

# SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MEXICO



Hotel Galería Plaza Veracruz  
Boca del Río-Veracruz, 13-17 de Octubre de 2019

## XXXII Congreso Nacional de la SPM

## INFORMACIÓN LEGAL

SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO, Año 18, No. 18, enero – diciembre 2019, 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. 8111560809  
<http://sociedadpolimerica.org.mx/publicaciones>

Editor responsable: Dr. José Bonilla Cruz. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2018-072510062000-203, 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. 8111560809, a cargo del Dr. José Bonilla Cruz, fecha última modificación, 16 de diciembre de 2019.

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.

## PATROCINADORES



Universidad Veracruzana



*Elaboró:*  
*Dr. Josué David Mota Morales*  
*Dr. José Bonilla Cruz*  
*M.en C. Martín Castillo Santillan*

## COMITÉ ORGANIZADOR

**José Bonilla Cruz | CIMAV-Monterrey, Nuevo León**

**Norma García Navarro | UV-PozaRica, Veracruz**

**Antonio Martínez Richa | UGTO, Guanajuato**

**Milton O. Vázquez Lepe | UDG, Guadalajara**

**Josué D. Mota Morales | CFATA-UNAM, Querétaro**

**José Manuel Cervantes Uc | CICY, Mérida**

**Rubén González Núñez | UDG, Guadalajara**

**Enrique Saldívar Guerra | CIQA, Saltillo**

**María Elena Hernández | UDG, Guadalajara**

## Mensaje de Bienvenida

Estimados participantes, sean bienvenidos al **XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México (SPM)**. En esta 4 veces heroica ciudad fundada por Hernán Cortés en 1519, y en sus inicios conocida como Villa Rica de la Vera-Cruz, se reúnen por primera vez científicos, tecnólogos y estudiantes de pregrado y posgrado, de las áreas de la ciencia, ingeniería y tecnología de polímeros de nuestro país.

El programa académico se desglosa en **6 pláticas plenarias**, conducidas por destacados expertos a nivel mundial, provenientes de Japón (Prof. Mitsuo Sawamoto), Estados Unidos (Prof. Rogoberto Advincula), Canadá (Prof. Michael Cuningham), España (Prof. Ángel Marcos) y México (Prof. Gabriel Luna y Prof. Jorge Puig). Contamos con **90 contribuciones orales**, de las cuales 15 son pláticas invitadas. Todas ellas, impartidas por reconocidos expertos en el área de la ciencia, y la tecnología de polímeros de México. Además de **90 exposiciones en cartel y más de 100 participantes inscritos**. Asimismo, se ofrecen 2 cursos: (Polysaccharides, impartido por el Prof. Jacques Desbrieres y XPS/NMR in Polymers, impartido por los profesores Milton Vázquez y Antonio Martínez Richa, respectivamente).

Los trabajos presentados en este congreso nacional están circunscritos en las temáticas de:

- 1.- Síntesis de Polímeros.**
- 2.- Polímeros para Aplicaciones Avanzadas.**
- 3.- Nanocompositos y Materiales Híbridos Poliméricos.**
- 4.- Reología y Procesamiento de polímeros.**
- 5.- Mecanismos y Cinética de Polimerización.**
- 6.- Polímeros para Aplicaciones Biomédicas.**
- 7.- Biopolímeros**
- 8.- Superficies e Interfaces Poliméricas.**

Por otra parte, la inclusión de **eventos culturales como el (Ballet Folklórico, Arpa Regional y la Orquesta de Moscovita)**, son eventos de relevancia, que se han pensado para su sano esparcimiento cultural después de un programa técnico demandante. De manera similar, la **comida buffet** que se ofrecerá, obedece a promover un espacio para construir y fortalecer redes de contacto personal y profesional.

Cabe señalar que, a través de los años de manera ininterrumpida, la Sociedad Polimérica de México ha organizado el Congreso Nacional en diversos estados de nuestro País, y de manera simultánea ha participado en la organización de eventos de alto prestigio internacional, como el simposio binacional México-Estados Unidos (MACROMEX), el Simposio Iberoamericano de polímeros (SLAP) y la Conferencia de Polímeros del Pacífico (PPC). Como nota al calce **celebraremos el siguiente Congreso Nacional en la Riviera Nayarita, Macromex en el 2021 y el PPC en el año 2023.**

De esta manera, nuestra sociedad se ha posicionado indiscutiblemente, como el principal foro a nivel nacional en el ámbito de la ciencia, tecnología e ingeniería de polímeros, coadyuvando y fomentando la cooperación nacional e internacional en ciencia, ingeniería e innovación, favoreciendo el intercambio de ideas, propiciando colaboraciones académicas, y potenciando estancias de investigación de profesores y estudiantes, en grupos de alto prestigio en el área de polímeros, a nivel nacional e internacional.

Finalmente destaco el invaluable apoyo de los organizadores locales de la Universidad Veracruzana y de nuestros patrocinadores: El Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), las empresas proveedoras de equipo científico: TA Instruments (Waters) y Tecnolab. Este es un claro ejemplo que el trabajo en conjunto de manera armónica, fructificará en un Congreso Nacional que sin duda, será referente a nivel nacional.

Sean pues bienvenidos nuevamente al **XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México** y esperamos que disfruten de este evento, que fue pensado para ustedes.

**Dr. José Bonilla Cruz**  
**Presidente de la SPM (2017-2019)**  
**A nombre del Comité Organizador**

## Plenaristas



**Prof. Rigoberto Advincula**  
Case Western Reserve University, USA

Nanostructured Materials and Interfaces



**Prof. Mitsuo Sawamoto**  
Professor, Chubu University  
Professor Emeritus, Kyoto University, Japón

Precision Functional Polymers by Precision  
Polymerization: Strategy, Scope, and Future



**Prof. Michael F. Cunningham**  
Queen's University, Canada

Carbon Dioxide Switchable Polymers and Processes



**Prof. Jorge E. Puig**  
CUCEI, Universidad de Guadalajara- México

Out of Thermodynamic Equilibrium Phase  
Transitions Induced by Shear Flow



**Prof. Gabriel Luna-Barcenas**  
CINVESTAV, Querétaro- México

Nanocomposites for biomedical & environmental  
applications



**Prof. Angel Marcos Fernández**  
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros  
(ICTP) Madrid, España

Properties of polyurethanes based on poly  
(diethylene glycol terephthalate)



Sunday October 13th	Monday, October 14th			Tuesday, October 15th			Wednesday, October 16th			Thursday, October 17th	
REGISTRATION 10:00 - 16:00	REGISTRATION 8:00-11:00 & 13:00-16:00									Course: XPS/NMR in Polymers 9:00-13:00 Dr. Milton Vázquez / Dr. Antonio Martínez Richa	
	9:00-10:00	Inaugural Ceremony by SPM Salón Huapango			9:00-10:00	Michael Cunningham, Ph.D. Plenary 4. Salón Huapango		Ángel Marcos, Ph.D. Plenary 6. Salón Huapango			
Course: Polysaccharides Jacques Desbrières Ph.D. (In English) 10:00-14:00 Salón Danzón	10:00-11:00	Mitsuo Sawamoto, Ph.D. Plenary 2. Salón Huapango			10:00-10:20	Coffee Break			Coffee Break (20 min)		
	11:00-11:20	Coffee Break			10:20-10:50	JARANEROS	BAMBA	DANZÓN	JARANEROS	BAMBA	DANZÓN
	11:20-11:50	KN1-PAAv-150	KN2-RPP-140	KN3-NC&MHP-156	11:00-11:30	KN7-BIO-62	KN8-SP-65	KN9-NC&MHP-144	KN13-PABio-87	KN14-PAAv-143	KN15 R&PP-159
	11:50-12:10	BioP-51	R&PP-21	NC&MHP-03	11:30-11:50	BioP-20	SP-27	NC&MHP-13	PABio-101	PAAv-113	R&PP-52
	12:10-12:30	BioP-71	R&PP-54	NC&MHP-59	11:50-12:10	BioP-22	SP-40	NC&MHP-19	PABio-108	PAAv-16	R&PP-157
	12:30-12:50	BioP-96	R&PP-134	NC&MHP-81	12:10-12:30	BioP-39	SP-43	NC&MHP-34	PABio-72	PAAv-37	
	12:50-13:10	BioP-100	R&PP-135	NC&MHP-131	12:30-12:50	BioP-50	SP-104	NC&MHP-48	PABio-31	PAAv-61	
Lunch/Buffer 14:00-16:00	13:10-14:30	Lunch/Buffer			13:00-14:30	Lunch/Buffer			Lunch/Buffer & SPM Meeting		
	15:00-16:00	Jorge Puig-Arevalo, Ph.D. Plenary 3. Salón Huapango			15:00-16:00	Gabriel Luna-Bárceñas, Ph.D. Plenary 5. Salón Huapango			Poster Session 14:30-16:30		
Opening Ceremony 16:30-17:00	16:00-16:20	Coffee Break			16:00-16:20	Coffee Break			Free Afternoon 16:30-20:00		
Rigoberto Advíncula, Ph.D. Plenary 1. Salón Huapango 17:00-18:00	JARANEROS	BAMBA	DANZÓN	JARANEROS	BAMBA	DANZÓN					
	16:20-16:50	KN4-PABio-160	KN5-R&PP-35	KN6-NC&MHP-98	16:20-16:50	KN10-M&CP-119	KN11-SP-16	KN12-NC&MHP-153			
	16:50-17:10	PABio-15	R&PP-45	NC&MHP-02	16:50-17:10	M&CP-109	SP-06	NC&MHP-88			
Welcome cocktail 18:20-20:00	17:10-17:30	PABio-18	R&PP-107	NC&MHP-05	17:10-17:30	M&CP-117	SP-14	NC&MHP-95			
	17:30-17:50	PABio-41	R&PP-44	NC&MHP-17	17:30-17:50	M&CP-36	SP-125	NC&MHP-91			
	17:50-18:10	PABio-57	R&PP-94	NC&MHP-12	17:50-18:10	SP-07	S&IP-33				
	18:30-20:00	Ballet Folklórico del Puerto de Veracruz			18:10-18:30	Grupal Photo			Banquet & Dancing 20:00-24:00 Orquesta Tradicional Moscovita		
					18:30-20:00	Arpa Regional					

- KN 1 Manuel Aguilar - CICY
- KN 2 Rubén González - UdG
- KN 3 Pedro Herrera - CICY
- KN 4 Pascale Champagne - Queens
- KN 5 María Elena Hernández - UdG
- KN 6 Franciscón López Serrano - UNAM
- KN 7 Jorge Uribe Calderón - CICY
- KN 8 Angel Licea Claverie- IT Tijuana
- KN 9 Laura Peponi - CSIC
- KN 10 Enrique Saldivar - CIQA
- KN 11 Judith Cardoso - UAM I
- KN 12 José Bonilla - CIMAV Monterrey
- KN 13 Roberto Olayo Valles - UAM
- KN 14 Roberto Benavides - CIQA
- KN 15 Milton Vázquez - UdG
- KN 16 Rodrigo Navarro - CSIC

- Simposios
- PAAv Polímeros para Aplicaciones Avanzadas
  - NC&MHP Nanocompositos y Materiales Híbridos Poliméricos
  - SP Síntesis de Polímeros
  - PABio Polímeros para Aplicaciones Biomédicas
  - BioP Biopolímeros
  - R&PP Reología y Procesamiento de Polímeros
  - S&IP Superficies e Interfaces Poliméricas
  - M&CP Mecanismos y Cinética de Polimerización

**XXXII**

**CONGRESO  
NACIONAL  
DE LA SOCIEDAD  
POLIMÉRICA  
DE MÉXICO**

**SPM**

Sociedad  
Polimérica de  
México A. C.



**DOMINGO 13 DE OCTUBRE 2019**

**REGISTRATION**

10:00 - 16:00

Salón Danzón

10:00 - 14:00

**Course: Polysaccharides**

**Jacques Desbrieres Ph.D.**

*(In English)*

Salón Marimba

14:00- 16:00

**Lunch/Bufferet**

Salón Huapango

16:30 - 17:00

**Opening Ceremony**

Plenary 1. Salón Hupango

17:00-18:00

**Rigoberto Advincula, Ph.D.**

**“Nanostructured Materials and Interfaces”**

18:20 - 20:00

**Welcome cocktail**



**XXXII**

**NATIONAL CONGRESS  
OF THE MEXICAN  
POLYMER SOCIETY**

13-17th OCTOBER 2019 / Boca del Rio-Veracruz, Mexico

INFORMATION Email: [sociedadpolimericademexico@gmail.com](mailto:sociedadpolimericademexico@gmail.com) <http://www.sociedadpolimerica.org.mx/>



**SPM**

Sociedad  
Polimérica de  
México A. C.

**IMPORTANT DATES**  
Abstracts submission deadline: May 30th  
Acceptance letters: 8 - 10 July  
Early registration: Up to September 13th

Hotel GaleriaPlaza Veracruz  
Reservations with preferential rate:  
Email: [liber\\_malu@prodigy.net.mx](mailto:liber_malu@prodigy.net.mx)



**XXXII**

**CONGRESO  
NACIONAL  
DE LA SOCIEDAD  
POLIMÉRICA  
DE MÉXICO**

**SPM**

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



**LUNES 14 DE OCTUBRE 2019**

Salón Huapango 9:00 - 10:00

**Inaugural Ceremony by SPM**

Plenary 2. Salón Hupango

10:00 - 11:00

**Mitsuo Sawamoto, Ph.D.**

**“Precision Functional Polymers by Precision Polymerization: Strategy, Scope, and Future”**

Coffee Break 11:00 - 11:20

	ROOM JARANEROS	ROOM BAMBA	ROOM DANZÓN
11:20 - 11:50	<b>KN1-PAAv-150:</b> Highly permeable polyimide membranes with a structural pyrene containing tert-butyl groups: Synthesis, characterization and gas transport <b>Manuel Aguilar Vega- CICY</b>	<b>KN2-RPP-140:</b> Compatibilización de mezclas de poli(ácido láctico) / polietileno procesadas vía moldeo rotacional <b>Rubén González -UdG</b>	<b>KN3-PAAv-127:</b> Nuevos poliuretanos funcionalizados con cumarina. Síntesis y caracterización <b>Rodrigo Navarro Crespo-ICTP</b>
11:50 - 12:10	<b>BioP-51:</b> Propiedades mecánicas de biocompuestos de almidón de maíz reforzado con fibras de agave salmiana sometidos a envejecimiento acelerado <b>Alicia Reyes Samilpa</b>	<b>R&amp;PP-21:</b> Efecto del tipo de plástico seleccionado, sus propiedades viscoelásticas y el tipo de iniciadores de falla en un reposabrazos automotriz durante una prueba simulada de impacto lateral <b>Jorge Israel Barrera Rendon</b>	<b>NC&amp;MHP-03:</b> Efecto de la Funcionalización de Fibra de Carbón y su Compatibilización sobre el Desempeño Físico-Mecánico de Nanocompuestos a base de Polipropileno <b>Saul Sanchez</b>
12:10 - 12:30	<b>BioP-71:</b> Amphiphilic polysaccharides and stabilization of concentrated oil-in-water emulsions <b>Jacques Debrières</b>	<b>R&amp;PP-54:</b> Análisis EDS para la detección de retardantes de flama bromados antes del proceso de reciclado <b>Alecia Torres</b>	<b>NC&amp;MHP-59:</b> Estudios de espumas químicas en materiales compuestos basados en reciclaje de HDPE con llenadores minerales, como carbonato de calcio, hidróxido de magnesio y nano-clay, evaluando el rendimiento físico mecánico. <b>Juan Sergio Hernandez Valdez</b>
12:30 - 12:50	<b>BioP-96:</b> Electrohilado de poliuretano con arginina como extensor de cadena para andamiaje celular <b>Juan Antonio Juárez-Moreno</b>	<b>R&amp;PP-134:</b> New simple analytical method for flow enhancement predictions of pulsatile flow of a structured fluid <b>Edtson Herrera Valencia</b>	<b>NC&amp;MHP-81:</b> Propiedades mecánicas de resinas epoxídicas híbridas de POSS octaglicidado. <b>José Antonio Arcos Casarrubias</b>
12:50 - 13:10	<b>BioP-100:</b> Biosorbentes de metales pesados: potencialización del uso de biomasa de agave y maíz <b>Elizabeth Hernández Francisco</b>	<b>R&amp;PP-135:</b> Electro-rheological crystal model applied to the description of the outer hair cells of the human ear <b>Edtson Herrera Valencia</b>	<b>NC&amp;MHP-131:</b> Efecto del empleo de microondas en la obtención geopolímeros con cenizas volantes a partir de residuos agroindustriales <b>Claudia Alejandra Hernández Escobar</b>

Lunch/Buffer 13:10 – 14:30

Plenary 3. Salón Hupango

15:00 - 16:00

**Jorge Puig-Arevalo, Ph.D.**

**“Out of Thermodynamic Equilibrium Phase Transitions Induced by Shear Flow”**

Lunch/Buffer 13:10 – 14:30

16:20 - 16:50	<b>KN4-PABio-160:</b> Carbon dioxide switchable draw agents for forward osmosis <b>Pascal Champagne- Queen’s University</b>	<b>KNS-R&amp;PP-35:</b> Rheology of self-associative fluids: a global phase diagram <b>Elena Hernandez-Universidad de Guanajuato</b>	<b>KN6-NC&amp;MHP-98:</b> Styrene Pickering Emulsion Polymerization: Searching for a Formulation Without Emulsifier <b>Francisco López-Serrano - UNAM</b>
16:50 - 17:10	<b>PABio-15:</b> Propiedades antimicrobianas y bioactividad de materiales fibrosos a base de poliéster, óxido de zinc e hidroxapatita obtenidos por Forc spinning <b>Graciela Morales</b>	<b>R&amp;PP-45:</b> Síntesis y estudio del grado de ramificación sobre las propiedades reológicas de polímeros asociativos <b>Claude St Thomas</b>	<b>NC&amp;MHP-02:</b> Preparación de perlas de quitosano modificadas con tiourea y nanopartículas de dióxido de titanio y magnetita para la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos <b>Luis Daniel de Leon Ortiz</b>
17:10 - 17:30	<b>PABio-18:</b> Síntesis de copolímeros PEG-PCL para carga y liberación del fármaco anticáncer metotrexato <b>Teresa Darlen Carrillo-Castillo</b>	<b>R&amp;PP-107:</b> Viscoelastoplastic & thixotropic predictions with time-dependent constitutive equations for benchmark complex flows: circular contraction-expansion & flow past sphere <b>J. Esteban López-Aguilar</b>	<b>NC&amp;MHP-05:</b> Materiales poliméricos reforzados con nanopartículas magnéticas para protección a la corrosión. <b>David Contreras López</b>
17:30 - 17:50	<b>PABio-41:</b> Nanoacarreadores de 5-FU y curcumina con aplicación potencial en el tratamiento de cáncer de colon <b>Lizbeth Alexis Manzanera Guevara</b>	<b>R&amp;PP-44:</b> Estudio del impacto del entrecruzamiento en la estabilidad físico-química de copolímeros hidrosolubles asociativos multibloques <b>Claude St Thomas</b>	<b>NC&amp;MHP-17:</b> Incorporación de nanopartículas de ZnO en matrices poliméricas como protector de UV. <b>David Contreras López</b>
17:50 - 18:10	<b>PABio-57:</b> Nanogel catiónicos vs aniónicos : ¿cuál sistema es mejor para la administración de cisplatino en células de cáncer de pulmón? <b>Maria Alejandra Gonzalez Urias</b>	<b>R&amp;PP-84:</b> Análisis estadístico de los resultados de mediciones viscosimétricas de muestras de Carboximetil celulosa (CMC) de diferentes pesos moleculares. <b>Gabriela Escobar Vásquez</b>	<b>NC&amp;MHP-12:</b> Síntesis de óxido de Grafeno (GO) por oxidación electroquímica y su reducción por química verde <b>Carlos Guerrero Salazar</b>

**XXXII**

**NATIONAL CONGRESS  
OF THE MEXICAN  
POLYMER SOCIETY**

13-17th OCTOBER 2019 / Boca del Río-Veracruz, Mexico

INFORMATION Email: [sociedadpolimericademexico@gmail.com](mailto:sociedadpolimericademexico@gmail.com) <http://www.sociedadpolimerica.org.mx/>

**SPM**

Sociedad  
Polimérica de  
México A. C.

**IMPORTANT DATES**  
Abstracts submission deadline: May 30th  
Acceptance letters: 8-10 July  
Early registration: Up to September 13th

Hotel Galerías/Plaza Veracruz  
Reservations with preferential rate:  
Email: [lber\\_mau@prodigy.net.mx](mailto:lber_mau@prodigy.net.mx)





Plenary 4. Salón Hupango

9:00 - 10:00

**Michael Cunningham, Ph.D.**

**“Carbon Dioxide Switchable Polymers and Processes”**

Coffee Break 10:00 - 10:20

	ROOM JARANEROS	ROOM BAMBA	ROOM DANZÓN
10:20 - 10:50	<b>KN7-BioP-62:</b> Obtención y modificación de Nanocristales de Celulosa de Residuos de Agave Tequilana Weber para la producción de nanorrefuerzos <b>Jorge Alonso Uribe-Calderón-CICY</b>	<b>KN8-SP-65:</b> Preparation of Star Polymers by RAFT polymerization and their Application as controlled drug delivery vehicles <b>Angel Licea-Claverie - Tecnológico de Tijuana</b>	<b>KN9 NC&amp;MHP-144:</b> Shape memory electrospun fibers <b>Laura Peponi -ICTP</b>
10:50 - 11:10	<b>BioP-20:</b> Desarrollo y caracterización de un empaque primario biodegradable como alternativa para la conservación de productos hortofrutícolas en postcosecha <b>María Azucena Castro Yobal</b>	<b>SP-27:</b> Síntesis y polimerización de un nuevo monómero bifuncional derivado del ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico <b>Alain Salvador Conejo Dávila</b>	<b>NC&amp;MHP-13:</b> Respuesta magnetoeléctrica de nanofibras de CoFe <sub>1.95</sub> Nd <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub> -PbZr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> O <sub>3</sub> /PVDF-TrFE obtenidas por electrohilado <b>Virgilio A González González</b>
11:10 - 11:30	<b>BioP-22:</b> Desarrollo de un compuesto de quitosano con PGMA con refuerzo de nanopartículas de Ag soportadas en ZnO <b>Diana Nelly Contreras Zarazúa</b>	<b>SP-40:</b> Sistemas núcleo-coraza, poliestireno-poliánilina, utilizando un monómero con grupos funcionales polimerizables selectivamente <b>E. Armando Zaragoza-Contreras</b>	<b>NC&amp;MHP-19:</b> Desarrollo de un biosensor electroquímico de peróxido de hidrogeno basado en catalasa inmovilizada en un compuesto de polianilina con nanotubos de carbono carboxilados <b>Angélica Domínguez Aragón</b>
11:30 - 11:50	<b>BioP-39:</b> Preparación y caracterización de membranas de celulosa y alcohol polivinílico <b>Rodybeth Cruz Medina</b>	<b>SP-43:</b> Obtención de Poli(éster-uretanos) derivados de macrodioles $\alpha, \omega$ -telequímicos de PVL, variando el tipo de iniciador en la ROP de la VL <b>Paola Denise Falcón Torres</b>	<b>NC&amp;MHP-34:</b> Nanocompositos metálicos soportadas en PANI, aplicados en la detección de dopamina <b>María Regina de Guadalupe Porras Sánchez</b>
11:50 - 12:10	<b>BioP-50:</b> Uso de un biocompósito a base de almidón de maíz y fibras de agave como herramienta de restauración de arrecifes coralinos <b>Juan Josué Mazaba Lara</b>	<b>SP-104:</b> Síntesis y caracterización de poliésteres uretanos segmentados utilizando carotenoides como extendedores de cadena <b>Eloy Rodríguez de León</b>	<b>NC&amp;MHP-161:</b> Nonaqueous High Internal phase emulsions: a versatile route for the synthesis of functional polymeric scaffolds <b>Josué D. Mota-Morales</b>
12:10 - 12:30	<b>BioP-64:</b> Efecto del tipo de nanoarcilla sobre las propiedades de resinas compuestas dentales de Bis GMA/TTEGDMA <b>Juan José Encalada</b>	<b>SP-124:</b> Poli(e-caprolactona) y Poli(d-valerolactona): Síntesis, separación y caracterización de oligómeros <b>José Eduardo Báez García</b>	<b>NC&amp;MHP-74</b> Polypyrrole BaCO <sub>x</sub> composite materials with reduced electric activation energies <b>Elena Colín</b>
12:30 - 12:50		<b>SP-94:</b> Estudio del efecto de la variación de la potencia de descarga en el porcentaje de aminas primarias de polímeros sintetizados por plasma <b>Estephanny Jocelyn Alvarado Muñoz</b>	<b>NC&amp;MHP-85</b> Estudio del efecto de hidróxido de magnesio Mg(OH) <sub>2</sub> , disulfuro de molibdeno (MoS <sub>2</sub> ) y paligorskita (PGS) en las propiedades mecánicas, reológicas y antiflama de compuestos a base de polietileno de baja densidad <b>Eduardo Ramírez Vargas</b>

Lunch/Buffer 13:00 – 14:30

Plenary 5. Salón Hupango

15:00 - 16:00

**Gabriel Luna-Bárceñas, Ph.D.**

**“Nanocomposites for biomedical & environmental applications”**

Coffee Break 16:00 - 16:20

16:20 - 16:50	<b>KN10-M&amp;CP-119:</b> Modelado y control de polimerización aniónica de dienos y estirénicos con aplicación industrial <b>Enrique Saldívar Guerra -CIQA</b>	<b>KN11-SP-26 :</b> Resinas macroporosas hiperentrecruzadas para eliminar Cromo (VI) <b>Judith Cardoso –UAM I</b>	<b>KN12-NC&amp;MHP-153:</b> Materiales poliméricos híbridos para aplicaciones avanzadas <b>José Bonilla- CIMAV</b>
16:50 - 17:10	<b>M&amp;CP-109:</b> Nucleación secundaria inesperada en la polimerización en emulsión batch de acetato de vinilo empleando PVA como estabilizante. Modelo matemático <b>Jorge Herrera Ordóñez</b>	<b>SP-06:</b> Monitoreo cinético de la síntesis de SBR mediante espectrometría Raman en línea <b>Ramiro Infante-Martínez</b>	<b>NC&amp;MHP-88:</b> Synthesis of green composite based from cactus waste and polystyrene <b>Vincent de Tournemire</b>
17:10 - 17:30	<b>M&amp;CP-117:</b> Modelado matemático de la polimerización en emulsión controlada por nitroxidos formulación y validación del modelo con datos experimentales <b>Nelson Jiménez Rey</b>	<b>SP-14:</b> Polimerización en semi-continuo de monómeros acrílicos convencionales y biobasados para el desarrollo de recubrimientos industriales <b>Julia María Uzcategui Flores</b>	<b>NC&amp;MHP-95:</b> Síntesis verde, a través del copolímero tribloque P103 de nanopartículas de oro y plata catalíticamente activas <b>Nancy Tepale Ochoa</b>
17:30 - 17:50	<b>M&amp;CP-36:</b> Estudio cinético de la copolimerización vía CCTP de $\beta$ mirceno con 1,3-butadieno y su aplicación potencial como modificador de impacto <b>José Luis González Zapata</b>	<b>SP-125:</b> Síntesis y caracterización de bioelastómeros de nueva generación vía polimerización por coordinación <b>Ramón Díaz de León</b>	<b>NC&amp;MHP-91:</b> Remoción de diesel utilizando PEBD degradado con zeolita <b>Samantha Molina</b>
17:50 - 18:10		<b>SP-07</b> Monomers of functionalized 2,4,5-triphenylimidazole (TPI) and its acrylonitrile derivative for the production of fluorescent polymer <b>Anandhan Kamambaram</b>	<b>S&amp;IP-33</b> Filtro de protección UV basado en incorporación de óxidos metálicos semiconductores en una matriz polimérica de PMMA <b>Francisco Javier Gaytán Lara</b>

Group Photo 18:10 – 18:30 / Regional Harp Music Show 18:30 – 20:00



# XXXII

CONGRESO  
NACIONAL  
DE LA SOCIEDAD  
POLIMÉRICA  
DE MÉXICO



Sociedad  
Polimérica de  
México A. C.



