-30	1462 ± 226	---	---
FE-60	200 ± 12	---	---
FE-90	49 ± 4	---	---
GE-30	NF	NF	7345 ± 259
GE-60	NF	197 ± 23	---
GE-90	NF	279 ± 11	---

Resistencia a la flexión

En la tabla 3 se muestran los resultados del Módulo, la deflexión máxima y la resistencia máxima de flexión. Se puede observar que el módulo creció al incrementar la cantidad de aglutinante, así como al menor tamaño de partículas de caña. También se puede ver como el uso de etanol como solvente genera un módulo menor que al mostrado con el agua como solvente. La deflexión máxima y el esfuerzo se incrementaron al incrementar la cantidad de aglutinante.

Contracción

Los composites que mayor contracción generaron fueron los obtenidos con partículas de caña más pequeñas. Así mismo al incrementar la cantidad de partículas la contracción aumentó (ver Figura 3)

Tabla 3 Promedio de pruebas de flexión

	Concentración de la cola	FA	FE	GA	GE	Caña
Módulo (MPa)	30	365.53	490.54	148.17	122.68	
	60	1111.41	416.63	478.05	1018.23	237.99
	90	1069.77	558.91	847.87	1744.26	
Deflexión máxima (%)	30	0.01	0.02	0.01	0.01	
	60	0.02	0.02	0.02	0.01	0.09
	90	0.03	0.02	0.02	0.02	
Esfuerzo máximo (MPa)	30	0.03	2.18	0.83	0.82	
	60	2.02	2.29	1.52	2.95	2.26
	90	9.39	9.72	7.71	10.03	

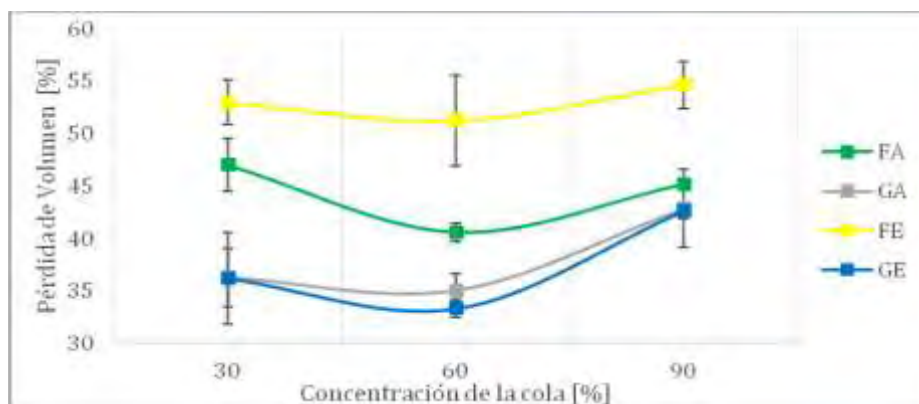


Figura 3 Pérdida de volumen en función de la concentración del aglutinante

Conclusiones

El uso de composites para la restauración de esculturas ligeras es viable. Si se decide utilizar uno de los materiales aquí estudiados, es importante tomar en cuenta que el tiempo de secado en ninguno de los casos fue menor a 25 horas en el desarrollo experimental. Por lo tanto si se trata de una oquedad en la que falta gran parte del soporte, se recomienda inyectar cantidades de material compuesto que no representen un aporte excesivo de humedad o solvente a la escultura.

De las mezclas estudiadas, la que resulta óptima es la GE-60 ya que ofrece buenas propiedades en cuanto a su aplicación, es el composite que presenta menor contracción por secado; se puede añadir alcohol etílico, lo cual mejora también su tiempo de secado respecto a GA-60.

Referencias

- [1] P. Amador Marrero, Imaginería ligera en Oaxaca. El taller de los grandes Cristos, Boletín de monumentos históricos, tercera época (2010).
- [2] E. Avila Figueroa, Técnicas y materiales de la escultura ligera novohispana con caña de maíz: una aproximación historeográfica. Universidad Nacional Autónoma de México, México (2011).
- [3] G. Liotta, Los insectos y sus daños en la madera, Sevilla (2000).



FABRICACIÓN DE UN COMPUESTO LAMINADO FIBRA DE HENEQUÉN-FIBRA DE VIDRIO-EPÓXICO

Uriel Ramirez¹, Marc Bonnel², Omar Mendoza¹, Omar A. Jiménez-Arévalo¹

¹Universidad Aeronáutica en Querétaro, Carretera estatal 200 Querétaro-Tequisquiapan No 22154, Colón, Querétaro, C.P. 76270,

²Institut Francais De Mecanique Avancee, Campus de Clermont-Ferrand les Cézeaux - CS 20265, 63175 AUBIERE Cedex, France.

Resumen

Se desarrolló un proceso de fabricación, mediante la combinación de los procesos de infusión y compresión, para la obtención de un compuesto laminado fibra de henequén-fibra de vidrio-epóxico a fin de poder utilizar el material para el desarrollo de paneles automotrices. Se obtuvo un bajo contenido de poros, permitiendo la obtención de materiales con contenido de fibra arriba del 50%. El contenido de fibra se midió por técnicas de microscopía óptica y se caracterizaron los materiales a tensión, obteniendo mejores propiedades específicas con respecto a un material de referencia fibra de vidrio-poliéster usado en la industria automotriz.

Introducción

Con la importancia de los materiales compuestos en la industria automotriz y aeronáutica se busca introducir una fibra natural que presente los dos factores importantes en estas industrias el bajo peso y la alta resistencia a los esfuerzos y que presente una ventaja de ser biodegradable y tener un bajo costo. La inserción de fibras naturales como refuerzo en un material compuesto ha sido ampliamente estudiada en las 2 últimas décadas. Censos indican que se producen cerca de 30 millones de toneladas de fibras naturales en todo el mundo y sus aplicaciones más recientemente son en el campo de los materiales compuestos de matriz polimérica, para la elaboración de partes interiores de automóviles [1]. El interés en utilizar fibras naturales como refuerzo de materiales compuestos se debe a la preocupación por preservar el medio ambiente, además, de una búsqueda exhaustiva que reemplace las fibras sintéticas, como la fibra de vidrio, por las naturales, o combinarlas con éstas para obtener materiales compuestos más competitivos [2]. En el caso del henequén, esta fibra fue utilizada ampliamente hasta inicios de los 70's como la principal fuente de fibra para los cabos marítimos, aunque por cuestiones de la degradación micótica, esta fibra fue desplazada por las fibras sintéticas como la poliamida. Sin embargo, la utilidad de esta fibra ha sido estudiada ampliamente por varios grupos[3] [4].

La fibra de henequén se obtiene a partir del agave del mismo nombre, el cual contiene una gran cantidad de estructuras fibrilares de gran longitud en sus hojas o pencas, las cuales son trituradas a fin de desprender la fibra de las estructuras de parénquima con la planta en verde. Su gran fracción de celulosa hace que la fibra sea muy superior a las de otros agaves o plantas, siendo esta su principal ventaja[5] y en los últimos años se ha encontrado que presenta altos coeficientes de amortiguamiento [6], por lo que cumple con el objetivo de atenuar vibraciones generadas por efectos externos, lo que hace suponer que en una matriz de poliéster, será un buen candidato para mejorar el comportamiento dinámico de paneles fibro-reforzados, utilizados en carrocerías de automóviles y paneles interiores de aeronaves.

La fibra de henequén presenta propiedades importantes que la hacen atractiva de entre las fibras naturales[7]. Por lo anterior, esta fibra se usa en este estudio como fibra natural que aporte buena

resistencia mecánica (Tabla 1), enfocando su aplicación de primera instancia en la industria automotriz en el desarrollo de vehículos deportivos, por lo que además de cumplir con los requerimientos para esta industria se busca un compuesto más amigable con el medio ambiente y con menor costo de producción.

Tabla 1. *Propiedades de la fibra de henequén* [8]

Propiedad	Valor
Diámetro	170 μm (+/- 5 μm)
Densidad aparente	1.49 g/cm ³
Módulo de elasticidad	12 GPa
Resistencia a la tracción	560 MPa

Trabajos previos del grupo han mostrado que es factible la obtención de placas laminadas a partir de tejidos de henequén, mostrando propiedades relevantes respecto a la atenuación de ruido [9]. En el caso de aplicaciones donde se requiere cierta resistencia a la flama, Olvera[10] consigue resultados importantes por medio de la adición de telas delgadas de fibra de vidrio en la parte externa del compuesto como protección.

Parte Experimental

Materiales.

Para los materiales de referencia se utilizó para la matriz un resina poliéster MR 250 ortoftálica curada con 2% de Peróxido de Metil Etil Cetona como catalizador. Como refuerzo se utilizaron fibras de vidrio E tanto en presentación de MAT M710A de Owens Corning de 300gr/m² (VM), como de tejido plano Hexcel 7532 de 245 gr/m² (VPW3) y Owens Corning de 610 g/m² (VPW800). Se fabricaron por medio de hand layup placas de 30x30 cm de acuerdo a la Tabla 1.

Para los materiales con fibras naturales, se utilizó para la matriz una resina epoxi de propósito general con curado a temperatura ambiente Composite polymer design tooling 4281A/4286B de grado infusión, reforzada con fiby tejidos de fibras de Henequén (Agave fourcroydes) proveniente del estado de Yucatán (H), México y fibras de vidrio tejido plano Hexcel 7532 en las capas exteriores de los laminados con el objetivo de mejorar la resistencia al fuego del compuesto. Las configuraciones de los laminados se muestran en la Tabla 2. Las fibras de henequén se sometieron a un lavado en agua destilada y un secado a 100°C durante una hora.

Tabla 2. *Configuraciones de los materiales compuestos evaluados*

Muestra	Matriz	Apilamiento
A	Poliester	TVPW3/VM/TVPW3
B	Poliester	VM/TPW800/VM
C	Epóxica	TVPW3/H/H/TVPW3
D	Epóxica	TVPW3/H/H/H/H/TVPW3

Procesamiento y caracterización de la muestra

Vega [9] refiere el éxito en obtener placas de material compuesto con telas de henequen por infusión. No obstante que describe la adecuada conformación del material, los volúmenes de fibra no superan el %. Esto se atribuye en parte al tipo de tejido usado, pero también al proceso que no permite la eliminación del exceso de resina. Olvera [10] realizó pruebas desarrollando materiales por medio de wet-preg y aplicando

compresión de manera posterior, logrando de esta forma menores volúmenes de resina. Sin embargo la presencia de poros en los materiales es relevante, lo que genera un detrimento de las propiedades del material. En este trabajo se propone un proceso de manufactura que permite solventar los inconvenientes de ambos casos, combinando los procesos previamente usados. Uno de los problemas reportados por Olvera[10], es la facilidad con que las resinas de alta fluidez usadas para la impregnación es la aparición de zonas donde la resina ha drenado, ocasionado esto por lo abierto de las telas de henequén. En contraste, el uso de la infusión [9] en tejidos más abiertos permitió la contención de la resina hasta que esta alcanza su punto de gelado.

Al tener las láminas secas se preparan para realizar una infusión normal, al igual que en el aplicado manual se colocó una placa de aluminio para que la reacción de polimerización se ralentice. Se utilizaron 4 cuadrados o 2 de tejido ortogonal ($0^\circ - 90^\circ$) dependiendo del laminado de 25 cm por lado henequén y dos cuadrados de también ortogonal de fibra de vidrio para colocarlas en los extremos del laminado para mejorar la resistencia al fuego del compuesto. Los cuadrados se colocaron encima del molde previamente preparado por el procedimiento estándar de preparación. El procedimiento consiste en una limpieza con acetona y la aplicación de desmoldante. Las fibras de vidrio y henequén se cubrieron con tela peel ply para facilitar la distribución de la resina y evitar la adhesión de los elementos constituyentes de la bolsa de vacío y del sistema de distribución de la resina. Este conjunto se cubrió con malla transportadora para facilitar el flujo tanto de la resina como del aire a succionar. En un borde de esta malla y encima de un trozo de fibra de vidrio utilizada para mejorar la distribución de resina que se ha colocado a un costado del laminado de 25x25 se instaló un dispositivo en forma de T cortado por el centro y con tubería extra también cortada por la parte de abajo para la inyección de la resina.

Para asegurar que el vacío se generara uniformemente, en el extremo del molde se bordeó con una manguera espiral que permite el paso del aire y lo dirige al punto de succión. Esta manguera fue recubierta con tela peel ply para evitar que succionara la bolsa de vacío. Se utilizó una bolsa de poliamida y sellador de butilo (tacky tape) para el armado de la bolsa de vacío. Una vez sellada la bolsa de vacío se conectó a la bomba de vacío para verificar que no existieran fugas por presión negativa.

Una vez corroborado esto, se procedió a la preparación de la resina epoxy en su relación 100:22 preparando el doble del peso de las fibras para procurar que se impregnen bien y dejar llena la tubería por donde entra la resina para evitar la entrada de aire. Al introducir la resina y verificar que no entro aire se cubrió el laminado con otra placa de aluminio por la parte de arriba de las mismas dimensiones el laminado y se le aplicó una carga puntual de 5 Ton mediante una prensa hidráulica, la cual se distribuyó en el laminado de 25x25 cm para así obtener una presión en todo el laminado de 784.8 KPa o 7.840 bar. Los laminados se dejaron con la presión de vacío de 21 inHg o 70 KPa o 0.67 bar y con la de la prensa durante 12 horas.

Caracterización de materiales

Con los materiales obtenidos se realizaron ensayos de tensión de acuerdo a la norma ASTM D3090. Para la obtención de las fracciones volumétricas se siguieron 2 metodologías. La primera es la de calcinación basada en la norma ASTM D2584, que se usó para los materiales de poliéster con fibra de vidrio (A y B). En el caso de los materiales con fibra de henequén (C y D), dada la imposibilidad de usar el método de calcinación, se determinó la fracción volumétrica por el método de relación de aéreas en microscopía óptica de acuerdo a lo descrito por Mendoza-Nava[11]

Resultados y Discusión

Proceso de manufacturas

Para los laminados con tela plain weave se tiene una mejora en cuanto al espesor y por ende en la fracción volumétrica haciéndolos con infusión de la resina y compresión, obteniendo una mejora de 2.78 mm de espesor comparado con el reportado en [9] que es de 7.58 mm y el de prensado de 4.8 mm de espesor. Al quitar el exceso de resina se mejora la fracción volumétrica desde $V_r=88.1\%$ con pura infusión hasta $V_r=22.47\%$, lo que se puede apreciar en la diferencia de espesores (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).



Figura 1. Espesores logrados según el proceso de manufactura para materiales con el mismo apilamiento. Derecha proceso de infusión. Izquierda: proceso propuesto infusión+compresión.



Figura 2 Microscopía de una sección del material obtenido por el proceso de fabricación propuesto. Se puede ver el bajo contenido de poros y la distribución adecuada de la resina

En lo que refiere a la calidad de la pieza, en las imágenes de microscopía (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se revisaron la presencia de poros, no estando estos de forma evidente de acuerdo a lo mostrado en la figura, lo que permite asegurar que el proceso permite obtener un material adecuado con un bajo contenido de poros.

Caracterización de materiales

En la Tabla 3 se observan los resultados de las probetas para de los diferentes laminados fabricados para pruebas mecánicas. Las probetas A y B, corresponden a las 2 configuraciones de fibra de vidrio como material de referencia. Las probetas C y D corresponden al material de henequén.

Tabla 3 Densidades y fracciones volumétricas de los compuestos obtenidos

Probeta	Densidad (g/cm ³)	v_{vidrio}	v_{henequen}	v_r	v_p
A	1.62	31.51	--	68.32	0.17
B	1.54	26.05	--	72.94	1.01
C	1.22	8.23	66.7	24.48	0.59
D	1.26	17.31	59.4	22.47	0.82

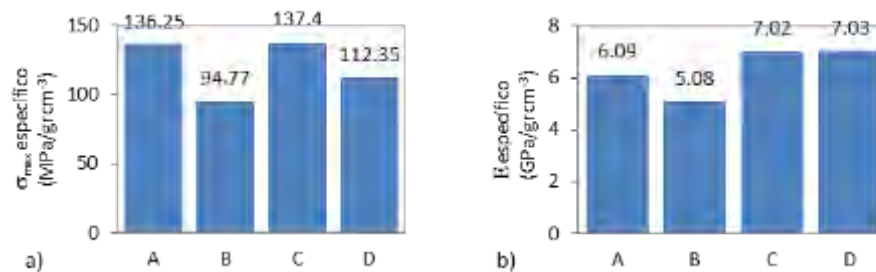


Figura 1. Propiedades de tensión específicas definidas como la relación de la propiedad y la densidad del material a) Esfuerzo máximo específico b) Módulo de Young específico

En la *Figura 1* se muestran los resultados de las pruebas de tensión realizadas a los materiales estudiados. Se puede apreciar en la *Figura 1-a* que los valores de resistencia están en el mismo rango que los materiales con los que se compara, teniendo de esta forma que los valores de C y D son superiores a los de B.

La *Figura 1-b*, muestra que el módulo de elasticidad específico es mayor en las muestras C y D, siendo la rigidez del sistema superior a la obtenida por los compuestos convencionales de fibra de vidrio. Esto puede deberse a la mayor fracción de fibra obtenida por el proceso en caso del Henequén.

Conclusiones

En este estudio se logró obtener un material compuesto basado en fibras naturales de Henequén que tiene las cualidades necesarias para poder competir en términos de desempeño mecánico con los materiales compuestos usados actualmente en el mercado automotriz, si bien se requieren hacer estudios de flamabilidad y transmisión acústica para terminar de caracterizar el material.

Se logró con la combinación de los procesos de infusión y compresión, disminuir la fracción volumétrica de la resina en el material desarrollado, permitiendo una mayor influencia de la fibra.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) por la beca de estudios de maestría y al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ) por el apoyo para la realización de la estancia de investigación.



Referencias

- [1] B. Mano, J. Araújo, N. Spinacé, and M. De Paoli, *J. Compos. Sci. Technol.*, no. 70, pp. 29–35, (2010).
- [2] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Michigan: Tylor & Francis, (2005).
- [3] S. Sangthong, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 6–7, pp. 687–694, (2009).
- [4] G. Canché, “Los materiales compuestos y la unidad de materiales,” in *CICY 30 años de labor científica y educativa*, Merida: Centro de Investigación Científica de Yucatán, (2010), pp. 169–178.
- [5] L. Paucar Hernandez and F. A. Chilquillo, “El Sisal,” Lima, Perú, (2009).
- [6] H. E. Vega, O. Jiménez Arevalo, and S. Rojas Ramírez, “Análisis de vibración en un compuesto laminado de fibra de henequen-poliéster,” in *Congreso Cicyta 2013*, (2013).
- [7] P. HERRERA FRANCO and A. VALADEZ, “A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites,” *Compos. Part B Eng.*, 36 (8), 597–608, (2005).
- [8] C. Cruz, “Química aplicada y la división de química,” in *CICY 30 años de labor científica y educativa*, L. Del Castillo, M. L. Robert, A. Larqué, and I. Higuera, Eds. Merida: Centro de Investigación Científica de Yucatán , 51–64, (2010).
- [9] H. VEGA, U. RAMIREZ, O. JIMENEZ, and O. MENDOZA, “Desarrollo de materiales laminados de fibra de henequén-resina poliéster,” in *Congreso interdisciplinario de cuerpos académicos, Ciencias de la Ingeniería y Tecnología Handbook T-V*, 95–105, (2013).
- [10] M. D. OLVERA GONZÁLEZ, “Desarrollo de materiales laminados con fibra de henequén para uso en paneles interiores de vehículos,” Instituto Tecnológico de Irapuato, (2014).
- [11] H. Mendoza-Nava, M. Talavera-Ortega, F. Estrada-De los Santos, F. I. Bustamante Arreola, Mendoza-, S. Facio, and O. Jimenez-Arévalo, “Caracterización de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono fabricados por el método de infusión para aplicaciones aeronáuticas,” in *XX congreso anual de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica*, (2014).

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS MULTICAPA PREPARADOS VÍA ROTOMOLDEO

Roberto Carlos Vázquez Fletes^a, Pedro Ortega Gudiño^{a*}, Francisco Javier Moscoso Sánchez^b, Denis Rodrigue^c, y Rubén González-Núñez^a

^aDepartamento de Ingeniería Química y ^bDepartamento de Química CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451 Guadalajara, Jalisco, 44430, Mexico. ^cDepartment of Chemical Engineering, Université Laval, Québec City, Québec, G1V 0A6, Canadá. *pedroo.cucei@gmail.com

Resumen

Estructuras tricapa se prepararon vía moldeo rotacional, las cuales fueron caracterizadas morfológicamente, cuantificando espesores de cada capa y evaluando sus propiedades mecánicas de impacto. La estructura tricapa está compuesta de: primera capa (exterior) composite de fibra de agave, segunda capa (intermedia) de polímero-espumado y la tercera capa (interna) consiste de polímero puro. A partir del análisis morfológico, se observó que el espesor de cada capas varía con con el contenido de agente espumante y la cantidad de fibra. Se observó un incremento en la capa de composite debido a la migración de gas generado en la zona espumada (intermedia) provocada por la pobre interface entre matriz y fibra. Existe una relación directa entre la densidad de la pieza y las propiedades mecánicas de impacto Gardner, Charpy.

Introducción

El moldeo rotacional o rotomoldeo de polímeros se emplea para producir piezas huecas sin uniones, tales como cisternas, tinacos y juguetes o muebles para exteriores. El calentamiento, la conformación y el enfriamiento del polímero toman lugar dentro del molde sin necesidad de aplicar presión, proceso que se facilita si se alimenta la materia prima en forma de polvo (125-840 μm) [1].

Una alternativa al uso únicamente de polímero puro ha sido el empleo de fibras de agave para producir materiales compuestos. Al tratarse de un desecho de la industria tequilera son materiales económicos, biodegradables y menos abrasivos que las fibras sintéticas, además de reducir el impacto al medio ambiente [2]. El uso de agentes químicos de espumado (CBA, por sus siglas en inglés) ofrece la posibilidad de producir piezas por rotomoldeo con mayores espesores de pared sin necesidad de emplear más cantidad de polímero. Además, como el CBA se comercializan en polvo, se pueden mezclar fácilmente con los polímeros para rotomoldeo [3,4].

Si bien el rotomoldeo es reconocido por ser un proceso relativamente barato para producir piezas de diferentes formas, también tiene la ventaja de producir de manera sencilla materiales multicapa [5]. En ese sentido, ya han sido estudiados materiales compuestos multicapa de PE producidos por rotomoldeo con fibra natural–sisal y cabuya y sintética–vidrio, donde se reporta la modificación de las propiedades mecánicas de las piezas en función de la concentración y características del agente de refuerzo [5]. Por otra parte, existen reportes donde se analiza la respuesta al impacto de paneles tipo de sándwich de PE que fueron producidos utilizando rotomoldeo. Sin embargo, no se han publicado reportes de sistemas tricapa que estudien la interacción que pueda ocurrir entre una primera capa de material compuesto de

PE con fibra natural, en este caso, FA (fibra de agave), una segunda capa de PE espumado utilizando un CBA (azodicarbonamida, ACA) y una tercera capa de PE puro.

Parte Experimental

Materiales

El polímero utilizado en este estudio fue polietileno de media densidad lineal (PELMD) en polvo RO 93650 de Polímeros Nacionales (México). Como fibra natural se utilizó fibra de agave (FA) (*Agave tequilana Weber var. Azul*) que se obtuvo a partir de los residuos de la fabricación del tequila. La formación de espuma se realizó utilizando un agente espumante químico azodicarbonamida (ACA) proporcionado por Grupo ALBE (México).

Preparación de la fibra

La fibra se lavó en un refinador de discos Sprout-Waldron (D2A509N) con abundante agua para eliminar residuos no fibrosos y médula. Posteriormente se secó a temperatura ambiente, fue molida y tamizada utilizando la fibra que pasó por la malla 100 y se retuvo en la malla 140 (106-150 μm).

Rotomoldeo

Se utilizó una máquina de rotomoldeo escala laboratorio para la preparación de las muestras. Para la primera capa se depositaron 270 g de mezcla del polímero/fibra en un molde de acero inoxidable de forma cilíndrica. El molde con su contenido fue ensamblado en el brazo mecánico de la máquina de rotomoldeo el cual gira en dirección axial y ecuatorial a una relación de velocidades de 1:4 dentro de un horno a la temperatura $260 \pm 5^\circ \text{C}$ durante un periodo de tiempo suficiente para que el material se funda y forme la primera capa. Posteriormente el molde fue retirado del horno para colocar la carga del material de la segunda capa con 270 g de mezcla del polímero con ACA. El molde es regresado al horno utilizando las mismas condiciones en la que se formó la primera capa. El procedimiento se repite para la formación de la última capa de polímero puro.

Caracterización

Las muestras de las piezas fabricadas fueron fracturadas criogénicamente para poder observar su morfología mediante un microscopio electrónico de barrido SEM HITACHI TM-1000. Para la medición de espesores se utilizó un microscopio digital Olympus MIC-D. Las pruebas de impacto se realizaron en un impactador tipo Gardner y Charpy de acuerdo a la norma ASTM D 5420 ASTM D256 respectivamente.

Resultados

Con el fin de cuantificar el espesor total de la pieza se realizaron una serie de mediciones en las secciones transversales a través de microscopía óptica. Se obtuvo una clara definición de todas las capas cuando no se utilizó ACA en la capa media. Sin embargo, en la presencia de ACA y fibra de agave se produjo difusión de gas, principalmente de la segunda (capa intermedia) a la capa de material compuesto. Sobre la base de las imágenes que fueron tomadas y las mediciones realizadas, la figura 1 muestra los espesores

San Miguel de Allende, GTO del 4-7 de Noviembre 2015

de cada capa. La parte media con 0,75% de ACA sin FA (Figura 1a) tenía una 56% de aumento en comparación con el grosor de la misma parte sin el agente espumante.

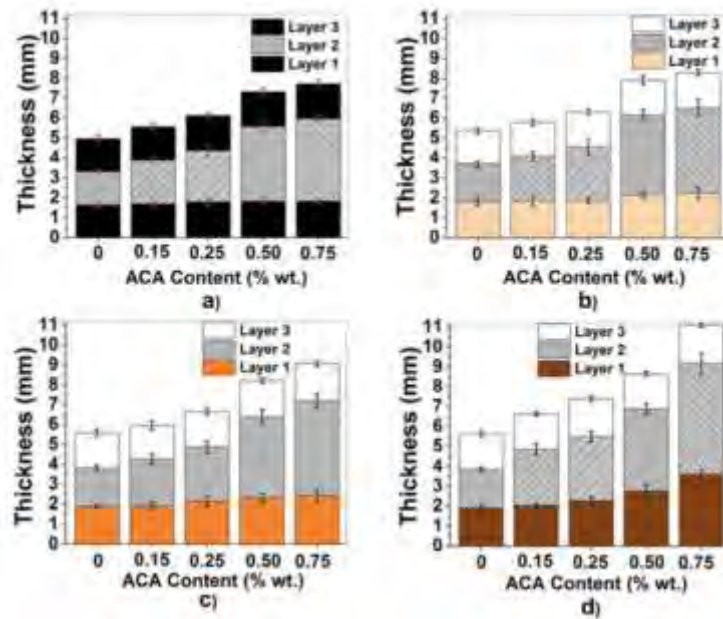


Figura 1. Espesores de capa en función de la cantidad de ACA de las muestras con diferente cantidad de FA: a) 0%, b) 5%, c) 10% y d) 15%.

La figura 2(a) muestra la resistencia al impacto Charpy como una función de densidad de la pieza y el contenido FA. La adición de fibras en la capa externa disminuyó la resistencia al impacto de los materiales. La mala adhesión entre la fibra y la matriz es lo que puede explicar la baja resistencia al impacto observado. Se ha observado que el material de relleno también puede actuar como un iniciador de micro-grietas por perturbar la continuidad de la matriz. Por ejemplo, la resistencia al impacto de las muestras con 15% de FA disminuyó en un 24% en comparación con el PE sin ACA. La resistencia al impacto inferior puede ser debido a los micro-huecos en la interfaz polímero/fibra para iniciación de grietas/propagación. Cuando se agregó ACA en la segunda capa la fuerza al impacto de los materiales disminuyó esto debido a la presencia de burbujas ya que estas colapsan cuando son sometidas a fuerzas de impacto externas.

La figura 2 (b) muestra el impacto relativo (I_{rc}) como una función de la densidad relativa (ρ_r). Los valores del I_{rc} se obtuvieron dividiendo los valores de resistencia al impacto de las piezas espumadas (I_{fc}) por el valor de cada pieza de material compuesto sin espumar (I_m ; 92, 83, 73 y 70 J/m para 0, 5, 10 y 15% FA, respectivamente). Los valores de ρ_r de los valores de las partes espumadas se obtuvieron dividiendo la densidad de las partes espumadas (ρ_f) por el valor correspondiente de cada pieza de material compuesto sin espumar de la matriz (ρ_m). La resistencia al impacto Charpy relativa se correlacionó con la densidad relativa usando una simple ley de potencia.

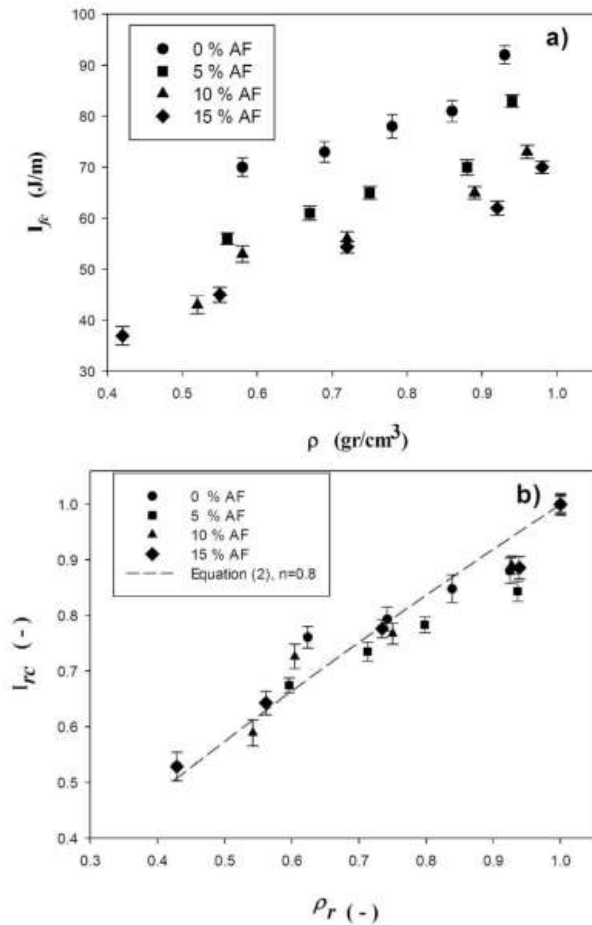


Figura 2. Impacto Charpy (a) como función de la densidad; (b) como función de la densidad relativa. Ecuación $I_{rc} = (\rho_r)^n$

En la figura 3 se muestra la resistencia de los materiales al impacto Gardner (I_{fG}) como una función de la FA y la densidad, para la cara externa (a) y para la cara interna (b). Los resultados obtenidos demuestran que la presencia de FA disminuye la resistencia al impacto de igual manera como se comentó con los resultados para la resistencia al impacto Charpy debido a la pobre interacción entre fibra-matriz. La resistencia al impacto fue de 7.19 kJ/m para los materiales sin fibra de agave, observando una reducción del 42% con 15% de FA esto realizando el impacto por la cara interna sin espumar. Los valores de la resistencia al impacto disminuyen de 7.20 kJ/m (polímero puro) a 5.56 kJ/m y 4.14 kJ/m con 0.15 ($\rho=0.86$ g/cm³) y 0.75% Aca ($\rho=0.58$ g/cm³) respectivamente. La incorporación de la fibra y la formación de la espuma llevaron una disminución del 58% (cara interna) y 72% (cara externa). En todos los casos, la cara externa exhibió una ligera disminución en la resistencia que la cara interna esto debido a las fibras que se agregaron en esa cara.

Aquí no fue posible obtener una curva maestra usando I_{rc} y ρ_r como en el caso del impacto Charpy. Sin embargo, fue posible obtener correlaciones entre la resistencia al impacto Gardner I_{fG} y la densidad.

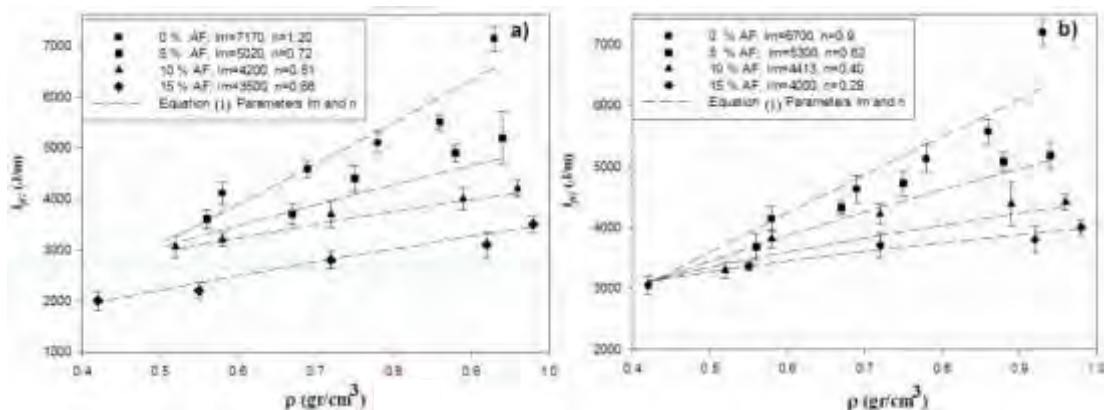


Figura 3. Resistencia al impacto Gardner como función de la densidad para cara externa (a) y cara interna (b). Ecuación $I_{fc} = I_m(\rho)^n$

Conclusiones

Fue posible fabricar recipientes multicapa a partir de materiales compuestos espumados de PE vía rotomoldeo. El análisis morfológico confirmó la difusión de gas del proceso de espumado de la segunda capa hacia el compuesto de la primera capa, efecto que había sido observado y cuantificado en los cambios de espesor de cada capa. Por lo tanto se concluye que los espesores aumentan de manera proporcional al contenido de fibra de agave y del porcentaje de agente espumante utilizando en la segunda capa. Por otra parte, la tercera capa de polímero puro no presenta cambios en su espesor o morfología, ya que no fue empleada fibra de agave que pudiera funcionar como agente de nucleación. Si bien las propiedades mecánicas, tanto en impacto (Charpy y Gardner) disminuyen con la incorporación de la fibra, fue posible relacionar estas propiedades con sus diferentes espesores y densidades. Los resultados de este estudio ayudarán a predecir las propiedades mecánicas de este tipo de piezas.

Referencias

1. Andrzejewski, S. (2011). Rotational Molding. In *Processing and Finishing of Polymeric Materials, 2 Volume Set* (pp. 1190–1201). Wiley.
2. López-Bañuelos, R. H., Ortega-Gudiño, P., Jiménez, R. M., González-Núñez, R., & Robledo-Ortíz, J. R. (2012). *Society of Plastics Engineers: Plastics Research Online*. doi:10.2417/spepro.004326
3. Shutov, F. A. (Ed.). (1986). *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* (Vol. 24). doi:10.1002/pol.1986.140241208
4. Emami, M., Takacs, E., Thompson, M. R., Vlachopoulos, J., & Maziers, E. (2013). *Advances in Polymer Technology*, 32(S1), E809–E821. doi:10.1002/adv.21323
5. Drobny, J. G. (2014). Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers. In *Handbook of Thermoplastic Elastomers* (pp. 33–173). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-323-22136-8.00004-1.



7. TÓPICOS GENERALES

EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS





GROWTH OF THIN FILMS DOPED WITH MACROCYCLES

Ortiz Jiménez Orlando¹, Severiano Carrillo Israel,² Alvarado Méndez Édgar,³ Trejo Durán Mónica⁴, Mata Chávez Ruth Ivonne⁴

¹ *Estudiante de maestría en Ingeniería Eléctrica, División de Ingenierías Campus Irapuato Salamanca, Departamento de Estudios Multidisciplinarios, Universidad De Guanajuato*

² *Estancia de posdoctorado en el posgrado de la división de Ingenierías Campus Irapuato Salamanca, Universidad de Guanajuato*

³ *departamento de Electrónica de la División de Ingenierías Campus Irapuato Salamanca, Universidad de Guanajuato*

⁴ *División de Ingenierías Campus Irapuato Salamanca, Departamento de Estudios Multidisciplinarios, Universidad de Guanajuato*

Abstract

In this work is presented the result of grow a thin film doped with macrocycle with a sol-gel method and with the aid of a dip-coater. The conditions important is the control of temperature inside the chamber, with temperature control we obtained thin films of high quality. When making the characterization of roughness is obtained having an average representative since the size of the peaks is about that average.

Introduction

In the literature there are different techniques for growing films for example, sputtering, pulsed laser deposition, and more. Comparing with others techniques, the sol-gel presents some advantages such as possibility of depositing in complex-shaped substrates as well as it requires considerably less equipment and is potentially less expensive [1,2].

This technique is useful for example to make a WO_3 and W-Ti-O thin-film gas sensors[3], preparation, characterization and gas-sensing property of thin-film of ZnO[4].

Dip coating by sol-gel process is versatile and low-cost techniques strategies to prepare thin films of particles. In general form, the sol-gel coating consists in dip a substrate in a fluid gel: solvent evaporation and gravitational draining, more condensation reactions, result in the deposition of a solid film[5].

Experimental Part

For this work, many different experiments are performed for creating a thin film over glass substrate. The project was divided into three stages; the first stage is cleaning the substrate. The second stage was the sol-gel mixture and made the film with the dip coater device. The third stage is the characterization of the films.

The cleaning of the substrates was conducted using the following methodology: 1. The substrate was cleaned with alcohol. 2. For 15 minutes at, substrate was placed in a solution of sodium hydroxide (NaOH) at a temperature of 50 degrees Celsius. 3. NaOH excess was removed with distilled water.