MIÉRCOLES 16 DE OCTUBRE 2019

Plenary 6. Salón Hupango

9:00 - 10:00

Ángel Marcos, Ph.D.

“Properties of polyurethanes based on poly(diethylene glycol terephthalate)”

Coffee Break 10:00 - 10:20

	ROOM JARANEROS	ROOM BAMBA	ROOM DANZÓN
10:20 - 10:50	<b>KN13-PABio-87:</b> Andamios electrolizados de PCL-proteína recubiertos mediante polimerización por plasma de pirrol <b>Roberto Olayo-Valles</b>	<b>KN14-PAAv-143:</b> Polymeric membranes/carbon materials for fuel cells and PVC nanocomposites for low-dose radiation protection <b>Roberto Benavides</b>	<b>KN15 R&amp;PP-159:</b> Reciclado de plásticos perspectiva, normas, casos <b>Milton Vazquez Lepe</b>
10:50 - 11:10	<b>PABio-101:</b> Desarrollo de nanopartículas de poli(acetato de vinilo) estabilizadas con mezcla PVA-folato e hinchadas con eugenol con potencial aplicación para tratamiento antitumoral <b>Jorge Herrera Ordóñez</b>	<b>PAAv-113:</b> Desarrollo de un biosensor flexible de polianilina/óxido de grafeno reducido para la detección de glucosa <b>Rocio B Dominguez</b>	<b>R&amp;PP-52:</b> Estudio de la incorporaci3n de la mezcla de aditivos plastificantes esbo/CTB en las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas del PLA <b>Carlos Rafael Casas-Soto</b>
11:10 - 11:30	<b>PABio-108:</b> Evaluación in vitro de un hidrogel de colágeno I/ gelatina/curcumina para aplicaciones dérmicas <b>Dulce Liliana Medina Bueno</b>	<b>PAAv-16:</b> Estudio de la remoción de arsénico (V) por electrodesionización <b>Judith Cardoso Martínez</b>	<b>R&amp;PP-157:</b> Método para el cálculo del tamaño de los canales de colada fría para moldes de inyección multicavidad <b>Alberto Soto Pineda</b>
11:30 - 11:50	<b>PABioP-72:</b> Producción de oxalato de celulosa a partir de polvillo de fique, residuo de la industria liquera usando D-limoneno como mediador de reacción <b>Omar Alberto Salinas Cruel</b>	<b>PAAv-37:</b> Síntesis de poliuretanos biodegradables a partir de macrodioles insaturados <b>Manuel Burelo</b>	
11:50 - 12:10	<b>PABioP-31:</b> Preparación de nanopartículas del copolímero poli(metacrilato de metil-co-ácido metacrílico) con solubilidad pH-dependiente y su cargado con el fármaco anti-cáncer doxorubicina <b>Francisco Javier Enríquez Medrano</b>	<b>PAAv-61:</b> Sensor colorimétrico para la determinación de la frescura del camarón a base de polianilinas dopadas con mezclas de dodecilsulfato y cloruro <b>Armando Moya</b>	
12:10 - 12:30	<b>PABioP-158:</b> Producción de películas de quitosano mediante la metodología tipo SIPS utilizando ChCl-Urea como no-solvente <b>J Betzabé González Campos</b>	<b>PAAv-29:</b> Resinas macroporosas como posibles captadores de CO <sub>2</sub> <b>Judith Cardoso</b>	
12:30 - 12:50	<b>PABioP-28:</b> Nuevas Nanoestructuras Poliméricas para Ingeniería de Tejidos <b>Ricardo Vera-Graziano</b>	<b>KN16-NC&amp;MHP-156:</b> Interfase y transferencia de esfuerzos en materiales compuestos jerárquicos avanzados -Una revisión- <b>Pedro Jesús Herrera-Franco</b>	

Lunch/Bufferet 13:00 – 14:30 & SPM Meeting

Poster Session

14:30:00 - 16:30

Free Afternoon

16:30- 20:00

Banquet & Dancing

20:00 - 24:00

Orquesta Tradicional Moscovita



## XXXII

NATIONAL CONGRESS  
OF THE MEXICAN  
POLYMER SOCIETY

13-17th OCTOBER 2019 / Boca del Rio-Veracruz, Mexico

INFORMATION Email: [sociedadpolimericademexico@gmail.com](mailto:sociedadpolimericademexico@gmail.com) <http://www.sociedadpolimerica.org.mx/>



SPM

Sociedad  
Polimérica de  
México A. C.

**IMPORTANT DATES**  
Abstracts submission deadline: May 30th  
Acceptance letters: 8 - 10 July  
Early registration: Up to September 13th

Hotel GaleriaPlaza Veracruz  
Reservations with preferential rate:  
Email: [liber\\_malu@prodigy.net.mx](mailto:liber_malu@prodigy.net.mx)



## Contenido

Contenido.....	1
ID 3. “Termo-sensor generado a partir de poli(acrilato de metilo-co-estireno) modificado con nanopartículas de ZnO”.....	3
ID 11. Desarrollo de nanocompositos poliméricos magnéticos aplicados en la adsorción de azul de metileno. ....	9
ID 12. Síntesis de óxido de grafeno (GO) por exfoliación electroquímica y su reducción por química verde. ....	13
ID 16. Estudio de la remoción de arsénico (V) por electrodesionización. ....	19
ID 17. Incorporación de nanopartículas de ZnO en matrices poliméricas como protector de UV. ....	23
ID 18. Síntesis de copolímeros PEG-PCL para carga y liberación del fármaco anticáncer metotrexato. ....	28
ID 19. Desarrollo de un biosensor electroquímico de peróxido de hidrógeno basado en catalasa inmovilizada en un compósito de polianilina con nanotubos de carbono carboxilados. ....	33
ID 20. Desarrollo y caracterización de un empaque primario biodegradable como alternativa para la conservación de productos hortofrutícolas en postcosecha. ....	40
ID 21. Efecto del tipo de plástico seleccionado, sus propiedades viscoelásticas y el tipo de iniciadores de falla en un reposabrazos automotriz durante una prueba simulada de impacto lateral. ....	46
ID 25. Incorporación de rGO sintetizado por química verde a partículas de ZnS por precipitación in situ y evaluación de actividad fotocatalítica. ....	52
ID 26. Resinas macroporosas hiperentrecruzadas para eliminar cromo (VI).....	58
ID 27. Síntesis y polimerización de un nuevo monómero bifuncional derivado del ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico. ....	63
ID 29. Resinas macroporosas como captadores de CO <sub>2</sub> . ....	69
ID 33. Filtro de protección UV basado en incorporación de óxidos metálicos semiconductores en una matriz polimérica de PMMA. ....	73
ID 34. “Materiales poliméricos reforzados con nanopartículas magnéticas para protección a la corrosión”.....	80
ID 39. Preparación y caracterización de membranas de celulosa y alcohol polivinílico (PVA). ....	86
ID 40. Sistemas núcleo-coraza, poliestireno-polianilina, utilizando un monómero con grupos funcionales polimerizables selectivamente. ....	91
ID 49. Uso de dióxido de titanio funcionalizado con alcóxidos de silicio e imidazoles como “filler” para el ácido poliláctico.....	96
ID 61. Sensor colorimétrico para la determinación de la frescura del camarón a base de polianilinas dopadas con mezclas de dodecilsulfato y cloruro. ....	101

ID 79. Copolímeros anfífilos de derivados de acrilamida obtenidos vía polimerización mediada por tritiocarbonatos. ....	106
ID 84. Análisis estadístico de los resultados de mediciones viscosimétricas de muestras de carboximetil celulosa (CMC) de diferentes pesos moleculares.....	112
ID 95. Síntesis verde, a través del copolímero tribloque P103, de nanopartículas de oro y plata catalíticamente activas.....	116
ID 104. Síntesis y caracterización de poliésteres uretanos segmentados utilizando carotenoides como extendedores de cadena. ....	122
ID 113. Desarrollo de un biosensor flexible de Pani/rGO para la detección de glucosa.....	127
ID 115. Estructura-propiedad de poli(éster-uretanos) (PEUs): Efecto de dioles alifáticos lineales [HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> OH] utilizados como extendedores de cadena. ....	133
ID 149. Membranas de polieter amida en bloque (PEBA) para la separación de mezclas de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> . ....	138
ID 157. Method to determine the channel's size of cold runner for multicavity injection molds. ....	144
ID 160. Evaluación electroquímica y morfológica de membranas de quitosano electroespreado sobre magnesio y evaluadas en un SBF Kokubo. ....	152

## “TERMO-SENSOR GENERADO A PARTIR DE POLI(ACRILATO DE METILO-co-ESTIRENO) MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO”

Expositor: Miguel Angel López Contreras <sup>a</sup>, Responsables: María del Rosario Galindo González <sup>b</sup>, Javier Vallejo Montesinos <sup>c</sup>, David Contreras López <sup>c</sup> y Ricardo Mendoza Carrizales<sup>d</sup>.

<sup>a</sup> [División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Norial Alta S/N, Guanajuato, Gto, C.P. 36050, MÉXICO.] [saxs\_angel@hotmail.com]

<sup>b</sup> [Cátedra CONACYT asignada a la DCNE] [mr.galindo@ugto.mx]

<sup>c</sup> [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] [jvas210@ugto.mx][david.contreras@ugto.mx]

<sup>d</sup>[Departamento de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada, Enrique Reyna H. No. 140, San José de los Cerritos, 25294 Saltillo, Coah.][Ricardo.mendoza@ciqa.edu.mx]

### Resumen

La incorporación de nanopartículas inorgánicas a una matriz polimérica termoplástica permite la modificación de las propiedades físicas del polímero, así como la implementación de nuevas características a dicho material. En este trabajo de investigación se propone utilizar dos tipos de matrices poliméricas, poliestireno y poli(acrilato de metilo (PS y PMA) los cuales fueron seleccionados debido a su polaridad, con el fin obtener un copolímero con ambas características; así mismo, se propone la creación de un termo-sensor usando las propiedades que ofrece las nanopartículas de ZnO por ser termocrómico y semiconductor para generar un composito capaz de detectar cambios de temperatura cambiando su coloración.

En el proceso experimental, este se llevó a cabo por medio de la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc (NP's ZnO) obtenidas vía sol-gel y que posteriormente fueron incorporadas mediante sonicación en el copolímero poli(acrilato de metilo-co-estireno) al igual que a sus respectivos homopolímeros, los cuales fueron obtenidos vía radicales libres por el proceso de polimerización en solución con el propósito de evaluar su influencia en las propiedades semiconductoras y termocrómicas.

### Introducción.

Los polímeros sintéticos se han convertido en una parte esencial de nuestra vida cotidiana al formar parte de diversos objetos y materiales con los que estamos en contacto a lo largo del día. Su gran variedad y numerosas aplicaciones, cada vez más específicas y de mayor valor agregado en diferentes áreas como electrónica, óptica y biomédica, han hecho a la ciencia de los polímeros un área con mucho potencial de investigación e innovación tanto académica como industrial, de la cual, mucha está encaminada al estudio de los diferentes métodos y rutas de síntesis de polímeros, así como las posibles mejoras que éstas tienen.

El poliestireno (PS) es uno de los materiales poliméricos más importantes que se tienen hoy día, conllevado a la producción industrial del PS a logrado una gran cantidad de desarrollo y crecimiento sustentable como una tecnología madura.

Recientemente ha habido un gran interés en la fabricación y montaje de nanoestructuras novedosas

con tamaños, formas y composición bien definidas, que determinan las propiedades de estas nanoestructuras y sus aplicaciones finales. El desafío actual es diseñar métodos para ensamblar efectivamente las nanoestructuras en sistemas y subsistemas funcionales. La combinación única de propiedades piezoeléctricas y semiconductoras hace de las nanoestructuras de ZnO uno de los nanomateriales más prospectivos. [1].

### Óxido de Zinc (ZnO).

El óxido de zinc se encuentra de manera natural en la corteza terrestre, y existen tres formas cristalinas principales: wurzita, zinc-blenda y sal de roca (ver **Figura 1**). La estructura wurzita es la más estable y la más común.[2] Es un polvo blanco poco soluble en agua, en etanol y soluble en ácidos. En estado cristalino es termocrómico, es decir, cambia de color blanco a amarillo cuando es expuesto al calor y volviendo a ser blanco cuando se enfría.



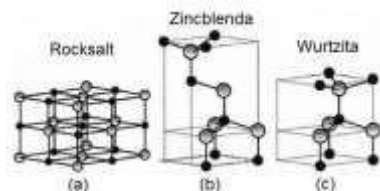


Figura: 1 Estructuras cristalinas del Óxido de Zinc

Es un semiconductor tipo n con una estructura electrónica que es caracterizada por una serie de bandas de orbitales separadas por una banda de energía (band gap) para la cual no hay orbitales moleculares. Tiene energía de banda prohibida de 3.22 eV.[3]

Además presenta una buena absorción de la radiación UV.

## Parte experimental.

### Materiales.

Los reactivos utilizados para la investigación son los monómeros de estireno (S) y acrilato de metilo (MA), como iniciador se utilizó el peróxido de benzoilo (BPO), todos estos son de grado analítico (Sigma-Aldrich) y pureza  $\geq 99\%$ . A los monómeros utilizados en la primera parte experimental se les realizó un lavado para remover el inhibidor, utilizando una solución de hidróxido de sodio 1 N y posteriormente con agua destilada.

### Síntesis de homopolímeros de estireno y acrilato de metilo.

Se llevó a cabo la síntesis de los homopolímeros mediante el proceso de polimerización por radicales libres convencionales (FRP, por sus siglas en inglés) por el proceso de solución.

En un procedimiento típico, se mezcló el monómero con el iniciador, posteriormente se añadió el tolueno y se sometió a una temperatura de  $85 \pm 1$  °C con una agitación magnética constante de 500 rpm durante 3 horas, concluido este tiempo se secó el polímero resultante en un horno con extracción al vacío para la eliminación del disolvente.

Finalmente se caracterizó mediante la espectroscopia infrarroja y RMN <sup>1</sup>H.

### Síntesis del poli(acrilato de metilo-co-estireno).

La copolimerización del estireno y acrilato de metilo se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, con la diferencia que se modifica la concentración de los monómeros, en una relación 50:50 en peso.

### Síntesis nanopartículas de Óxido de Zinc (NP's ZnO) por el método sol-gel.

Para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc por el método sol-gel se utilizaron dos soluciones, la solución 1 de Acetato de Zinc al 0,06 M en metanol como precursor y la solución 2 de Hidróxido de Sodio al 0,5 N en metanol. Se utilizaron 400 mL. de la solución 1 y se añadió gota a gota a la solución 2 hasta alcanzar un pH aproximado de 11. Posteriormente se colocó la solución resultante en un baño de aceite a  $60 \pm 1$  °C durante 1 hora, pasado este tiempo se transfirió la solución a un baño de hielo por 30 minutos, provocando la nucleación y la formación de nanopartículas. Se dejó reposar durante 12 horas, se centrifugó en tubos Falcon a 6 000 rpm durante 10 minutos, se lavó con agua destilada y finalmente se realizó un tratamiento térmico a 600 °C por 2 horas. Finalmente se caracterizaron las NP's ZnO por la espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa para sólidos y Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés).

### Síntesis de compositos

Una vez sintetizada la matriz polimérica y las nanopartículas de óxido de zinc por separado se procedió a realizar la incorporación a diferentes porcentajes en peso.

Los porcentajes utilizados fueron de 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3 y 5 %. Se disolvió en tolueno y para garantizar una mejor incorporación de NP's ZnO en la matriz polimérica y se sometió a un baño ultrasónico durante 30 minutos, posterior a este tiempo se elaboraron películas delgadas del composito para que finalmente se caracterizaran mediante la espectrofotometría UV-Vis.

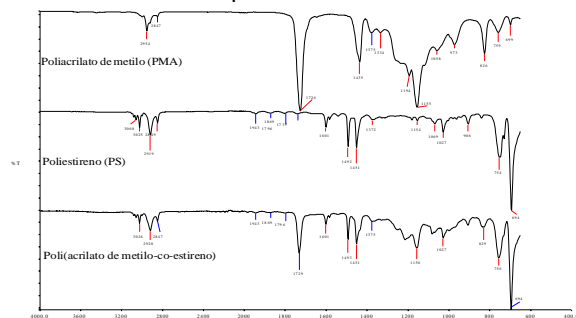
## Resultados y discusión.

### Caracterización de las matrices poliméricas.

En la **Figura 2** se observan las señales características correspondientes a cada uno de los polímeros sintetizados, en la parte superior corresponde al poliacrilato de metilo (PMA), aparecen las señales alrededor  $1954\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al enlace C-H de alargamiento de las cadenas alifáticas ( $\text{CH}_2$ , CH), a  $1726\text{ cm}^{-1}$  corresponde al doble enlace C=O del grupo carbonilo del acrilato, a  $1435\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-H de deformación del grupo metilo y a  $1155\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace COO del acetato.

El segundo espectro perteneciente al poliestireno (PS) con sus señales características a  $3060 - 3025\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace C-H de alargamiento del anillo aromático, a  $2919$  y  $2849\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-H de alargamiento pertenecientes a las cadenas alifáticas ( $\text{CH}_2$ , CH), cuatro señales características de la monosustitución del anillo aromático comprendidas entre  $1943$  y  $1737\text{ cm}^{-1}$  y dos señales intensas a  $754$  y  $694\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a las vibraciones de los enlaces C-H de deformación del anillo aromático.

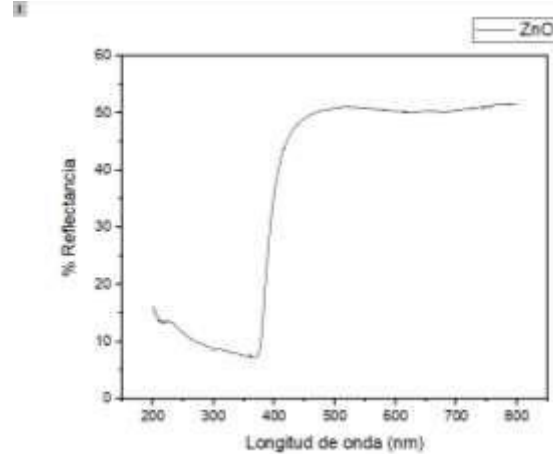
El tercer espectro corresponde al Poli(acrilato de metilo-co-estireno), en donde se observan todas las señales características de los homopolímeros mencionadas anteriormente, con la diferencia en el cambio de intensidad de las señales debido a la relación 50:50 del copolímero.



**Figura: 2** Espectro infrarrojo de las matrices poliméricas, Poli(acrilato de metilo-co-estireno), Poliestireno y Poli(acrilato de metilo-co-estireno).

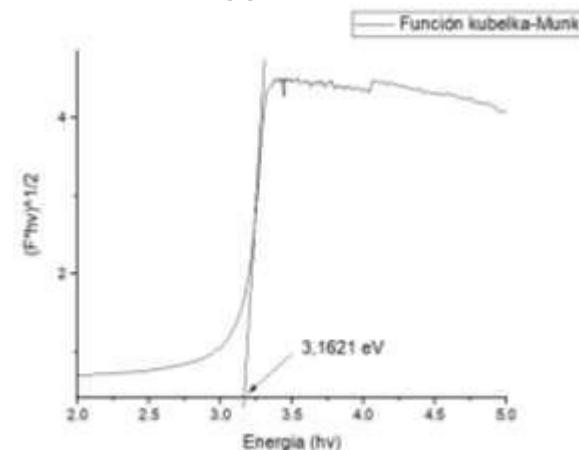
### Caracterización de las NP's ZnO por espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa.

En la **Figura 3** se observa el espectro UV-Vis con reflectancia difusa de la muestra sólida de ZnO graficando el porcentaje de reflectancia vs la longitud de onda (nm).



**Figura: 3** Curva de absorción UV-Vis con reflectancia difusa.

Complementando la información del espectro se utilizó un ajuste matemático con la ecuación de Kubelka-Munk para a determinación del band gap, (**Figura 4**). Se obtuvo el valor de  $3,16\text{ eV}$  referente al band gap, mientras que el valor reportado se encuentra  $3,26\text{ eV}$ . [4]

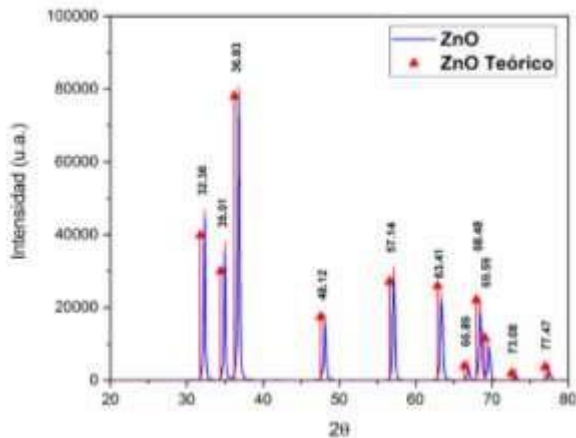


**Figura: 4** Curva de absorción UV-Vis con reflectancia difusa para muestras sólidas utilizado la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación del band gap.

Esta variación se atribuye a un tamaño menor en el cristal del ZnO sintetizado por el método sol-gel, esto se confirma con los cálculos realizados mediante la ecuación de Scherrer (**Tabla 1**) y el difractograma de rayos X (**Figura 5**).

**Caracterización de las NP's ZnO por Difracción de Rayos X (XRD)**

En la **Figura 5**, se observa el difractograma de rayos X del ZnO obtenido experimentalmente por la síntesis sol-gel comparado con el difractograma teórico obtenido de la ficha PDF#36-1451 mediante el programa "JADE", en donde se observa la correlación entre los dos difractogramas y se confirma la existencia de ZnO en fase wurtzita. Así mismo se observa la asignación de cada pico con los índices de Miller característicos para el ZnO: 32.36 (100), 35.01 (002), 36.83 (101), 48.12 (102), 57.14 (110), 63.41 (103), 66.89 (200), 69.48 (112), 69.59 (201), 73.08 (004) y 77.47 (202).



**Figura: 5** Difractograma de rayos X de las nanopartículas de ZnO después del tratamiento térmico, comparado con el difractograma teórico (PDF#36-1451).

Utilizando el índice de Miller del pico con mayor intensidad (101) se determinó el tamaño medio de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer (**Ec. 1**) en donde se despeja L (**Ec. 2**).

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

$\beta$  es la anchura del pico de difracción a la mitad de la altura máxima en radianes.

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X en nanómetros (nm).

K es una constante relacionada con la forma de cristalito, que normalmente se toma como 0.94.

L es el tamaño medio de cristalito y puede estar en grados o radianes, ya que  $\cos \theta$  corresponde al mismo número.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 2}$$

Posición (2θ)	FWHM	Tamaño de cristal L (nm)
36.83	0.2623119	6.8973

**Tabla 1:** Tamaño de cristal promedio de las nanopartículas de ZnO.

**Caracterización de compositos por espectrofotometría UV-Vis.**

Una vez teniendo los compositos se caracterizaron por espectrofotometría UV-Vis con los diferentes porcentajes de incorporación al igual que los polímeros testigos que funcionaron como punto de comparación. Todos estos compositos se sometieron a diferentes temperaturas, partiendo de temperatura ambiente (25, 50 y 100 °C) tal y como se muestra en las **Figuras 6, 7 y 8**.

En la **Figura 6** se observa que el poliestireno es el que aporta la mayor absorción de la radiación UV al composito, esto debido a las transiciones electrónicas que presenta el anillo aromático en su estructura. Mientras que en la **Figura 7** no hay una absorción aparente.

En los tres espectros se observa:

- 1) El aumento de la absorción con forme aumenta la temperatura.
- 2) El aporte de las NP's ZnO al aumentar la ventana espectral hasta el rango del visible, provocando así el cambio de coloración a amarillo.

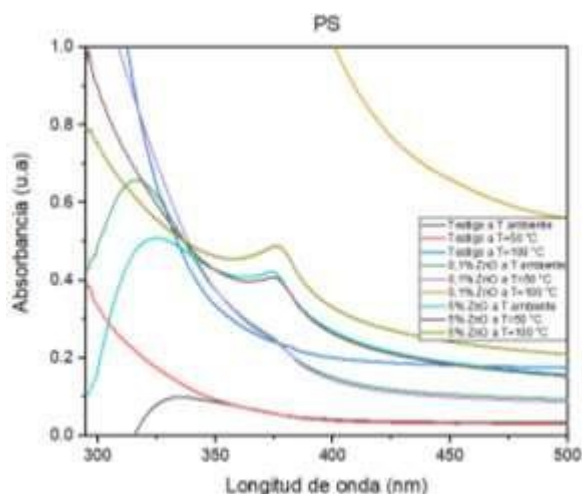


Figura: 6 Curva de absorción UV-Vis del Poliestieno con 0,1 y 5 % de incorporación de nanopartículas de ZnO evaluado en un rango de temperaturas de 25-100 °C.

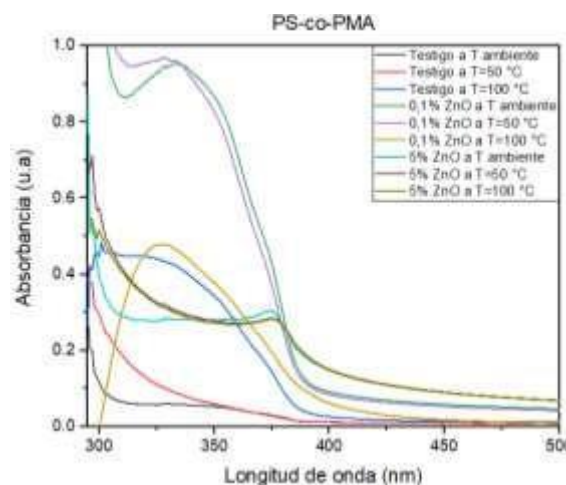


Figura: 8 Curva de absorción UV-Vis del poli(acrolato de metilo-co-estireno) con 0,1 y 5 % de incorporación de nanopartículas de ZnO evaluado en un rango de temperaturas de 25-100 °C.

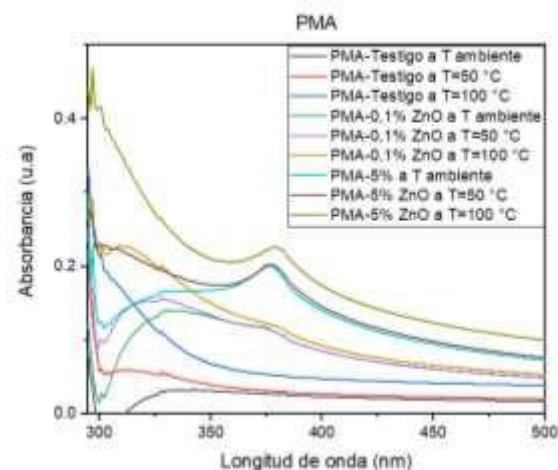


Figura: 7 Curva de absorción UV-Vis del Poli(acrilato de metilo) con 0,1 y 5 % de incorporación de nanopartículas de ZnO evaluado en un rango de temperaturas de 25-100 °C

### Conclusiones.

Se obtuvo un termo-sensor funcional del Poli(acrilato-co-estireno) modificado con nanopartículas de Óxido de Zinc que será utilizado como recubrimiento gracias a sus propiedades adherentes, con un rango de temperaturas de trabajo comprendidas entre 25 y 100 °C. También se logró demostrar la eficiencia del método sol-gel en la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc, obteniendo un tamaño de cristalito promedio menor a lo reportado con otros métodos de síntesis, esto último se comprobó con el espectrofotómetro UV-Vis con reflectancia difusa y el ajuste matemático usando la ecuación de Kubelka-Munk, obteniendo el valor del band gap de 3.16 eV.