The chemicals used in the sol-gel were Tetraethyl Orthosilicate (TEOS), Ethanol and Water, at a ratio of 4:4:1 respectively. The rates were obtained from a previous work[6]. The next step was add the macrocycle, the macrocycle, copper (II) diperchlorate, was add after 60 minutes of started the mixture.

In a previous work[7], we determinate the viscosity for the mixture and the speed of the dip coater and the speed was of 61.14 mm/s|. With the help of a dip-coater, which was encapsulated in a glass chamber, the immersion of the substrate over the mixture was controlled. To control the evaporation of the mix, we controlled the room temperature, it was of 18 centigrade.

The next step is determining the number of immersion cycles of the substrate in the mixture. At previous work[7], 1000 cycles was optimum number to obtain an acceptable homogeneous film, now with the temperature control we can grow films until 1500 immersions.

Once we had the film, the next challenge was the drying process. We found out that the films needed to remain almost three days in the chamber to be completely dried. With this time, it is possible to obtain a film that will not break when exposed in environmental conditions, without having to give any heat treatment.

Finally, characterization was done with an optical microscope and an atomic force microscope.

Results

In the figure 1 (a) a cleaning substrate, and 1(b) a film doped are shown. Analyzing this photographs is possible observe the existence of a little pores. The reason for the existence of the pores is due to the fact that the solvent needed to find a way to leave the film.

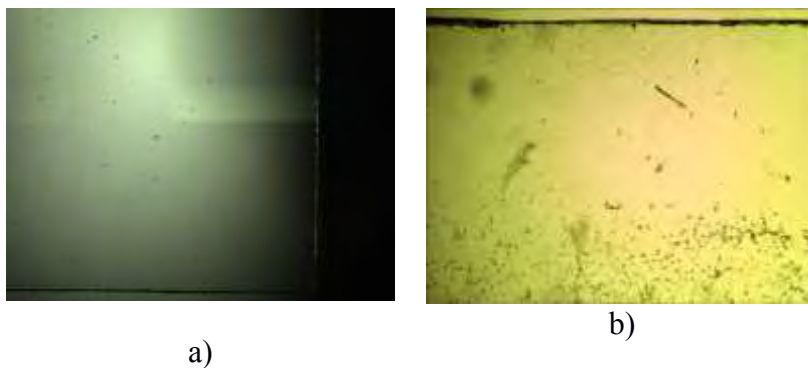


Figure 1. Evolution of the film. a) Cleaning substrate. b) Film with RWHCII-R3

AFM photographs of films are shown in figure 2, Fig. 2a shows us an optical photo of the film of 800 x 800 microns size. Fig 2b, shows a uniform roughness in the film surface.

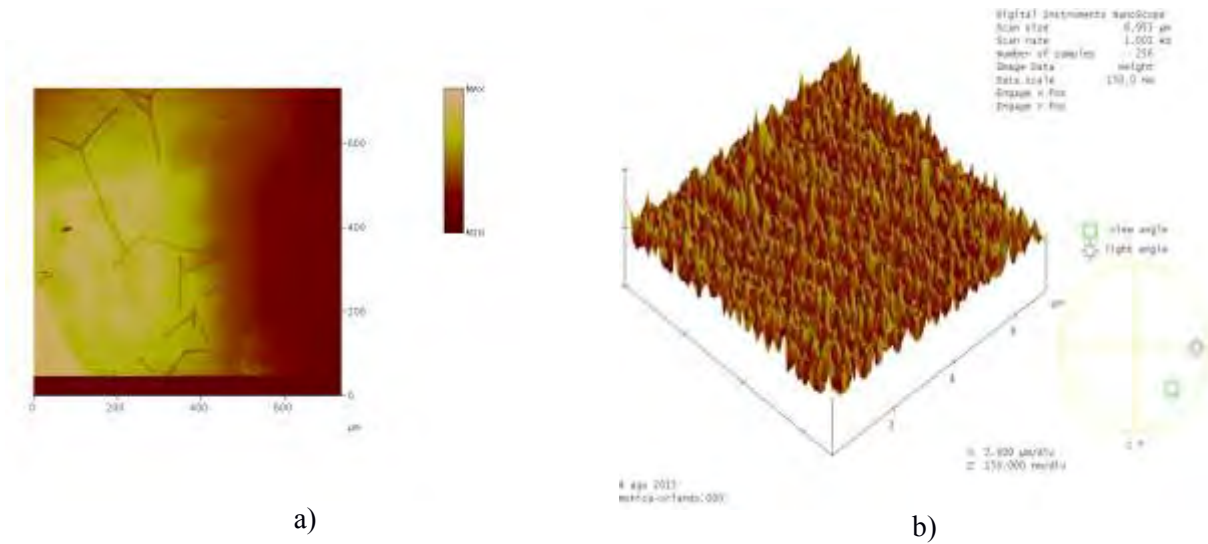


Figure 2. a) Optical picture of a section of the film. b) Roughness of a section of 8x 8 microns.

High of the film was determined as 400 nanometers and the profile is shown in the figure 3. In the figure 4 we show the roughness analysis, founding that the pitch is about 70 nanometers and the average roughness is 11.9145 microns for this section.

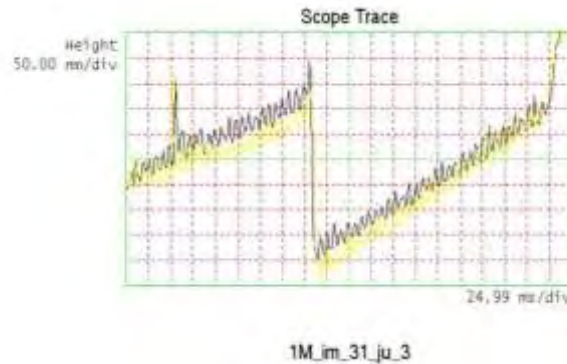
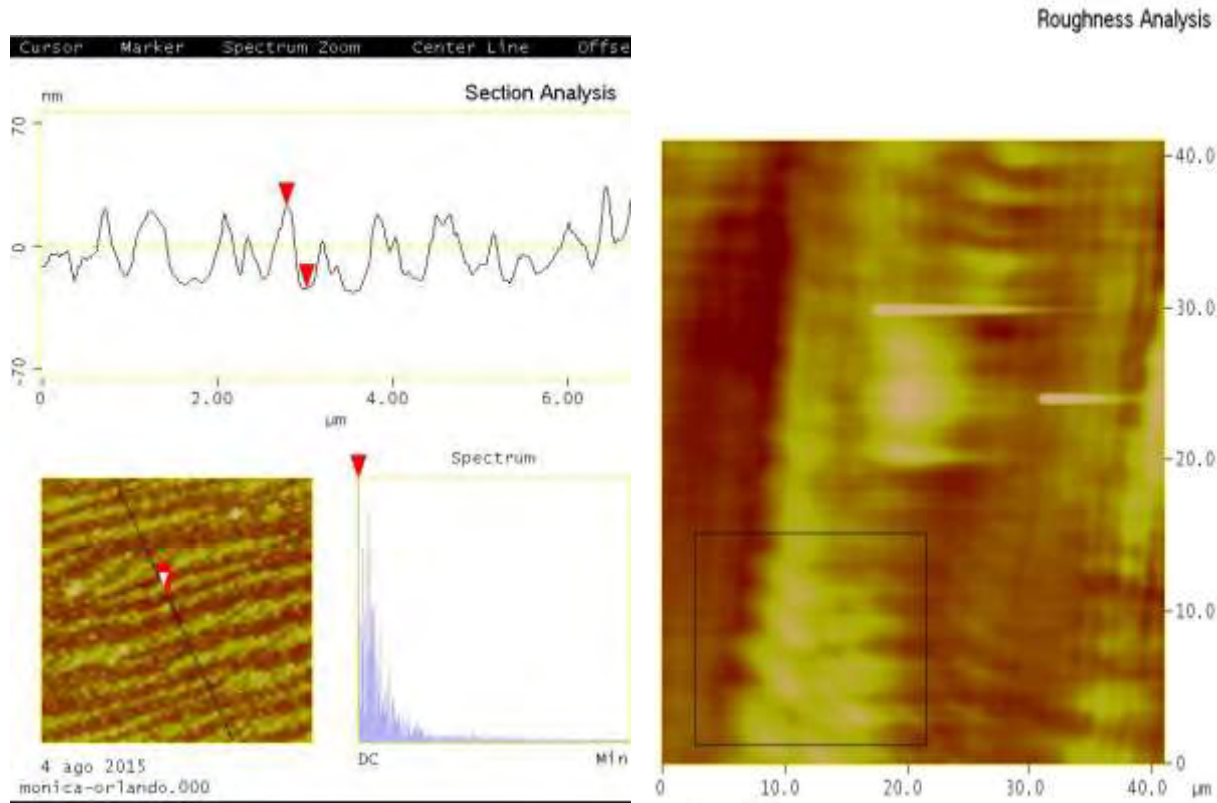


Figure 3. Analysis of size of the film

Conclusions

We can conclude that the temperature control provides better quality films. It also provides that the films have a similar roughness. Another thing is that the film thickness is within the category of thin films.

As future work we have to finish the part of the characterization to nonlinear effects, although this characterization even began is inconclusive.



a)

b)

Figure 4. a) Transversal analysis b) Analysis of roughness.

Acknowledgment

This project was supported by DAIP: 635/2015 and 608/2015. Thanks to posdoctorate support to CONACYT.

References

1. C. J. Brinker, G. C. Fryem A. J. Hurd and C. S. Ashley. *Thin Solid Films*. 1991.
2. Sardashti, M.H. Habibi and M. Khaledi. 4, s.l. : J. Iran. Chem. Soc., 2008, Vol. 5, pp. 603-609.
3. J. Shieh, H.M. Feng, M.H. Hon, H.Y. Juang. 2002, *Sensors and Actuators B*, Vol. 86, pp. 75-80.
4. X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao. 2004, *Sensors and Actuators B*, Vol. 102, pp. 248-252.
5. KANEVA, N. V. and DUSHKIN, C. D. 2011, *Bulg Chem Commun*, Vol. 43, pp. 259-263.
6. Mónica Trejo-Duran, Antonio Martínez-Richa, Ricardo Vera-Graziano, Guillermo Mendoza-Diaz, Victor M. Castaño-Meneses. 2, 2006, *Journal of applied polymer science*, Vol. 99, pp. 520-531.
7. O. Ortiz-Jimenez, D. A. Razo-Medina,,M. Trejo-Durán, R. I. Mata-Chávez, Martínez Rosales M. 2014. MEMORIAS DEL CONGRESO NACIONAL DE LA S.P.M. Vol. XXVII, pp. 354-358.



PHYSICOCHEMICAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF RICE STARCH IN DEVELOPING OF A WALL MATERIAL FOR USE IN MICROENCAPSULATION

Márquez Gómez, M., Galicia García, T., Márquez Meléndez R., Quintero Ramos, A., Ruiz Gutierrez, M., Gutierrez Méndez, N., Salmerón Ochoa, I.

1 Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Chihuahua. Campus Universitario NoI. Chihuahua, Chih., México. C.P 31125., email: maymarquezg@gmail.com

Abstract

In the present project starch from white rice was isolated, hydrolyzed and modified to create a resistant wall material for it uses in later microencapsulation.

Native, hydrolyzed and modified rice starches were characterized in their physicochemical and thermal properties and compared with commercial starch.

Different kind of wall materials has been widely used in microencapsulation techniques, however, the use of rice starch is proposed due to its low costs, high accessibility and its ability to form spherical aggregates.

Results show the effect of hydrolysis and modification in the native starch, where it is provided a greater functionality, useful in the formulation of a wall material for use in equipment as spray drier for the elaboration of microcapsules.

Introduction

Microencapsulation is the package of solid, gaseous or liquid materials, within a wall material (Martínez-Bustos et al., 2009) which provides protection against moisture, oxidation, temperature, volatilization and reduction in the loss of flavors allowing the release of the microcapsule content at controlled rates under specific conditions (Parra Huerta, 2011).

The most common materials which are used to performed the microencapsulation are hydrocolloids, dextrans, lipids, emulsifiers (Dziezak, 1989), acacia gum (Santos et al., 2005), gelatin, soy protein, casein, chitosan, sodium alginate and carrageenan, however, the price of most of them used to be elevated. (Alfadelta, 2013).

Starch is one of the main raw materials used in the pharmaceutical and nutritional industry due to its high availability and low cost.

The principal component of the rice grains is starch (70-80%) which is found in the endosperm of the grain (Chen et al., 1998) and this presents similar physicochemical properties to those of casein (Chandi et al . 2007)

Rice starch has the advantage of developing spherical aggregates (Oluwatooyin, et al., 2003) which have a porous consistency which gives greater interaction with other raw materials presenting a better coating and protection when used as wall material for producing microcapsules (Santos et al, 2005) providing stability, retention and conservation of essential oils, colorings and flavorings at a price below a commercial product (Santos et al., 2005; Mali et al., 2005).

Experimental Part

Isolation of rice starch

Commercial rice flour was added a solution of 0.25 % sodium hydroxide at 25 ° C with a 1:6 (w / v) relation, and kept under constant stirring for 1 hour and neutralized to pH 7 with HCl 10 %. The suspension was centrifuged at 4000 rpm for 15 min and the sedimented starch is dried in an oven with

forced air circulation at 40 ° C for 12 h . Once the dried sample was ground to obtain a particle size of 250 μm .

Hydrolysis of starch

Starch was hydrolyzed in a slurry at 30 % solids with 3.4 % HCl at 50 ° C for 6h. After this time the pH was regulated to 5 with NaOH 10%. Subsequently the supernatant was centrifuged at 4000 rpm for 10 min, dried in air circulating oven for 12h at 45 ° C and milled to obtain a particle size of 250 μm .

Modification of starch

500 g of native starch were adjusted to a humidity of 22 % , they were added 5.5 g of acetic anhydride and stored for 12 h. Once the elapsed time, 50 mL of a solution of sodium hydroxide (10%) was added to adjust the pH in a range of 8.5 to 9. After mixing the sample was processed on a laboratory single screw extruder (Brabender, Germany). Temperatures will remain at 60 , 80 and 100 ° C in zones 1, 2 and 3 respectively. The extrudate was ground into a particle size of 250 μm .

Characterization

Moisture content (AOAC), color (Martínez, 2007), water absorption and water solubility index WAI and WSI, respectively (Murúa-Pagola et al., 2009), Differential scanning calorimetry (Coello-Garcés, 2012), maximum viscosity (Rodríguez-González, et al., 2004), Thermogravimetric analysis (ASTM E1131) and Texture profile analysis were performed to characterize rice starch.

Results and Discussion

The values obtained from the analysis of color, % of moisture content, WAI, WSI, and apparent viscosity for commercial, native, hydrolyzed and modified starch were reported in Table 1.

Table 1. Physical characterization of rice starch

Measure	Comercial	Native	Hydrolyzed	Modified
L*	93.33 \pm 0.008	97.443 \pm 0.21	81.448 \pm 0.01	90.196 \pm 0.61
a*	-0.084 \pm 0.01	-0.460 \pm 0.02	-0.058 \pm 0.02	-0.614 \pm 0.015
b*	-0.250 \pm 0.00	3.336 \pm 0.00	3.494 \pm 0.00	7.066 \pm 0.019
Whitness Index	93.832 \pm 0.05	86.126 \pm 0.24	70.792 \pm 0.06	67.156 \pm 0.59
Moisture	11.430 \pm 0.18	7.82 \pm 0.16	5.893 \pm 0.25	12.063 \pm 0.02
WAI	1.87 \pm 0.02	2.32 \pm 0.02	1.986 \pm 0.03	2.162 \pm 0.007
WSI	0.0058 \pm 0.0	0.19 \pm 0.00	0.0158 \pm 0.00	0.014 \pm 0.005
Viscosity (Pa.s)	79.47 \pm 4.96	231.7 \pm 22.43	0.0143 \pm 0.002	0.0289 \pm 0.008

Values represent the mean and standard deviation (\pm) of 5 replicates

Color

The native starch showed a higher brightness value compared with the commercial, hydrolyzate and modified starch, indicating that the raw material has no wild seeds that might favor a reddish hue or grey. These differences are due to the isolation, hydrolysis and extrusion process of starch. For the treatment of native starch a slightly yellow hue given by the b * value and a difference of 7 units at whiteness index (WI) over commercial starch is observed, therefore, this tonality was also reflected in hydrolyzate and modified starch and is mainly due to the variety of rice from each sample, the heterogeneity in the grains of the raw material and the thermal - mechanic treatment that was exposed to.

Moisture content

Commercial starch had a higher moisture content than native and hydrolyzed starch but less than modified starch, this difference between treatments is due to the conditions during processing (amount

of reagent, temperature and drying time). The lower these values are, the less probability of microbial contamination can be presented, mainly to mold attack. Morales (2011) reported values of humidity 9.91 - 11.05 % in two different rice varieties subspecies.

WAI and WSI

Water solubility and water absorption index can be used as an indication of the degree of modification of starch by thermomechanical treatments (Rodríguez-Sandoval, et al., 2011), so that the higher rate of absorption, more water is absorbed by the starch resulting in a lower solubility. Commercial starch had a lower water absorption capacity which is reflected in their mechanical properties (viscosity). The values of WAI and WSI in commercial starch and native are closely related to those reported by Murua-Pagola et al (2009). Harper (1992) reports that based on the process conditions in the extrusion equipment, the formation of products with a higher solubility are generated, which is reflected in the value of WSI of modified starch (0.014). The hydrolysis decreased WAI values (19%) versus the native treatment. Vasanthan et al. (2001) report that by acid hydrolysis is carried out disrupting the crystalline structure of starch polymers and their reduction to smaller molecules, this behavior is closely related to the decrease in viscosity, present between the native treatment and hydrolyzed.

Maximum Viscosity

Starch hydrolyzate showed the lowest viscosity compared to native starch, this behavior is suitable for further modification of starch and its use in the spray dryer. Lii et al (2003) reported viscosity values obtained in two varieties of rice subspecies indica (KSS7) and japonica (TNU67) where values are presented at a time of 1500 s and a temperature of 25 ° C of 400 and 200 Pa*s. Murúa-Pagola (2009) reports that by acid hydrolysis, maximum viscosity values decreased, presenting a lower viscosity when the starch is gelatinized because polymers of lower molecular weight starch decrease their moisturizing capabilities.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The values of gelatinization of native and commercial starch (76.4°C and 66.76) show similarity to those reported by Morales (2011) in two varieties of rice to Indica subspecies (75.37°C) and japonica subspecies (66.39°C). Zhou et al. (2003) report a gelatinization enthalpy for Japonica subspecies of 7.5-8.5 J/g, with similarity to the commercial treatment used, unlike native starch in which the enthalpy value was 4.51 J/g, similar to the subspecies indica reported by Morales (2011) of 4.16 J / g, so the differences in both treatments are due to the type of starch (amylose-amylopectin ratio) present in each variety (Tan et al., 2009).

The hydrolyzate showed a decrease in onset temperature (T_o) and gelling (T_p), in comparison with native starch (Table 2), which is indicative of the use of less energy to disrupt the structure of starch, effect of the hydrolysis (smaller and imperfect crystals) on the structure of native starch. Commercial starch has the highest crystallinity (10.58 ± 10.53) therefore, more energy is required to disrupt their crystals that are larger and of a more uniform size. (Paredes-López et al., 1994). The gelatinization temperature in native starch (76.41 ± 0.084) indicates greater internal stability of the starch granule; which it is associated with a lower presence of amylose and greater presence of crystalline regions within the granule that require less heating temperature, which is reflected in the values of enthalpy (4.51 ± 0.24) (Alvis et. al 2008). The same is observed in modified starch with the highest of gelatinization temperature and the lowest enthalpy.

Table 2. Temperatures and enthalpy of gelatinization

Starch	To (°C)	Tp (°C)	Te (°C)	ΔH° (Jg ⁻¹)	Ig (°C)
Comercial	61.78 ± 0.22	66.76 ± 0.24	72.36 ± 0.82	8.00 ± 0.85	10.58 ± 1.05
Native	72.10 ± 0.04	76.41 ± 0.08	80.12 ± 1.53	4.51 ± 0.24	8.02 ± 1.48
Hydrolyzed	67.04 ± 0.19	74.92 ± 0.19	81.11 ± 0.0	4.0 ± 0.056	14.06 ± 0.19
Modified	75.46 ± 0.31	81.94 ± 0.09	88.77 ± 0.18	3.83 ± 0.04	13.12 ± 0.12

The values presented represent the mean and standard deviation (±) of 2 repetitions. To = onset temperature, Tp = peak temperature, Te = final temperature, ΔH° enthalpy of gelatinization, Ig = Interval gelatinization

Texture Profile Analysis (TPA)

It was performed in order to obtain a more resistant gel. The results of hardness, adhesivity, elasticity and cohesivity are showed in Table 3.

Table 3. TPA values analyzed for native, hydrolyzed and modified starch

Starch	Hardness (N)	Adhesivity (N.m)	Elasticity	Cohesivity
Native	0.2785 ± 0.05	-0.0215 ± 0.00	0.8488 ± 0.05	0.595 ± 0.12
Hydrolyzed	5.8928 ± 1.55	-0.1366 ± 0.09	0.702 ± 0.23	0.3164 ± 0.07
Modified	0.2912 ± 0.13	-0.0127 ± 0.00	0.7785 ± 0.03	0.3275 ± 0.07

The values presented represent the mean and standard deviation (±) of 3 repetitions

Thermogravimetric analysis (TGA)

It was performed in order to determinate the moisture loss with respect to temperature and thus appreciate the functionality of the final product and examine the change in thermal stability.

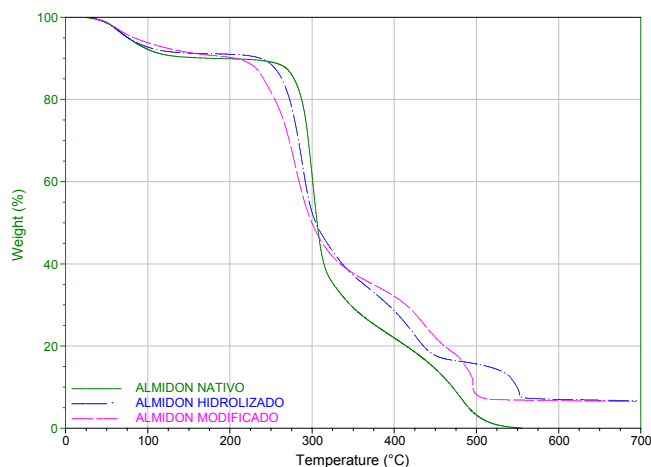


Figure 1. Thermogram of native, hydrolyzed and modified starch



The thermal decomposition of biopolymers is presented in three stages. The first is attributable to water loss and it occurs in the temperature range of 27-150°C. The second contains the starch; this stage begins approximately at 280°C with a higher decomposition near 338°C. The last step comprises the inorganic component, the ashes that might be present in the biopolymer and which decompose at temperatures above 400°C. (Rendón-Villalobos et.al., 2011).

The moisture loss in all the starches is similar, a little higher loss is observed in native starch at this stage. The same is observed at stage 2, about 48% was lost, while for the hydrolyzed and modified starch the mass loss is less, from 41 to 39%. It is observed that onset temperature is lower for modified starch. This is because the thermal and chemical modification that has suffered the native starch and, therefore there are less exposed hydroxyl groups, the which they are susceptible to degradation, decreasing also the weight loss. (Rendón-Villalobos et.al., 2011).

Conclusions

It was possible to isolate, modify and characterize rice starch. The results shown previously confirmed the use of rice starch as wall material, because it has the desired characteristics for such a role in microencapsulation.

Acknowledgment

MC. Daniel Lardizabal Gutierrez, Dr. Alejandro Vega Rios, MC. Mónica Elvira Mendoza Duarte y Dr. Iván Alziri Estrada Moreno del Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV). Chihuahua, Chih.

References

- [1] Alvis, A., Vélez, C. A., Villada, H. S., & Rada-Mendoza, M. (2008). *Información tecnológica*, 19(1), 19-28.
- [2] Chandí, G.K., Sogi, D.S. (2007). *Journal of Food Engineering* 79: 592-597.
- [3] Chen, H., Siebenmorgen, T. J. and Griffin, K. (1998). *Cereal Chemistry*. 75: 560-565.
- [4] Coello, V., & Garcés, C. (2012). Tesis De Grado De La Escuela Superior Politécnica Del Litoral. Guayaquil, Ecuador.
- [5] Dziezak, J.D. (1989). *Food Technology*, 43(4): 164-179.
- [6] Harper, J. (1992). Eds. R.J. Alexander, H.F. Zobel/AACC. USA
- [7] Lii, C.Y., Tomasik, P., Hung, W.L., Lai, V.M. (2002). *Food Hydrocolloids*, 16, 35-45.
- [8] Martínez-Bustos, F., Murúa-Pagola, P.B., Beristain-Guevara, C.I. (2009). *Journal of Food Engineering* 91: 380-386.
- [9] Martínez, O.L. (2007). Tesis de Maestría. Universidad Veracruzana. Jalapa, México.
- [10] Morales M. (2011).. Tesis de Maestría. IPN. Yautepec, Morelos, México
- [11] Murúa-Pagola, B., Beristain-Guevara, C.I., Martínez-Bustos, F. (2009). *Journal of Food Engineering* 91: 380-386.
- [12] Oluwatooyin, F., Osundahunsi, Tayo, N., Fagbemi, Ellina Kesselman., Eyal Simón. (2003). *Journal Agriculture Food Chemistry*, 51: 2232-2236.
- [13] Paredes-López, O., L. A. Bello-Pérez, and M. G. López. (1994). *Food Chemistry*. 50:414-417.
- [14] Parra Huerta, R. (2010). *Revista de la Facultad Nacional de Agronomía de Medellín*, 63(2): 5669-5684.
- [15] Rodríguez Sandoval, E., Fernández Quintero, A., Alonso Alcalá, L., & Ospina Patiño, B. (2011) *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*, 19(19), 17-30.
- [16] Santos, A.B., Fávaro-Trindade C,S., Grosso, CRF. (2005). *Ciência e Tecnologia Alimentaria Campinas*, 25(2): 322-326.

APLICACIÓN DEL PUENTE DE WHEATSTONE EN LA DETERMINACIÓN DE IONES METÁLICOS PRESENTES EN MATERIALES ACRÍLICOS

Cerpa-Gallegos M. A¹, Figueroa-Flores D. M², López-Salgado A. M³, Campos-Aguado S. I², Medrano-Chávez E⁴, Godínez-Ramos A. J⁵, Meza-Moreno G. A²

¹Máquinas-Herramienta y Manufactura de Plásticos, ²Informática y Computación, ³Ingeniería Ciencias Básicas, ⁴Ingeniería Electrónica e ⁵Ingeniería Mecatrónica
Centro de Enseñanza Técnica Industrial, Nueva Escocia No. 1885, Col. Providencia, 5ª. Sección C.P. 44638
Guadalajara, Jalisco, México, email: cerpag@ceti.mx

Resumen

En el presente trabajo se reporta la aplicación del puente de Wheatstone en la determinación de iones metálicos en materiales acrílicos. Para la evaluación de los iones metálicos, se realizaron mediciones en soluciones crómicas a diferentes concentraciones, posteriormente el material acrílico se sometió a hinchamiento en soluciones al 80% y 100%. Se determinó la conductividad del material, que está relacionada con la cantidad de iones presentes en la solución crómica. Los ensayos realizados demostraron la viabilidad del empleo de la técnica para la evaluación de la cantidad de iones captados en la matriz polimérica.

Introducción

La conductividad de una solución es una medida de la facilidad con la cual la corriente eléctrica fluye a través de la solución. Esta varía con la temperatura y con la naturaleza y concentración del soluto ^[1]. Esta propiedad se define para un cubo de 1 cm por lado, donde dos lados enfrentados son placas conductoras. La medición se debe realizar con un mínimo de corriente, sin riesgo de acarrear reacciones electroquímicas. Se recurre, por tanto, a sistemas clásicos en puente de Wheatstone, habitualmente alimentado por corriente alterna (CA) ^[2].

Los conductímetros se componen de una celda de vidrio con dos electrodos de platino de área (A) y distancia definida (l). La resistencia de la solución se mide mediante un circuito de resistencias en paralelo, denominado Puente de Wheatstone ^[2].

La resistencia R3 se varía hasta balancear la corriente (lectura cero en A) que pasa por las dos ramas en paralelo. Se utiliza CA para evitar la electrólisis de la solución. La resistencia de la celda RC, se determina por la relación dada entre R1, R2 y R3. Según la ecuación (1).

Parte Experimental

Para la experimentación del puente de Wheatstone Figura 1. Se utilizó un arreglo resistivo constituido por 4 resistencias de precisión y una celda conductiva, la cual consiste en placas metálicas con un área de 1 cm², con una separación de 1 cm. con el fin de obtener mediciones estandarizadas, que corresponde a la resistencia Rx del diagrama presentado en la Figura 2.

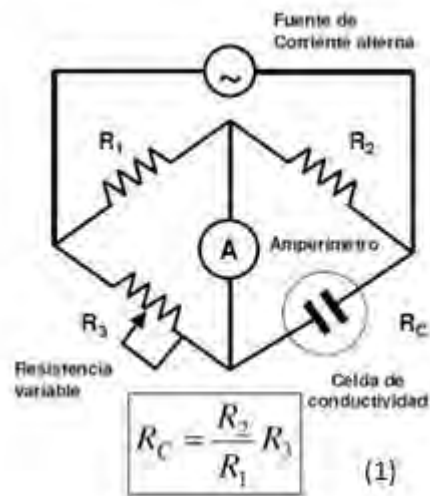


Figura 1. Puente de Wheatstone [2]

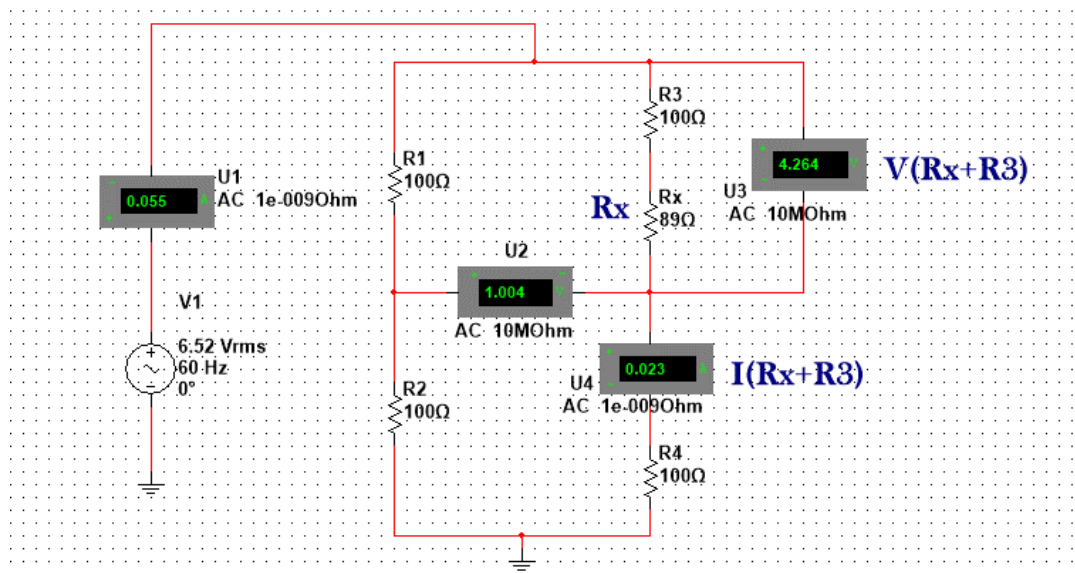


Figura 2. Diagrama Puente de Wheatstone

En este caso se utilizó una variación del circuito propuesto originalmente, debido a que el supuesto anterior buscaba aproximar el valor resistivo de la solución por medio de la modificación de una de las resistencias del arreglo. Por lo cual se propuso eliminar el elemento resistivo variable, y sustituirlo por uno de valor constante. Además de colocar una resistencia de valor conocido, en serie con la celda conductiva, para así medir el voltaje y la corriente de esta rama del puente.

Por otro lado se prepararon soluciones a diferentes concentraciones (50, 70, 90 y 100%) a partir de aguas residuales provenientes de la Industria, las cuales son ricas en cromo, pero se desconoce la concentración de las mismas. Una vez preparadas las soluciones, se realizaron mediciones de resistividad en dichas soluciones y posteriormente en material acrílico previo hinchamiento en la solución al 100 y 80% de concentración. Las determinaciones experimentales se realizaron en espacios de tiempo de 1 minuto a temperatura ambiente.

Mediante las mediciones del circuito experimental Puente de Wheatstone, se logró realizar, mediante la aplicación de las ecuaciones antes mencionadas, el cálculo de la conductividad, k . La determinación de la concentración molar se realizó, de igual manera mediante ecuaciones previas. Una vez determinados estas dos incógnitas se relacionan mediante la ecuación de Conductividad Molar, Λm ^[3,4]. Para la obtención de los parámetros se siguió el modelo cálculo presentado en la Tabla 1.

Tabla 1. Modelo de cálculo

Parámetro a medir	Expresión matemática	Unidades
Voltaje	$V = I * R$	volts
Resistencia	$R = \rho \frac{l}{A}$	ohms
Conductancia	$k = \frac{1}{R}$	S cm ⁻¹
Conductividad molar	$\Lambda m = \frac{k}{c}$	S cm ² mol ⁻¹
Concentración molar	$c = \frac{Q}{**F}$	mol e ⁻

** F=96500 C/mol e-

Resultados y Discusión

Los resultados derivados de las mediciones y los cálculos realizados para la obtención de la concentración de iones en la solución se presentan en la Tabla 2. El comportamiento de las mediciones de acuerdo al cambio de concentración, puede ser apreciado en la Figura 3. El valor de la conductividad aumenta al aumentar la concentración de la solución. Los datos obtenidos de los materiales acrílicos fueron consistentes con los de la solución crómica. Tabla 2.

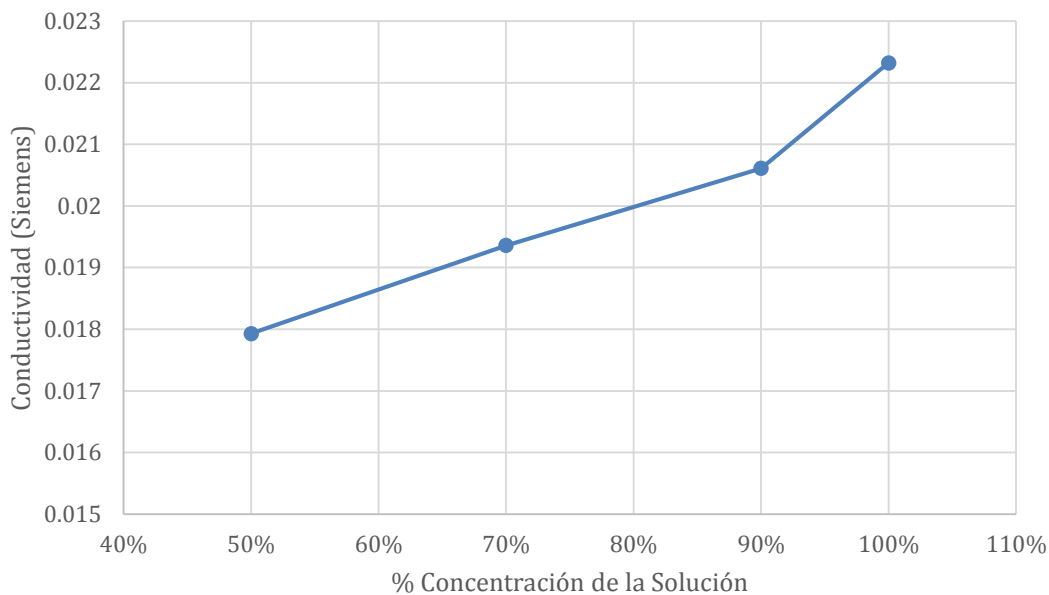


Figura 3. Gráfico de Conductividad vs Concentración de la solución crómica

Tabla 2. Valores obtenidos del arreglo experimental

Medición	Concentración						Unidades
	100%	80%	70%	50%	Xerogel 100%	Xerogel 80%	
$I_{(Rx+R3)}$	0.02232	0.02139	0.01936	0.01793	0.00489	0.00329	A
$V_{(Rx+R3)}$	4.23	4.36	4.55	4.69	5.96	6.17	V
Rx	89.51613	103.83357	135.02066	161.57278	1118.81391	1775.37994	Ω
K	0.01117	0.00963	0.00741	0.00619	0.00089	0.00056	S/cm
t	60	60	60	60	60	60	S
Q	1.3392	1.2834	1.1616	1.0758	0.2934	0.1974	C
Mol e-	1.38796E-05	1.33013E-05	1.2039E-05	1.11497E-05	3.04083E-06	2.04588E-06	mol
Am	804860.69	724048.47	615191.91	555095.50	293933.77	275314.44	(S*cm ²)/mol



Conclusiones

Utilizando un arreglo del puente de Wheatstone en este trabajo, fue posible medir la concentración molar, de una solución de cromo de concentración desconocida (desecho de un proceso industrial), a partir de parámetros como: voltaje, corriente y a su vez se calculó la resistencia, así como la conductancia equivalente en la solución de cromo. Las mediciones se realizaron en soluciones a diferente concentración y en el material acrílico.

La conductividad de soluciones con diferente concentración, muestran cambios en el valor de la conductividad, debido a que si una solución de un electrolito tiene mayor concentración que otra, la más concentrada tendrá mayor conductividad por tener más iones de cromo. Los cálculos obtenidos mostraron valores congruentes con los obtenidos del material acrílico.