### Agradecimientos.

Se agradece el apoyo económico de la Universidad de Guanajuato para la asistencia al congreso, a la Dra. Diana Mendoza Olivares y al Q. Fernando de Jesús Amezcua López por el apoyo en las caracterizaciones del material. De igual manera al proyecto 236IJ-19-26 de la convocatoria SICES GTO.

También se agradece de manera especial a la Sociedad Polimérica de México A.C. por la oportunidad de participar en el XXXII Congreso Nacional de la SPM celebrada en Boca del Río-Veracruz, Octubre 2019.

### Referencias.

[1] Jr-Hau He, Srikanth Singamaneni , Chih H Ho, Yen-Hsi Lin, Michael E McConney and Vladimir V Tsukruk, **2009**, *“A thermal sensor and switch based on a plasma polymer/ZnO suspended nanobelt bimorph structure”*, Nanotechnology 20.

[2] T. G. Smijs and S. Pavel, **2011**, *“Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: Focus on their safety and effectiveness,”* Nanotechnol. Sci. Appl., vol. 4, no. 1, pp. 95– 112.

[3] A. Kołodziejczak-radzimska and T. Jesionowski, **2014**, *“Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review”*, pp. 2833–2881.

[4][4]  
Pérez-T., J.A.; Gallego, J.L.; Stiven-R., W. & Riascos-L., H. **2008**. *“Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO)”* Scientia Et Technica [en línea] 2008, XIV. (Septiembre-Sin mes):

---

## **Desarrollo de nanocompositos poliméricos magnéticos aplicados en la adsorción de azul de metileno.**

María del Rayo González Cervantes <sup>af</sup>, María del Rosario Galindo González <sup>bg</sup>, Ricardo Mendoza Carrizalez <sup>ch</sup>, José Marco Balleza Ordaz <sup>di</sup>, Rosalba Fuentes Martínez <sup>ej</sup>, David Contreras López <sup>ek</sup>

a) Departamento de Química, división de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato; b) Catedrática CONACYT; c) Departamento de Procesos de Polimerización, centro de Investigación en Química Aplicada; d) Departamento de ciencias médicas, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato; e) Departamento de Ingeniería Química, división de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato; f) [mdr.gonzalezcervantes@gmail.com](mailto:mdr.gonzalezcervantes@gmail.com); g) [mr.galindo@ugto.mx](mailto:mr.galindo@ugto.mx); h) [ricardo.mendoza@ciqa.edu.mx](mailto:ricardo.mendoza@ciqa.edu.mx); i) [marco.balleza@fisica.ugto.mx](mailto:marco.balleza@fisica.ugto.mx); j) [rosalba@ugto.mx](mailto:rosalba@ugto.mx); k) [david.contreras@ugto.mx](mailto:david.contreras@ugto.mx).

**Resumen:** En la actualidad, la ciencia y tecnología busca la manera de resolver los problemas generados al medio ambiente, en gran medida al tratamiento de agua residuales debido a que la industria química acumula cada año alrededor de 300- 500 millones de toneladas de metales pesados, disolventes, sedimentos tóxicos y otros residuos, contribuyendo principalmente con contaminantes de tipo orgánico, entre los que se encuentran los pigmentos y colorantes, ejemplo de ellos es el azul de metileno, residuo de la industria textil ( compuesto orgánico conformado con un anillo policromático que contiene un átomo de nitrógeno y azufre). Alrededor de esta problemática de lo carga orgánica en los residuos industriales se han hecho diversas investigaciones, por lo que el manejo de compositos permite llevar a cabo la adsorción de metales debido a su propiedad magnéticas y catalíticas.

En este presente trabajo de investigación se desarrollaron nanocompositos, a través de una matriz polimérica de un acrilato de etilo, reforzado con nanopartículas magnetita donde la concentración fue de 0.125%, 0.25%, 0.5% y 1% en peso con relación al polímero. Dichos nanocompositos poliméricos se utilizaron en la electro-adsorción de una concentración de 200 ppm de azul de metileno. Siendo los más prometedores, aquellos que contienen un porcentaje mayor de magnetita.

### **Introducción.**

En la actualidad a nivel mundial el agua de buena calidad es requerida como materia prima en la industria, el 22% es requerida en las industrias; de esta cantidad el 70% es vertida por las industrias sin previos tratamientos. Un caso en particular, son las aguas residuales generadas por la industria textil, donde una cantidad apreciable tiene compuestos orgánicos tipo Azo específicamente azul de metileno. Existe mucho esfuerzo en reducir las cantidades de aguas contaminadas por azul de metileno debido a los efectos que este tiene en la flora y fauna, que interacciona principalmente, otra consecuencia que presenta la presencia del azul de metileno es que reduce la cantidad de oxígeno en el agua y afecta al desarrollo y crecimiento de la flora debido a que impide el paso de los rayos de sol. Es por ello que, a través de la innovación y el desarrollo de nuevas estrategias o compuestos se busca eliminar el azul de metileno mediante la adsorción de estos compuestos orgánicos.

Alrededor de esta problemática en lo que se refiere a la carga orgánica en los residuos industriales se han hecho diversas investigaciones, por lo que el manejo de compositos de oxido metálico han llegado a ser una alternativa, dado que permite llevar a cabo la adsorción de compuestos orgánicos debido a sus propiedades magnéticas y catalíticas.

Los métodos comúnmente utilizados en la remoción de azul de metileno son muy variados, entre ellos están la separación por membrana de intercambio iónico, la floculación, la coagulación, la ozonoterapia, el tratamiento aeróbico o anaeróbico y la adsorción(electro-adsorción) para eliminar los colorantes de las aguas residuales teñidas (Yanhui Li, Junio 2013). El método más utilizado en remoción es el electro-adsorción ya que se obtiene un mayor porcentaje de adsorción de colorantes. La utilización de los nanocompositos en esta es la propuesta en el presente trabajo de investigación por medio del uso de nanocompositos ferromagnéticos integradas en un matriz polimérica de acrilato de etilo. Cabe recordar un compositos se obtienen mediante la unión de dos

materiales: una como matriz (medio continuo) y el refuerzo (medio dispersantes: nanopartícula), con el fin de obtener nuevas propiedades de sus componentes originales.

Las nanopartículas es aquella que se caracteriza por tener una tamaño menor a 100 nm, debido estas características son muy utilizadas como catalizadores, en recubrimiento, adsorbentes y como inmovilizadores; el refuerzo que se trabajo fue un óxido metálico (estos compuestos semiconductores estos compuestos constituyen una amplia aplicabilidad en el almacenamiento de información, medicina, catálisis ambiental, sensores, actuadores, batería de iones de litio y materiales de electrodo supercapacitor); y debido a su capacidad magnética en este caso se aplicará como el refuerzo. En este presente trabajo se escogió a la magnetita ( $Fe_3O_4$ ) debido a su capacidad magnética. Los óxidos al ser incorporados en una matriz polimérica aumentan sus características mutuamente.

Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, protección UV, aumentar la capacidad de adsorción, dureza o conductividad. El composito que se trató en este presente trabajo está constituido por una matriz de poli (acrilato de etilo), donde el polímero se desarrolló mediante una polimerización de radicales libres por medio de la solución y como refuerzo un oxido metálico siendo este caso la magnetita para lo adsorción de azul de metileno mediante los porcentajes de 1%, 0.5%, 0.25% y 0.125% de magnetita en peso del polímero.

### Parte experimental.

#### Materiales.

Monómero acrilato de etilo, peróxido de benzoilo (BPO), Tolueno,  $FeCl_3$ ,  $FeCl_2$ , NaOH, fueron adquiridos por Aldrich con una alta pureza, Matraz aforado 100 mL, Embudo de separación, Vaso de precipitado de 250 ml, Agitador magnético, Parrilla, Probeta, Pipeta de 10 mL, Espátula, 2 Vaso de 100 mL, Embudo, Matraz Erlenmeyer 250 mL,

#### Síntesis por (Co) precipitación Magnetita.

Se prepararon tres soluciones 0.1 M  $FeCl_3$ , 0.05 M  $FeCl_2$  y 2M KOH. Se calentó la solución de KOH a 60°C y se la solución de  $FeCl_3$  con la  $FeCl_2$  mezclados en el

embudo de separación donde se añadió gota a gota en constante agitación, se agito durante 30 min a 300 rpm a 60°C. Se detuvo la reacción, y mediante un imán dejo que precipite y realizo 5 lavados con agua destilada y uno con etanol. Dejar secar a temperatura ambiente

#### Síntesis de Poli (Acrilato de etilo).

Se puso 40 mL de tolueno a una agitación 300 rpm, a 75±5 °C, posteriormente se añadió el monómero 8 mL Acrilato de etilo con iniciador peróxido de bencilo (BPO) en una proporción de 100:1 en mol al monómero. Mantuvo a una temperatura de 75 °C, se dejó 2 h en reacción, una temperatura controlada de 80°C y en constante observación se dejó evaporando hasta que se nuestro viscoso que es el polímero con un poco de tolueno y se lava con etanol se pesó y se puso a secar en la estufa.

#### Incorporaciones.

En cuatro viales se agregó 0.4 g de poli (acrilato de etilo) a los cuales se les agregaron 4 diferentes porcentajes de magnetita siendo; (0.125%, 0.25%, 0.5% y 1.0%) calculando en peso del polímero, se sónico con 5 ml de tolueno durante 6 h de polímero como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. incorporación en los polímeros de magnetita a diferentes porcentajes en peso de polímero.

Polímero	Magnetita en % de W en Polímero
Poli (acrilato de etilo)	0.125
	0.25
	0.5
	1.0

#### Resultados y discusión.

Al comparar visualmente la distribución de las nanopartículas con la matriz después de las 6 h de sonicación, se tuvo como resultado que donde hubo mayor porcentaje, mostró una mejor

dispersión y un color más fuerte a comparación de los otros porcentajes (ilustración 1.)

Ilustración 1. Compositos 1%, 0.5%, 0.25%, y 0.125% después de la incorporación por medio de sonicación.



Mediante el método de espectroscopia de infrarrojo en placas de KBr, se buscó comprobar alguna interacción del polímero con las partículas magnéticas como medio dispersor se utilizó el cloroformo Tabla 2. aunque existen otros picos como de -OH (3650 cm<sup>-1</sup>), y por este medio se puede identificar los grupos funcionales de la matriz y el refuerzo.

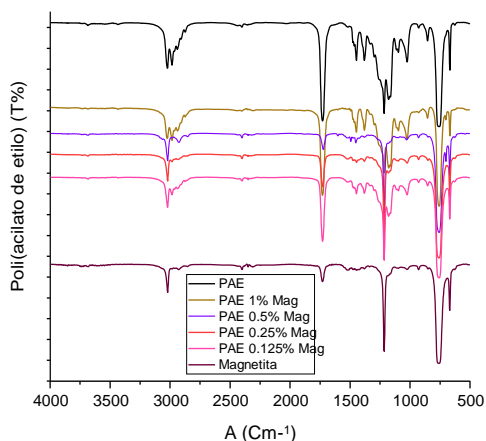
Tabla 1. Se muestra los picos del disolvente utilizado el cloroformo en Infrarrojo.

(cm <sup>-1</sup> )	Tipo vibración	de	Enlace
3020	Estiramiento		C-H
1215	Flexión		C-H
758	Estiramiento		C-Cl
669	Flexión		C-Cl

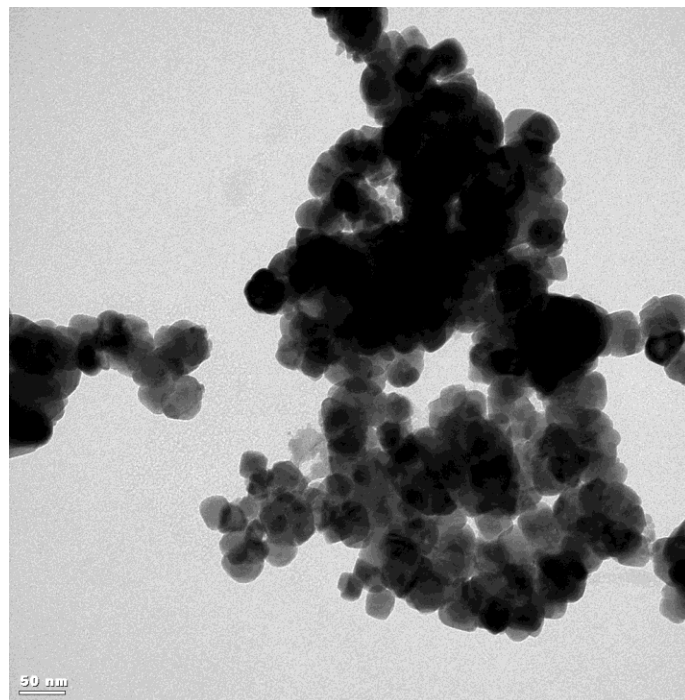
Tabla 2. Picos de la magnetita en los Espectros de IR

3020		O-H
580	Alargamiento	Fe-O

Ilustración 2. Espectros de IR de Acrilato de etilo y magnetita solos y con refuerzos 0.125%, 0.25%, 0.5 y 1 %



Como se muestra la ilustración 2. Los espectros de IR en la banda 2900 cm<sup>-1</sup> se muestra un pico del polímero donde en los diferentes porcentajes de magnetita a mayor porcentaje disminuye y se desplaza a 2800, el otro pico que se disminuyen es entre 1800-1600 cm<sup>-1</sup> donde los dos picos en los porcentajes 0.5, 0.25 y 0.125 % mientras que en el de 700 cm<sup>-1</sup> donde se encuentra la magnetita, se observa que el pico está creciendo conforme disminuye en la cantidad porcentaje de magnetita



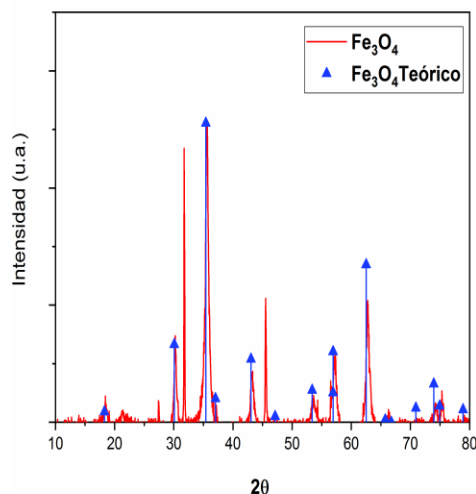
estos, se debe que las incorporaciones hace que la las moléculas de Acrilato se tensa debido a esto se puede decir que la partículas magnéticas están dentro de la matrices poliméricas

Ilustración 3. Microscopia TEM Magnetita

En la ilustración 3. se muestra una microscopia del TEM sacada a 50 nm se observa como la magnetita tiene un tamaño de 30 nm siendo este tamaño el indicado para las nanopartículas, y a su vez se denota que las partículas estructuralmente están homogéneas.

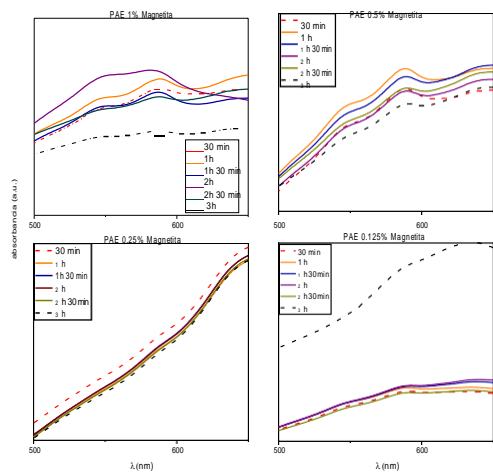


Ilustración 4. Difractograma Rayos X comparando la magnetita Teórica Vs Experimental



En la ilustración 4. Se muestra el difractograma de Rayos X se hace una comparación con la estructura de magnetita propuesto teóricamente que se denota de color azul y el elaborado experimentalmente por nosotros, en el cual se observa que los picos coinciden, y siendo en el pico que se encuentra entre el 36 donde se encuentra el Fe, debido a este pico se demostró que lo que se obtuvo fue efectivamente la magnetita.

Ilustración 5. Se muestra los UV-vis después de la electro-adsorción de los 4 compositos



En la ilustración 5. Se muestra los espectros de las de UV-vis de cada compositos en gráficos individuales donde se muestra que los porcentajes del 1%, 0.5% y 0.25% donde se muestra la capacidad de adsorción del azul de metilenos; longitud de onda donde el azul de metileno adsorbe se encuentra entre los rangos de 540 a 580. El porcentaje donde se demuestra con mayor claridad es en el 0.25% debido a que solo muestra pura adsorción y en los otros porcentajes ahí una desorción entre la primera y segunda hora de reacción.

**Conclusiones.**

De acuerdo con los datos obtenidos mediante IR se pudo determinar la incorporación de la magnetita a la matriz polimérica.

Mediante la espectroscopia de UV-vis fue posible observar la eficiencia de remoción del azul de metileno en solución, empleando compositos con diferentes porcentajes de magnetita, siendo los de mejores resultados los de 1%, 0.5% y 0.25%.

**Agradecimientos.**

Al proyecto 095 de la convocatoria CII-UGTO-2019 por la beca otorgada.

**Referencias.**

1. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, and R. N. Muller, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications, *Chem. Rev.*, 108, 2064–2110, (2008).
2. Q Song and Z. J. Zhang, Correlation between Spin-Orbital Coupling and the Superparamagnetic Properties in Magnetite and Cobalt Ferrite Spinel Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 23, (2006).
3. Abdelwahab, M. E. (May 2019). Fabricated and functionalized magnetite/ phenylenediamine/ cellulose acetate nanocomposite for adsorptive removal of methylene blue. *Volumen 128*(196-203).
4. Abdullah A. Basaleh, M. H.-M. (junio 2019). Methylene Blue removal using polyamide- vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering Volumen 7*, 103-107

## Síntesis de Óxido de Grafeno (GO) por exfoliación electroquímica y su reducción por química verde

Gerardo Flores Jerónimo\*, Carlos A. Guerrero Salazar, Virgilio González González

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Pedro de Alba S/N. Ciudad Universitaria San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451, \*gerardo.floresjr@uanl.edu.mx

### Resumen

En los últimos años, el grafeno ha atraído la atención de investigadores de distintas ramas de la ciencia debido a las excelentes propiedades que posee y a sus diversas aplicaciones. El método más común de obtener grafeno es mediante la oxidación química de grafito, dando como resultado óxido de grafeno (GO); posteriormente se reduce, química o térmicamente, a óxido de grafeno reducido (rGO). Sin embargo, la síntesis de GO y su posterior reducción generalmente involucra el uso de agentes oxidantes y reductores nocivos para el ambiente y tóxicos para el hombre y otros organismos. En este trabajo se realizó la oxidación de grafito por el método de exfoliación electroquímica para obtener GO, para después reducirlo usando como agente reductor el extracto acuoso de hojas de Azadirachta Indica, planta conocida comúnmente como Neem. Las muestras de grafito y GO, antes y después de su reducción, fueron caracterizadas por difracción de rayos X en polvo (XRD), espectroscopia de infrarrojo (ATR), espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido (SEM). Los resultados obtenidos demuestran que a mayor concentración del extracto acuoso de hojas de Neem, mayor el grado de reducción del óxido de grafeno.

### Introducción

El grafeno, uno de los materiales de tamaño nanométrico más estudiado actualmente, consiste en un arreglo bidimensional de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  que se obtiene por la separación de las láminas de carbono que componen el grafito. El grafeno posee propiedades físicas, químicas, mecánicas, ópticas y de conductividad térmica y electrónica sobresalientes, lo que le da un amplio potencial para su uso en distintas áreas de la ciencia y tecnología.

Dentro de los métodos más comunes para la síntesis de grafeno se encuentran: la exfoliación mecánica de grafito [1], deposición química de vapor (CVD) [2], descomposición térmica de carburo de silicio (SiC) [3], exfoliación electroquímica [4, 5] y métodos químicos de oxidación y reducción; de estos últimos, el método de Hummers [6] es el que se usa más ampliamente [7] debido a su rendimiento.

La separación de capas del grafito por exfoliación electroquímica es sencilla, amigable con el ambiente y no requiere de equipos ni reactivos complejos [4]. El equipo necesario para hacer uso de esta técnica consta de dos electrodos que se conectan a una fuente de voltaje, donde una barra o cilindro de grafito puede actuar como ánodo (+) o cátodo (-) en conjunto con un electrodo metálico. Los electrodos

se sumergen en ácidos o soluciones salinas que actúan como electrolitos. Al aplicar un voltaje, los electrodos se polarizan y atraen a las especies iónicas de carga opuesta, introduciéndose entre las capas de carbono del electrodo de grafito, provocando su expansión y separación. El material que se obtiene al final consiste en láminas de carbono con impurezas de oxígeno e hidrógeno y se conoce como óxido de grafeno o GO.

Para la remoción de impurezas, y recuperación del grafeno, se debe hacer uso de un agente reductor, siendo el más eficiente la hidrazina  $N_2H_4$ ; sin embargo, este reactivo es altamente nocivo para el ambiente y la salud de los seres vivos. Una alternativa amigable con el ambiente consiste en efectuar la reducción con “agentes reductores verdes”, los cuales no producen residuos tóxicos [8]. Entre los agentes reductores verdes se han investigado ácidos orgánicos, microorganismos, azúcares de origen vegetal, antioxidantes, aminoácidos, proteínas y extractos de plantas.

En este trabajo se realizó la síntesis de GO por exfoliación electroquímica haciendo uso de una placa de grafito como ánodo y de una placa metálica como cátodo. Posteriormente se efectuó la reducción de óxido de grafeno con extracto de hojas de la planta Azadirachta Indica, comúnmente conocida como

neem. Existen trabajos previos reportados por otros autores donde se aprovechan las propiedades reductoras del Neem en la síntesis de nanopartículas de oro y plata [9, 10], así como de nanocompuestos Au-rGO y Ag-rGO [11].

## Parte experimental

### Materiales

Para la síntesis de GO se empleó como ánodo una placa de grafito de 2.5 x 3 x 1 cm (Especialidades de Grafito S.A. de C.V.) y como cátodo, un rectángulo de malla de acero inoxidable (calibre 16) con las mismas dimensiones de área que la placa de grafito. El electrolito usado fue ácido fosfórico,  $H_3PO_4$  (CTR Scientific®, 85%). Se utilizó hidróxido de potasio, KOH (CTR Scientific®) de grado analítico para la neutralización del  $H_3PO_4$ . Para aplicar corriente eléctrica a través de los electrodos, se usó una fuente de voltaje QW® modelo QW-MS305D. Las hojas de neem fueron recolectadas en la Facultad de Agronomía, Unidad Académica Marín, de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

### Síntesis de GO

Ambos electrodos se sumergieron en 20 mL de  $H_3PO_4$  contenidos en un vaso de precipitados de 50 mL y se conectaron a la fuente de voltaje. Se ajustó el voltaje en 10 V con una corriente de ~5 A y se aplicó durante 10 min. El procedimiento se repitió hasta obtener una cantidad considerable de grafito exfoliado. Posteriormente, la dispersión ácido/GO se neutralizó añadiendo KOH 10 M por goteo y revisando el pH con tiras de papel indicador. El GO se lavó y se separó de la solución mediante filtrado al vacío, añadiendo 1L de agua desionizada. El filtrado se secó durante 24 h en una estufa a 60 °C y se pulverizó en un mortero de ágata.

### Obtención de extracto acuoso de hojas de neem

Las hojas frescas de neem se lavaron con agua desionizada para remover el polvo y suciedad. Posteriormente se secaron colocándolas en una estufa a 60°C durante 3 días, hasta que estas pasaron de una coloración verde a café y se volvieron quebradizas. Las hojas se pulverizaron en una licuadora y el polvo se almacenó en bolsas plásticas transparentes dentro de un desecador.

El extracto se preparó depositando 1 g de polvo de Neem por cada 20 mL de agua desionizada en un

matraz Erlenmeyer. El matraz se tapó con un tapón de hule y se calentó a 90 °C durante 2 h con agitación magnética. La coloración del agua pasó de ser transparente a café turbia. El líquido obtenido se filtró al vacío y se desechó el filtrado sólido.

### Reducción de GO con extracto acuoso de hojas de neem

Se prepararon 3 soluciones con cantidades diferentes de extracto de neem (20, 40 y 60 mL) a las cuales se añadió la cantidad correspondiente de agua desionizada para completar 100 mL. A cada solución se añadieron 100 mg de GO obtenido por exfoliación electroquímica y se colocaron en un sistema de ultrasonido durante 2 h para dispersar el GO. Posteriormente, cada dispersión se colocó en un sistema de calentamiento con reflujo y agitación magnética y se dejaron reaccionar durante 48 h a 90°C. Transcurrido el tiempo de reacción, las dispersiones se colocaron en tubos de ensayo de teflón y se centrifugaron a 9000 rpm durante 20 min. El procedimiento se repitió en 4 ocasiones, retirando el líquido con extracto de neem y añadiendo agua desionizada a los tubos de ensayo para lavar el rGO y remover las trazas del extracto de neem. Al no observarse más la coloración café turbia del extracto de Neem, el líquido fue removido y los tubos con rGO se colocaron en una estufa a 60 °C durante 24 h. Los residuos sólidos de rGO fueron retirados de los tubos de ensayo con una espátula metálica y pulverizados en un mortero de ágata. Los polvos obtenidos fueron nombrados como rGO\_20, rGO\_40 y rGO\_60 en función del volumen de extracto de neem usado para su síntesis.

### Instrumentación

#### Difracción de rayos X en polvo (XRD)

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo usando la técnica de difracción de rayos X (XRD) en polvo (difractómetro Bruker® modelo D8) con radiación de  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ), detector de centello y filtros de níquel. Las mediciones se realizaron en un rango  $2\theta$  de 10 a 80° con un tamaño de paso de 0.05° y con un intervalo de 0.5 por cada paso.

#### Espectroscopia de infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada (ATR)

Los grupos funcionales en las muestras de grafito, GO y rGO fueron caracterizados usando un

espectrofotómetro de infrarrojo (Thermo Scientific® FTIR modelo Nicolet 6700) en un rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros fueron adquiridos en modo de transmitancia y las muestras en polvo fueron analizadas directamente con el accesorio para ATR con cristal de diamante. Antes de realizar los análisis, las muestras fueron colocadas en una estufa a 60 °C durante 24 h y se colocaron en viales de vidrio con tapa rosca.

### Espectroscopia Raman

Las muestras de grafito, GO y rGO, se caracterizaron usando espectroscopia Raman (Thermo Scientific® DXR Raman Microscope) con haz monocromático de 532nm a temperatura ambiente. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de 900 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para analizar la morfología de las nanopartículas obtenidas se usó un microscopio electrónico de barrido (FEI® modelo Nova NanoSEM200). Una pequeña porción de la muestra se colocó sobre cinta adhesiva de grafito, montándose ésta sobre un portamuestras de aluminio; el exceso de material fue retirado con aire comprimido. Las muestras se observaron a 10 kV de voltaje de aceleración y 5 mm de distancia de trabajo en modo de campo libre.

## Resultados y discusión

### Difracción de rayos X

La figura 1 muestra los difractogramas de las muestras de grafito, GO y rGO. El espectro del grafito muestra un pico intenso en el ángulo 26.46° el cual corresponde a la reflexión en el plano (002) de la estructura gráfica [12]. La distancia interplanar calculada es de 0.337 nm. En el difractograma del GO, la intensidad del pico en 26.46° disminuye considerablemente, apareciendo un nuevo pico en 11.30° lo cual se ocasiona debido a la expansión entre las capas de grafito por la introducción de grupos funcionales que contienen oxígeno [13] y la consecuente distorsión del arreglo hexagonal de los átomos de carbono del grafito. Sin embargo, se sigue observando un pico menos intenso a 26.69°, indicando que la oxidación del grafito no fue completa. La distancia interplanar para el GO es

0.782 nm, mucho mayor a la del grafito debido a, como ya se mencionó, la expansión entre las capas al anclarse los grupos funcionales que contienen oxígeno.