Agradecimientos

Los autores agradecen al M. en C. Andrés Figueroa Flores y Tgo. Mario Daniel Muñoz Ríos por el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- [1] E. Gutiérrez Ríos, Química, Editorial Reverté, S. A. Barcelona (1985), pp. 447.
- [2] C. D. Borsarelli, Equilibrio electroquímico. Apuntes de Cátedra. Físicoquímica I. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Facultad de Agronomía y Agroindustrias. Argentina (2003).
- [3] C. Gómez, R. González, R. Viruela. Apuntes Laboratorio Química Física I. (2010), pp. 1-2.
- [4] G. Cifuentes, J. Simpson, H. Godoy. Modelamiento de la conductividad en electrolitos de H₂SO₄-Cu. Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, 13 (25), 25-30 (2010).



MÉTODOS DE SOPORTES DE ALUMINOHIDRUIROS DE ZIRCONOCENOS

Odilia Pérez,¹ Clara I. Villasana¹, Scott Collins², René Peralta¹, Maricela García¹, Víctor Comparán¹

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, C.P. 25294 Saltillo Coah. México odilia.perez@ciqa.edu.mx

² Department of Chemistry, University of Victoria, P.O. Box 3065, Victoria BC V8W 3V6, Canadá

Resumen

En la actualidad el 10% de los poliolefinas que se consumen a nivel mundial son producidas con catalizadores de sitio único (“single site catalysts” SSC) principalmente del tipo metallocenos, los cuales producen poliolefinas como polietilenos lineales de alta y baja densidad con nuevas aplicaciones especiales en el área biomédica, o de alta resistencia, al introducir homogéneamente comonomeros cíclicos (cicloolefinas o norbornenos), con propiedades comparables al policarbonato.

Los aluminohidruros de zirconocenos soportados, son derivados de metallocenos que han mostrado ser más activos que los correspondientes zirconocenos, representando una opción útil como sistemas catalíticos, sin embargo, debido a su mayor actividad, han sido más sensibles y susceptibles de degradarse o mostrar lixiviación conocida como “leaching” al ser soportados o heterogenizados en diferentes tipos de soportes. En éste trabajo se comparan diferentes métodos utilizados para la heterogenización de varios aluminohidruros de zirconocenos, en relación a su actividad, propiedades y morfología de los polietilenos producidos.

Introducción

Los poliolefinos son los polímeros de mayor consumo, cuya producción genera grandes ganancias, en comparación con otros termoplásticos. Lo anterior es principalmente debido a sus bajos costos de producción por los métodos y materias primas utilizadas, donde otros termoplásticos como algunos poliésteres o poliamidas, requieren de procesos más largos y de mayor infraestructura. Inclusive los polietilenos se pueden considerar polímeros más sustentables, en comparación con otros termoplásticos, por los bajos costos de energía requeridos en su producción. Por lo anterior, la investigación científica y tecnológica sobre los diferentes procesos de obtención de polietilenos sigue siendo materia de estudio. Los polietilenos producidos con catalizadores de sitio único (SSC) o metallocenos, son los de mayor valor agregado, mostrando ser útiles en aplicaciones biomédicas, en materiales de alta resistencia, o en películas de alta resistencia, brillo y transparencia, los cuales no pueden ser obtenidas por otros métodos de síntesis.[1] Actualmente sólo un 10% de las poliolefinas (polietilenos y polipropilenos) son producidos con metallocenos, sin embargo, esta cifra tiende a incrementarse considerablemente, por la mayor demanda de éste tipo de materiales. De ahí la necesidad de optimizar los procesos con la finalidad de satisfacer las demandas del mercado. En la síntesis por coordinación de polietileno, el uso de catalizadores a base de metallocenos ha impulsado la producción de los polietilenos lineales de alta densidad y lineal de baja densidad (HDPE y LLDPE) respectivamente, donde el sistema catalítico es la base principal del proceso, en cuanto a la productividad o actividad catalítica, y su impacto en el costo total del proceso es de alrededor del 20% al 50%. La investigación básica sobre polietilenos producidos con metallocenos, se basa en la búsqueda de nuevos catalizadores que reduzcan el costo de los procesos, manteniendo la calidad del polímero.

Los soportes inorgánicos generalmente utilizados para la heterogenización o anclado de los metalocenos, elevan el costo a los sistemas catalíticos, por tal motivo, una gran parte de la investigación científica en el tema se ha enfocado en la sustitución u optimización de éstos materiales.[2]

En éste trabajo se reportan y se comparan diferentes tipos de heterogenización o soporte de derivados de metalocenos, los complejos aluminohidruros de zirconocenos, los cuales tienen características similares a los metalocenos clásicos, pero con mayor actividad catalítica en la obtención de poliolefinas.

Experimental

Todos los experimentos de la síntesis y soporte de los catalizadores, así como las reacciones de polimerización fueron tratados bajo atmósfera de Ar, en línea de vacío. El etileno grado CP se adquirió en Grupo Infra, los disolventes 2,3,5-trimetilpentano (isooctano), tolueno, éter etílico, hexano o heptano grado anhidro fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Los dicloruros de zirconoceno $iPr-Cp_2ZrCl_2$ y $nBuCp_2ZrCl_2$ de Strem Chemicals. El MAO (10% tolueno) e $LiAlH_4$ (1M en Et_2O) fueron provistos por Sigma-Aldrich.

Síntesis del aluminohidruros de zirconoceno[3]

El dicloruro de zirconoceno (0.1 g) fue disuelto o suspendido en éter etílico (20 ml), la solución se enfrió a 0 °C, y se adicionaron 2.2 equivalentes de $LiAlH_4$ (1M) en éter etílico. De inmediato se observó la formación de un precipitado blanco, el cual se separó en un filtro de vidrio sinterizado, y la solución de éter se evacuó casi a sequedad. Posteriormente el metaloceno fue extraído con 100 ml de tolueno y almacenado a -30 °C bajo atmósfera de Ar

Heterogenización de los aluminohidruros de zirconocenos en SiO_2 [4] ó partículas de poliestireno entrecruzado (PS-DVB)[5]

La sílice (SiO_2) o las partículas de PS-DVB fueron previamente modificadas con metilaluminoxano (MAO), poniendo en contacto 2 gr del soporte (SiO_2 ó PS-DVB) en 50 ml de una solución de tolueno al 15% en peso de MAO (sin TMA), durante 12 hr a temperatura ambiente con agitación magnética. Posteriormente el sólido se filtró y se lavó cuatro veces con 50 ml de tolueno, y se secó durante 6 hr a alto vacío. Después el soporte modificado se hizo reaccionar con 10 ml de la solución de aluminohidruro de zirconoceno en tolueno, cuya concentración corresponde a una relación (Al:Zr, 50:1), a temperatura ambiente por 16 hr, observando un cambio en el color de la solución y el soporte, de blanco y transparente a rojo. El sólido se filtró y se lavó cuatro veces con 50 ml de tolueno para eliminar el aluminohidruro remanente. El contenido de Al y Zr en el soporte se determinó por ICP.

Formación de caltratos de aluminohidruros de zirconoceno[6]

Los caltratos de $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$ y $iPrCp_2ZrH_3AlH_2$ se formaron en tolueno, utilizando sales de KCl y aceite de silicón, a diferentes relaciones molares MAO:KCl ó relaciones en peso MAO:aceite de silicón, donde la solución de aluminohidruro de zirconoceno en tolueno fue posteriormente adicionada, para la formación de caltrato. Los caltratos fueron solidificados precipitándolos con hexano, y se secaron a vacío por 6 horas.

Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo en “slurry” utilizando diferentes disolventes, isooctano, o mezclas de hexano/heptano, a 70°C y 42 psi (4 atm) de etileno, durante una hora. El polímero fue purificado adicionando 20 ml de etanol acidificado y lavándolo con etanol.

Resultados y Discusión

El estudio de los métodos de soporte de los catalizadores poliméricos es importante, ya que es necesario mantener insoluble el catalizador, para controlar la morfología del polímero, así como poder aplicarlo en diferentes procesos de polimerización como es en “slurry” (suspensión) o en fase gaseosa. [1] Los complejos aluminohidruros de zirconocenos, a diferencia de los dicloruros de zirconocenos precursores, son catalizadores más activos y por lo tanto más difíciles de heterogenizar, sin embargo, representan una opción a los sistemas existentes que ofrecen las principales compañías productoras de catalizadores, por lo cual se ha continuado en la búsqueda de un método de soporte adecuado, que genere alta actividad catalítica, sin afectar la morfología del polímero.

La figura 1a muestra la representación esquemática del complejo aluminohidruro de zirconoceno soportado en sílice (SiO_2), donde el complejo metaloceno interactúa con el soporte inorgánico a través del metilaluminoxano (MAO). La sílice con un 12.7% de Al, proveniente de la modificación previa con MAO, fue tratada a una relación Al:Zr (280:1), obteniendo un 0.15 % de Zr en el soporte.

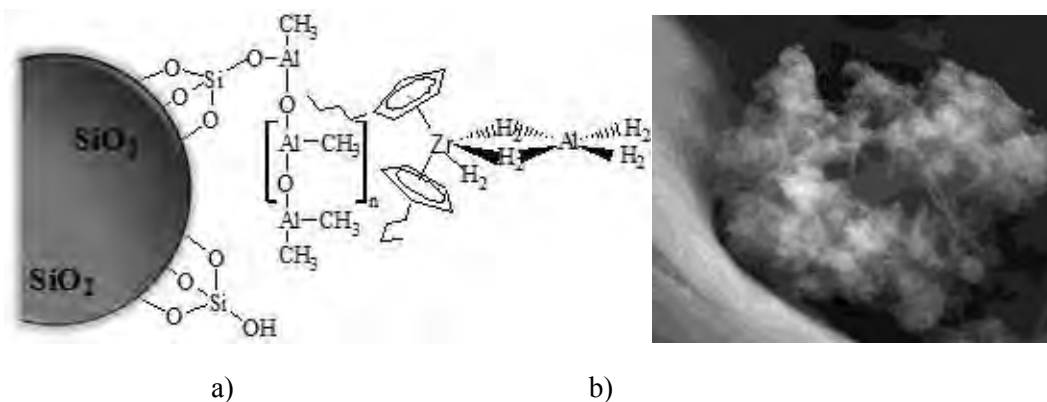


Figura 1. a) Representación esquemática del soporte del aluminohidruro de zirconoceno en sílice b) Micrografía de SEM (5,000X) de las partículas de HDPE.

Las pruebas de polimerización llevadas a cabo en isooctano, activando el catalizador con MAO adicional, a una relación Al/Zr = 2600, mostraron altas actividades catalíticas (5160 Kg de PE/mol Zr h) y la obtención de HDPE de alto peso molecular ($M_w = 149,500$, $\bar{D} = 2.3$) y dispersidad de masas moleculares correspondiente a sistemas de sitio único. Sin embargo, el polímero mostró pobre morfología, como se observa en la figura 1b, donde se forman capas muy finas del HDPE, de baja densidad de masa aparente, lo cual corresponde al “fouling” observado en las paredes del reactor de polimerización. Las deficiencias en la morfología del polímero, se deben a la desorción del catalizador del soporte (SiO_2), donde el sistema sigue siendo activo en solución, produciendo polímero de baja densidad de masa aparente (Fig. 1b).

Los soportes poliméricos, basado en partículas de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno, [5] también fueron probados para los complejos aluminohidruro de zirconocenos, donde el soporte contiene pequeñas cantidades (2% mol) de un comonomero polar, como el ácido acrílico. En la figura 2a se representa el soporte del complejo aluminohidruro. Los resultados de algunas de las reacciones de polimerización llevadas a cabo con éste sistema, se muestran en la Tabla 1. El catalizador anclado en soportes orgánicos fue activado con MAO adicional a una relación Al/Zr = 500.

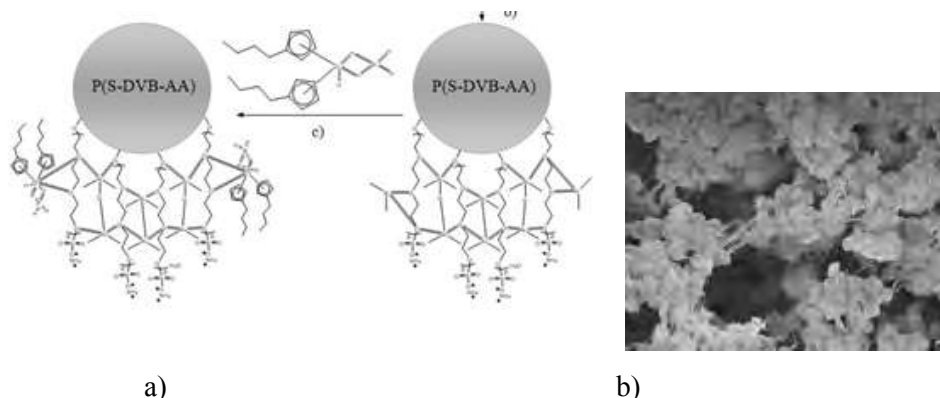


Figura 2. a) Representación esquemática de la heterogenización del aluminohidruro de zirconoceno en PS-DVB-AA. b) Microscopía de SEM (5000X) de las partículas de HDPE obtenidas con éste sistema catalítico.

Tabla 1. Polimerización de etileno con el complejo $n\text{BuZrH}_3\text{AlH}_2/\text{MAO}$ heterogenizado en terpolímeros de PS entrecruzado con DVB y ácido acrílico (AA)

Exp	Cat	Al (%)	Zr (%)	Act KgPE/mol Zr h	Mw	Đ
1	PS-DVB-AA (93:5:2)	11.3	1.2	2056	105,703	2.8
2	PS-DVB-AA (93:5:2)	13.3	0.3	1163	142,888	2.7

200 mL de isooctano, relación molar Al/Zr = 500, 70 °C, 0.29 MPa (42 psi) de etileno y 500 rpm por 1 h

El análisis por SEM de las partículas de polímero (Fig. 2b), demostró que el sistema catalítico, es capaz de reproducir la morfología esférica de las partículas del soporte (PS-DVB-AA), y el polímero muestra alta densidad de masa aparente, lo cual coincide con lo observado en las polimerizaciones, en donde prácticamente no se observó “fouling” en el reactor. La actividad catalítica disminuyó en comparación con la observada para los catalizadores soportados en sílica, sin embargo, el control de la morfología es la principal ventaja de éste método, donde las partículas de poliestireno entrecruzado son resistentes a la fragmentación por efecto del MAO (superácido altamente reactivo) a diferencia de los soportes de sílice.

La formación de caltratos, a partir de especies iónicas, como las obtenidas en la activación de los catalizadores basados en metallocenos, [6a] es otra posible opción para la heterogenización de los aluminohidruros de zirconocenos. El MAO se hizo reaccionar con un compuesto siloxano como el aceite de silicón, formando primeramente el caltrato, para posteriormente soportar el zirconoceno. (Fig. 3).

Las polimerizaciones de etileno con éste tipo de sistemas catalíticos se llevaron a cabo bajo condiciones similares a las polimerizaciones anteriores, con bajas concentraciones de MAO adicional en la activación, mostrando menor actividad catalítica que los sistemas anteriores ($A = 1470$ Kg PE/mol Zr h) y pesos moleculares de $M_w = 14,567$ g/mol $\bar{D} = 1.8$, cuyos bajos valores indican la menor estabilidad del catalizador, comparado con los dos métodos anteriormente estudiados de heterogenización. Por otro lado, la morfología de los HDPE obtenidos por éste método mostró pobres propiedades, observando fibras muy delgadas, de baja densidad de masa aparente. En éste caso, la preparación del caltrato puede influir directamente en la estabilidad del zirconoceno, promoviendo la desorción de la superficie del mismo. Con base a lo reportado para caltratos de metallocenos clásicos, se requerirían mayores tiempos de contacto para la estabilización del sistema catalítico.

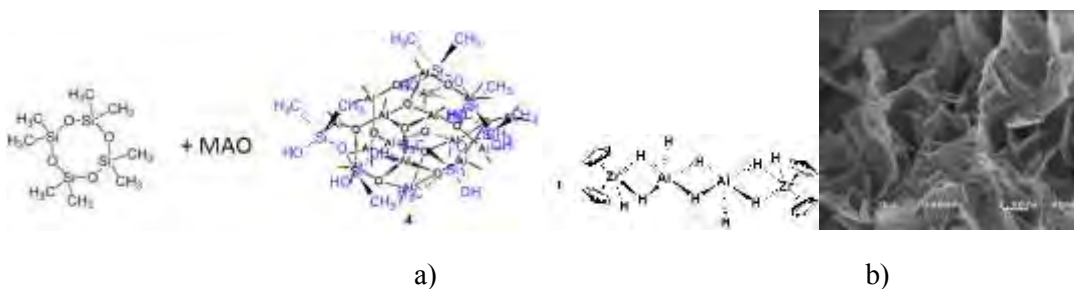


Figura 3. a) Representación esquemática de la formación del caltrato de aceite de silicón y MAO b) Micrografía de SEM (10,000X) del HDPE obtenido con los caltratos de zirconocenos

Conclusiones

Se compararon tres métodos de soporte de los complejos aluminohidruros de zirconocenos, con la finalidad de establecer un método de soporte que no genere “fouling” en los reactores de polimerización. Se comprobó que la estabilidad del soporte es muy importante para disminuir la desorción que causa el “fouling”. El sistema catalítico soportado en partículas entrecruzadas de PS-DVB-AA, mostró mejor morfología del polímero, con réplica de la morfología del catalizador.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el proyecto de ciencia básica 167901, agradecen también el Laboratorio Nacional de Materiales Gráficos del CIQA, por el acceso a los reactores de polimerización. A los técnicos Alejandro Espinosa, Guadalupe Méndez, Míriam Lozano, Jesús Cepeda y Josefina Zamora, por el apoyo en la caracterización de los catalizadores y los polímeros.

Referencias

- [1] Gupta V. K., *Metallocene-based polyolefins: product characteristics*, en *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, (1997) Cheremisinoff N. P., Nueva York, Ed., Marcel Dekker, cap.12, p 155.
- [2] a) Chen E. Y., *Chem Rev.*, vol.100, p.1391 (2000).b) Arrowsmith D., Kaminsky W., Laban A., Weingarten U. *Macromol. Chem. Phys.*, 202, (11), p. 2161-2167 (2001).
- [3] González-Hernández R.; Chai, J.; Charles, R.; Pérez-Camacho, O.; Kniajanski,S.; Collins, S. *Organometallics*; 25(22); 5366-5373 (2006).
- [4] R. Charles, R. González, J. Revilla, G. Cadenas, O. Pérez-Camacho*, S. Collins* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 307, 98-104 (2009).
- [5] Markus Klapper, Yong-Jun Jang, Nikolay Nenov(m),Klaus Miillen,. *Polymer Bulletin* 50, 343-350 (2003)
- [6] a) Sangokoya, S. A. (1997) *Liquid clathrate aluminoxane compositions* US Patent 5, 670,682 asignado a Albemarle Corp. b) Pertti, E. *Process for preparation of an unsupported solid metallocene* (2008) EP Patent 2, 186,832 A1 asignado a Borealis AG.



MODIFICACIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) POR MEDIO DE SILANOS

De la cruz-Alejandro L., Duarte-Aranda S., Canche-Escamilla G.

*Centro de investigación científica de Yucatán.
Calle 43 No. 130. Col. Chuburná de Hidalgo. Mérida, Yucatán, México.
Correo: gcanche@cicy.mx*

Resumen

Se llevó a cabo la oxidación y silanización de NTC para mejorar su compatibilidad con fibras Twaron. NTC modificados se dispersaron en cloroformo y se depositaron con ultrasonido sobre las fibras. Mediante FTIR se observó una mayor cantidad de grupos polares en los NTC oxidados y la presencia de los grupos funcionales silanos en los NTC oxidados y silanizados. Se determinó la resistencia eléctrica de las fibras/NTC. Se observaron cambios de coloración en las fibras después del depósito de NTC, sin embargo no se observó efecto de la modificación de los NTC sobre la resistencia eléctrica de las fibras Twaron-NTC.

Introducción

Desde su descubrimiento por Sumiō Lijima, los nanotubos de carbono (NTC) han generado un gran interés científico [1], debido a su combinación única de propiedades mecánicas y eléctricas [2], lo que los hace ideales para una nueva generación de materiales compuestos con bajos contenidos de NTC en diversas aplicaciones. Debido a que los métodos de obtención de los NTC generan impurezas carbonosas o metálicas sobre su superficie, afectando su conductividad; es recomendable que sean purificados previos a su empleo en aplicaciones tales como los materiales compuestos [3]. Por otro lado, los NTC tienen una pobre compatibilidad con los materiales termoplásticos comúnmente utilizados en la preparación de los nanocompuestos, por lo que es necesario modificar químicamente su superficie para mejorar esta compatibilidad. En este sentido, se ha avanzado considerablemente en la purificación de NTC y varios métodos combinan la purificación con la modificación química de los NTC, tales como los procesos de oxidación y silanización [4,5], los que también pueden influir sobre su conductividad eléctrica y propiedades electroquímicas [6]. La modificación química permite la dispersión homogénea de los NTC en las matrices poliméricas afines al tratamiento utilizado [7] o su dispersión en soluciones que faciliten su depósito sobre superficies poliméricas.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la modificación química de NTC, por tratamientos de oxidación en medios ácidos para generar grupo OH y COOH sobre la superficie, seguida de la incorporación de grupos silanos, sobre su adherencia superficial en fibras de Twaron. La medición de la resistencia eléctrica de las fibras tratadas fue el parámetro a evaluar.

Parte Experimental

Materiales

Se utilizaron nanotubos de carbono de la marca Cheaptubes y los silanos 3-Aminopropyl-trimethoxysilane (AMPTMS) y 3-Trimethoxysylpropyl methacrylate (TMSPM) de la marca ALDRICH. Fibras de poliamida (Nombre comercial Twaron) se emplearon como soporte de los NTC.

Modificación química de los NTC.

Oxidación: 0.3 g de NTC se añadieron a 45 ml de una solución de ácido sulfúrico y nítrico 3 molar y se agitaron mecánicamente durante 15 minutos a 60°C, seguido de vibración ultrasónica por 2 horas. La suspensión se filtró y los NTC se lavaron con agua destilada hasta pH neutro y se secaron a temperatura ambiente por 12 horas y posteriormente en una estufa de convección a 100°C durante 24 horas.

Silanización de NTC oxidados y sin oxidar: A 80 mL de una solución de etanol/agua 80/20 V/V a pH = 4, se agregaron 0.3 gr de cada uno u otro de reactivos silanos. La solución se agitó mecánicamente durante 30 minutos a temperatura ambiente y se le agregaron 0.3 gr de NTC. La suspensión se agitó en un baño ultrasónico durante 1 hora, posteriormente se agitó durante 4 horas en un baño María a 60°C. Se evaporó el disolvente y los NTC silanizados se secaron en una estufa de convección a 120°C por 4 horas. Los NTC se lavaron con agua destilada, etanol y acetona; y se secaron a 120°C toda 12 horas. Los NTC se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (Thermo scientific modelo Nicolet 8700).

Depósito de los NTC sobre fibras de Twaron.

Se pesaron 2 mg de cada uno de los NTC, modificados y sin modificar y se agregaron a 100 ml de cloroformo. La dispersión se vertió a un vaso de precipitado conteniendo 4 metros de fibra de Twaron enrollada en un cilindro de malla de alambre (ver figura 1). El sistema se sometió a vibración ultrasónica empleando una punta de la marca SONICS Vibra Cell por 1 hora a 165 W y 20 KHz. Posteriormente las fibras se secaron en una estufa de convección por 2 horas a 100°C. Se determinó la conductividad de las fibras con un multímetro Agilent U1273A, como se muestra en la figura 1.



Figura 1. Punta sónica y determinación de la resistencia eléctrica e fibras de twaron con depósitos de NTC.

Resultados y Discusión

Modificación química superficial de los NTC.

En la figura 2 se muestran los espectros de FTIR de los NTC silanizados usando NTC originales y oxidados. Se observa en los NTC sin modificar absorciones a 3430 y 1455 cm^{-1} atribuidas a las bandas de estiramiento de grupos OH, un pico a 1641 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace C=C; también se observan picos a 2900 cm^{-1} , atribuidos a enlaces de metilos (CH_3) y metilenos (CH_2) que se confirman con absorciones a 1455 y 670 cm^{-1} . La presencia de estos grupos en los NTC originales se atribuyó a oxidación durante el proceso de fabricación [4]. En los NTC oxidados se aprecia la absorción a 1731 cm^{-1} y 1171 cm^{-1} debido a los grupos -COOH y C=O respectivamente, ambos grupos generados con este tratamiento [4, 5].

En las muestras de NTC tratados con AMPTMS se observó además de los grupos OH y de metilos y metilenos de los NTC originales, la presencia de grupos aminos 1650-1550 cm^{-1} ; mientras que los NTC tratados con PMATMS se observó la presencia de grupos carbonilo de los grupos metacrilato, metoxilo ($\text{CH}_3\text{-O-R}$) a 2842 cm^{-1} , las bandas que se presentan en una frecuencia de 1214, 1116 y 877 corresponden a los modos de vibración de elongación y torsión simétrica y asimétrica dentro del plano del enlace ν - δ sim-a sim Si-O-Si.

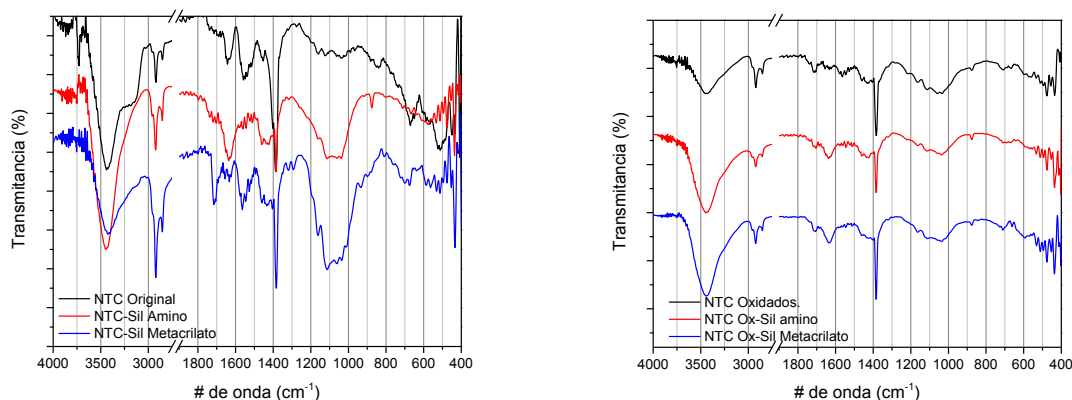


Figura 2. FTIR de los NTC con diferentes tratamiento químicos.

Depósito de NTC sobre fibras de Twaron

En la figura 3 se muestran fotografías de las fibras de Twaron después de los tratamientos para depositar los NTC. Se pudo observar cambio en la coloración de las fibras debida a la presencia de los NTC.

Las fibras de Twaron no son conductoras y por lo tanto presentan una resistividad infinita. El depósito de los NTC sobre su superficie modificó su resistencia, debido a la conectividad entre los NTC depositados sobre su superficie, obteniéndose una disminución de la resistencia eléctrica a valores de hasta decenas de $\text{M}\Omega$. En la Tabla 1 se presentan los resultados de las mediciones de resistencia eléctrica de las fibras de Twaron con NTC modificados y sin modificar. Se observa en todos los casos una similitud en los valores de resistencia, con excepción de aquellas en las que se depositaron NTC-Originales y con silano AMPTMS, lo cual está en concordancia con el aspecto que presentaron las mechas de fibras que mantuvieron su color original, como se observa en la Figura 3 y lo que indica que se depositaron pocos NTC a la fibra.



Figura 3. Fibras de Twaron con depósitos de NTC con diferentes tratamientos: 1) Originales, 2) Oxidados, 3) Original-AMPTMS, 4) Original-TMSPM, 5) Oxidados-AMPTMS y 6) Oxidados-TMSPM.

Tabla 1. Resistencia eléctrica de fibras de twaron con depósitos de NTC.

Material	Resistencia (MΩ)
Twaron	>MΩ
Twaron / NTC-originales	25
Twaron / NTC-oxidados	26.7
Twaron / NTC-originales-TMSPM	26.9
Twaron / NTC-oxidados-TMSPM	27.2
Twaron / NTC-originales-AMPTMS	>MΩ
Twaron / NTC-oxidados-AMPTMS	25.2

Conclusiones

Se obtuvieron NTC oxidados y modificados con grupos silano, y se verificó mediante FTIR con las bandas características de los grupos incorporados. El tratamiento oxidante promovió un aumento en los grupos OH y COOH, mientras que la salinización incorporó grupos funcionales amino y metacrilato, dependiendo del tipo de silano utilizado.

Se obtuvieron valores similares de resistencia en las fibras de twaron con depósitos de NTC sin modificar como en la mayoría de los modificados. Sin embargo, se observó una menor adherencia con los NTC- AMPTMS en los cuales no se pudo registrar valores de resistencia.

Referencias

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56–58 (1991).
- [2] Jian Yi, Mechanical and electrical properties of chemically modified MWCNTs/3Y-TZP Composites, *Ceramics International*, 45 (7), 9157-9162 (2015).
- [3] Peng-Xiang Hou, Chang Liu, Hui-Ming Cheng. Purification of carbon nanotubes, *Carbon*, 46 (15), 2003-2025 (2008).
- [4] Avilés F., J.V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT Functionalization. *Carbon*, 47, 2970-2975 (2009).
- [5] Avilés F., C.A. Sierra-Chi, A. Nista, A. May-Pat, Rubio, J. Rubio, Influence of silane concentration on the silanization of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 57, 520-529 (2013).
- [6] Yuan Li, Nitin Chopra, Chemically modified and doped carbon nanotube-based nanocomposites with tunable thermal conductivity gradient. *Carbon*, 77, 675-687 (2014).
- [7] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 46 (6), 833-840 (2008).

ESTUDIO DE MEZCLA POLIMÉRICA PVA/PAMPS Y SU APLICACIÓN COMO MEMBRANA CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Zazil Corzo-González^{1,2}, María Isabel Loria-Bastarrachea², María Ortencia González-Díaz^{2*}, Manuel de Jesús Aguilar-Vega²

¹ Universidad Politécnica de Chiapas. Calle Eduardo J. Selvas S/N. Col. Magisterial C.P. 29010. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México.

² Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Calle 43 No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo, 97200. Mérida, Yucatán, México. *Catedrática CONACYT e-mail: maria.gonzalez@cicy.mx

Resumen

En el presente trabajo, se elaboraron nuevas membranas catalíticas a partir de mezclas poliméricas de alcohol polivinílico (PVA) y poli (ácido 2-acriloamido-2-metil propanosulfónico) (PAMPS), entrecruzadas con ácido succínico (SA). Se analizaron las propiedades físicas de las membranas, tales como la capacidad de hinchamiento (Q) y la capacidad de intercambio iónico (IEC). El entrecruzamiento se analizó con espectroscopia de infrarrojo (FTIR). Las membranas presentaron alto grado de hinchamiento en metanol, agua y aceite a 20 y 30% en peso de PAMPS y 5% de agente entrecruzante. El IEC aumentó a medida que se incrementó la concentración de PAMPS en la mezcla.

Introducción

En la actualidad, el desarrollo de métodos eficientes y limpios para la obtención de biodiesel es de suma importancia. Las membranas catalíticamente activas son catalizadores heterogéneos, que han atraído considerable atención en la última década, ya que combinan la reacción de producción de biodiesel y la separación en una sola etapa [1]. La reacción de obtención de biodiesel con membranas catalíticas es directa y con alto rendimiento, no requieren de aditivos químicos y la reacción se lleva a cabo a temperatura moderada, minimizando la formación de subproductos. El funcionamiento de las membranas es sencillo, se elimina fácilmente la mezcla de reacción y reduce significativamente las dificultades de purificación. Además, no provoca corrosión en los equipos, ya que son más amigables con el medio ambiente y reutilizables [1,2].

Gran parte de los estudios sobre membranas catalíticas para producción de biodiesel se basan en PVA entrecruzado y funcionalizado con ácido succínico SSA o 5-ácido sulfosalicílico o mezclas PSSA/PVA, membranas híbridas (orgánica-inorgánica) de PVA y PVA sulfonado embebidas con $Zr(SO_4)_2$ y membranas de PESS/PES, reportando conversiones de 80 a 94% en la esterificación de aceite a ésteres de metilo de ácidos grasos [2,3]. El funcionamiento de las membranas catalíticas se basa en la interacción entre los reactivos y los grupos funcionales de la membrana polimérica, que actúan como catalizadores en la reacción de transesterificación de triglicéridos. Las propiedades como el espesor de la membrana, la capacidad de hinchamiento y la concentración de sitios activos juegan un papel importante en la mejora del rendimiento para la producción de biodiesel.

Las mezclas poliméricas y el entrecruzamiento químico constituyen una tecnología muy versátil para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos para membranas catalíticamente activas. Las propiedades de las mezclas se pueden variar en un amplio intervalo, incrementando la posibilidad de adaptar las propiedades de los polímeros para lograr la membrana catalítica con las mejores condiciones para la

obtención de biodiesel. En este trabajo se presentan las condiciones para la preparación de membranas catalíticamente activas para producción de biodiesel a base de mezclas de PVA y poli (ácido 2-acriloamido-2-metil propanosulfónico) (PAMPS) a diferentes concentraciones, así como su caracterización.

Parte Experimental

Preparación de las membranas catalíticas de mezclas PVA/PAMPS

Las mezclas poliméricas PVA/PAMPS se prepararon a diferentes relaciones de mezclado 5, 10, 20 y 30 % en peso de PAMPS y 5 % de agente entrecruzante respecto al PVA (ver Figura 1). Las membranas fueron preparadas por el método de evaporación de disolvente de una solución al 6 % (peso/volumen) de mezcla polimérica de PVA/PAMPS usando agua como disolvente. La solución se evaporó lentamente a 60 °C por 24 h, posteriormente las membranas se secaron a 60 °C y presión reducida durante 24 h. El entrecruzamiento químico se llevó a cabo a 120 °C durante 1 h. El espesor de las membranas se mantuvo en un intervalo de 100-150 µm y se midió con un micrómetro Mitutoyo.

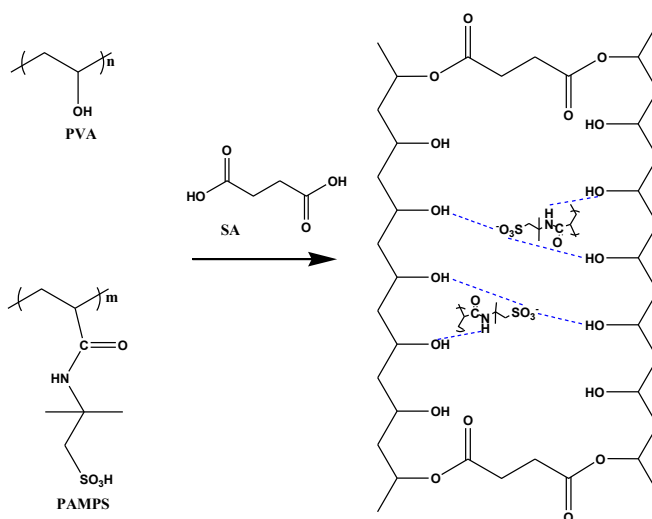


Figura 1. Esquema de preparación de membranas de mezclas PVA/PAMPS entrecruzadas con ácido succínico.

Caracterización de las membranas

La estructura química de las membranas fue caracterizada por espectroscopía de infrarojo (FT-IR) en el modo transmitancia en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , usando un espectrofotómetro Nicolet 8700 FTIR (marca Thermo Scientific).

El grado de hinchamiento y pérdida de masa de las membranas se determinó por gravimetría. Se sumergieron piezas secas de membrana en los componentes puros: agua, aceite y metanol a 60 °C por 24 h o hasta alcanzar el equilibrio. Después de alcanzado el equilibrio, se eliminó el exceso de disolvente (medio de hinchamiento) de la superficie de la membrana antes de pesarse. El grado de hinchamiento (Q) y pérdida de masa (WL), se calcularon utilizando las siguientes fórmulas:

$$Q = \frac{m_h - m_{sh}}{m_{sh}} \quad (100) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$WL = \frac{m_s - m_{sh}}{m_s} \quad (100) \quad \text{Ecuación 2}$$

donde m_h es la masa de la membrana hinchada, m_s es la masa de la membrana seca y m_{sh} es la masa seca de la membrana después de hinchada.

La cantidad de grupos ácido sulfónico se midió por la capacidad de intercambio iónico (IEC) mediante una titulación ácido base. El IEC (mmol/g) de las membranas se calculó con la siguiente ecuación:

$$\text{IEC} = \frac{(C_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}})}{m_s} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde C_{NaOH} es Concentración de NaOH, V_{NaOH} es el volumen de NaOH usado en la titulación y m_s es el peso seco de la membrana.

Resultados y Discusión

La mezcla polimérica de alcohol polivinílico (PVA) con poli (ácido 2-acriloamido-2-metilpropanosulfónico) (PAMPS) entrecruzadas con ácido succínico presenta características que la hacen una excelente candidata para ser utilizado como material para la elaboración de membranas catalíticas para la producción de biodiesel. El PVA es un polímero hidrofílico, excelente formador de películas y es comúnmente usado en varias aplicaciones prácticas debido a su fácil preparación y biodegradabilidad. El PAMPS por su parte, es un polímero soluble en agua que contiene grupos de ácidos sulfónicos en su estructura química. La mezcla de estos polímeros da como resultado la presencia de sitios activos que pueden catalizar la esterificación y transesterificación en la producción de biodiesel, y grupos -OH que permiten el entrecruzamiento químico con el ácido succínico para controlar el grado de hinchamiento y rigidez de las membranas. En la Figura 2 se observan las membranas obtenidas antes (Fig. 2a) y después del entrecruzamiento químico a 120 °C durante 1 h (Fig. 2b).