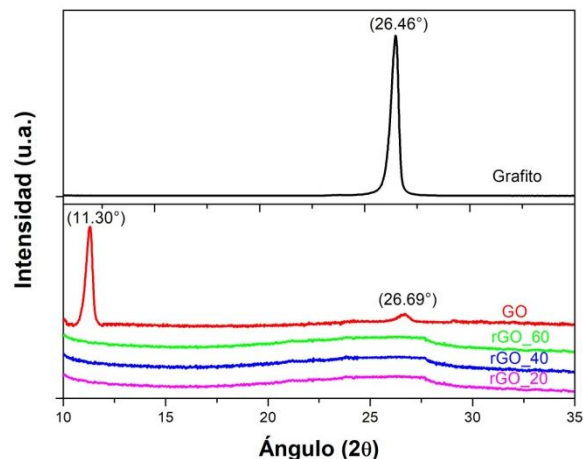


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X en polvo de muestras de Grafito, GO y rGO.

En los difractogramas del rGO reducido con diferentes concentraciones del extracto de neem, se puede apreciar la desaparición del pico en 11.30° del GO lo cual es indicio de la remoción de impurezas de grupos funcionales de oxígeno que ocasionaban la distorsión de los planos de carbono. Además se observa la reaparición de picos bastante anchos con punto máximo en el ángulo 27.49°, lo que se atribuye a la reestructuración de las láminas de carbono a una hibridación de tipo  $sp^2$ . La baja intensidad de los picos obtenidos comparados con el que exhibe el grafito, se debe a que las láminas de carbono que se obtienen no poseen una orientación uniforme y se encuentran bastante desordenadas, lo que disminuye considerablemente las interferencias constructivas de los rayos X difractados. Se calculó la distancia interplanar para las diferentes muestras de rGO, encontrándose prácticamente el mismo valor para las tres 0.323 nm, valor muy cercano al del grafito, siendo esto una prueba de la reducción del GO.

### Espectroscopia de Infrarrojo

Para corroborar la oxidación del grafito y la posterior remoción de los grupos funcionales de oxígeno en las muestras de rGO, se realizó un análisis de

espectroscopia de infrarrojo, el resultado se aprecia en la figura 2.

El espectro IR del grafito exhibe una banda ancha que se extiende desde  $\sim 3650$  hasta  $2970\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces  $O-H$ . Este grupo funcional se encuentra presente en la muestra de grafito debido a que trazas de humedad ambiental pudieron adsorberse en la superficie de la muestra. Además se puede observar una banda en  $1632\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces  $C=C$ .

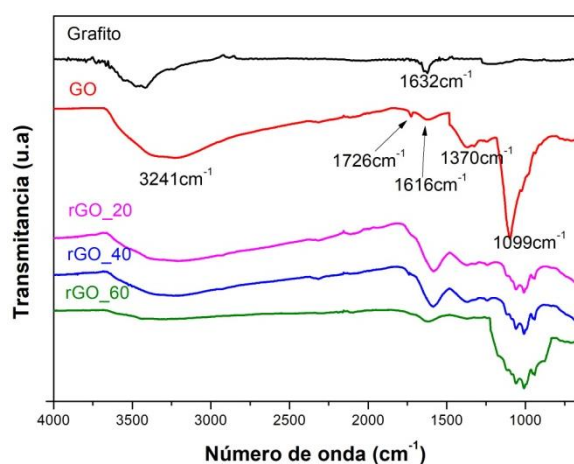


Figura 2. Espectros FTIR-ATR de grafito, GO y rGO.

En el espectro de GO se puede observar un ensanchamiento en la banda característica del grupo funcional  $O-H$  que se extiende desde  $\sim 3670$  hasta  $2430\text{ cm}^{-1}$  además de ser más intensa. También se pueden observar bandas características de una estructura oxigenada. En  $1726\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda característica de las vibraciones de los enlaces de tipo carbonilo y carboxilo  $C=O$ ; la banda a  $1370\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de enlaces tipo  $O-H$ ; por último, la banda que se observa a  $1099\text{ cm}^{-1}$  es característica de los grupos epoxi  $C-O-C$  y alcoxi  $C-O$ . Los resultados anteriores muestran que el GO contiene una estructura con abundantes grupos funcionales de oxígeno. La banda que se observa a  $1616\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces  $C=C$  y es menos intensa que en la muestra de grafito, indicando un decremento en la cantidad este tipo de enlaces.

Los espectros de las muestras de rGO muestran una disminución en la intensidad de las bandas asociadas

a los grupos funcionales con oxígeno. La banda característica del grupo funcional  $O-H$  no es tan intensa ni tiene una amplitud tan grande como en el GO. La banda de absorción de los grupos funcionales carbonilo y carboxilo  $C=O$  que en el espectro de GO se ubica en  $1726\text{ cm}^{-1}$  desaparece por completo al reducir con extracto de neem. La banda de los grupos epoxi  $C-O-C$  y alcoxi  $C-O$  disminuye su intensidad en los espectros de rGO, sin embargo, se puede apreciar un ensanchamiento en dicha banda en el rango de  $1100$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye a vibraciones de estiramiento de los enlaces  $Si-O$  que se encuentra presente hasta en un 2.58% de composición química en las hojas de neem [14]. La banda característica del grupo funcional  $C=C$  localizada a  $1632\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de grafito y a  $1616\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de GO tiene un corrimiento a un número de onda menor ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ) en las muestras de rGO además de que se incrementa su intensidad indicando la restauración de los enlaces entre carbono, lo cual aunado a la disminución en intensidad de las bandas de grupos funcionales de oxígeno indica una reducción parcial del GO.

### Espectroscopia Raman

Las principales bandas que se pueden encontrar en los espectros Raman de materiales de carbono con estructura gráfica son la  $G$  y la  $D$ . La banda  $G$ , ubicada a  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ , se puede encontrar en todos los materiales de carbono con hibridación  $sp^2$ . Dicha banda se debe a las vibraciones de estiramiento de los enlaces  $C-C$  y su existencia no requiere la presencia de anillos aromáticos. La banda  $D$ , ubicada a  $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$ , se comienza a hacer presente en los espectros de materiales de carbono cuya estructura no difiere mucho a la del grafito, pero con un grado de desorden significativo respecto al mismo y su origen se debe a los movimientos radiales de los átomos de carbono en los anillos aromáticos [15,16]. La relación en la intensidad entre ambas bandas ( $I_D/I_G$ ) indica el grado de desorden estructural relacionado con la cantidad de defectos, la orientación de las láminas de carbono y bordes de láminas [17]. En la figura 3 se pueden observar los espectros Raman de las muestras de grafito, GO y rGO.

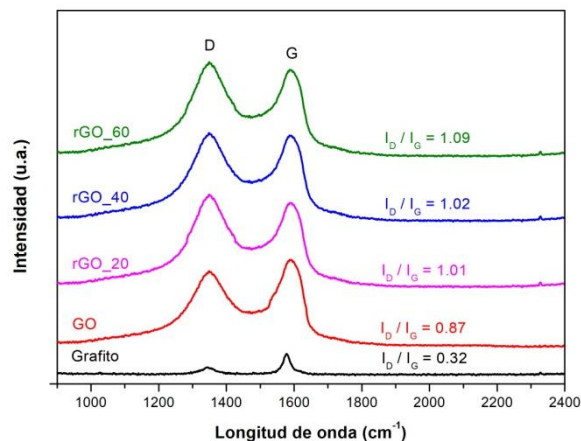


Figura 3. Espectros Raman y relación  $I_D/I_G$  de grafito, GO y rGO.

En el espectro del grafito se observa que la intensidad de la banda  $G$  ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) es significativamente más grande que las de la banda  $D$  ( $1345\text{ cm}^{-1}$ ) teniendo una relación  $I_D/I_G = 0.32$ . Ese resultado indica una baja cantidad de defectos y/o desorden en el material ocasionado principalmente por las moléculas de agua cristalizadas y/o adsorbidas dentro de la estructura, como lo muestra el espectro IR. El espectro de GO muestra un incremento significativo en la relación  $I_D/I_G = 0.87$  lo cual se debe a la disminución de enlaces tipo  $sp^2$  entre átomos de carbono por el intercalamiento de grupos funcionales oxigenados durante la exfoliación electroquímica. El resultado concuerda con el espectro infrarrojo, donde se confirma una mayor cantidad de grupos funcionales de oxígeno comparado con la muestra de grafito que solo contiene el grupo funcional  $-OH$ . Al efectuar la reducción de las muestras de GO con extracto de Neem, la relación  $I_D/I_G$  incrementa a valores de 1.01 – 1.09, que se atribuyen a una extensa variación en la orientación de los planos hexagonales de carbono. Debido a que el espectro de IR muestra una menor cantidad de grupos funcionales presentes en las muestras, se sugiere que la reducción del GO ocasiona la fragmentación de la estructura dando como resultado una gran cantidad de dominios con estructura de tipo grafeno de diferentes tamaños.

#### Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 4 se observan las imágenes obtenidas mediante SEM de las muestras de grafito, GO y rGO. El polvo de grafito se obtuvo limando la placa de

grafito, por lo que las partículas son relativamente grandes, del orden de micras, y con mucha variación en su morfología.

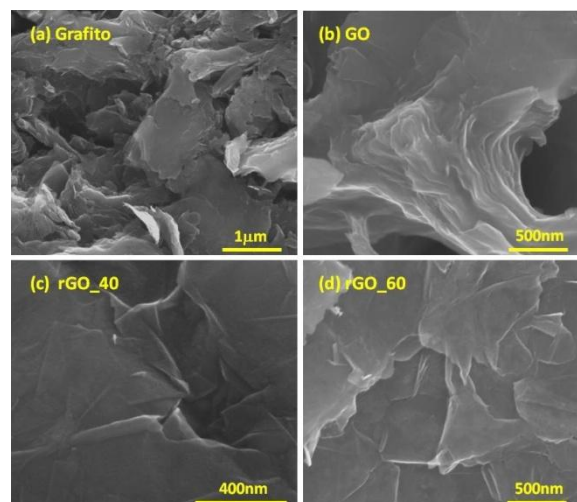


Figura 4. Imágenes de SEM de (a) grafito, (b) GO, (c) rGO\_40 y (d) rGO\_60.

La figura 4 (b) muestra un aglomerado de hojas de GO con espesores bastante finos, del orden de nanómetros, indicando una buena exfoliación del grafito durante el proceso de oxidación. Los aglomerados son ocasionados por la alta cantidad de grupos funcionales de oxígeno presentes en las muestras los cuales se enlazan covalentemente con los átomos de carbono, distorsionando y uniendo las capas de carbono con hibridación  $sp^2$ . Las micrografías de las muestras de óxido de grafeno reducido (rGO\_40 y rGO\_60) muestran pliegos finos con arrugas y dobleces de una morfología bidimensional, libre de impurezas, y con menos aglomeraciones que las que posee la muestra de GO debido a la remoción de grupos funcionales de oxígeno y a la restauración de enlaces de tipo  $sp^2$ .

#### Conclusiones

El extracto acuoso de las hojas de neem es capaz de remover las impurezas de oxígeno enlazadas a la superficie del GO, reduciendo este compuesto y regenerando parcialmente los enlaces  $sp^2$  de tipo grafítico. Se observa que el grado de reducción obtenido en cada muestra es proporcional a la cantidad de extracto agregado, por lo que a mayor concentración de extracto de Neem, menos grupos

funcionales de oxígeno en las láminas de óxido de grafeno reducido.

### Agradecimientos

Se agradece al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) y al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA), ambos pertenecientes a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las facilidades brindadas durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

### Referencias

1. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
2. Somani, P.R., S.P. Somani, and M. Umeno, *Planer nano-graphenes from camphor by CVD*. Chemical Physics Letters, 2006. **430**(1-3): p. 56-59.
3. Rollings, E., et al., *Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(9-10): p. 2172-2177.
4. Liu, J., et al., *A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core*. Rsc Advances, 2013. **3**(29): p. 11745-11750.
5. Abdelkader, A., et al., *How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite*. Nanoscale, 2015. **7**(16): p. 6944-6956.
6. Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the american chemical society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
7. Khan, M.B., M. Parvaz, and Z.H. Khan, *Graphene Oxide: Synthesis and Characterization*, in *Recent Trends in Nanomaterials*. 2017, Springer. p. 1-28.
8. De Silva, K., et al., *Chemical reduction of graphene oxide using green reductants*. Carbon, 2017. **119**: p. 190-199.
9. Tripathi, A., et al., *Antibacterial applications of silver nanoparticles synthesized by aqueous extract of Azadirachta indica (Neem) leaves*. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2009. **5**(1): p. 93-98.
10. Shankar, S.S., et al., *Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using Neem (Azadirachta indica) leaf broth*. Journal of colloid and interface science, 2004. **275**(2): p. 496-502.
11. Hareesh, K., et al., *Bio-green synthesis of Ag-GO, Au-GO and Ag-Au-GO nanocomposites using Azadirachta indica: its application in SERS and cell viability*. Materials Research Express, 2016. **3**(7): p. 075010.
12. Dong, L.-l., et al., *A novel fabrication of graphene by chemical reaction with a green reductant*. Chemical Engineering Journal, 2016. **306**: p. 754-762.
13. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. Advanced materials, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
14. Khattri, S. and M. Singh, *Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption*. Journal of hazardous materials, 2009. **167**(1-3): p. 1089-1094.
15. Dresselhaus, M.S., et al., *Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy*. Nano letters, 2010. **10**(3): p. 751-758.
16. Malard, L., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5-6): p. 51-87.
17. Chua, C.K. and M. Pumera, *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(1): p. 291-312.

## ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO (V) POR ELECTRODESIONIZACIÓN

Judith Cardoso-Martínez<sup>a\*</sup>, Eunice Angélica Rancho-Cerón<sup>a</sup>, Jorge Vázquez-Arenas<sup>b</sup>

a) Departamento de Física, CBI, UAMI. Ap. Postal b) IPN, UPIITA; correo electrónico: jcam@xanum.uam.mx.

**Resumen:** En México existen altas concentraciones de arsénico en el agua, ya sea por la propia geología, actividades mineras o yacimientos hidrotermales, además del aprovechamiento intensivo de los acuíferos. La Organización Mundial de la Salud recomendó establecer un máximo permisible de 0.01mg/L en agua potable. Las especies arsenicales son altamente tóxicas y se acumulan en órganos muy irrigados como son hígado, riñón, pulmón y vejiga, causando serios problemas de salud. El objetivo de este trabajo es optimizar la remoción de arsénico (V) empleando la técnica de electrodesionización (EDI). Para lograr este objetivo se construyó una celda de EDI de tres compartimentos; se utilizaron resinas de tipo comercial: Amberlite IRA-900 (resina aniónica) y Amberlite IRA-120 (resina catiónica), y membranas NEOSEPTA. Se trabajó con soluciones sintéticas de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a 15 ppm y 50 ppm sobre un lecho de resinas aniónico y mixto. En dichas pruebas, se utilizó una densidad de corriente límite de 1.82 mA/cm<sup>2</sup>. Las pruebas en lecho aniónico mostraron mayor eficiencia en el tiempo de remoción estudiado. Con las condiciones mencionadas, la concentración inicial de arsénico de 50 ppm y de 15 ppm llegaron a valores menores a los normados en 690 minutos y en 300 minutos, respectivamente.

### Introducción.

La contaminación de aguas superficiales y subterráneas puede ocurrir por una gran variedad de materiales y sustancias; uno de los contaminantes más importantes, es el arsénico (As) debido a su toxicidad y efectos nocivos a la salud humana. El principal mecanismo de transporte de especies arsenicales en el ambiente es a través del agua. El uso de agua potable contaminada representa, hasta el momento, el mayor peligro para la salud humana (Kaltreider et al., 2001).

En México, principalmente en la parte norte y centro del país, existen altas concentraciones de arsénico, ya sea por la propia geología, actividades mineras o yacimientos hidrotermales, favorecidos por factores como altas temperaturas ambientales que incrementan la evaporación, además del aprovechamiento intensivo de los acuíferos. La Organización Mundial de la Salud recomendó establecer un máximo permisible de 0.01mg/L en agua potable. Las especies arsenicales son altamente tóxicas y se acumulan en órganos muy irrigados como son hígado, riñón, pulmón y vejiga, causando serios problemas de salud. Algunas de las tecnologías más utilizadas para tratamiento de aguas contaminadas son: floculación-coagulación, ósmosis inversa, fitorremediación, adsorción, intercambio iónico, electrodiálisis y electrodesionización (EDI). Algunas de éstas técnicas presentan desventajas

asociadas a generación de residuos y costos (Morató et al., 2006).

En el presente estudio se eligió como tratamiento eficiente para la remoción de As en agua, la electrodesionización (EDI); esta tecnología combina las técnicas de electrodiálisis e intercambio iónico, eliminando sus desventajas individuales. En la EDI, la aplicación de corriente eléctrica juega un rol muy importante, debido a que la regeneración de resinas de intercambio iónico se realiza "in situ" por la producción de iones hidrogeno e hidróxido, en la disociación del agua al aplicar corriente eléctrica, evitando, así el uso de sustancias químicas adicionales (Nagarale et al., 2006). De acuerdo a lo anterior, el objetivo de este trabajo es optimizar la remoción de arsénico (V) empleando la técnica de electrodesionización (EDI).

### Parte experimental.

**Materiales.** Las resinas de intercambio iónico utilizadas en el proceso de electrodesionización, tienen las características descritas en la Tabla 1. Como membrana se utilizó NEOSEPTA

**Instrumentación.** La cuantificación de As se realizó con dos técnicas. La primera: absorción atómica con horno de grafito se utilizó una longitud de onda de:  $\lambda = 193.7 \text{ nm}$ ; esta técnica se utilizó en la realización de la cinética e isoterma de adsorción; mientras que la segunda técnica: espectrometría de emisión atómica



de plasma por microondas, se utilizó para cuantificar arsénico remanente en las pruebas de remoción por EDI.

**Diseño de la celda EDI.** Se construyó una celda de electrodesionización de tres compartimentos consistentes en un compartimento diluido (CD), donde se introduce el influente contaminado con arsénico y que contiene las resinas, separado por membranas con los dos compartimentos: el concentrado o aniónico, donde se acumula el arsénico y uno catiónico donde se acumula el contraión del oxianión de arsénico, el sodio en este caso, de acuerdo a lo reportado por Gutiérrez, et al. (2018). Se trabajó con soluciones sintéticas de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a 15 ppm y 50 ppm sobre un lecho de resinas aniónico y mixto. Se utilizó una densidad de corriente límite de  $1.82 \text{ mA/cm}^2$  y utilizando un valor 10% por debajo de esta corriente límite ( $1.63 \text{ mA/cm}^2$ ) y 10% por encima de este valor ( $2.0 \text{ mA/cm}^2$ ).

Tabla1. Tipo y características de las resinas empleadas en EDI

Resina	Tipo	Matriz	Grupo funcional	Capacidad de intercambio
Amberlita IRA-900	Aniónica D=0.6-08 mm	Estireno DVB	- N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	≥ 1 Eq/L
Amberlita IRA-120	Catiónica D=0.65-0.82 mm	Estireno- DVB	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	≥2 Eq/L

## Resultados y discusión.

**Isoterma de adsorción para Amberlira IRA-900.** En la Figura 1 se muestran los datos experimentales y el ajuste a tres modelos no lineales de isotermas (ver Tabla 2) para la resina Amberlita IRA-900.

Tabla 2. Modelos matemáticos utilizados para el ajuste de las isotermas de adsorción

Modelo	Ecuación
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{b_F}$
Langmuir	$q_2 = \frac{K_L C_e}{1 + C_e a_L}$
Redlich-Peterson	$q_2 = \frac{K_{RP} C_e}{1 + C_e^g a_{RP}}$

El valor obtenido de la Qo fue de 7 mg/g de resina de acuerdo al modelo de Langmuir. El análisis de error

de la Figura 1 indica que el modelo de Redlich Peterson es el que mejor representa el equilibrio del proceso de adsorción. Sin embargo, en el modelo de Freundlich se tiene un coeficiente de correlación ligeramente mayor en comparación con el obtenido en el modelo de Redlich-Peterson (ver Tabla 3). Dada la similitud entre los coeficientes de correlación para los modelos de Freundlich y Redlich Peterson, se considera el parámetro “g” del modelo de Redlich Peterson para determinar la influencia de cada uno de estos modelos en el proceso de adsorción. Para valores de “g” cercanos a 1, se indica que el proceso de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir, mientras que, para valores menores a uno, se tiene que el proceso de adsorción se ajusta al modelo de Freundlich. En este caso,  $g < 1$ , por lo tanto, se tiene un proceso de adsorción de tipo Freundlich; esto propone que el proceso de adsorción ocurre en multicapa sobre una superficie heterogénea por un proceso de quimisorción.

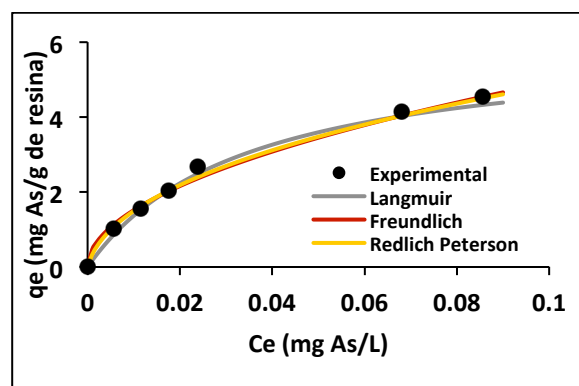


Figura 1. Datos experimentales y ajuste a modelos no lineales de isotermas de adsorción de la resina Amberlita IRA-900

Tabla 3. Valores de ajuste par ala isoterma de Amberlita IRA-900

Langmuir				
Constante	Valor	$\chi^2$	R <sup>2</sup>	SSE
Qo (mg g <sup>-1</sup> )	7.01043	0.0471	0.9804	0.315
b (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	28.1059			
Freundlich				
Constante	Valor	$\chi^2$	R <sup>2</sup>	SSE
kf (mg g <sup>-1</sup> )	17.3752	0.0263	0.9889	0.153
n	2.0231			
Redlich Peterson				
Constante	Valor	$\chi^2$	R <sup>2</sup>	SSE
aR(mg <sup>-1</sup> )	40.127	0.02987	0.9850	0.142
kR(Lg <sup>-1</sup> )	579.267			
g	0.65105			

**Cinética de adsorción para Amberlita IRA-900.** En la Figura 2 se exhibe los datos experimentales y el ajuste para los tres modelos no lineales. Los valores de los parámetros característicos obtenidos, junto con los coeficientes de correlación obtenidos, se resumen en la Tabla 4.

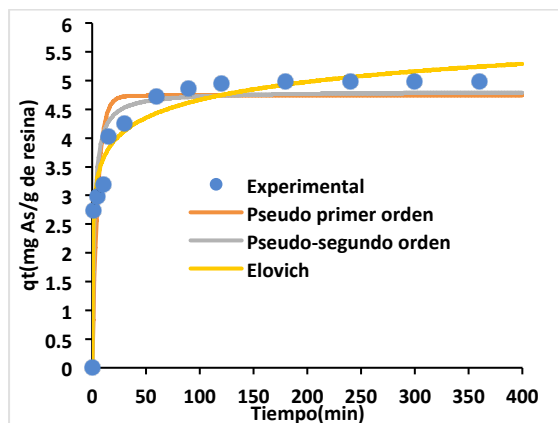


Figura 2. Datos experimentales y su ajuste a modelos no lineales de cinética de adsorción

De acuerdo con los resultados mostrados (Tabla 4), el modelo de Elovich es el que describe mejor el comportamiento de las cinéticas para la resina Amberlite IRA-900. Este modelo describe la cinética de la quimisorción de fases sobre superficies sólidas no homogéneas, basados en mecanismos de reacción de segundo orden. De acuerdo con esto, se tiene que el proceso de adsorción está controlado por reacciones químicas. Esto coincide con el resultado de la isoterma en donde, el modelo que mejor representa el equilibrio del proceso de adsorción (Redlich-Peterson) hace referencia a procesos de quimisorción.

**Pruebas de electrodesionización.** En el proceso de electrodesionización, la regeneración in situ del lecho de resinas es de suma importancia para la viabilidad del proceso. La resina de intercambio iónico adsorbe los iones arseniato que posteriormente son desorbidos, moviéndose a través de la membrana aniónica y migrando hacia el ánodo. Alvarado y colaboradores (2009) mencionan que la electroregeneración de la resina se lleva a cabo en lugares donde hay material catiónico en contacto con material aniónico y viceversa, por lo que, al utilizar

lecho aniónico, la regeneración de la resina se realizará entre la membrana catiónica y la resina aniónica. Por el contrario, si el lecho es mixto, la cantidad de sitios de electroregeneración será mayor.

Tabla 4. Valores obtenidos del ajuste no lineal para la resina Amberlita IRA-900

Pseudo-primer orden				
Constante	Valor	$\chi^2$	$R^2$	SSE
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	5.261	0.51	0.88	4.79
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.210			
Pseudo-segundo orden				
Constante	Valor	$\chi^2$	$R^2$	SSE
$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	5.341	0.47	0.92	1.973
$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	0.17			
Elovich				
Constante	Valor	$\chi^2$	$R^2$	SSE
$\alpha$ (gmg <sup>-1</sup> min <sup>-2</sup> )	156.4	0.04	0.98	0.57
$\beta$ (min <sup>-1</sup> )	3.3412			

En la Tabla 5 se muestran los resultados de las pruebas de remoción de arsénico a 15 mg/L y 50 mg/L en el compartimento del diluido (CD). Para cada prueba se muestra el porcentaje de remoción y, en la Figura 3 se muestra como ejemplo la remoción de As (V) en el CD en función del tiempo, así como la acumulación de iones arseniato en el compartimento aniónico (CA).

Tabla 5. Concentración de arsénico en el compartimento del diluido

Concentración de la solución (ppm)	15 ppm Lecho mixto	15 ppm Lecho aniónico	50 ppm Lecho aniónico
Concentración inicial (mg/L)	15	15	50
Concentración final (mg/L)	0	0	0.01
% de remoción	100	100	99.98
Tiempo de remoción (min)	300	280	690

A una concentración de 15 ppm, se logra eliminar por completo el arsénico del compartimento del diluido. Estos resultados se obtienen tanto en las pruebas con lecho de resinas aniónico como en lecho de resinas mixto. La diferencia entre las pruebas con lecho aniónico y lecho mixto es el tiempo de remoción, ya que utilizando lecho aniónico, este tiempo se reduce considerablemente; sin embargo, la regeneración de la resina no es completa; se observa que la recuperación de los iones arseniato en el compartimento anódico no es total (Figura 3). Esto quiere decir que algunos iones no se están desorbiendo de la resina aniónica y que la electro-regeneración es más lenta.

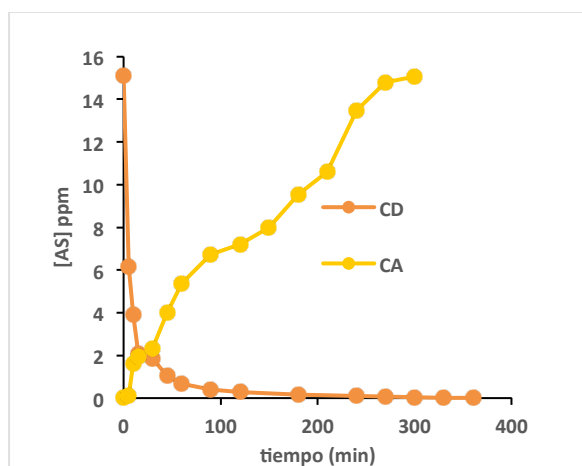


Figura 3. Remoción de Arsénico en lecho mixto a 15 ppm de As(V)

### Conclusiones.

Se utilizaron resinas de intercambio iónico de origen comercial una aniónica, Amberlita IRA-900, y una catiónica Amberlita IRA-120 con buena capacidad de regeneración.

La celda de electrodesionización fue trabajada a una densidad de corriente a la que la remoción de As fue más eficiente y fue a  $1.82 \text{ mA/cm}^2$ . Las pruebas en lecho aniónico mostraron mayor eficiencia en el tiempo de remoción estudiado. Con las condiciones mencionadas, la concentración inicial de arsénico de 50 ppm y de 15 ppm llegaron a valores menores a los normados en 690 minutos y en 300 minutos, respectivamente.

Las pruebas de EDI sobre lecho de resinas aniónico mostraron mayor eficiencia en cuanto a tiempo de remoción, en comparación con las pruebas sobre lecho de resinas mixto. Sin embargo, en las pruebas con lecho aniónico, la regeneración "in situ" de las resinas es más lento en comparación con las pruebas en lecho mixto

Debido a las eficiencias en remoción mostradas en las pruebas experimentales realizadas en el presente estudio, se demuestra que el proceso es eficiente para la remoción de As en aguas sintéticas altamente contaminadas

### Agradecimientos.

A CONACyT a través del proyecto CB- 01 220232 y a la SECTEI por su apoyo económico. Eunice Ranchero agradecen a CONACyT por la beca otorgada.

### Referencias.

- Alvarado, L. (2009). Estudio del mecanismo de electrodesionización aplicado a la remoción de cromo hexavalente. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí: Tesis Doctoral.
- Alvarado, L., Ramírez, A., & Rodríguez-Torres, I. (2009). Cr (VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies. *Desalination*, 423-428.
- Gutiérrez-López, A. (2018). *Evaluación de dos resinas aniónicas en el proceso de electrodesionización para la remoción de arsénico en aguas sintéticas*. Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México: Tesis de maestría.
- Kaltreider, R., Davis, M., Lariviere, J., & Hamilton, J. (2001). Arsenic alters the function of glucocorticoid receptor as a transcription factor. *Environ Health Perspect*, 245-251.
- Morató, J., Subirana, A., Gris, A., Carneiro, A., & Pastor, R. (2006). Tecnologías sostenibles para la potabilización y el tratamiento de aguas residuales. *Lasallista de Investigación*, 26-27.
- Nagarale, R., Gohil, G., & Shahi, V. (2006). Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in colloid and interface science*, 97-130.

## Incorporación de nanopartículas de ZnO en matrices poliméricas como protector de UV

Erika, Montero-Guzmán <sup>a</sup>, R. Galindo-González <sup>b</sup> R. Fuentes-Ramírez <sup>a</sup>, Enrique Saldívar-Guerra <sup>c</sup>, Edgar N. Cabrera-Álvarez, <sup>d</sup> David Contreras-López <sup>a\*</sup>.

<sup>a</sup> [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, col. Noria Alta. Guanajuato, Gto. 36050] [david.contreras@ugto.mx]

<sup>b</sup> [Cátedra CONACYT asignada a la DCNE] [mr.galindo@ugto.mx]

<sup>c</sup> [Departamento de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada. Enrique Reyna H. No. 140, San José de los Cerritos, 25294 Saltillo, Coah. [enrique.saldivar@ciqa.edu.mx]

<sup>d</sup> [Cátedra CONACYT asignada al CIQA] [edgar.cabrera@ciqa.edu.mx]

**Resumen:** La radiación ultravioleta (UV) es una parte de la región ionizante del espectro electromagnético que comprende aproximadamente del 8 al 9% de la radiación solar total. En muchos materiales poliméricos, especialmente cuando son usados en recubrimientos expuestos a la luz solar, provocan reacciones de fotólisis y fotooxidación, lo que lleva a la degradación de sus propiedades físico-mecánicas, ópticas y de otro tipo. Por lo anterior es imperante la necesidad de buscar nuevos materiales capaces de resistir la radiación por periodos prolongados, conservando sus características originales, tales como tonalidad y brillo.

Las nanopartículas de óxido de zinc han atraído un gran interés en este aspecto ya que son utilizadas en la mayoría de los filtros solares comerciales que usan pigmentos inorgánicos, por su capacidad de adsorber los rayos ultravioletas.

En el presente trabajo se llevó a cabo la incorporación de las Np-ZnO in situ durante la polimerización por el proceso de emulsión del acrilato de butilo. Se incorporan las nanopartículas de ZnO al poliácilato de butilo en diferentes concentraciones de 0.3%, 0.5%, y 1%W, en la cual se observa que al 1% se tiene mayor aglomeración y en las otras no afecta la morfología de nuestro polímero.

### Introducción.

Después de la Segunda Guerra Mundial, la polimerización en emulsión se convirtió en un proceso muy empleado a nivel industrial por la facilidad de producir materiales a partir de monómeros vinílicos, estos contienen en su estructura molecular un doble enlace C=C (-CH=CH<sub>2</sub>).<sup>1</sup>

Debido a la facilidad del control de reacción por el proceso en emulsión, es posible obtener de manera simultánea altos pesos moleculares del polímero deseado, así como altas velocidades de reacción y excelente transferencia de calor en reactores de mayor volumen, en contraste a otros procesos de polimerización, tales como son en masa, solución y suspensión.<sup>2,3</sup>

Los polímeros que se utilizan como recubrimientos en plásticos, metales, madera, cristales entre otros y que están expuestos al Sol, sufren daños con el tiempo. Esta es causada en gran medida por la radiación ultravioleta (UV), provocando que tengan un gran desgaste y pérdida de sus propiedades originales. Dicho lo anterior, en el presente proyecto de

investigación se busca un material polimérico que tengan una mejor resistencia a la radiación UV, para así aumentar la vida útil de los sustratos a proteger.<sup>4</sup> El auge de la nanotecnología ha traído consigo el desarrollo de muchas tecnologías, capaces de mejorar aspectos como la durabilidad o confort de las cosas, con ello varias industrias se han visto beneficiadas.

### Parte experimental.

#### Materiales.

Los reactivos utilizados para la investigación son acrilato de butilo (BA), como iniciador se utilizó el persulfato de potasio, todos estos son de grado analítico (Sigma-Aldrich) y pureza  $\geq 99\%$ . Al monómero utilizado en la primera parte experimental se les realizó un lavado para remover el inhibidor, utilizando una solución de hidróxido de sodio 1 N y posteriormente con agua destilada, dodecilsulfato sódico como surfactante (SDS).

Para la síntesis de las nanopartículas se utilizó acetato de zinc dihidratado, hidróxido de sodio,

## SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR EL MÉTODO SOL GEL

Se preparó una solución al 0.8% de acetato de dihidratado en metanol y otra solución al 0.5 M de hidróxido de sodio en metanol. La solución de NaOH se fue agregando gota a gota en la solución de acetato de zinc bajo agitación magnética hasta lograr un pH aproximado de 9 de la solución final. La solución se colocó en un baño maría a 60 °C por una hora en agitación magnética. Una vez terminado el tiempo, el matraz de reacción se somete a un baño frío para detener el crecimiento. Las nanopartículas fueron separadas por centrifugación durante 10 minutos a 6000 RPM en tubos falcón de 50 mL. Al terminar el centrifugado se desecha el etanol y se colecta el óxido de zinc en un crisol. Finalmente, se secó por 12 horas a 60 °C en un horno de convección.

## POLIMERIZACIÓN DE ACRILATO DE BUTILO POR EMULSIÓN

Proceso de polimerización por emulsión vía FRP. En un procedimiento típico, la reacción se llevó a cabo, utilizando para la fase acuosa un volumen constante de agua destilada, con una concentración de Dodecilsulfato Sódico (SDS), mientras que para la fase dispersa se agrega acrilato de butilo con iniciador persulfato de sodio. La síntesis se llevó a cabo a una velocidad de agitación de 1300 rpm a una temperatura de 70±5 °C durante 6 horas.

## POLIMERIZACIÓN DE ACRILATO DE BUTILO POR EMULSIÓN CON INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

Proceso de polimerización por emulsión vía FRP. La reacción se lleva a cabo, utilizando para la fase acuosa un volumen constante de agua destilada, con una concentración de Dodecilsulfato Sódico (SDS), mientras que para la fase dispersa se agrega acrilato de butilo con las nanopartículas de óxido de zinc, se incorporan mediante sonicación, con iniciador persulfato de sodio. La síntesis se llevará a cabo a una velocidad de agitación de 1300 rpm a una temperatura de 70±5 °C durante 6 horas.

## Resultados y discusión.

## CARACTERIZACIÓN DE ZnO

### Difracción de Rayos X

Parte de la caracterización estructural se hizo mediante difracción de rayos X, con la finalidad de corroborar que la síntesis se había llevado de manera adecuada y que efectivamente se obtuvieron nanopartículas de óxido de zinc, su nivel de pureza, la fase cristalina obtenida, así como el cálculo del tamaño de cristal.

Las nanopartículas de ZnO mostraron el patrón conocido de XRD de la fase hexagonal de la estructura de wurtzita, que de acuerdo con lo reportado en la literatura, El patrón el cual se muestra en la **Figura 1** de XRD mostró picos a un valor de 2θ de 31.83 (100), 34.38 (002), 36.22 (101), 47.62 (102), 56.62 (110), 62.86 (103), 66.42 (200), 67.98 (112), 69.2 (201), 72.49 ( ), y 77.02 (022)

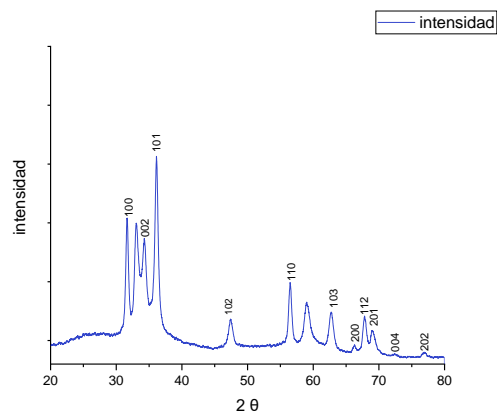


Figura 1. Difractograma de ZnO sintetizado vía sol-gel. pH 9

### Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

A fin de obtener una mejor aproximación se usó la técnica de espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa y se estimó del espectro de absorción el coeficiente de absorción de la muestra para cada longitud de onda y se generó una gráfica de  $(\alpha\lambda)^2$  vs  $(\lambda_0)$  para la estimación de la energía de banda prohibida conforme al modelo de Kubelka-Munk para el cual se obtuvo el siguiente valor  $E_{\text{gap}} = 3.19\text{eV}$  (ver **Figura 2**) la disminución en el valor con respecto a lo reportado en la literatura indica que el tamaño de partícula es menor.

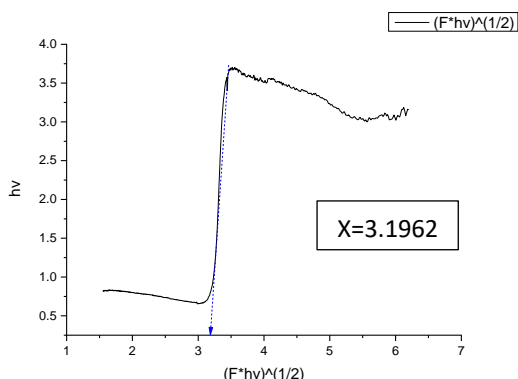


Figura 2. Gráfica de Kubelka Munk para la muestra de ZnO

La energía de banda prohibida es influenciada por varios factores de las nanopartículas como la morfología, el tamaño de partícula, composición y la presencia de defectos (vacancias de oxígeno).

### Espectroscopía Infrarroja ZnO

El espectro de IR para ZnO (ver Figura3), se observa La señal en  $447\text{ cm}^{-1}$  es una señal característica de las vibraciones de estiramiento del enlace Zn-O. La señal en  $3420\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la vibración de tensión de los grupos OH no enlazados químicamente presentes en la muestra, esto debido a que no fue totalmente secada y a que contiene residuos del etanol con el que fue lavado. La señal en  $1042\text{ cm}^{-1}$  pertenece a un enlace C-O de un alcohol primario, en este caso, etanol.

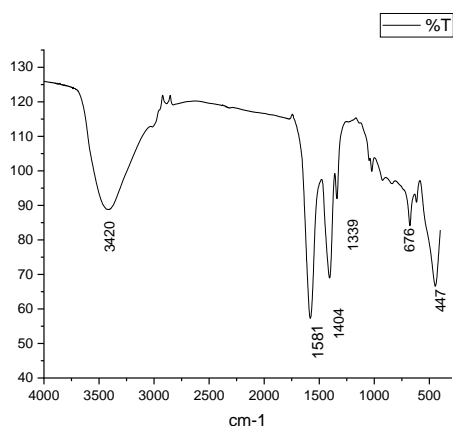


Figura 3. Espectro Infrarrojo en placas de KBr para la muestra ZnO en MeOH.

En la figura 3 se observa un pico en  $447\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la banda de estiramiento del enlace Zn-O, el pico de  $676\text{ cm}^{-1}$  pertenece al enlace Zn-Zn y corresponde a la coordinación tetraédrica del Zn. Los picos en  $1404\text{ cm}^{-1}$  y  $1581\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de estiramientos simétricos y asimétricos C=O probablemente de precursor acetato de zinc, por último, el pico ancho débil en  $3420\text{ cm}^{-1}$  se debe a O-H vibración de estiramiento.

Los resultados confirmaron que la muestra de ZnO obtenida vía sol-gel contiene óxido de zinc.

### CARACTERIZACIÓN DE PAB

Para llevar a cabo la polimerización por emulsión vía radicales libres se realizó a diferentes porcentajes, de los cuales el que nos dio mejor resultados fue a 25% de monómero, 1300 rpm, a una temperatura de  $70\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 6 h. A 10 h se observa una separación de fases, esto se debe a tamaño de las micelas ya que se observa un crecimiento de estas y indicando que ya no puede ser soportadas por las micelas generados por el surfactante.

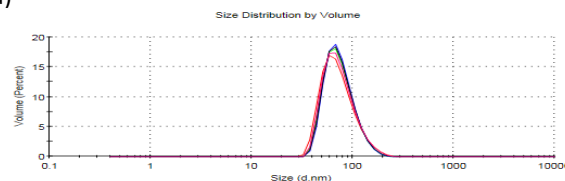


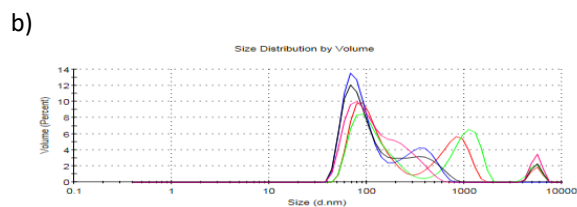
Figura 4. Emulsión a 6 y 10 h de reacción

### TAMAÑO DE LAS MICELAS A 6 Y 10 HORAS

Por medio de la técnica de dispersión dinámica de luz se realizó la medición de las micelas para medir el tamaño (diámetro hidrodinámico) y distribución de tamaño de las nanoesferas de poliacrilato de butilo, fue determinado por dispersión de luz dinámica (DLS) con el equipo Nano Zetasizer Malvern, modelo ZEN 3600

a)





**Figura 5.** el tamaño de las micelas a 6:00 h en las cual se observa el tamaño entre 74 y 120 nm. y b) las micelas a 10 h en la que se observa una gran variación en el tamaño de micelas.

### Incorporación de las nanopartículas a nuestro polímero (formación de Composito)

La incorporación de las nanopartículas se hizo desde la emulsión, se realizó con éxito ya que las nanopartículas se distribuyeron correctamente en el monómero del poliacrilato de butilo y al mismo tiempo sin insolubles en agua.

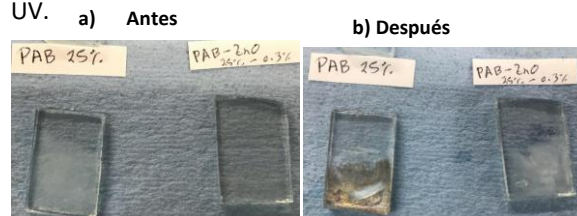
Entre más nanopartículas se le agregan mayor es su parecido a un recubrimiento, ya que es más transparente.



**Figura 6.** Incorporación de las nanopartículas a 0.3%, 0.5% y 1%.

### PRUEBAS DE EXPOSICIÓN A LA LUZ UV

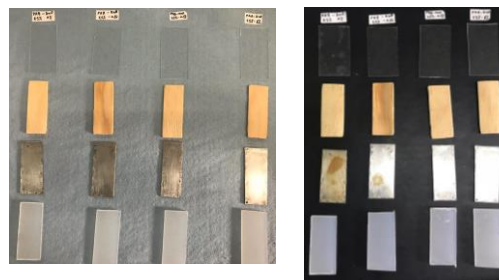
Se realizó la exposición de nuestro composito en un cristal FTO, en uno se puso una capa de PBA solo y en el otro PAB con 0.3% de nanopartículas de óxido de zinc. Lo expusimos a luz UV por 30 minutos, después de ese tiempo se observa que la muestra que no tiene nanopartículas se quema, y la que tiene nanopartículas tiene mayor resistencia a la radiación UV.



**Figura 7.** a) antes de ser expuestos a la radiación UV. b) después de ser expuestos a la radiación UV.

### APLICACIÓN DEL COMPOSITO EN DIFERENTES SUPERFICIES Y EXPOSICIÓN AL SOL

A fin de comprobar la influencia de las nanopartículas frente a la radiación UV se expusieron al sol durante 15 días 16 muestras, correspondientes a cada una de las características de la síntesis (poliacrilato de butilo con diferentes concentraciones de nanopartículas-ZnO, 0.3%. 0.5% y 1%) así como en diferentes superficies (cristal, madera, metal, acrílico).



**Figura 8.** a) antes de la exposición al sol b) después de una semana al sol.

En la **Figura 8** Se observan diferentes superficies con polímero (PAB, PAB-ZnO-0.3%, PAB-ZnO-0.5%, PAB-ZnO-1%) antes de ser expuestas a la radiación del sol y en la siguiente imagen después de una semana expuestas al sol, donde se ve claramente que el polímero además de darle protección UV al metal también lo hace más resistente a la corrosión.

Observando que al aplicar el recubrimiento está tiene una mejor adherencia en el acrílico, después en el metal, en el cristal y en la madera no se adhiere por el contrario se observa que se absorbe.

### Conclusiones.

1. La polimerización por emulsión es menos agresiva al ambiente debido a que su composición es a base de agua y no reactivos agresivos al ambiente
2. Cuando se tiene nanopartículas se obtiene un composito más transparente, el que no tiene nanopartículas es más opaco y blanquecino.

3. En todos los casos, El recubrimiento que tiene incorporadas las nanopartículas, se observó que es más resistente a la exposición a la radiación UV.

3. El recubrimiento polimérico que tiene mejor adherencia es en el sustrato de acrílico, después en el de metal, posteriormente en el de cristal y por último en el sustrato de madera. Debido a que en la madera se absorbe

4. En el sustrato metálico se observa mejor protección a la corrosión a medida, esto se observa porque el acrilato de butilo tiene un pH más ácido, y conforme se le agregan las nanopartículas se vuelve más básico.

of water-borne acrylic coating. 2017, 110, 114-121

### Agradecimientos.

Agradecimiento al proyecto 236 IJ 1926.

A la universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado para el presente congreso

Especialmente a la Dra. Ma, Rosario, Dr. David y Dra. Rosalba por todo su apoyo y paciencia.

A todo mi equipo de trabajo del laboratorio de materiales.

### Referencias.

1. Gilbert, R. G., (1995), Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Ed. Academic Press, (London), Chap. 1-2, p. 1-77.
2. González-Blanco, R.; Cunningham, M. F.; Saldivar-Guerra, E. J. J. o. P. S. P. A. P. C., High solids TEMPO-mediated radical semibatch emulsion polymerization of styrene.
3. Yamak, H. B. (2013) Emulsion Polymerization: Effect of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Copolymer Latexes. Polymer Science: In Tech. Chap. 2, p. 35-72.
4. Nguyen, T. V.; Dao, P. H.; Duong, K. L.; Duong, Q. H.; Vu, Q. T.; Nguyen, A. H.; Le, T. L. J. P. i. O. C., Effect of R-TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on the UV-shielding efficiency



## Síntesis de copolímeros PEG-PCL para carga y liberación del fármaco anticáncer metotrexato

Teresa D. Carrillo-Castillo<sup>a\*</sup>, Javier S. Castro-Carmona<sup>b</sup>, Ma. Antonia Luna-Velasco<sup>a</sup>, Teresita Ruíz-Anchondo<sup>c</sup>, Velia C. Osuna-Galindo<sup>a</sup>, E. Armando Zaragoza-Contreras<sup>a</sup>.

a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C, Avenida Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua. C.P. 31136; b) Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Manuel Díaz H. No. 518-B, Zona Pronaf Condominio La Plata. C.P. 32315; c) Universidad Autónoma de Chihuahua, Escorza No 900 Zona Centro. C.P. 31100. Correo electrónico: teresa.carrillo@cimav.edu.mx

**Resumen:** Se sintetizaron copolímeros dibloque de monometoxi poli(etilenglicol)-b-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (mPEG-PCL). El fármaco anticáncer "metotrexato" (MTX), se encapsuló en micelas de mPEG-PCL por el método de diálisis. Esto llevó a la creación de micelas de mPEG-PCL cargadas con MTX (MTX/PEG-PCL) que se autoensamblaron en solución acuosa. La liberación del fármaco se realizó con variaciones de pH durante un período de 30 días. El copolímero mPEG-PCL se caracterizó mediante técnicas de FTIR,  $H^1$ NMR y GPC. Las micelas MTX/PEG-PCL se caracterizaron por TEM y UV-Vis. Se obtuvieron micelas puras (56 nm) y micelas cargadas con MTX (106 nm). La eficiencia de encapsulación del MTX fue de 70.2%. La liberación in vitro del MTX desde las micelas mostró un perfil gradual y sostenido. Los resultados indican la formulación exitosa de micelas de mPEG-PCL cargadas con metotrexato y su liberación prolongada.

### Introducción.

El desarrollo de sistemas de administración de fármacos utilizando la nanotecnología ha permitido una estrategia alterna a la terapia convencional contra el cáncer<sup>1</sup>. Por ejemplo, se pueden usar micelas de polímeros a nanoescala para el suministro y la liberación controlada de agentes antineoplásicos, mejorando así la eficacia del fármaco y reduciendo los efectos secundarios<sup>2,3</sup>. Cuando se usan como portadores de fármacos en medios acuosos, las micelas solubilizan moléculas de productos farmacéuticos no solubles dentro del núcleo de la micela<sup>4</sup>. El compartimento central de la micela polimérica farmacéutica debe demostrar una alta capacidad de carga y un perfil de liberación controlada para el fármaco incorporado<sup>5</sup>. La estabilidad de la micela se alcanza cuando los fármacos hidrófobos se encapsulan en el núcleo micelar polimérico y el segmento hidrófilo del polímero se distribuye alrededor del núcleo hidrófobo extendiéndose hacia afuera en el medio acuoso para formar una cubierta, la cual permite que las micelas alcancen una dispersión estable<sup>6,7</sup>. La energía de las células se deriva principalmente de la glucólisis, por ello las células tumorales pueden producir demasiado ácido láctico, por lo tanto, la peculiaridad de la alta tasa de glucólisis en las células tumorales es la fuente principal del bajo pH del tumor<sup>8</sup>. Las células intersticiales del tejido tumoral

son débilmente ácidas (6.7-5.5) dependiendo del grado de avance del tumor, mientras que el tejido normal y el pH extracelular en la sangre permanecen constantes a pH 7.2-7.4<sup>9</sup>. Este comportamiento proporciona una base teórica importante para el desarrollo y la aplicación de portadores de tamaño nanométrico sensibles al pH porque el ambiente ácido del tejido tumoral en relación con el tejido normal puede desencadenar la liberación de los fármacos encapsulados en los nanotransportadores sensibles al pH a un pH bajo<sup>10</sup>.

### Parte experimental.

**Materiales.** Monometoxi poli(etilenglicol)  $CH_3(OCH_2CH_2)_nOH$  ( $M_n \approx 2000$ ) fue adquirido de Aldrich Co., al igual que la solución 1.0 M de ácido clorhídrico en dietil éter HCl.EtO. Mientras que el monómero de  $\epsilon$ -caprolactona 99%  $C_6H_{10}O_2$  fue adquirido de Alfa Aesar. En Sigma-Aldrich se adquirió ácido fólico, metotrexato y el tubo de celulosa con tamaño de poro 2000 NMWCO. La solución tamponada de fosfato se adquirió en Fisher. Todos los productos químicos y solventes son de grado reactivo o superior y se utilizaron tal como se recibieron.

### Síntesis del dibloque metoxi poli(etilenglicol)-b-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (mPEG-PCL)

El proceso de polimerización para obtener el dibloque mPEG-PCL por apertura de anillo catiónica

fue el reportado por Mikhail y Allen<sup>11</sup>, con algunas modificaciones: 2 g de mPEG (1 mmol) se disolvieron en 12 mL de diclorometano y posteriormente, se adicionó 1 g de ε-caprolactona (8.76 mmol). La polimerización se inició mediante la adición de la solución 1.0 M de HCl en éter dietílico (3 mL, 0.003 mmol) a 30°C y se mantuvo en agitación. Después de 24 h se agregaron 0.5 mL de trietilamina para neutralizar el HCl presente. La purificación del copolímero se realizó mediante precipitación con una mezcla de dietiléter:hexano, en proporción 1:1 (20 mL:20 mL). Posteriormente se separó el precipitado por filtración con papel filtro y se evaporó.

#### **Preparación de micelas MTX/mPEG-PCL por el método de diálisis.**

En este método se disuelven previamente los componentes y mediante diálisis se va incorporando agua a la mezcla<sup>12</sup>. Se disolvieron 10 mg del copolímero dibloque mPEG-PCL y 1 mg de MTX en 1.5 mL de dimetil sulfóxido (DMSO), se introdujeron en un tubo de celulosa con tamaño de poro 2000 NMWCO (Sigma-Aldrich) y luego se dializaron contra 1 L de agua destilada, que se reemplazó cada 12 h en el transcurso de 48 h. La suspensión se filtró a través de un filtro de 0.45 μ para eliminar los agregados y se liofilizó. El producto liofilizado se analizó por UV-vis. Para la obtención de micelas vacías, sólo se disolvió el copolímero mPEG-PCL en agua a una concentración superior a la CMC determinada.

#### **Determinación de carga de fármaco (%DL) y eficiencia de encapsulación (%EE)**

Para evaluar la eficiencia de carga del metotrexato, se determinan la capacidad de carga (%DL), Ec. 1 y la eficacia de encapsulación (%EE), Ec. 2, utilizando los datos obtenidos del análisis por UV-vis<sup>13,14</sup>.

$$\%DL = \frac{\text{Peso del fármaco en las micelas}}{\text{peso de las micelas}} \times 100$$

Donde %DL es la relación de carga de fármaco (en porcentaje) atrapado en las micelas.

$$\%EE = \frac{\text{Peso del fármaco en las micelas}}{\text{peso del fármaco inicial}} \times 100$$

Donde %EE es la eficacia de encapsulación (en porcentaje) en relación al fármaco inicial.

#### **Liberación in vitro de MTX**

La liberación in vitro del sistema micelar se realizó mediante el método de diálisis<sup>15,16</sup>. El producto micelar de la carga de fármaco (MTX/mPEG-PCL) se depositó en bolsa de celulosa para diálisis (corte de 2000 NMWCO), la cual se cerró herméticamente. La bolsa se introdujo en un vial con 15 mL de tampón de fosfato pH 6.7 (entorno tumoral). Se mantuvo en agitación magnética (60 rpm) a una temperatura de  $37 \pm 1$  °C. A intervalos de tiempo determinado, se tomaron 2 mL del PBS y se analizó por UV-vis. La cantidad de MTX liberada se cuantificó a 303 nm empleando una curva de calibración (7, 15, 31, 62, 125, 250) de MTX en una solución de fosfatos. El procedimiento se repitió para pH fisiológico (7.4) y para entorno tumoral avanzado (5.5)<sup>17</sup>. Las tres liberaciones se realizaron por triplicado y se incluyó una diálisis para MTX libre a pH 7.4 como comparativo. La concentración de MTX liberado se utilizó para calcular el porcentaje de liberación de fármaco acumulativo.