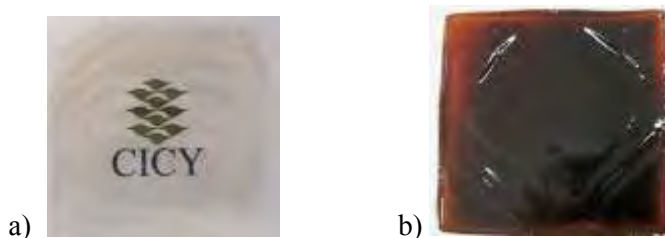


Figura 2. Membrana PVA/PAMPS, a) antes del entrecruzamiento, b) después del entrecruzamiento SA (5 %).

La estructura química y el entrecruzamiento de las membranas de mezclas poliméricas de PVA/PAMPS se confirmó por espectroscopía de infrarrojo (FTIR). En la Figura 3 se muestran los espectros correspondientes a las membranas con diferentes cantidades de PVA y PAMPS, donde se observa claramente una banda de estiramiento a 1712 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo (C=O), la cual se incrementa con el entrecruzamiento químico en las membranas de mezcla PVA/PAMPS, debido a la reacción de esterificación entre los grupos hidroxilos del PVA y el grupo carboxilo del ácido succínico.

Además, se observan dos picos intensos en las membranas de PVA/PAMPS en 1558 cm^{-1} y 1659 cm^{-1} debido a la vibración de los grupos amida (N-H) y del grupo carbonilo (C=O) del PAMPS, respectivamente [7]. Dos picos agudos pueden verse en 1039 cm^{-1} y 1226 cm^{-1} en las membranas entrecruzadas, correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos sulfónicos SO_3^- del PAMPS [8], los cuales no aparecen en el espectro de la membrana de PVA puro.

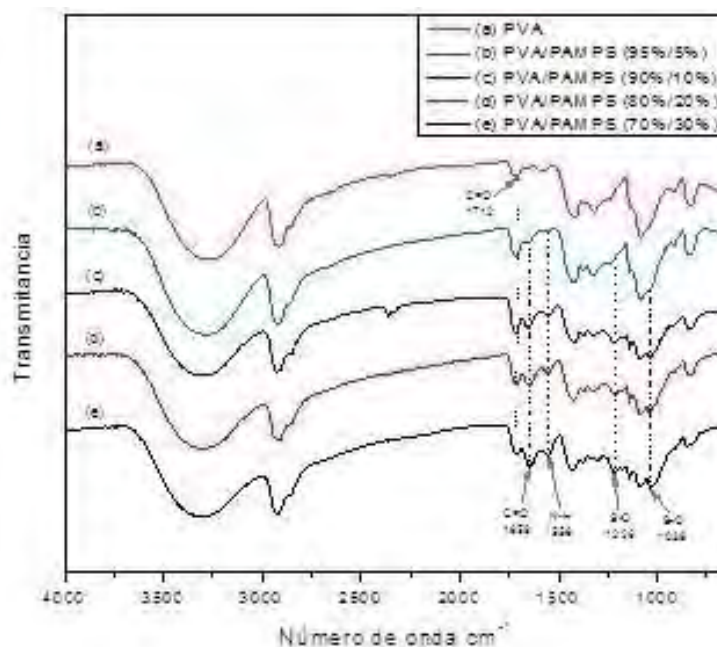


Figura 3. Membranas catalíticas PVA/PAMPS entrecruzadas con ácido succínico (5%) a 120°C 1 h.

Las propiedades como el espesor de la membrana, la capacidad de hinchamiento y la concentración de sitios activos, basado en la capacidad de intercambio iónico de la membrana (IEC), son parámetros importantes en el rendimiento de la reacción de producción de biodiesel, pues se ha observado que las membranas que son capaces de hincharse en aceite dan mayores rendimientos de biodiesel debido al aumento de la concentración de aceite en la membrana [4], lo que conduce a una mayor conversión de triglicéridos a biodiesel. Estos parámetros fueron medidos en las membranas de mezclas poliméricas PVA/PAMPS entrecruzadas a 120 °C durante 1 h y los resultados obtenidos se dan a conocer en la Tabla 1.

Tabla 1. Porcentaje de hinchamiento, pérdida de masa y capacidad de intercambio iónico de las membranas catalíticas PVA/PAMPS entrecruzadas con ácido succínico entrecruzadas a 120°C 1 h.

Composición*	Espesor (mm)	Hinchamiento			Pérdida de masa		IEC
		Agua	Metanol	Aceite	Agua	Metanol	
5% PAMPS	0.112	140.0	19.5	2.4	7.1	1.8	0.18
10% PAMPS	0.116	118.0	22.4	2.5	7.3	3.5	0.45
20% PAMPS	0.112	104.7	21.4	3.3	8.6	4.0	0.94
30% PAMPS	0.130	201.0	27.7	3.5	23.9	7.2	1.41

* Mezcla de membrana (PVA/PAMPS), entrecruzada con 5% de ácido succínico, con respecto al PVA.

Se observa que con 30% de PAMPS en la membrana catalítica, el hinchamiento aumenta en los diferentes disolventes, así como también el IEC, esto se debe a que el PAMPS es una molécula altamente hidrofílica y es portadora de los grupos ácidos, que son los sitios activos donde se llevará a cabo la catálisis. Sin embargo, a mayor concentración de PAMPS, la membrana tiende a ser quebradiza y frágil. El mismo efecto se presenta a mayor grado de entrecruzamiento. Cabe mencionar que se registraron pérdidas de masa en metanol entre el 1.8 % y 7.2 %, estos valores varían y dependen de la temperatura a la que se efectuó el entrecruzamiento y la cantidad de PAMPS presente en la mezcla.



Las membranas con 20 y 30 % de PAMPS y 5% de entrecruzamiento con SA, fueron las que presentaron valores más altos de IEC y alto grado de hinchamiento en metanol, agua y aceite. Estas características las hacen candidatas para ser utilizadas como membranas catalíticas para la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales.

Conclusiones

Se elaboraron nuevas membranas a partir de mezclas poliméricas de PVA/PAMPS entrecruzadas con ácido succínico. Las membranas obtenidas mostraron características que las sitúan como candidatas para ser aplicadas como membranas catalíticas para la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), por el apoyo brindado para la realización de la estancia experimental para el desarrollo de la tesis de maestría en energías renovables (MER) de la Universidad Politécnica de Chiapas.

Referencias

- [1] M. G. Buonomenna, S. H. Choi, y E. Drioli, *Asia-Pacific J. Chem. Eng*, 5, 26-34 (2010).
- [2] M. Zhu, B. He, W. Shi, Y. Feng, J. Ding, J. Li, y F. Zeng, *Fuel*, 89, 2299-2304 (2010).
- [3] W. Shi, B. He, J. Ding, J. Li, F. Yan, y X. Liang, *Bioresour. Technol.*, 101, 1501-1505 (2010).
- [4] L. Guerreiro, P. M. Pereira, I. M. Fonseca, R. M. Martin-Aranda, A. M. Ramos, J. M. L. Dias, R. Oliveira, y J. Vital, *Catal. Today*, 156, 191-197 (2010).
- [5] W. Shi, B. He, y J. Li, *Bioresour. Technol.*, 102, 5389-5393 (2011).
- [6] O. R. Aguirre Hernández y O. Rodríguez Alvear, Universidad Autónoma de México (2009).
- [7] C. A. Dai, C. J. Chang, A. C. Kao, W. B. Tsai, W. S. Chen, W. M. Liu, W. P. Shih, y C. C. Ma, *Sensors Actuators, A Phys.*, 155, 152-162 (2009).
- [8] J. Qiao, T. Hamaya, y T. Okada, *Chem. Mater*, 17, 2413-2421 (2005).



CONTROL DEL FRENTE DE POLIMERIZACIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO EN UNA MEZCLA EUTÉCTICA

Mario Zorrilla Valtierra,¹ Roberto Becerra Olivares,¹ Carlos Villaseñor¹, Brisa Arenas Gómez¹, Birzabith Mendoza Novelo¹, Arturo Vega González¹, Jorge Delgado García¹, Iraís A. Quintero Ortega¹

¹ División de Ciencias e Ingeniería, Universidad de Guanajuato, Campus León. Loma del Bosque 103, Col. Lomas del Campestre, 37150, León, Gto., México email: iraisq@dcu.ugto.mx

Resumen

La distribución de un iniciador no iónico para la polimerización de acrilato de etilamonio (mezcla eutéctica) puede comprometer el control del proceso debido a una pobre distribución del iniciador en la mezcla. El uso de un tensoactivo para generar micro-agregados con interior hidrofóbico, permite un mejor control del frente de polimerización como puede ser observado por termografía y midiendo la viscosidad compleja en función del tiempo. Esta función presenta un incremento más ordenado cuando se utilizan los micro-agregados que integran de manera homogénea el iniciador en la mezcla.

Introducción

Los polímeros se han vuelto parte importante de nuestra vida para su producción la industria del hule y plásticos usa alrededor de 4080 toneladas por año tan solo en la zona metropolitana del Valle de México [1]. Debido a esto es importante el encontrar nuevas maneras de producir polímeros sin afectar al ambiente.

Desde los 90's se ha tratado de encontrar nuevas tecnologías que nos ayuden a subsanar el impacto ambiental de la producción de polímeros mediante el uso de disolventes convencionales, entre esas alternativas se encuentran los fluidos supercríticos [2] y los líquidos iónicos (ILs), los cuales consisten completamente de iones y han atraído la atención debido a sus propiedades únicas como son: casi inexistente volatilidad, alta conductividad, estabilidad tanto térmica como química, pueden ser reusados y reciclados debido a su inherente insolubilidad en un gran número de compuestos. Se han realizado diferentes tipos de polimerizaciones: por radicales libres [3, 4, 5], iónicas[6,7] controladas [8,9] (ATRP, RAFT).

Abbot y colaboradores [10] encontraron que la mezcla de sales cuaternarias de amonio sustituidas como el cloruro de colina y urea produce un eutéctico que es líquido a temperatura ambiente, por lo que puede ser utilizado como solvente; y cuyas propiedades físicas como viscosidad, conductividad y tensión superficial son similares a la de los líquidos iónicos a temperatura ambiente. Para diferenciarlo de los líquidos iónicos se utiliza el término mezcla eutéctica o DES (Deep Eutectic Solvent) por sus siglas en inglés [11]. El uso de mezclas eutécticas como solventes ha atraído la atención debido al bajo costo de los materiales para su preparación, la facilidad de elaboración, su formulación no tóxica y biodegradable [12].

El uso de DES en la ciencia de polímeros estimula y abre excitantes perspectivas en el campo debido a sus ventajas y ya que sus propiedades pueden ser fácilmente diseñadas con la apropiada combinación de los componente del DES, de modo cada componente podría ser importante para una tarea específica, haciendo posible sintetizar disolventes "a la medida".

Como resultado de combinar la sustentabilidad con el prometedor alto valor agregado de los líquidos

iónicos, la tercera generación de estos fluidos iónicos (DES) está actualmente en desarrollo. Se ha generado una gran expectativa en esta área y se espera continúe desarrollándose de tal manera que se vuelva una aplicación a gran escala en los años venideros.

Debido al creciente interés en este tipo de solventes, y a su complemento con diferentes procesos de elaboración de polímeros con propiedades específicas como es el caso de la polimerización frontal [13] es que se decidió estudiar la polimerización de ácido acrílico usando el acrilato de etilamonio (ETAC) como solvente. El ETAC es un DES que está formado por ácido acrílico y cloruro de etilamonio, y en este caso actuara tanto como solvente y como monómero. Para este trabajo se estudio el efecto que tiene un tensoactivo (Dodecilsulfato de Sodio, SDS) sobre la polimerización frontal. Para ello se utilizó la técnica de termografía por infrarrojo y se midió la viscosidad durante el transcurso de la polimerización. El uso del tensoactivo se justifica porque actúa como medio dispersante para el iniciador, que es una molécula orgánica no soluble en medios ionizantes o de alta constante dieléctrica como el agua o el DES. Aunque el uso del tensoactivo produce fácilmente una emulsión que permite la inclusión del SDS en el DES, esta inclusión ocurre en emulsión, siendo aún necesario otro método para dispersar aún mejor el iniciador. El método mejorado consistió en producir previo a la mezcla con el DES, una microemulsión acuosa de SDS con el iniciador, que al mezclarse con el DES, permitía una mezcla homogénea y microscópica del iniciador en el DES.

Parte Experimental

Todos los reactivos utilizados, el ácido acrílico (AA), 1,1-bis(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Luperox 231), cloruro de etilamonio (EtAC) y el dodecilsulfato de sodio fueron grado analítico comprados en Aldrich o Fluka. El EtAC fue secado a 80°C antes de utilizarse para formar la mezcla eutéctica. El DES utilizado tiene 1.5 mol de AA por mol de EtAC, y fue vaciado en pipetas Pasteur previamente cerradas por un extremo. El Luperox 231 se mezcló entonces con el DES de tres formas diferentes: en la primera, un cordón de algodón impregnado con la cantidad total de Luperox 231 fue introducido en la pipeta en donde posteriormente se colocaba el DES para iniciar la reacción. En la segunda, el DES tenía el SDS disuelto previamente y, una vez que el Luperox 231 se adicionaba, la mezcla completa se agitaba suavemente para permitir que el iniciador se mezclara con el DES que posteriormente era introducido en la pipeta. En la tercera, el SDS y el iniciador se mezclaban en agua y esta mezcla se mezclaba con el DES antes de introducirlo en la pipeta Pasteur. En los tres casos, se inició el frente por la parte inferior de la pipeta sellada calentando con un cautín o sobre una parrilla a 90°C y los experimentos fueron seguidos con una cámara sensible a las radiaciones infrarrojas.

Para los experimentos de reología, se utilizaron las mismas mezclas dos y tres antes mencionadas, utilizando un reómetro DHR 3 de TA Instruments de platos paralelos midiendo la viscosidad en cada caso.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra la termografía infrarroja de los tres frentes de polimerización obtenidos: a la izquierda, con el algodón empapado de iniciador dentro de la pipeta Pasteur. En medio, mezclando el iniciador con el DES-SDS agitando suavemente. A la derecha, adicionando al DES la mezcla acuosa de SDS con iniciador. En los tres casos, el frente de polimerización se inicia en la parte de abajo. Podemos observar que la temperatura, en esta figura proporcional a la intensidad del tono gris, sólo en el caso de la adición de la mezcla acuosa del SDS-iniciador al DES, forma un frente cuyo incremento de temperatura avanza desde abajo. En los otros dos casos, aunque una primera región de temperatura moderada avanza desde abajo, otro frente de polimerización se forma de manera descontrolada en algún punto de la pipeta; desde donde avanza hacia arriba y hacia abajo. Aún más, dado que el control de la

cantidad de iniciador no es tan bueno como el obtenido en el tercer caso (derecha), varios frentes de polimerización pueden empezar en varios puntos y propagarse hasta llenar el espacio. Claramente lo más deseable es que ocurra lo observado a la derecha de la Figura 1. También podemos observar que disolver de manera más homogénea el iniciador, tiene otra característica: permite un primer estado a temperatura moderada, aún sin la formación de un frente, en donde ocurren los primeros pasos de la polimerización, que luego “toma” el frente para que el polímero se forme al pasar el frente de forma más ordenada.



Figura 1. Termografía espacio (eje vertical) vs. tiempo (eje horizontal) de una polimerización frontal en una pipeta Pasteur: una sola línea de pixeles se toma verticalmente de cada cuadro de termografía de la pipeta en el tiempo. Al juntarlos todos se obtiene el diagrama espacio-tiempo mostrado. Cada diagrama presenta aprox. 10 min en el eje horizontal y 8 cm en el vertical. De izquierda a derecha, se muestra la polimerización con el iniciador sobre un hilo de algodón dentro de la pipeta, formando una emulsión y a la derecha, formando previamente una microemulsión dentro de micelas de SDS.

Lo anteriormente observado puede también observarse siguiendo la polimerización por el aumento de viscosidad que ocurre durante la misma. La Figura 2 muestra a la izquierda la viscosidad en función del tiempo cuando el iniciador es adicionado a la mezcla DES-SDS, mientras que a la derecha, se muestra el mismo experimento cuando el iniciador se agrega junto con el SDS al DES en una mezcla acuosa, lo que permite la formación de micelas de SDS que contienen el iniciador. Podemos observar que la viscosidad no presenta cambios abruptos cuando el iniciador está mezclado microscópicamente (derecha), mientras que cuando no ocurre así, la viscosidad sí presenta saltos. También puede verse que los pesos moleculares alcanzados por el polímero son mayores cuando se forma la microemulsión, evidenciado por una viscosidad mayor a la derecha que a la izquierda. Finalmente, para este experimento también se incluye la temperatura, que aumenta de manera más suave cuando se forma la microemulsión.

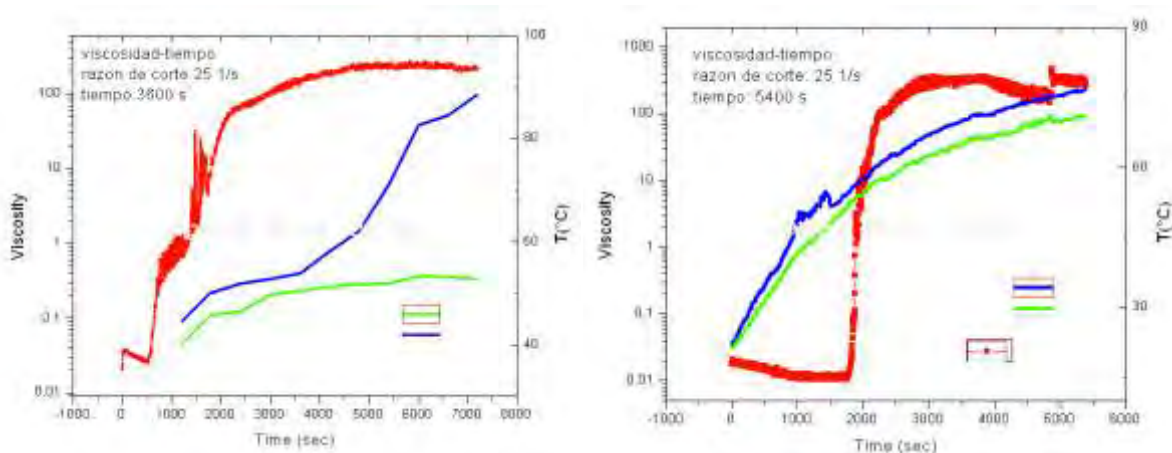


Figura 2. Viscosidad y temperatura vs tiempo para una polimerización en donde el iniciador está emulsionado (izquierda) y en donde el iniciador está dentro de micelas de SDS (derecha).



Conclusiones

La formación de la microemulsión de SDS, para incluir en ella el iniciador, permite un mezclado de iniciador más homogéneo. Esto mejora el control del frente de reacción y como consecuencia, el peso molecular obtenido de la misma.

Agradecimientos Proyecto CONACyT 204992 de infraestructura. Jorge Delgado agradece el apoyo SEP-PROMEP y de proyectos DAIP de investigación.