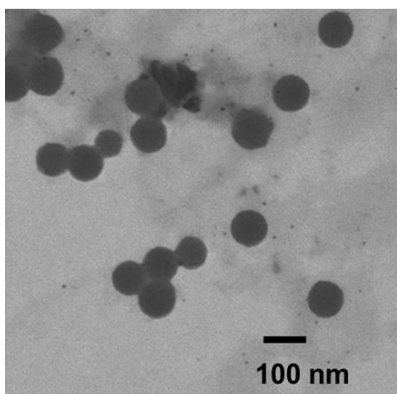
#### **Resultados y discusión.**

##### **Micelas MTX/mPEG-PCL por el método de diálisis.**

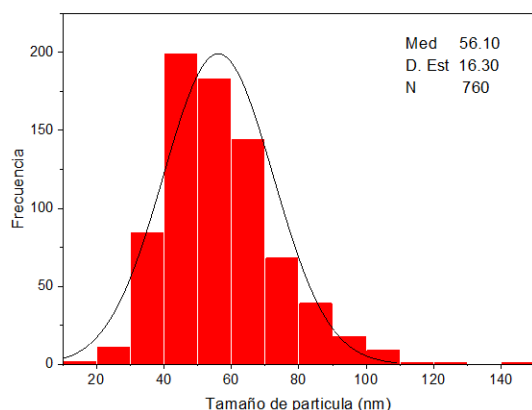
La formación de las micelas por el método de diálisis, utilizando DMSO como solvente para el MTX y el copolímero, demostró ser una metodología reproducible ya que en cada repetición se obtuvo un volumen de solución micelar acuosa de 5mL con una concentración de fármaco constante suficiente para ensayar la posterior liberación del fármaco capturado en el interior de la micela.

##### **Distribución y tamaño de partículas**

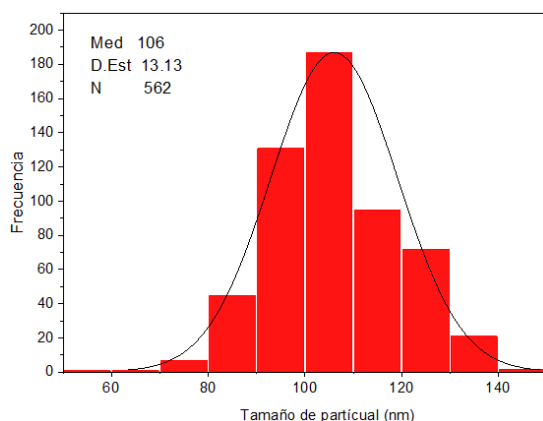
A partir de la imagen obtenida por microscopía (Figura 1), se realizó medición y conteo de las micelas mPEG-PCL y MTX/mPEG-PCL. En el caso de las micelas vacías, se observó una media de 56 nm (Figura 2); sin embargo, cuando se cargaron con el MTX se observó un incremento del valor promedio a 106 nm fármaco (Figura 3), ese aumento en el diámetro es indicio de que el fármaco ha sido capturado.



**Figura 1.** Agregados micelares cargados del fármaco MTX



**Figura 2.** Distribución del tamaño de partícula de las micelas PEG-PCL

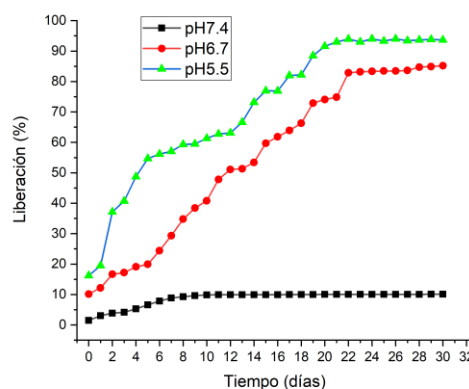


**Figura 3.** Distribución del tamaño de partícula de las micelas MTX/PEG-PCL

liberado y empleando la ecuación de regresión obtenida con la curva del MTX. El sistema micelar MTX/mPEG-PCL logró una capacidad de carga de 8.8% y una eficiencia de encapsulación de 70.2%. Gharebaghi y col.<sup>14</sup> reportaron que sus nanopartículas tuvieron una capacidad de carga del MTX en 3.5% y una eficiencia de encapsulación superior a 65.6% utilizando un método modificado de nano-deposición. Zhang y col.<sup>12</sup> trabajaron con micelas de PLA y reportaron una capacidad de carga con el método de diálisis de 3.7 a 12.8% y una eficiencia de encapsulación de 17 a 47%. Por otro lado, Chen y col.<sup>13</sup> trabajaron con micelas de Pluronic utilizando una metodología por hidratación de película, lo que resultó en una capacidad de carga de 2.83 % y una eficiencia de encapsulación de 84.98%. Comparando con esos resultados, se puede concluir que el sistema mPEG-PCL sintetizado en este proyecto tiene una adecuada capacidad de carga para poder ser utilizado como sistema de transporte y liberación del fármaco metotrexato.

#### Liberación in vitro de MTX

Para evaluar la influencia del entorno tumoral ácido sobre las micelas MTX/PEG-PCL, el estudio de liberación se llevó a cabo en solución acidificada de PBS a un de pH 6.7 y de 5.5 (Figura 4). También se realizó una cinética en ambiente neutro de pH a 7.4 y la cinética con el MTX libre del copolímero (Figura 5).



**Figura 4.** Liberación del MTX en PBS a pH 7.4, 6.7 y 5.5 a 30 días

#### Carga de fármaco (%DL) y eficiencia de encapsulación (%EE)

La eficiencia de encapsulación de las micelas se calculó utilizando las concentraciones de MTX

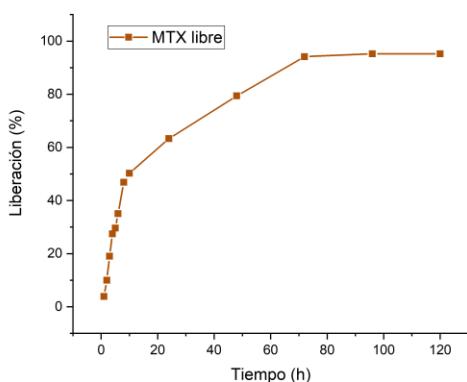


Figura 5. Liberación de MTX libre en PBS a pH 7.4 a 120 horas

La solución de PBS a pH neutro (7.4) después de 30 días, liberó una cantidad máxima del fármaco de un 10%. La solución de PBS a pH 6.7 inició con un porcentaje del 15% en los primeros 2 días aumentando de forma gradual hasta liberar un máximo de 80% del fármaco a los 25 días y se sostuvo en ese rango hasta completar los 30 días de la cinética. En cuanto a la solución de PBS a pH 5.5, tuvo un inicio de liberación del fármaco del 20% desde el primer día y fue aumentando de forma gradual logrando un máximo del 90% a los 22 días y manteniendo ese valor hasta terminar los 30 días de la cinética. Por otro lado, la descarga del metotrexato libre se desarrolló de manera total durante los tres primeros días, iniciando con un descarga del 4% en la primera hora, continuando con una liberación de las mismas proporciones durante las siguientes 24 h sobrepasando el 60%. Al completar las 48 h ya se había liberado el 80% del fármaco y para el tercer día se llegó al 94%, aunque la liberación del fármaco es de manera gradual, no se considera la óptima, ya que este comportamiento requiere aplicaciones frecuentes para mantener la concentración necesaria del fármaco.

### Conclusiones.

Aunque la solución de fosfatos es de uso general para simular el ambiente fisiológico, únicamente las pruebas en líneas celulares y posteriormente en modelos in vivo, podrán determinar si este sistema de liberación de fármacos puede efectivamente lograr la apoptosis de células cancerígenas en esas condiciones. Lo que se puede concluir con certeza es

que el copolímero anfipático sintetizado es capaz de capturar al fármaco metotrexato al formar micelas y después liberarlo de forma gradual y sostenida en un ambiente de pH ácido.

### Agradecimientos.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo a esta investigación a través del proyecto (CB 2014-241001) y por la beca otorgada a Teresa Darlen Carrillo-Castillo (No. Becaria 447478). Además se agradece a Raúl Ochoa y Claudia Hernández, por su valioso apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

### Referencias.

1. Lee DE, Koo H, Sun IC, Ryu JH, Kim K, Kwon IC. Multifunctional nanoparticles for multimodal imaging and theragnosis. *Chem Soc Rev.* 2012;41(7):2656-2672. doi:10.1039/c2cs15261d
2. Kanapathipillai M, Brock A, Ingber DE. Nanoparticle targeting of anti-cancer drugs that alter intracellular signaling or influence the tumor microenvironment. *Adv Drug Deliv Rev.* 2014;79:107-118. doi:10.1016/j.addr.2014.05.005
3. Zhang J, Li X, Li X. Stimuli-triggered structural engineering of synthetic and biological polymeric assemblies. *Prog Polym Sci.* 2012;37(8):1130-1176. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.11.005
4. Torchilin VP. Micellar nanocarriers: Pharmaceutical perspectives. *Pharm Res.* 2007;24(1):1-16. doi:10.1007/s11095-006-9132-0
5. Biswas S, Kumari P, Lakhani PM, Ghosh B. Recent advances in polymeric micelles for anti-cancer drug delivery. *Eur J Pharm Sci.* 2016;83:184-202. doi:10.1016/j.ejps.2015.12.031
6. Kulthe SS, Choudhari YM, Inamdar NN, Mourya V. Polymeric micelles: Authoritative aspects for drug delivery. *Des Monomers Polym.* 2012;15(5):465-521. doi:10.1080/1385772X.2012.688328
7. Torchilin V. Multifunctional, stimuli-sensitive nanoparticulate systems for drug delivery. *Nat Publ Gr.* 2014;(October):1-15. doi:10.1038/nrd4333

8. Neri D, Supuran CT. Interfering with pH regulation in tumours as a therapeutic strategy. *Nat Rev Drug Discov.* 2011;10(10):767-777. doi:10.1038/nrd3554
9. Vaupel P, Kallinowski F, Okunieff P. Blood Flow, Oxygen and Nutrient Supply, and Metabolic Microenvironment of Human Tumors: A Review. *Cancer Res.* 1989;49(23):6449-6465.
10. Wang Z, Deng X, Ding J, Zhou W, Zheng X, Tang G. Mechanisms of drug release in pH-sensitive micelles for tumour targeted drug delivery system : A review. *Int J Pharm.* 2018;535(1-2):253-260. doi:10.1016/j.ijpharm.2017.11.003
11. Mikhail AS, Allen C. Poly(ethylene glycol)- b - poly( $\epsilon$ -caprolactone) micelles containing chemically conjugated and physically entrapped docetaxel: Synthesis, characterization, and the influence of the drug on micelle morphology. *Biomacromolecules.* 2010;11(5):1273-1280. doi:10.1021/bm100073s
12. Zhang Y, Jin T, Zhuo RX. Methotrexate-loaded biodegradable polymeric micelles: Preparation, physicochemical properties and in vitro drug release. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2005;44(2-3):104-109. doi:10.1016/j.colsurfb.2005.06.004
13. Chen Y, Sha X, Zhang W, et al. Pluronic mixed micelles overcoming methotrexate multidrug resistance : in vitro and in vivo evaluation. *Int J Nanomedicine.* 2013:1463-1476.
14. Gharebaghi F, Dalali N, Ahmadi E, Danafar H. Preparation of wormlike polymeric nanoparticles coated with silica for delivery of methotrexate and evaluation of anticancer activity against MCF7 cells. *Biomater Appl.* 2017;0(0):1-12. doi:10.1177/0885328217698063
15. Musmade KP, Deshpande PB, Musmade PB, et al. Methotrexate-loaded biodegradable nanoparticles: Preparation, characterization and evaluation of its cytotoxic potential against U-343 MGa human neuronal glioblastoma cells. *Bull Mater Sci.* 2014;37(4):945-951. doi:10.1007/s12034-014-0030-5
16. Bernabeu E, Gonzalez L, Cagel M, Moretton MA, Chiappetta DA. Deoxycholate-TPGS mixed nanomicelles for encapsulation of methotrexate with enhanced in vitro cytotoxicity on breast cancer cell lines. *J Drug Deliv Sci Technol.* 2019;50:293-304. doi:10.1016/j.jddst.2019.01.041
17. Danafar H, Rostamizadeh K, Davaran S, Hamidi M. Co-delivery of hydrophilic and hydrophobic drugs by micelles: a new approach using drug conjugated PEG-PCLNanoparticles. *Drug Dev Ind Pharm.* 2017;43(11):1908-1918. doi:10.1080/03639045.2017.1355922

## **Desarrollo de un biosensor electroquímico de peróxido de hidrógeno basado en catalasa inmovilizada en un compuesto de polianilina con nanotubos de carbono carboxilados**

Angélica Domínguez Aragón<sup>a</sup>, María Del Rosario Peralta Pérez<sup>b</sup>, Roció Berenice Dominguez Cruz<sup>c</sup> y Erasto Armando Zaragoza Contreras<sup>a\*</sup>

- a) Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120 C.P. 31136. Chihuahua, Chih, Mexico b) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Campus Universitario #2, Circuito Universitario, C.P. 31125 Chihuahua, Chih, México.

**Resumen:** En el presente trabajo se realizó un compuesto de polianilina con nanopartículas de oro y nanotubos de carbono carboxilados (PAni/AuNP/cCNT) para su utilización como electrodo para la inmovilización covalente de una enzima catalasa (CAT) para su aplicación en sensado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Se mostraron las modificaciones superficiales por etapa de construcción de PAni/AuNP/cCNT sobre un electrodo de carbón serigrafado (SPE) por medio de espectroscopia de infrarrojo (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), voltametría cíclica (CV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados de FTIR indicaron que tanto los cCNT como la CAT se unieron con la PAni por medio de interacciones covalentes y las micrografías confirmaron la formación de las AuNP sobre las fibras de PAni, así como la presencia de los cCNT sobre la superficie de PAni. Además, las pruebas de electroactividad por CV y EIS indicaron que las AuNP mejoran el área superficial activa y los cCNT no sólo funcionan como sustrato para la inmovilización de biomoléculas, sino que también mejoran las propiedades de transferencia de carga. También se muestran pruebas de sensado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por medio de CV, las cuales mostraron que el PAni/AuNP/cCNT/CAT tiene la capacidad de sensar peróxido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en bajas concentraciones.

### **Introducción.**

El peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) es una de las sustancias que más han sido estudiadas para la detección y cuantificación de biosensores en los últimos años debido a sus importantes aplicaciones en diferentes campos de investigación como alimentos, farmacéutica, medio ambiente, biología y control clínico (Quan et al. 2014). Los biosensores electroquímicos tienen la capacidad de detectar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante una transducción de señales electroquímicas generadas por la interacción de este analito con un elemento de reconocimiento molecular (ERM) inmovilizado sobre una superficie transductora (Lai et al. 2016). La catalasa es una enzima oxidoreductasa que tiene la capacidad de degradar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por lo que su capacidad catalítica ha sido aplicada como ERM en el desarrollo de biosensores (Grigoros 2017).

El electrodo, en un biosensor electroquímico, proporciona un soporte sólido para la inmovilización del ERM, así como un medio de detección para los electrones producidos a partir de la reacción biológica. Por lo tanto, elegir un electrodo apropiado junto con las modificaciones de superficie adecuadas

es crucial debido a varios factores, en particular, la sensibilidad analítica (Cho et al. 2018). Los materiales para elaborar dichos electrodos deben de tener suficiente rasgo electrocatalítico, capacidad adecuada de transferencia de electrones y excelente biocompatibilidad con moléculas biológicas (Gerard, Chaubey, and Malhotra 2002).

Los nanotubos de carbono (CNT) son materiales extremadamente versátiles y susceptibles en diversas aplicaciones científicas. Los CNT pueden ser usados como sustratos para electrodos en sensado electroquímico debido a su excelente estabilidad química, propiedades mecánicas, gran superficie de área y conductividad resultante de reacciones de transferencia de electrones. Las enzimas son moléculas que se pueden inmovilizar en electrodos modificados con CNT, donde la superficie de los CNTs esté funcionalizada con grupos amino o carboxilo (Thi Mai Hoa 2018).

Entre los polímeros conductores, la polianilina (PAni) se considera uno de los materiales más prometedores debido a su fácil síntesis, relativamente alta conductividad, bajo costo, estabilidad ambiental y

propiedades electroquímicas (Zheng, Wang, and Ma 2017). Se ha demostrado que los materiales de carbono pueden reforzar la estabilidad de la PANI y proporcionar sitios de nucleación más activos (Oueiny, Berlioz, and Perrin 2014).

Una de las técnicas más utilizadas para la inmovilización de moléculas biológicas, es por medio de inmovilización covalente en donde los grupos funcionales o inducidos del sustrato se unen químicamente con los grupos funcionales de la biomolécula (Felix and Angnes 2018).

En el presente trabajo se desarrolló un biosensor electroquímico de  $H_2O_2$  basado en un electrodo de carbón serigrafiado modificado superficialmente con polianilina (PANI) como mediador de transferencia de carga, AuNP como agente aumentador de superficie activa y cCNT como portador del ERM. La enzima catalasa (Cat) fue inmovilizada covalentemente sobre cCNT/PANI (Cat/cCNT/PANI).

### Parte experimental.

#### Materiales.

Anilina, N-hidroxisuccinimida (NHS), ácido clorhídrico, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC) y catalasa de hígado bovino fueron suministrados por Sigma-Aldrich, y el ácido sulfúrico y ácido nítrico por Acros Organics.

#### Instrumentación.

Las mediciones de voltametría cíclica se llevaron a cabo en un potenciostato EmStat3blue y las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se midieron en un potenciostato/galvanostato SOLARTRON 1260A. En ambas pruebas se utilizó una celda convencional de tres electrodos basada en PANI/AuNP/cCNT/CAT, Ag/AgCl y un alambre de platino fueron utilizados como electrodos de trabajo, referencia y contra-electrodo respectivamente.

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se midió en un equipo PERKIN-ELMER GX-FTIR, los estudios morfológicos se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 300-S.

### Electrodeposición de PANi/AuNP/cCNT sobre electrodo de carbón serigrafiado (SPE)

Se suspendieron 50 mg de CNT en una mezcla de 10 mL de  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$  concentrados en una proporción de 3:1, se sonificó la mezcla por 1 h para obtener una solución finamente dispersa de color negro para posteriormente someterla a reflujo a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. Los cCNT se filtraron y se lavaron hasta obtener un pH neutro y se dejaron secar a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h. Los cCNT se caracterizaron por espectroscopia de FTIR con la finalidad de comprobar la correcta carboxilación.

Se preparó una solución de anilina 0.25 M en  $H_2SO_4$  0.25 M y se electropolimerizó en el SPE mediante voltametría cíclica aplicando 10 ciclos de polimerización sucesivos utilizando una ventana de potencial de -0.5 a 1.0 V a una velocidad de  $50\text{ mvs}^{-1}$  obteniendo SPE/PANI. Se preparó una solución de  $HAuCl_4$  1 mM en  $H_2SO_4$  0.5 M y se electrodepositaron las nanopartículas de oro sobre SPE/PANI mediante voltametría cíclica aplicando 2 ciclos sucesivos utilizando una ventana de potencial de -0.5 a 1 V a una velocidad de  $20\text{ mvs}^{-1}$  obteniendo SCE/PANI/AuNP. Después se depositaron  $4\text{ }\mu\text{L}$  de cCNT ( $1\text{ mg/mL}$ ) en la superficie de SCE/PANI/AuNP y se dejó secar a temperatura ambiente, y después se enjuagó la superficie modificada con agua destilada para retirar material no unido.

### Inmovilización de la enzima catalasa sobre SPE/PANI/AuNP/cCNT

La catalasa (CAT) se inmovilizó covalentemente en la superficie de SPE/PANI/AuNP/cCNT utilizando la química EDC/NHS. Primero los grupos COOH de los cCNT fueron activados, para esto se preparó una solución 1:1 de EDC 20 mM y NHS 20 mM en PBS y se goteó  $4\text{ }\mu\text{L}$  de la solución en la superficie y se dejó secar a temperatura ambiente.

Finalmente, se goteó  $5\text{ }\mu\text{L}$  de CAT ( $1\text{ mg/mL}$ ) sobre el electrodo modificado, se dejó secar a temperatura ambiente y luego se lavó con PBS.

Cada etapa de modificación superficial fue caracterizada por FTIR, SEM, CV y EIS.

### Aplicación como biosensor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La catalasa es una enzima oxidoreductasa que tiene la capacidad de degradar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por lo que se hicieron pruebas para medir la capacidad de SPE/PAni/AuNP/cCNT/CAT como biosensor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para conocer el efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ésta se varió en un rango de 2.5 a 225 µM (en PBS a pH de 7.5)

Las pruebas de sensado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se llevaron a cabo por medio de voltametría cíclica utilizando una ventana de potencial de -0.5 a 1 V a una velocidad de 20 mvs<sup>-1</sup>.

### Resultados y discusión

#### Carboxilación de los nanotubos de carbono

La influencia de la funcionalización química con la mezcla de ácidos fuertes en la superficie de la estructura de los nanotubos de carbono fue estudiada por espectroscopia de FT-IR. Los espectros de infrarrojo de los nanotubos originales (CNT) y funcionalizados (cCNT) se muestran en la Figura 1.

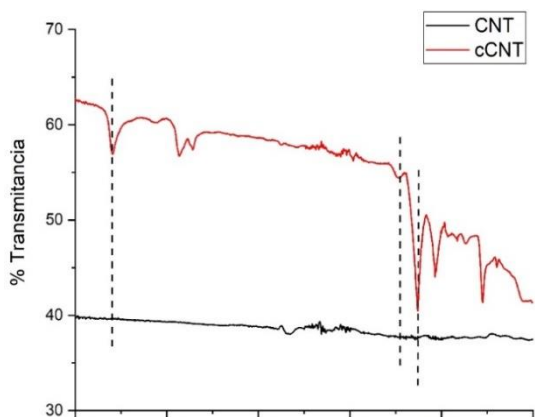
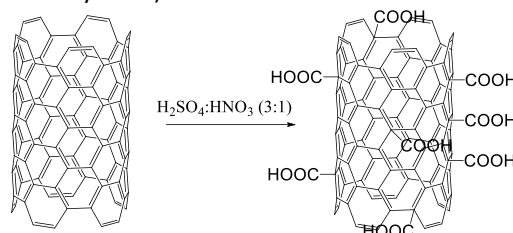


Figura 1. Espectros de infrarrojo de los nanotubos de carbono originales (CNT) y funcionalizados (cCNT)

En contraste con el espectro de los CNT, el espectro de cCNT muestra nuevas bandas de absorción a 3298 cm<sup>-1</sup> y 1727 cm<sup>-1</sup> las cuales corresponden a las vibraciones de los estiramientos de los enlaces OH y C=O del grupo carboxilo y la banda a 1630 cm<sup>-1</sup> es asociada a las vibraciones esqueléticas del enlace C=C de los enlaces sp<sup>2</sup>. Las bandas a 2928 cm<sup>-1</sup> y 2851 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a los estiramientos de C-H (Bora et al. 2017).

La aparición de estas nuevas bandas confirma la carboxilación de los nanotubos de carbono. En el proceso del tratamiento ácido que se realizó a los nanotubos de carbono, los átomos de oxígeno libres liberados por ácidos fuertes reaccionan con átomos de carbono inestables para generar grupos COOH en la superficie de los nanotubos de carbono (Kar and Choudhury 2013).



#### Elaboración del compuesto

#### Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 2 se puede observar el espectro de infrarrojo del electrodo por cada etapa de

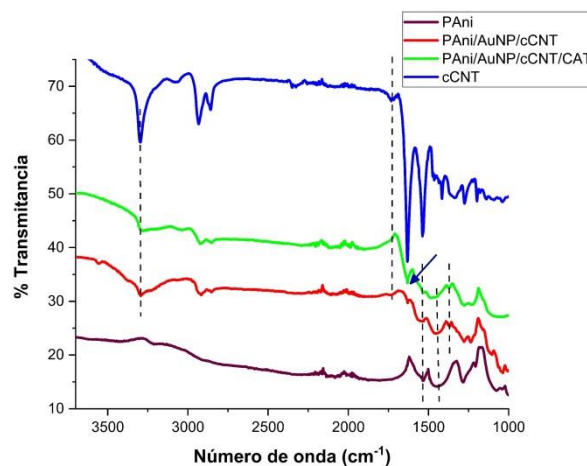


Figura 2. Espectros de infrarrojo por superficie modificada

construcción. Es visible que en el espectro de PAni/AuNP/cCNT están las bandas de 3298 cm<sup>-1</sup> y 1727 cm<sup>-1</sup>, Y 1630 cm<sup>-1</sup> las cuales están en la misma posición que en los cCNT. También se observan las bandas características de la PAni a 1538 cm<sup>-1</sup> y 1438 cm<sup>-1</sup> las cuales son atribuidas al estiramiento del enlace C=N del anillo quinoide y el estiramiento de las vibraciones del enlace C-H del anillo benzoide respectivamente (Rashid et al. 2014).



Debe notarse la aparición de una nueva banda a  $1367\text{ cm}^{-1}$ , la cual fue atribuida a los estiramientos de C-N de la amida terciaria (Kanti Pramanik, Alam, and Kumar 2015).

Esta banda confirma que los cCNT y la PANi se unieron covalentemente por medio de los grupos carboxilos de los cCNT y los grupos amino de la PANi (Kanti Pramanik et al. 2015).

Además, el hecho de que las bandas en  $3298\text{ cm}^{-1}$  y  $1727\text{ cm}^{-1}$  estén presentes en el compuesto indicó que, aunque la PANi se unió químicamente con los cCNT, aún quedan grupos carboxilos disponibles para la próxima inmovilización de la biomolécula. Con respecto a el espectro de infrarrojo del electrodo modificado con la enzima inmovilizada PANi/AuNP/cCNT/CAT, se puede ver claramente que la intensidad de banda de  $3298\text{ cm}^{-1}$  (atribuida al estiramiento del enlace O-H del grupo carboxilo) disminuyó considerablemente, así como la banda de  $1727\text{ cm}^{-1}$  (atribuida al grupo carbonilo, C=O) prácticamente desapareció, lo que confirma que los grupos COOH libres han dado lugar a la formación de una amida por la interacción entre los COOH de los cCNT y los grupos  $\text{NH}_2$  de la enzima. Además, la banda situada a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , asociada al estiramiento del enlace C=O de una amida secundaria tuvo un gran incremento; además, se observa que apareció un sobretono a  $3047\text{ cm}^{-1}$ , este es debido a la vibración de tensión del enlace N-H de la amida secundaria formada.

Estos cambios en el espectro de infrarrojo confirman que los cCNT y la enzima se unieron covalentemente por medio de los grupos carboxilos de los cCNT y los grupos  $\text{NH}_2$  de la enzima.

### Microscopia electrónica de barrido

Se realizó microscopia electrónica de barrido para comprobar las modificaciones superficiales en cada etapa de construcción del biosensor. En la **Figura 3a** se observan las micrografías de la PANi, se nota que las partículas presentes tienen forma de fibras con un diámetro aproximado a los 200 nm. Las fibras son atribuidas a la electropolimerización, la cual favorece la formación de fibras en la PANi "tipo cactus" (Rohom et al. 2014).

Con respecto a PANi/AuNP, se puede observar claramente que las nanopartículas de oro se formaron en la superficie de las fibras de PANi, observándose un tamaño de partícula entre 20 y 40 nm. En la Figura 3c

se puede ver claramente que los cCNT están unidos en la superficie de PANi/AuNP. Los cCNT están enlazados químicamente con la PANi solamente, por un lado, tal y como se discutió la sección de espectroscopia de infrarrojo, quedando expuesto el otro lado.

También se realizó microscopia electrónica de barrido para comprobar la inmovilización de la enzima en el electrodo de PANi/AuNP/cCNT. En la Figura 3d se puede apreciar que hay una capa delgada que cubre la superficie, por lo que este cambio en la morfología revela que efectivamente la enzima se inmovilizó en el compuesto reforzando lo antes mencionado con la caracterización por espectroscopia de infrarrojo. Esto indica que el compuesto es químicamente efectivo para realizar inmovilización de biomoléculas por medio de interacción covalente probando significativamente la biocompatibilidad de las nanoestructuras.

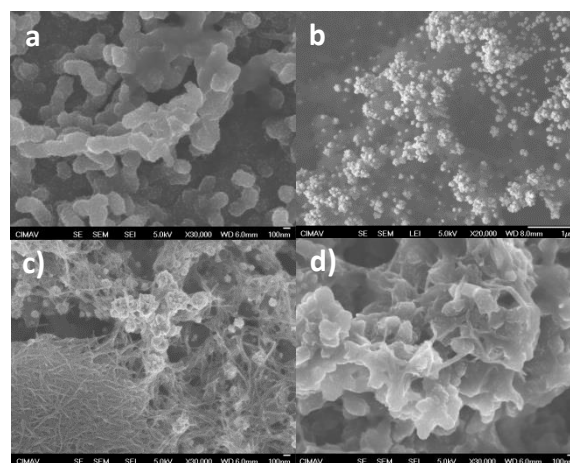


Figura 3. Micrografías por microscopia electrónica de barrido (SEM). a) PANi, b) PANi/AuNP, c) PANi/AuNP/cCNT, d) c)

### Electroactividad

En la Figura 4 se muestra el voltamograma de la PANi, el cuál muestra electroactividad observándose picos de oxidación y de reducción debidos a la transición de sus estados de oxidación de leucoemeraldina a emeraldina y de emeraldina a pernigranilina y viceversa (Zhao and Ma 2018). Con respecto al voltamograma de PANi/AuNP, la deposición de las AuNP en PANi aumentó la intensidad de los picos de corriente anódicos, así como el área electroactiva. Este incremento es un indicativo de que aumentó la

superficie activa de PANi con el contenido de AuNP generando una superficie más efectiva como mediador de transferencia de carga (Yadav, Kumar, and Pundir 2011). En PANi/AuNP/cCNT se observó un incremento adicional en el área electroactiva, esto se podría explicar debido a que los nanotubos de carbono tienen una morfología que se caracteriza por tener una gran área superficial debido a su tamaño nanométrico, además que debido a su tipo de estructura tubular se crea un camino más energéticamente favorable para el transporte de carga provocando, de esta manera, que la electroactividad de PANi se vea mejorada.

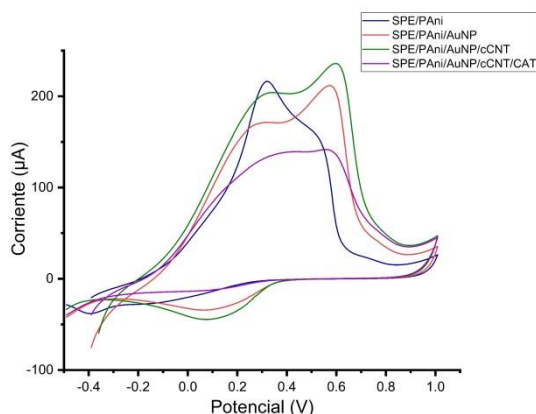


Figura 4. Voltamogramas por etapa de modificación superficial

Por otro lado, con respecto a la CV de PANi/AuNP/cCNT/CAT se observó una pequeña disminución del área del voltamograma, lo que indicaría que se perdió superficie activa del material por la misma naturaleza de la enzima; sin embargo, los picos de oxidación se ven bien definidos, por lo que a pesar de que se perdió un electroactividad, el material con la enzima inmovilizada sigue teniendo actividad electroquímica.

La espectroscopia de impedancia se llevó a cabo con el propósito de estudiar el comportamiento de la transferencia de carga del compuesto en la interfaz del electrodo.

El diámetro de los semicírculos en la región de alta frecuencia indica el valor de la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) causada por las reacciones electroquímicas en contacto con la interfaz entre el electrodo y el electrolito. La parte lineal en la región de baja frecuencia corresponde el proceso de difusión (Yadav et al. 2011). En la Figura 5 se

muestran los gráficos de Nyquist de los electrodos por modificación superficial. Como se puede observar en las gráficas, el diámetro de PANi es más grande que el de PANi/AuNP y PANi/AuNP/cCNT, lo que sugiere que el electrodo modificado con AuNP y cCNT disminuyó la resistencia a la transferencia de carga promoviendo la transferencia de electrones entre el electrolito redox y el electrodo modificado.

Estos resultados coinciden con los resultados de CV mencionados anteriormente, por lo que los cCNT en PANi no sólo servirían como un sustrato funcional para la inmovilización de biomoléculas, sino que también ejercen un efecto de mejora en la electroactividad y capacidad de transferencia de carga en el compuesto. Con respecto a la EIS se puede ver que el diámetro del semicírculo de PANi/AuNP/cCNT/CAT tuvo una ligera disminución en comparación con PANi/AuNP/cCNT.

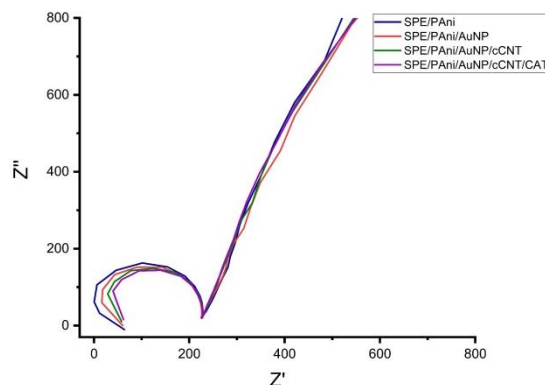


Figura 5. Espectros de impedancia electroquímica por etapa de modificación superficial

Estas caracterizaciones empleadas ayudan a confirmar que efectivamente se inmovilizó la enzima en el compuesto, y que la enzima no afectó la electroactividad ni la propiedad de transferencia de carga de PANi/AuNP/cCNT significativamente, por lo que este material muestra tener las características necesarias para ser utilizado para aplicaciones de biosensado electroquímico.

#### Pruebas de sensado

Se utilizó voltametría cíclica para analizar la respuesta de PANi/AuNP/cCNT/CAT variando las concentraciones de  $H_2O_2$  en un intervalo de 0 a 225  $\mu M$ .

Se observa claramente que el área electroactiva del voltamograma tiende a incrementar conforme se aumenta la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 6).

Esto se podría explicar debido a que cuando la catalasa inmovilizada entra en contacto con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ésta actúa como un catalizador que degrada al peróxido de hidrógeno generando como producto oxígeno y agua, entonces esta reacción es monitoreada por PANi/AuNP/cCNT/CAT, ya que al producirse una reacción redox por la interacción de CAT y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ecuación (1), se genera transferencia de electrones que son medidos por medio de los cambios de electroactividad en la superficie, entonces al haber más cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disponible, más cantidad de electrones transferidos habrá y por lo tanto la señal de intensidad de corriente será mayor (Figura 7).

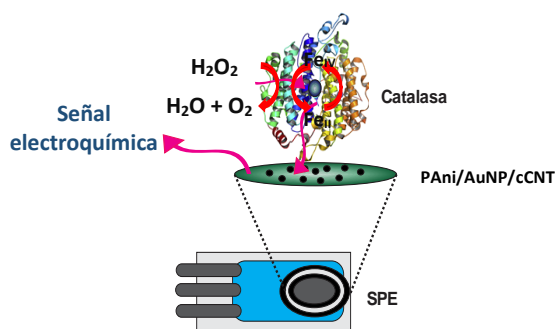
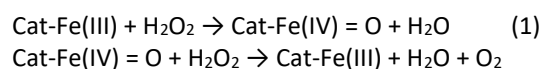


Figura 7. Esquema representativo del mecanismo de sensado de PANi/AuNP/cCNT

### Conclusiones.

Gracias a los resultados de las caracterizaciones por FTIR y SEM se demostró que se logró obtener el compuesto de PANi/AuNP/cCNT sobre la superficie de un electrodo de carbono serigrafado, comprobándose la interacción química entre los materiales. Los resultados de voltametría cíclica e impedancia mostraron que las AuNP aumentaron el área superficial activa del electrodo y los cCNT no sólo tienen la capacidad de funcionar como sustratos para la inmovilización de biomoléculas, sino que también provocan un efecto de mejora en las propiedades de transferencia de carga de la PANi. El ensayo de inmovilización de la enzima catalasa mostró que el

compósito es totalmente funcional no sólo como sustrato para la inmovilización de biomoléculas, sino que también como material funcional para medir cambios de electroactividad en la superficie debido a las interacciones de la biomolécula inmovilizada con el analito. Por lo que se comprueba que PANi/AuNP/cCNT/CAT tiene potencial para ser aplicado en el área de biosensado.

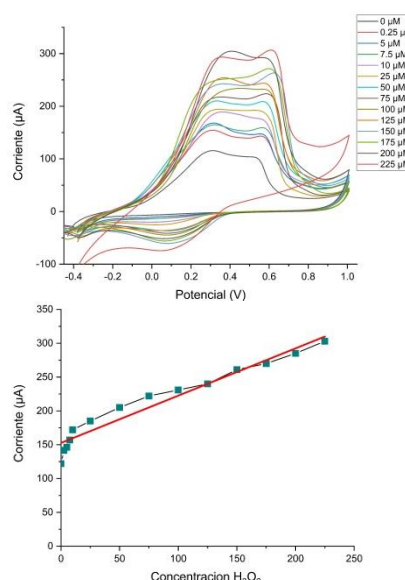


Figura 6. a) Voltamogramas de SCE/PANi/AuNP/cCNT/CAT en diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, b) Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contra intensidad de corriente

### Agradecimientos.

Manuel Román, Claudia Hernández, Martha Ochoa, Karla Campos.

### Referencias.

- Bora, Anindita, Kiranjyoti Mohan, Durlav Pegu, Chinmoyee Borpatra Gohain, and Swapan Kumar Dolui. 2017. "A Room Temperature Methanol Vapor Sensor Based on Highly Conducting Carboxylated Multi-Walled Carbon Nanotube/Polyaniline Nanotube Composite." *Sensors and Actuators B: Chemical* 253:977–86.
- Cho, Il-Hoon, Jongsung Lee, Jiyeon Kim, Min-soo Kang, Jean Kyung Paik, Seockmo Ku, Hyun-Mo Cho, Joseph Irudayaraj, and Dong-Hyung Kim. 2018. "Current Technologies of Electrochemical Immunosensors: Perspective on Signal Amplification." *Sensors* 18(1).

- Felix, Fabiana S. and Lúcio Angnes. 2018. "Electrochemical Immunosensors – A Powerful Tool for Analytical Applications." *Biosensors and Bioelectronics* 102:470–78.
- Gerard, Manju, Asha Chaubey, and B. D. Malhotra. 2002. "Application of Conducting Polymers to Biosensors." *Biosensors and Bioelectronics* 17(5):345–59.
- Grigoras, Anca Giorgiana. 2017. "Catalase Immobilization—A Review." *Biochemical Engineering Journal* 117:1–20.
- Kanti Pramanik, Nilay, M. Sarwa. Alam, and Rakesh Kumar. 2015. *Electron Beam Irradiation of Nylon 66: Characterization by IR Spectroscopy and Viscosity Studies*. Vol. 04.
- Kar, Pradip and Arup Choudhury. 2013. "Carboxylic Acid Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube Doped Polyaniline for Chloroform Sensors." *Sensors and Actuators B: Chemical* 183:25–33.
- Lai, Jiahui, Yingchun Yi, Ping Zhu, Jing Shen, Kesen Wu, Lili Zhang, and Jian Liu. 2016. "Polyaniline-Based Glucose Biosensor: A Review." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 782:138–53.
- Oueiny, Cynthia, Sophie Berlioz, and François-Xavier Perrin. 2014. "Carbon Nanotube–Polyaniline Composites." *Progress in Polymer Science* 39(4):707–48.
- Quan, Jing, Zhongqing Liu, Christopher Branford-White, Huali Nie, and Limin Zhu. 2014. "Fabrication of Glycopolymer/MWCNTs Composite Nanofibers and Its Enzyme Immobilization Applications." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 121:417–24.
- Rashid, Mohd, Suhail Sabir, Afidah Rahim, and Umesh Waware. 2014. *Polyaniline/Palm Oil Blend for Anticorrosion of Mild Steel in Saline Environment*. Vol. 2014.
- Rohom, Ashwini, Priyanka Londhe, S. K. Mahapatra, Sulabha Kulkarni, and Nandu Chaure. 2014. *Electropolymerization of Polyaniline Thin Films*. Vol. 26.
- Thi Mai Hoa, Le. 2018. "Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by a Mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>." *Diamond and Related Materials* 89:43–51.
- Yadav, Sandeep, Ashok Kumar, and C. S. Pundir. 2011. "Amperometric Creatinine Biosensor Based on Covalently Coimmobilized Enzymes onto Carboxylated Multiwalled Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Film." *Analytical Biochemistry* 419(2):277–83.
- Zhao, Lihua and Zhanfang Ma. 2018. "Facile Synthesis of Polyaniline-Polythionine Redox Hydrogel: Conductive, Antifouling and Enzyme-Linked Material for Ultrasensitive Label-Free Amperometric Immunosensor toward Carcinoma Antigen-125." *Analytica Chimica Acta* 997:60–66.
- Zheng, Yun, Huiqiang Wang, and Zhanfang Ma. 2017. "A Nanocomposite Containing Prussian Blue, Platinum Nanoparticles and Polyaniline for Multi-Amplification of the Signal of Voltammetric Immunosensors: Highly Sensitive Detection of Carcinoma Antigen 125." *Microchimica Acta* 184(11):4269–77.

## **Desarrollo y caracterización de un empaque primario biodegradable como alternativa para la conservación de productos hortofrutícolas en postcosecha.**

M. Azucena Castro-Yobal<sup>a</sup>, Verónica Saucedo-Rivalcoba<sup>b\*</sup>, Adriana Contreras-Oliva<sup>a\*</sup>, José Luis Rivera-Armenta<sup>c</sup>, Gabriela Hernández-Ramírez<sup>b</sup>, Josafhat Salinas-Ruiz

a) Colegio de Postgraduados-Campus Córdoba. Programa de Innovación Agroalimentaria Sustentable. Km. 348 Carretera Federal Córdoba-Veracruz, Amatlán de los Reyes, Veracruz, C.P. 94946, México; b) Instituto Tecnológico Superior de Tierra Blanca. Ingeniería de Procesos Biotecnológicos y Alimentarios. Avenida Veracruz S/N esq., Calle Héroes de Puebla, Colonia Pemex, Tierra Blanca, Veracruz, CP 95180, México; c) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldeharriz y Av. de las Bahías, Parque de la pequeña y mediana industria, Altamira, Tamaulipas. México

\*Autor de correspondencia: [polymer.7212@gmail.com](mailto:polymer.7212@gmail.com)

**Resumen:** En el presente proyecto se sintetizaron y caracterizaron biopelículas a base de alginato de sodio como matriz biopolimérica, glicerol y ácido oleico como plastificantes y como agente entrecruzante se utilizó cloruro de calcio. Con el objetivo de desarrollar biopelículas, para empaque primario cuyas características físicas y funcionales, son parte de los requerimientos para incrementar la vida útil de productos hortofrutícolas en postcosecha y sean amigables con el medio ambiente. Los análisis mecánicos dan como resultado una buena compatibilidad de los componentes de la película, sin embargo, la presencia de glicerol y ácido oleico en valores entre 0.25-0.5 %, disminuyen el módulo de almacenamiento en un 93%, en relación a la película de alginato. No obstante, la adición del agente entrecruzante aumenta las propiedades mecánicas y la estabilidad de las biopelículas. En todos los casos, se encontró, que la concentración máxima que se puede adicionar de glicerol no debe exceder el 0.5% (p/p). La presencia de ácido oleico en la película aporta características hidrofóbicas, que actúan como barrera para controlar permeabilidad al vapor de agua y gases; como el oxígeno, los cuales están presentes en el proceso de respiración de los productos hortofrutícolas en postcosecha.

### **Introducción.**

La mayoría de los empaques plásticos dirigidos para preservar frutas y hortalizas en postcosecha están elaborados con polietileno de alta y baja densidad, polipropileno y politetrafluoretileno, solo por mencionar algunos. Estos tienen la capacidad de crear una atmósfera para conservar y extender la vida útil de los alimentos, así como mantenerlos inocuos hasta su consumo. Sin embargo, su producción, así como, el producto final son agentes causantes de alta contaminación para el ambiente. El uso indiscriminado de estos productos ha ido impactando de manera negativa los recursos hídricos, en ríos y océanos, algunos estudios reportan que hay un estimado de más de 50 billones de residuos plásticos<sup>[1]</sup>. Aunado a la contaminación visual, la presencia de estos desechos ha afectado al menos a 170 especies de vertebrados e invertebrados marinos que ingieren restos antrópicos<sup>[2]</sup>. En diversos organismos marinos, principalmente en los tejidos, se han identificado restos de polímeros y sus derivados tóxicos, como el

polietileno, poliestireno, tereftalato de polietileno (PET) y poliuretano, lo que afecta directamente a la cadena alimenticia y más si estos son ingeridos por niveles tróficos inferiores<sup>[3-4]</sup>.

La persistencia de los componentes del plástico en el medio marino y la contaminación que estos generan han llevado al desarrollo de nuevas alternativas que sean amigables con el ambiente. Las biopelículas (BP), han impactado en la industria alimentaria debido a que proviene de polímeros biodegradables, no tóxicos y que ayudan a incrementar la calidad de los alimentos durante su conservación<sup>[5]</sup>, según Falguera et al (2011), las películas deben presentar ciertas características funcionales que permitan controlar o inhibir las causas del deterioro de los alimentos al estar recubiertos, tales como, protección contra la acción mecánica, física y química, durante el transporte, así como, presentar propiedades de barrera a sustancias, permeabilidad al vapor de agua, y permeabilidad selectiva a gases y volátiles; desde el alimento hacia el exterior y viceversa. Las BP pueden elaborarse a partir de polisacáridos, proteínas y

lípidos; solos o combinado, para obtener ventajas de características de los componentes. Para mejorar las propiedades finales de la BP, se pueden incluir, plastificantes, emulsificantes, compuestos antioxidantes y/o antimicrobianos con el objetivo de mejorar las propiedades finales de la película [7]. Los polisacáridos y las proteínas son polímeros que forman redes moleculares cohesionadas por una alta interacción entre sus moléculas, estas otorgan propiedades mecánicas y de barrera a gases (O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>), por lo que retardan su respiración y envejecimiento de muchas frutas y hortalizas [8]. Sin duda la utilización de polímeros naturales es una alternativa que ayudaría a alcanzar la sustentabilidad.

## Parte experimental.

**Materiales.** Se utilizó alginato de sodio al 1% p/v, de la marca Sigma-Aldrich, como matriz polimérica, glicerol al (0.25, 0.5 y 1% v/v) marca Meyer y ácido oleico (0.25% v/v) marca Cosmopolitan, como plastificantes y como agente entrecruzante se utilizó cloruro de calcio (0.75 y 1 % p/v) de la marca Sigma-Aldrich.

**Síntesis de biopelículas.** La solución para la matriz polimérica, se preparó disolviendo el alginato de sodio en agua destilada a una concentración del 1% (p/v), se calentó a una temperatura de 70 °C por 20 min en agitación. A continuación, se adiciono el glicerol a las diferentes concentraciones y se agito a 600 rpm por 20 minutos más, a las mismas condiciones y, se vaciaron en moldes para la formación de las películas, las cuales se llevaron a secado a 46 °C por 12 horas (*Bloque 1*). En el caso de las películas que fueron entrecruzadas con CaCl<sub>2</sub>, una vez formada la película se entrecruzó con las soluciones de cloruro de calcio (0.75 y 1 %) por un minuto, transcurrido el tiempo se secaron por 5 min a 40 °C (*Bloque 2*). Para el tercer bloque (*Bloque 3*), el ácido oleico se adicionó a la solución de alginato de sodio + glicerol durante la etapa de agitación, a una temperatura de 50 °C por cuatro horas y, una vez concluido este tiempo, se aplicó vacío a la solución por 15 min, para la eliminación de burbujas. Posteriormente la solución se vació a los moldes, los cuales se llevaron a secado a 38 °C por 14 horas. Pasado este tiempo, se realizó el entrecruzamiento de las películas, siguiendo los pasos realizados para las películas del bloque 2.

**TABLA 1.** Componentes que se adicionaron en cada sección a la matriz polimérica.

Matriz polimérica. Alginato de sodio		
Bloque 1	Bloque 2	Bloque 3
Glicerol	Glicerol	Glicerol
	Cloruro de calcio	Cloruro de calcio
		Ácido oleico

## Instrumentación.

A las películas sintetizadas se les realizaron los estudios dinámico mecánicos, térmicos y de hidrofobicidad. El análisis dinámico-mecánico, se realizó en un equipo Q800 (TA Instruments), con un rango de temperatura de -50 a 200 °C y a una velocidad de calentamiento de 10°C por cada 5 min. Para los análisis térmicos, se evaluó por análisis de termogravimetría, en un equipo SDTQ600 (TA Instruments), en un rango de temperaturas de 30 a 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10°C por cada 5 min. Finalmente, para las propiedades de hidrofobicidad, se realizó la medición de la formación de gota con una cámara fotográfica Canon DS126621 (Macro 0.25m/0.8 ft, lens tf/s 18-55 mm, diámetro 58 mm) y un foto estudio portable con telones de fondo (negro, blanco, naranja, azul, rojo y verde). Las imágenes fueron digitalizadas en un software Drop Snake LBADSA, para la determinación del ángulo de contacto.

## Resultados y discusión.

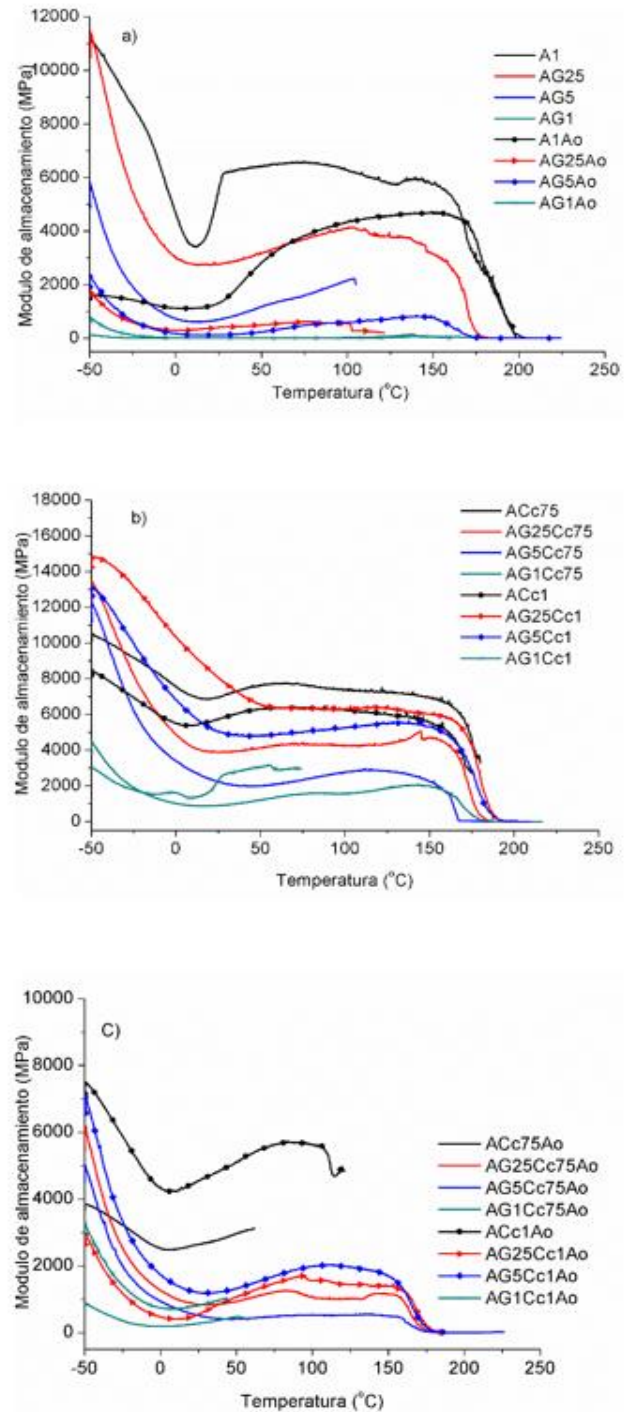
**Análisis dinámico mecánico (DMA).** Este análisis se realizó para determinar el efecto de los componentes adicionados a la matriz polimérica de alginato. En la Figura 1, se presentan los módulos de almacenamiento (G') de las formulaciones y en la tabla 1, los valores máximos encontrados, en función de la adición de los componentes en la matriz polimérica. Aquí se puede observar que el alginato de sodio, por si solo, tiene un G' elevado (Figura 1a), sin embargo, cuando se adiciona el agente entrecruzante, en presencia de glicerol, esta capacidad de almacenamiento de energía incrementa en un 32% (Figura 1b). No obstante, cuando se añade el ácido oleico; cuya presencia en las películas obedece a sus propiedades de hidrofobicidad, el G' decrece hasta un 93%, lo que indica una incompatibilidad del glicerol + ácido oleico y el cloruro

de calcio (Figura 1c). Conforme va aumentando la temperatura, los módulos de almacenamiento en general, presentan una disminución de sus valores, lo que significa que las películas pasan por estados de transición, de rígido a suaves, es así que se considera que pasan de zonas semicristalinas a amorfas. Por otro lado, el ancho de las señales y zonas no definidas en los termogramas, significa que en esas zonas se presenta una dispersión de las moléculas, ocasionada por un comportamiento no homogéneo en la estructura de la matriz polimérica. En general, se tiene una tendencia a un comportamiento elástico en las películas, semejante al alginato puro, aunado a lo anterior, la presencia del plastificante y del componente hidrófobo, ocasionan un relajamiento de las estructuras poliméricas, con la consecuente disminución de  $G'$ .

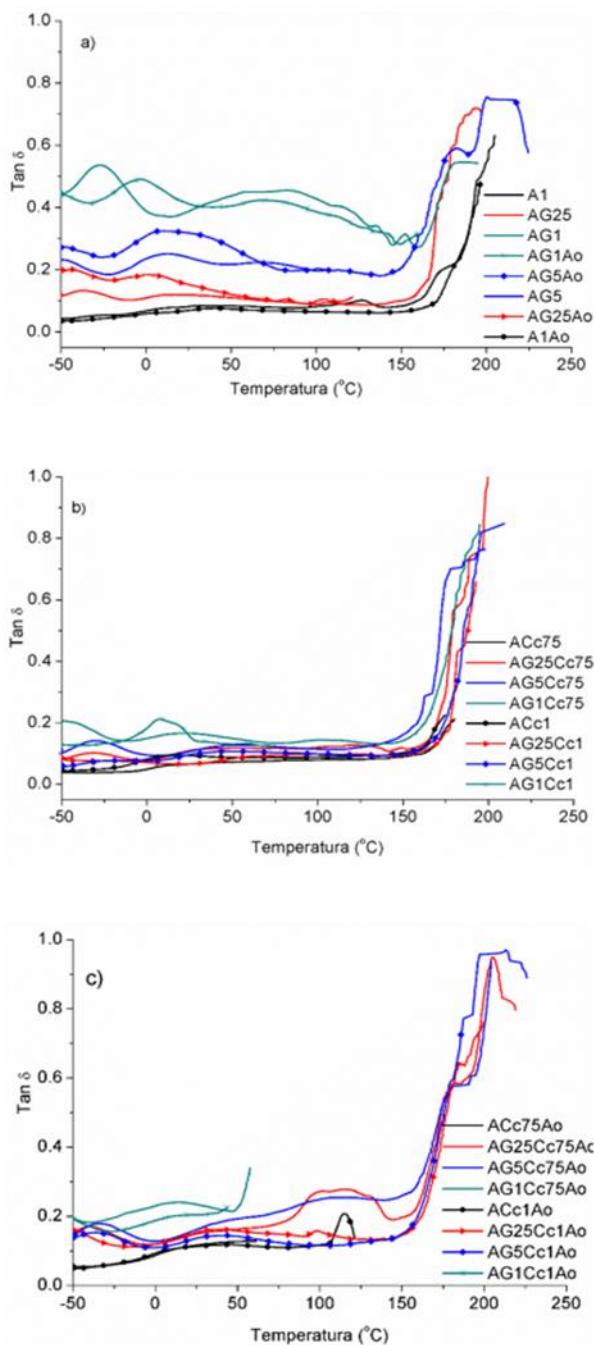
**Tabla 1.** Comportamiento de módulo de almacenamiento de la matriz polimérica en función de los componentes adicionados.