Referencias

- [1] Consumo de Solventes de la Zona Metropolitana del Valle de México 2008, Primera Edición, 2010. Secretaria del Medio Ambiente
- [2] DeSimone, JM; Guan, Z; Elsbernd, CS. Science, 1992, 257, 312.
- [3] Zhang, H., Hong, K., Mays, J. W. Macromolecules 2002, 35, 5738–5741
- [4] Hong, K.; Zhang H.; Mays, J. W.; Visser, A. E.; Brazel, C. S.; Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D. Chem. Commun. 2002, 1368–1369
- [5] Susan, M. A. B. H.; Kaneko, T.; Noda, A.; Watanabe, M. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 4976–4983
- [6] Vijayaraghavan, R.; MacFarlane, D. R.; Chem. Commun. 2004, 700–701
- [7] Vijayaraghavan, R.; MacFarlane, D. R.; Macromolecules 2007, 40, 6515–6520.
- [8] Ding, S; Radosz, M; Shen, Y. Macromolecules 2005, 38, 5921-5928.
- [9] Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislav, J. S.; Wistrand, A.; Stjerndahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14156–14165.
- [10] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. Chem. Commu. 2003, 70-71.
- [11] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9142-9147.
- [12] Domínguez de María, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 6960–6968.
- [13] Mota-Morales, JD; Gutiérrez, MC; Sánchez, I; Luna-Bárceñas, G, del Monte F. Chem. Commun., 2011, 47, 5328-5330.

Dispersion polymerization through simultaneous RAFT and NMP techniques to prepare stable nanoparticles

Claude St Thomas, Hortensia Maldonado-Textle, Judith N. Cabello-Romero, Ramiro Guerrero-Santos

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140. Saltillo, Coahuila, MEXICO, CP 25100

Resumen

En este trabajo, reportamos el uso de un agente de transferencia tipo dual RAFT/NMP en sistemas dispersos para obtener copolímeros multibloques y latexes estables. Cabe mencionar que RN (agente dual) fue revelado como un agente de transferencia muy eficiente en la síntesis de copolímeros multibloques en masa como vía de polimerización en emulsión. En este caso, un macro agente hidrosoluble de PAA previamente preparado fue utilizado en medio disperso utilizando una mezcla metanol/agua (8:2). Latexes estables fueron obtenidos mediante el auto-ensamblaje inducido por polimerización (PISA).

Introducción

El desarrollo de la polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP)¹ fue un hito hacia la síntesis directa de varias arquitecturas poliméricas bien-definidas incluyendo copolímeros en bloques². El ensamblaje de los copolímeros anfifilos dibloques fue estudiado desde el descubrimiento de los métodos de polimerización iónicos³. No obstante, con la introducción de las técnicas de la RDRP el número de sistemas explotaron- un amplio rango de monómeros pueden ser polimerizados vía RDRP con todas las características de una polimerización viviente y también se alcanzaron estructuras macromolecular más complejas⁴.

Estas técnicas están basadas en la desactivación reversible de los radicales propagantes a través de una reacción de terminación reversible (ATRP⁵ y NMP⁶) o de transferencia de cadena reversible (RAFT⁷ y RITP⁸). Depende del mecanismo considerado, esta reacción permite controlar el crecimiento de la cadena macromolecular. Para obtener un copolímero tipo AB por ejemplo, se requiere una polimerización en dos etapas en donde la contaminación del homopolímero B es inevitable⁹. A pesar de eso; se demostró que la técnica RAFT podría ser exitosamente utilizada en la síntesis de esos copolímeros anfifilos mediante un proceso llamado “one-pot” o “un solo paso”, así como su ensamblaje considerando un solvente adecuado en lo general “agua”¹⁰. En la última década, muchos grupos de investigación destinados en la implementación de las técnicas de RDRP en medio disperso con el objetivo de reproducir el mismo grado de polimerización como el caso de la polimerización en solución¹¹.

De las técnicas de la RDRP, proceso RAFT es el más utilizado en medio disperso. Hawker y col¹² fueron los primeros que reportaron el uso de la polimerización en medio acuoso, preparando un copolímero en bloque de PDMA-b-PNIPAM utilizando irradiación de microonda para producir un nanogel sensible a la temperatura. Este mismo año, el grupo de Charleux¹³ describió la síntesis de otro nanogel de PDMA-b-PDEAA utilizando la técnica NMP¹⁴.

Recientemente, reportamos la preparación de copolímeros multibloques anfifilos usando un agente de transferencia tipo dual RAFT/NMP¹⁵ o RN¹⁶. Polímeros bien-definidos y latexes estables fueron obtenidos utilizando las técnicas de auto-ensamblaje inducido por polimerización (PISA) y polimerización iniciada por superficie (SIP) sucesivamente¹⁷.

En este presente reporte, describimos la preparación de un macroagente de PAA bien-definido funcionalizado con alcoxiaminas utilizando el agente de transferencias tipo dual RAFT/NMP. Este polímero trifuncional fue posteriormente utilizado en la polimerización en emulsión de estireno o acrilato de butilo libre de tenso-activo. Finalmente, los latexes estables fueron cargados con estireno sulfonato de sodio y calentado para llevar a cabo una polimerización iniciada en superficie mediante la disociación de los grupos alcoxiaminas localizados en los extremos de la corona hidrófila de PAA.

Parte Experimental

La conversión del macroagente fue determinada por RMN de protón utilizando un equipo de marco Bruker 500 MHz. Mientras que para los copolímeros anfífilos, la conversión de monómero fue determinada por análisis gravimétrica. Los polímeros fueron caracterizados mediante diversas técnicas. Cromatografía de Permeación en gel (SEC) para determinar el peso molecular de los polímeros anteriormente metilados usando el trimetilsililo diazo metano. El tamaño de partículas fue determinado mediante dispersión de luz dinámica así como microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Polimerización en medio disperse libre de tenso-activo

En un reactor, 1 gramo de estireno fue adicionado a una solución (mezcla de metanol/agua, 8:2) de PAA previamente sintetizado (ver referencia). Una solución de ACPA neutralizado con bicarbonato de sodio (NaHCO_3) fue agregado a la mezcla de reacción. Se burbujeó argón durante 30 minutos para desgasificar y el reactor fue sumergido a un baño de aceite pre-calentado a 80°C . Látexes estables de PAA-b-PS-b-PAA y PAA-b-PBA-b-PAA fueron obtenidos (ver Tabla 1).

Polimerización iniciada por superficie de latex de coraza funcionalizado

La polimerización iniciada por superficie fue llevada a cabo en un reactor tipo autoclave. 250 mg de estireno sulfonato de sodio fue agregado al reactor previamente cargado con 4 mL del látex de PAA-b-PS-b-PAA. Se desgasificó tres veces el reactor y después de presurizó para llegar a 3 bares. El reactor fue sumergido a un baño de aceite pre-calentado a 130°C . El polímero fue caracterizado mediante DLS y TEM (ver Tabla 1).

Resultados y Discusión

Polimerización en emulsión libre de tenso-activo mediante RAFT (etapa 1)

El macroagente fue preparado siguiendo el proceso reportado en la referencia 12 en donde se polimerizó ácido acrílico en presencia del agente de transferencia dual RN en dioxano. El polímero funcionalizado fue aislado y caracterizado mediante SEC. El macroagente fue posteriormente extendido usando estireno o acrilato de butilo mediante el proceso llamado PISA. En la Tabla 1, se describió las condiciones de reacciones y se resumieron los resultados obtenidos.

Copolímeros anfífilos fueron obtenidos utilizando estireno o acrilato de butilo como monómero, Cabe mencionar que este sistema ha sido reportado anteriormente por Eisenberg y col¹⁸. La polimerización fue llevado a cabo bajo las condiciones de la técnica RAFT a distintas relaciones molares $[\text{PAA}]/[\text{M}] = 1/800$ y $1/2000$ respectivamente. Se observó un tiempo de retardación (cerca de 1 hora) en la polimerización de estireno mientras que la iniciación mediante acrilato de butilo fue rápida.

Tabla 1. Las condiciones de reacción de polimerización

Num	Entradas ^a	Mon	Cond ^b	t (h)	T °C	Conv ^c	M _n SEC ^d	PDI
1	PAA-I3	AA	RAFT	6	70	60	11200	1.3
2	ADP3	S	PISA	8	80	75	189400	2.2
3	ADP4	S	PISA	8	80	80	154600	1.9
4	ADP5	S	PISA	6	80	55	74800	1.5
5	ADP6	BA	PISA	6	80	40	26300	1.8
6	ADP3-NMP	SSNa	SIP	12	130	20	N/A	N/A

a) El macroagente PAA-I3 fue sintetizado mediante técnica RAFT, b) Los latexes: ADP 3, 4, 5 y 6 fueron preparados por auto-ensamblaje inducido por polimerización (PISA). El latex ADP3-NMP fue obtenido vía polimerización iniciada por superficie (SIP), c) Conversión fue determinada por gravimetría y d) peso molecular fue calculado mediante cromatografía de Permeación en gel (SEC).

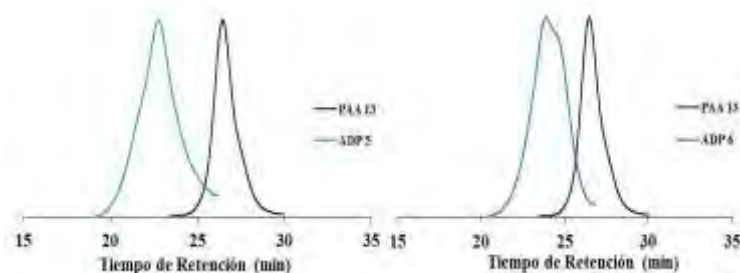


Figura 2. (a) Cromatogramas SEC de PAA-I3 y su látex correspondiente ADP5 de poli estireno, y b) Cromatogramas SEC de PAA-I3 y su látex correspondiente ADP 6 de poli acrilato de butilo

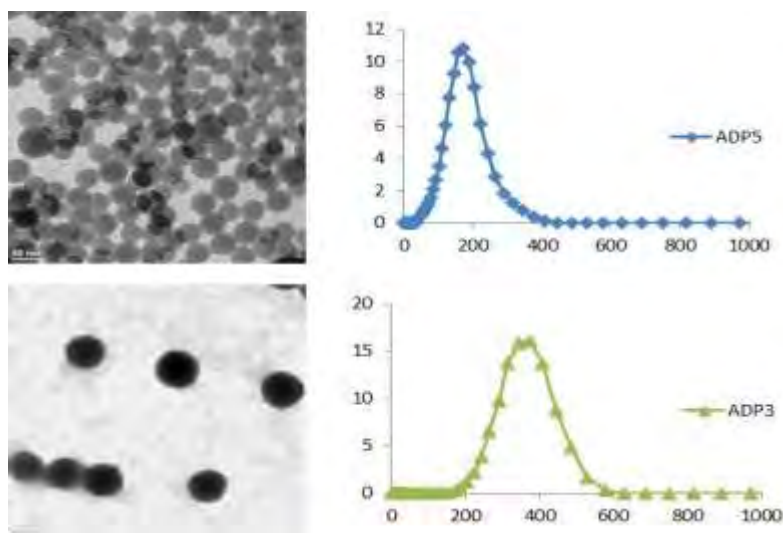


Figura 3. Las micrografías de TEM (a la izquierda) y los histogramas de DLS (a la derecha)

Considerando el valor de la conversión obtenida en cada polimerización, se obtuvieron latexes estables. Como se puede observar en la Figura 2, se nota un desplazamiento del copolímero hacia alto peso molecular con respecto al peso del macroagente tanto en la polimerización de estireno o de acrilato de butilo¹⁹. No obstante, la distribución de peso molecular aumenta de manera considerable entre 1.5 y 2.2. Este incremento puede ser relacionado a las cadenas muertas generadas principalmente en el proceso de metilación.

Todos los latexes obtenidos fueron también caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión o de barrido y dispersión de luz dinámica. Los diámetros en promedio obtenidos mediante DLS están ligeramente más grandes que aquellos obtenidos por TEM o SEM debido al volumen dinámico.

El tamaño del diámetro de las nano-partículas variaron de 100 nm hasta 320 nm dependiendo de la concentración y la longitud de las cadenas de poli estireno²⁰. En caso del copolímero con núcleo de acrilato de butilo, el tamaño de partículas es de 100 nm. Mientras que el poli estireno de 74,800 g/mol tiene un tamaño de partícula de 150 nm. Aumentando la longitud del poli estireno, se observa un incremento de tamaño de partículas saliendo 250 hasta 320 nm.

SIP a partir de nano-partículas estables mediante NMP (Etapa 2)

Considerando que los latexes están compuesto de RDRP-copolímeros tribloques anfifilos auto-ensamblados activos con funcionalidad alcoxiamina en sus extremidades, debería ser posible la extensión de cadena a partir de la cadena hidrófila localizada en la coraza de las partículas. Con el fin de hacerlo, los latexes fueron calentados a 130 °C para generar radicales estirilos escindiendo el alcoxiamia de los grupos extremos en presencia de monómeros.

En el caso de la SIP de estireno sulfonato de sodio-monómero soluble en agua-se realizó la polimerización usando una mezcla etanol agua (8:2) y el rompimiento del enlace de los alcoxiaminas de la coraza de la nano-partículas. El cual podría llevar a una coraza con doble capa hidrófila. Para evitar probable distorsiones, se escogió el copolímero con núcleo de PS en cual posee una temperatura de transición vítrea relativamente alta. Se pronosticó que a una temperatura superior a 130 C, la alcoxiamina se descompuso para generar un radial iniciante que empezará la polimerización de SSNA en la mezcla metanol/agua.

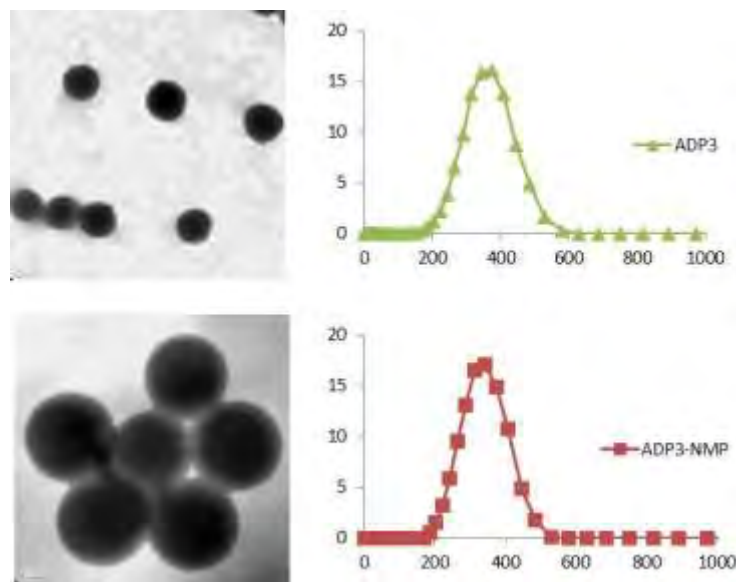


Figure 4. Las micrografías de TEM (a la izquierda) y los histogramas de DLS (a la derecha).

Como se puede observar en la Figura, se nota el efecto de la polimerización de SSNa en la superficie de las estructuras auto-ensambladas. El tamaño de las nano-partículas aumento de 320 hasta 345 nm (ver el histograma de DLS). También, se comprobó este aumento de tamaño por análisis de microscopía electrónica de transmisión.



Con el fin de justificar la naturaleza de la última capa de las nano-partículas modificadas con SSNa, se realizó un estudio de análisis elemental (TEM-EDX). Se observa que antes de la SIP, las nano-partículas están formados de una coraza sin presencia del elemento azufre. Mientras que después de la SIP, el análisis TEM-EDX demuestra la incorporación de una cadena de PSSNa por la presencia del elemento azufre del análisis elemental.

Conclusiones

Ha sido demostrado que el agente de transferencia tipo dual RN o RAFT/NMP es muy efectivo en la formación de copolímeros en bloques auto-ensamblados a base de PAA a partir de la polimerización en emulsión libre de tenso-activo. Las nano-partículas bien-definidas fueron caracterizadas y observadas mediante TEM y SEM. También, las nano-partículas fueron probadas en la polimerización iniciada por superficie de estireno sulfonato de sodio. Los cromatogramas de SEC así como las micrografías de microscopía surgieron un crecimiento de cadena en la coraza hidrófila de las partículas de látex y por lo tanto formación de copolímeros multibloques.

Agradecimientos

Los autores agradecieron al CONACYT por el financiamiento de este proyecto. También, se agradeció a Guadalupe Telles-Padilla por los análisis de RMN, a Jesús Zepeda-García y Enrique Díaz Barriga por los análisis de SEM y TEM respectivamente. CST agradece a CONACYT por su nominación como catedrático del CONACYT comisionado a CIQA.

Referencias

- [1] Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G.; *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82, 483–491.
- [2] Zhao, Y., Miyamoto, N., Koizumi, S., Hashimoto, T., *Macromolecules*, **2010**, 43, 2948.
- [3] Rieger, J., *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36, 1458-1471
- [4] Keddie D. J., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., *Macromolecules*, **2012**, 45, 5321
- [5] Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **2012**, 45, 4015–4039
- [6] Nicolas, J., Guillauneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gimes, D., Charleux, B., *Progr Polym Sci.*, **2013**, 38, 63– 235.
- [7] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J.Chem.* **2012**, 65, 985-1076
- [8] Enriquez-Medrano, J. F., Maldonado-Textle, H., Hernandez-Valdez, M., Lacroix-Desmazes, P.; Guerrero-Santos, R. *Polym Chem.*, **2013**, 4, 978-985.
- [9] Gody, G., Maschmeyer, T., Zetterlund, P. B., Perrier, S., *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2505.
- [10] Charleux, B., Delaittre, G., Rieger, J., D'Agosto, F., *Macromolecules*, **2012**, 45, 6753.
- [11] Warren, N. J., Armes S. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 10174
- [12] An, Z. S., Shi, Q. H., Tang, W., Tsung, C. K., Hawker, C. J., Stucky, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 14493.
- [13] Grazon, C., Rieger, J., Sanson, N., Charleux, B., *Soft Matter*, 2011, 7, 3482
- [14] Semsarilar, M., Jones, E. R., Blanz, A., Armes, S. P., *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 3378.
- [15] St Thomas, C.; Maldonado-Textle, H.; Rockenbauer, A.; Korecz Laszlo, Nagy, N.; Guerrero-Santos, R.; *J of Polym. Sci. Part A:Polym. Chem.* **2012**, 50, 2944–2956.
- [16] St Thomas, C., Guerrero-Santos, R., D'Agosto, F., *Polym. Chem.* **2015**, 6, 5405.
- [17] St Thomas, C. PhD thesis, **2014**, CIQA, Saltillo, Coahuila, MEXICO
- [18] Zhang, L., Eisenberg, A., *Science* 1995, 268, 1728–1731.
- [19] Sun, J.-T., Hong, C.-Y., Pan, C.-Y., *Soft Matter*, **2012**, 8, 7753.
- [20] He, W.-D., Sun, X.L., Wan, W.-M., Pan, C. Y., *Macromolecules*, 2011, 44, 3358–3365

XXVIII CONGRESO NACIONAL DE LA S.P.M



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE
TOLUCA

TECNOLÓGICO
NACIONAL DE
MÉXICO



San Miguel de Allende, Guanajuato - 2015