Matriz polimérica	Componente	$G'$ (MPa) máximos
Alginato de sodio 5735 MPa	Glicerol	3779
	Ácido oleico	5566
	Glicerol-ácido oleico	4383
	Cloruro de calcio	6351
	Cloruro de calcio-glicerol	5662
	Ácido oleico-glicerol-cloruro de calcio	3087

En la Figura 2, se muestran los termogramas de la Tangente Delta ( $\tan \delta$ ) con un comportamiento similar al ya descrito anteriormente. A bajas temperaturas (-50 °C), se tiene una estructura rígida y, conforme va aumentando la temperatura, estos presentan decrementos, atribuido al perfil elástico de las películas (Figuras 2a-c). Aquí también, se observan valores máximos de la  $\tan \delta$  de 0.98 a 200 °C, en presencia de glicerol y cloruro de calcio (Figura 2b), pero cuando se adiciona glicerol; a una concentración máxima de 0.5 % (v/v), ácido oleico y el agente entrecruzante al 1%, se tiene una mejora en la resistencia térmica de las películas, aumentando en un 12% (Figura 2c). Así también, cuando la concentración de glicerol y cloruro de calcio



**FIGURA 1.** Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) de biopelículas a) alginato + glicerol + ácido oleico, sin  $CaCl_2$ , b) alginato+glicerol+ $CaCl_2$  y c) alginato + glicerol + ácido oleico +  $CaCl_2$ .

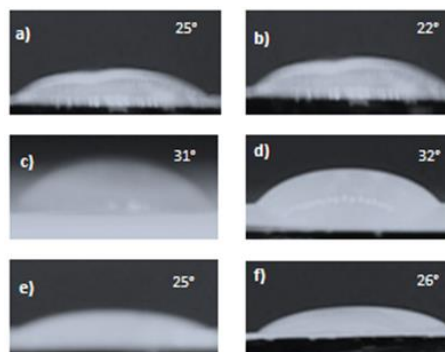


**FIGURA 2.-** Tangente Delta de biopelículas a) alginato + glicerol + ácido oleico, sin CaCl<sub>2</sub>, b) alginato + glicerol + CaCl<sub>2</sub> y c) alginato + glicerol + ácido oleico + CaCl<sub>2</sub>.

incrementan, se presentan una competencia entre ambos componentes, ocasionando los valores más bajos de  $\tan \delta$  (0.13 a 74 °C). Lo anterior, sugiere que se tienen concentraciones máximas, de cada uno de los componentes de la matriz polimérica de alginato, siendo entre 0.25 y 0.5 % para el glicerol y 0.75% en el caso del cloruro de calcio.

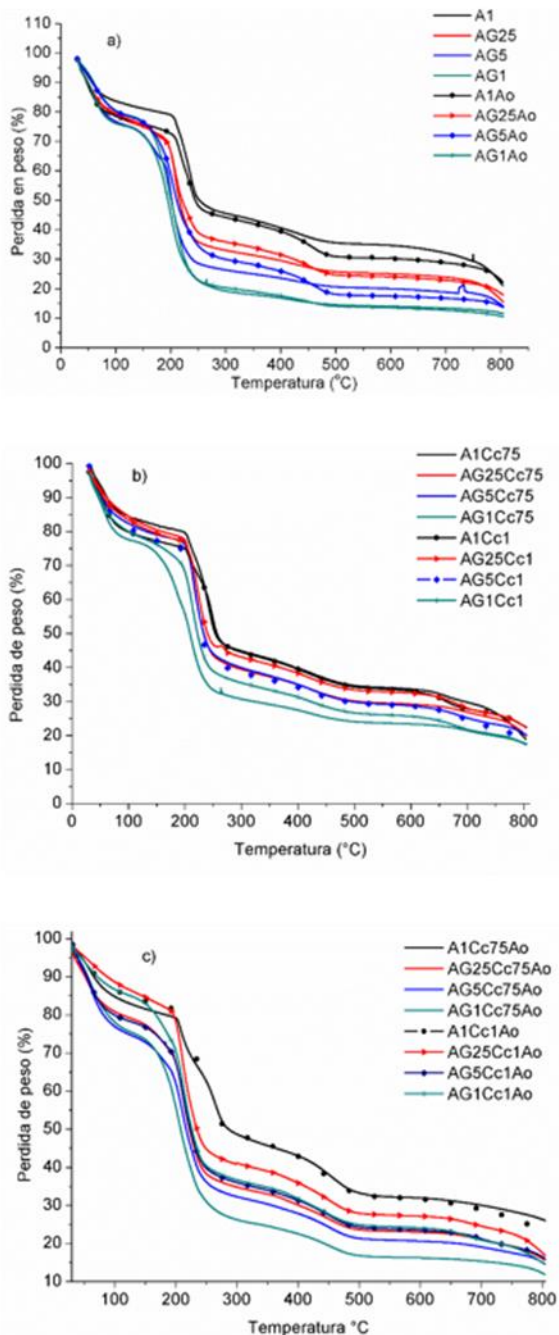
**Análisis por termogravimetría.** En la Figura 3, se presentan las diferentes reacciones que se están presentando en las películas biopoliméricas. Aquí se puede observar que se tienen 4 fases de degradación, en la primera fase se da la eliminación de agua de las películas, en la segunda etapa la formación de carbonatos, mientras que, en la tercera etapa, los carbonatos formados presentan su carbonización. Finalmente, se da la eliminación de los residuos de óxidos. En todos los casos las películas presentan una homogenización de los componentes, con la matriz de alginato, aunque el porcentaje de eliminación en cada una de las fases es variable, dependiendo de la concentración adicionada. El mayor porcentaje de reducción en peso (aproximadamente el 30 %), se tiene en la zona de la formación de carbonatos, los cuales provienen de la matriz polimérica.

**Análisis de ángulo de contacto.** En la figura 4, se presenta el análisis del ángulo de contacto, el cual esta relacionado con el grado de hidrofiliidad e hidrofobicidad. En todos los casos, se tiene un comportamiento hidrofílico, aunque la presencia del ácido oleico en las mismas, ocasiona una ligera disminución de dichas características.



**FIGURA 4.** Ángulos de contacto de las películas, a-b) alginato + glicerol, c-d) alginato + glicerol + CaCl<sub>2</sub> 0.75% + ácido oleico y e-f) alginato + glicerol + CaCl<sub>2</sub> 1% + ácido oleico.





**Figura 3.** Análisis de TGA a) alginato, glicerol y ácido oleico sin entrecruzamiento, b) alginato, glicerol entrecruzado. c) alginato, glicerol y ácido oleico entrecruzado.

Así también, se puede observar, que al incrementar la concentración del agente entrecruzante, nuevamente se recupera la hidrofiliidad de las películas, lo anterior, indica que existe una interacción entre ambos componentes, ocasionando la disminución del ácido oleico libre en la matriz polimérica.

**Conclusiones.**

Las películas biopoliméricas, presentan módulos de almacenamiento elevados al inicio de los análisis, lo cual indica que, al aumentar la temperatura, se tiene un comportamiento elástico, más aun, en estas condiciones de bajas temperaturas del experimento, se tiene una estructura polimérica que se acomoda en una estructura rígida, probablemente debido a un arreglo semicristalino, para posteriormente darse un relajamiento de las cadenas poliméricas, características de un perfil elástico. Cada uno de los componentes adicionados a la matriz polimérica, aporta características específicas a la matriz, siendo el cloruro de calcio, el que le aporta una alta capacidad de almacenamiento de energía, pero en presencia del glicerol (entre 0.25 y 0.5 %) y ácido oleico, se tiene una concentración límite, dando como resultado una disminución abrupta de las propiedades mecánicas de las películas, no así, se mejoran las propiedades térmicas con un incremento del 12%. Los análisis termogravimétricos muestran tres fases de degradación, ocasionadas por la eliminación de agua, reacomodo de los monómeros del alginato, hacia la producción de carbonatos y finalmente la eliminación de los residuos de óxidos presentes en las películas. Finalmente, en todas las películas se tiene un comportamiento hidrofílico, aunque al adicionar el ácido oleico disminuye ligeramente esta propiedad. Todo lo anterior, es importante analizar, en el entendido de que este tipo de biopelículas están orientadas hacia el mejoramiento de las propiedades nutrimentales de frutos en la postcosecha y durante el almacenamiento en la cadena de frío. Por otro lado, tienen que presentar, al mismo tiempo, resistencia mecánica y permitir la permeabilidad de los gases de respiración de los frutos; es decir gases como el O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, garantizando además que, a bajas temperaturas, los polímeros sean capaces de recuperarse, sin presentar, rompimiento de las mismas, por efecto de la temperatura.

**Agradecimientos.**

Se agradece el apoyo del Dr. José Luis Rivera Armenta, del IT Madero, por su valioso apoyo y aportación para la realización de la caracterización y análisis de las películas. Así también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo con la Beca Nacional para la estudiante de maestría, cuyo trabajo ha sido de suma importancia para el desarrollo del presente proyecto.

**Referencias.**

- (1) Van Seville, E.; Wilcox, C.; Lebreton, L.; Maximenko, N.; Hardesty, B. D.; van Franeker, J. A.; Eriksen, M.; Siegel, D.; Galgani, F.; Law, K. L. A Global Inventory of Small Floating Plastic Debris. *Environ. Res. Lett.* **2015**, *10* (12), 124006. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006>.
- (2) Vegter, A.; Barletta, M.; Beck, C.; Borrero, J.; Burton, H.; Campbell, M.; Costa, M.; Eriksen, M.; Eriksson, C.; Estrades, A.; et al. Global Research Priorities to Mitigate Plastic Pollution Impacts on Marine Wildlife. *Endanger. Species Res.* **2014**, *25* (3), 225–247. <https://doi.org/10.3354/esr00623>.
- (3) Neves, D.; Sobral, P.; Ferreira, J. L.; Pereira, T. Ingestion of Microplastics by Commercial Fish off the Portuguese Coast. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *101* (1), 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.008>.
- (4) Sánchez-González, L.; Pastor, C.; Vargas, M.; Chiralt, A.; González-Martínez, C.; Cháfer, M. Effect of Hydroxypropylmethylcellulose and Chitosan Coatings with and without Bergamot Essential Oil on Quality and Safety of Cold-Stored Grapes. *Postharvest Biol. Technol.* **2011**, *60* (1), 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2010.11.004>.
- (5) Falguera, V.; Quintero, J. P.; Jiménez, A.; Muñoz, J. A.; Ibarz, A. Edible Films and Coatings: Structures, Active Functions and Trends in Their Use. *Trends Food Sci. Technol.* **2011**, *22* (6), 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.02.004>.
- (6) Garavand, F.; Rouhi, M.; Razavi, S. H.; Cacciotti, I.; Mohammadi, R. Improving the Integrity of Natural Biopolymer Films Used in Food Packaging by Crosslinking Approach: A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *104*, 687–707. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.093>.
- (7) Valdés, I. D. F.; Baños, D. S. B.; Valdés, I. D. F.; Ramírez, M. A. O. Eatable films and coverings: a favorable alternative in the postharvesting conservation of fruits and vegetables. **2015**, *24* (3), 6.
- (8) Dickinson, E. M. Hydrocolloids as Emulsifiers and Emulsion Stabilizers. *Food Technology* 2009, *23*(6): 13.

## Efecto del tipo de plástico seleccionado, sus propiedades viscoelásticas y el tipo de iniciadores de falla en un reposabrazos automotriz durante una prueba simulada de impacto lateral.

Barrera-Rendón Jorge Israel<sup>a</sup>; Aldrete-Meza Alan<sup>b</sup>; Rojas-García José Manuel<sup>c</sup>

a) Alumno del Posgrado en Maestría en Manufactura Avanzada CIATEQ A.C. (autor corresponsal) email: jorge.bare@gmail.com

b) General Motors de México S de RL de CV. Calle Industria Minera 9, Delegación Sta. Ana Tlapaltitlán, 50160 Toluca de Lerdo, México.

c) CIATEQ, A.C, Circuito de la Industrial Poniente Lote 11 Mza. 3 No. 11, Parque Industrial Ex Hacienda Doña Rosa, CP 52004, Lerma de Villada, Estado de México. MÉXICO.

**Resumen:** Diversos plásticos se han utilizado en la industria automotriz para la manufactura de autopartes, siendo de alta prioridad que cumplan las normas de seguridad en caso de un impacto lateral. Este es importante ya que representa una cuarta parte de las lesiones graves o mortales. En el presente trabajo se analizan cuatro plásticos para fabricar un reposabrazos: el copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), un polipropileno reforzado con fibra de vidrio (PP/20GF), una olefina termoplástica reforzada con fibra de vidrio (TPO/25GF) y una olefina termoplástica reforzada con talco (TPO/20Talc). Asimismo, se revisan sus propiedades viscoelásticas determinadas por análisis dinámico-mecánico (DMA) y se varía el diseño de iniciadores de falla, los cuales son utilizados para propiciar su colapso durante el impacto. El diseño del reposabrazos está definido por el espesor nominal (2.5 mm) restringiendo el espesor mínimo a 1.8 mm para evitar marcas visibles. La simulación del impacto lateral se realizó a una masa constante de 1368 Kg y a velocidad de 55 Km/h alcanzando una fuerza de choque de 4.180 KN. Entre los resultados obtenidos se destaca que el ABS permitió un desplazamiento de la pared lateral de 15 mm y redujo la fuerza de reacción de 675 KN a 549 KN logrando encontrar una buena correlación de módulo elástico determinado por DMA.

### Introducción.

La seguridad del ocupante dentro del vehículo es uno de los principales atractivos de cualquier vehículo. Con el impacto lateral el panel de puerta interior que generalmente es plástica tiene una gran participación en la mitigación del impacto o el daño al ocupante. Dentro de este panel plástico el primer elemento de impacto al tórax del ocupante es el reposabrazos el cual estudiaremos los tipos de plásticos que pueden ser usados para inyectar este componente, sus propiedades visco elásticas y el comportamiento del mismo bajo el impacto lateral de la norma FVSS214 [1].

### Parte experimental.

#### Materiales.

Material	Módulo elástico [MPa]	$\sigma$ de tracción a la cedencia [MPa]	$\sigma$ de tensión a la ruptura [MPa]	R al impacto Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]
ABS	2100	43.6	39.0	12.0
PP/20GF	4400	49.0	76.0	20.0
TPO/20Talc	1770	18	13.5	52.0
TPO/25GF	2750	42.0	10.2	18.0

Tabla 1. Tabla de propiedades plásticas a 23°C

Los plásticos de ingeniería a evaluar son el copolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), una olefina termoplástica (TPO/25GF) reforzada con fibra de vidrio al 25%, otra olefina termoplástica (TPO/20Talc) reforzada con talco al 20%, y un polipropileno (PP+20GF) reforzado con fibra de vidrio al 20%. Sus principales características para este trabajo se presentan en la Tabla 1.

#### Parámetro de diseño del reposabrazos usando plásticos de ingeniería.

El reposabrazos es producido por un proceso de moldeo por inyección, usando el plástico seleccionado para tal propósito tal como se presenta en la Figura 1. Entre los parámetros de diseño críticos se encuentra el espesor nominal de la pared definida en 2.5 mm.

El diseño del reposabrazos [2,3] presenta reducciones graduales para la generación de iniciadores de falla hasta un mínimo de 1.8 mm de espesor en la pared nominal para evitar marcas apreciables en la superficie visible para el usuario.

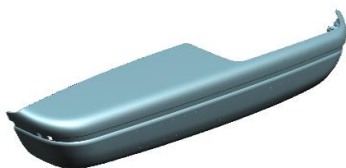


Figura 1. Diseño del reposabrazos

Dimensiones: X: 717.05 mm, Y: 197.5 y Z: 100 mm, donde X es la longitud, Y es la altura y Z es el ancho.

**Equipos utilizados.**

**Inyectoras hidráulicas.** Se usó una inyectora hidráulica UBE de 1800 Ton de cierre para moldear el reposabrazos del auto. Se utilizó una inyectora hidráulica Sumitomo-Demag de 100 ton de cierre para el moldeo de los especímenes de prueba para DMA.

**Determinación de propiedades viscoelásticas lineales por DMA.**

Se utilizó un equipo TA-Instruments modelo Q800 con mordaza de voladizo simple. Las condiciones de prueba son: 3  $\mu\text{m}$  de amplitud y 10 Hz de frecuencia usando una rampa de temperatura de 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las dimensiones del espécimen utilizado son: 17.5 mm, 10.4 mm y 4.0 mm, de largo, ancho y espesor, respectivamente.

**Software para análisis de elemento finito.** Para este estudio se utilizó el software ANSYS 18<sup>®</sup> en su módulo Workbench<sup>®</sup> a través del submódulo de Análisis Estructural.

**Diseño del reposabrazos.**

**Localización de los iniciadores de falla.** Los iniciadores de falla se localizaron en la pared lateral para así controlar el colapso del plástico, de tal forma que, al impacto contra el ocupante éste primero se doble con un comportamiento de mecánica de fractura dúctil, evitando la fractura frágil del plástico ya que astillas o pedacería punzocortante generada podría pinchar la bolsa de aire tipo cortina y no permitiría su despliegue correcto, lo cual genera mayor riesgo de dañar al ocupante tanto por fractura no deseada del plástico como por impedir el desarrollo correcto de la bolsa de aire.

Al doblarse el reposabrazos reducirá la fuerza reacción en el ocupante, tal como se muestra en la figura 2.

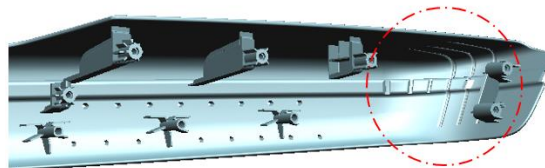


Figura 2. Localización de los iniciadores de falla

**Diseño del iniciador de falla.**

Primer diseño experimental del iniciador de falla en el cual existe una zona de transición para ayudar con el flujo del plástico, manteniendo el criterio mínimo de 1.8 mm para la reducción de espesor, para así, evitar marcas visibles.

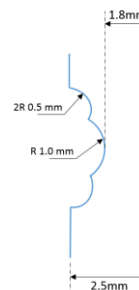


Figura 3. Sección de Ingeniería

**Problemática:** El diseño anterior en la figura 3, no es satisfactorio ya que no cumple con el desplazamiento mínimo fijado en 30 mm. Así, se propuso establecer iniciadores de falla para mejorar desempeño de la autoparte usando diferentes tipos de plástico.

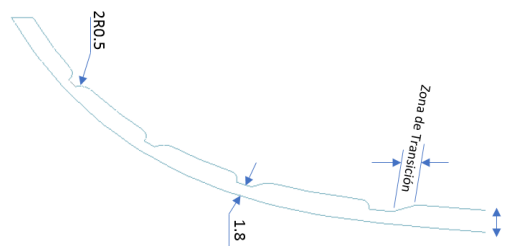


Figura 4. Diseño final del iniciador de falla

**Método de análisis por simulación.**

El procedimiento de simulación consistió en: (1) Definir la geometría del reposabrazos, (2) Definir el tipo de malla en el reposabrazos. Se seleccionó malla fina adaptativa para mejorar precisión en formas complejas, (3) Selección de la superficie a simular y (4) ingresar datos de propiedades mecánicas y viscoelásticas de los plásticos seleccionados, (5) Se

selecciona el área donde se aplicará una carga estática que se determina de acuerdo con el método descrito a continuación cumpliendo los requerimientos de la normatividad FMVSS214. [1] En la figura 5 se muestra la localización de impacto lateral de acuerdo con la normatividad antes mencionada.

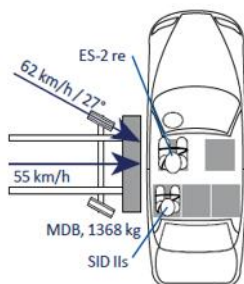


Figura 5. Localización del impacto lateral en un vehículo

**Determinación de la fuerza del impacto lateral a una velocidad y masa constantes. [4,5]**

Tomando en cuenta la ecuación de Velocidad tenemos:

$$V' = dV/dt$$

$$a = (V_f - V_i) / (t_f - t_i)$$

Conocemos la velocidad inicial que es 0 y la velocidad final que es 55 km/h. Asimismo, se tiene que el tiempo inicial es 0 s y el tiempo final es 5 s. Al sustituir estos valores en la ecuación anterior se tiene:

$$a = (15.28 \text{ m/s} - 0 \text{ m/s}) / (5 \text{ s} - 0 \text{ s})$$

$$a = 3.056 \text{ m/s}^2$$

Teniendo este dato sustituimos en la ecuación de Fuerza para determinar la fuerza de impacto lateral:

$$F = (1368 \text{ Kg}_f) * (3.056 \text{ m/s}^2)$$

$$F = 4,180.61 \text{ Kg}_f * \text{m/s}^2$$

**Resultados y Discusión.**

**Análisis dinámico mecánico (DMA).** Se realizó el análisis en el intervalo de temperaturas de -100 °C a 200 °C bajo condiciones controladas de amplitud y frecuencia dadas. Los resultados para cada plástico utilizado se resumen a continuación y en forma gráfica se presentan en la Figura 9.

**Copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)**

Se determinó que este plástico de naturaleza amorfa, tiene un módulo elástico vítreo (Gg) de 1905 MPa, la temperatura de transición vítrea (Tg) de la parte butadiénica se localizó a -85.1 °C tomada en el pico de tanδ cuyo valor es de 0.0947. A 25 °C, el módulo elástico G' es de 1393 MPa y la tanδ es de 0.0161. Las Tg de la parte acrilonitrilo y estirénica se traslapan por estar cercanas y se observa solo un pico a 122.2 °C medida por el pico de tanδ cuyo valor es de 1.769.

**Propiedades viscoelásticas del PP/GF20.**

Este plástico de naturaleza semicristalina presenta un Gg de 3738 MPa. Se encontró una Tg a -40.3 °C tomada en el pico de tanδ cuyo valor es de 0.022, una segunda Tg a 19.8 °C medida también en un máximo de tanδ. A 25 °C, el G' es de 2695 MPa y la tanδ es de 0.0369. La Tm de este material se localiza a 181.2 °C con un G' a esa temperatura de 5.088 MPa.

**Propiedades viscoelásticas del TPO 1 (ADX-5377).**

Este plástico de naturaleza semicristalina presenta un Gg de 2736 MPa. Se encontró una Tg a -38 °C tomada en el pico de tanδ cuyo valor es de 0.053 y con un G' a esa temperatura de 2322 MPa. Se localizó una segunda Tg a 20.6 °C tomada en el pico de tanδ cuyo valor es de 0.050 y con un G' a esa temperatura de 1584 MPa. A 25 °C el G' es de 1498 MPa y la tanδ es de 0.050. La Tm del plástico se localiza a 173.5 °C con G' a esa temperatura de 0.688 MPa.

**Propiedades viscoelásticas del TPO 2 (TPO/GF25 SOFTELL TKG300NU).**

Este plástico de naturaleza semicristalina presenta un Gg es de 3706 MPa. Se encontró solo una Tg a 4.77 °C tomada en el pico de tanδ cuyo valor es de 0.060 y con un G' a esa temperatura de 2209 MPa. A 25 °C, el G' es de 1674 MPa y la tanδ es de 0.047. La Tm se localiza a 163.3 °C con G' a esa temperatura de 3.769 MPa.

En la figura 6 el ABS tiene menor intervalo de aplicación que los demás materiales (<100 °C), pero presenta menor sensibilidad a cambios de temperatura en el intervalo de -30 °C a 80 °C. De los plásticos analizados se encontró que el PP/20GF es el material más rígido dado que sus valores de módulo son más altos en el intervalo de temperatura de aplicación.

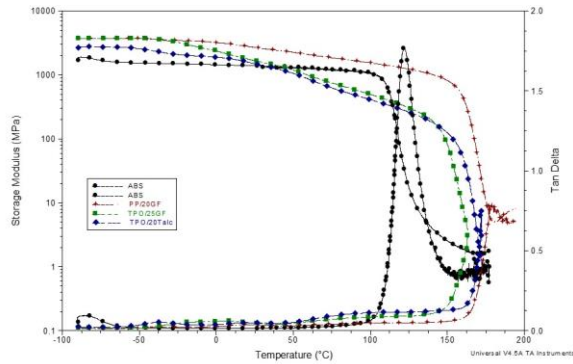


Figura 6. Grafica de resultados de las pruebas DMA para los 4 materiales.

La Figura 7 muestra el comportamiento viscoelástico de los plásticos analizados en el intervalo de temperatura de aplicación de la autoparte. Se ve que el ABS no es sensible a la temperatura en este intervalo, pero tiene el menor  $G'$  de  $-30\text{ °C}$  a  $+30\text{ °C}$ . Así también, el PP/20GF tiene el mayor  $G'$  en todo el intervalo de aplicación. Por otra parte, la  $\tan\delta$  del PP y de los TPO sugiere que pudieran tener mayor sensibilidad a la temperatura en el intervalo de aplicación. Sin embargo, la influencia de la componente elástica domina sobre la componente viscosa dado que la  $\tan\delta$  oscila entre 0.02 y 0.06.

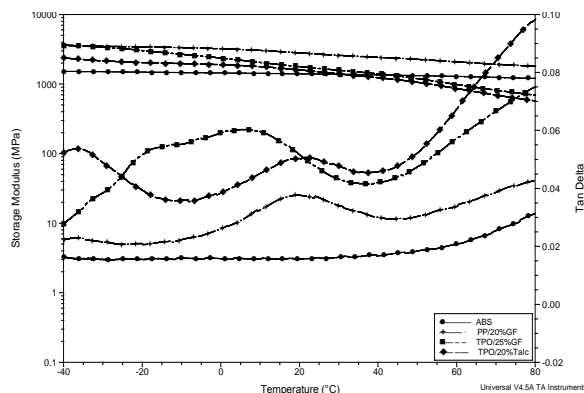


Figura 7. Grafica de resultados DMA en el rango de aplicación de  $-30$  a  $80\text{ °C}$ .

**Diseño de experimentos.**

Se utilizó un diseño de experimentos con arreglo ortogonal para considerar todas las situaciones de carga. El planteamiento de este diseño se presenta en la Tabla 2, donde se consideran tres niveles de ruido (Ni), cuatro tipos de plásticos y tres niveles de espesor del reposabrazos.

Ruidos		A		B	
		Tipo de Plástico		Espesor	
N1	$-30\text{ °C}$	1	ABS	1	1.8
N2	$23\text{ °C}$	2	PP/20GF	2	2.0
N3	$80\text{ °C}$	3	TPO/25GF	3	2.3
		4	TPO/20Talc		

Tabla 2. Designación de factores de simulación

**Resultados de la simulación.**

La Simulación de análisis de elemento finito del diseño del reposabrazos considerando los iniciadores de falla y usando software ANSYS dio como resultado que cualesquiera de los plásticos analizados se colapsan con comportamiento dúctil, por lo que no se observaron fracturas tipo frágil. Este resultado es el esperado y adecuado para la protección del ocupante ya que una fractura frágil es perjudicial al proceso de inflado de la bolsa de aire, la cual debe completar su proceso de inflado hasta máximo 35 milisegundos.

La Figura 8 presenta el resultado del reposabrazos después de aplicar el impacto lateral. Se ve en la Figura 11a la forma simulada en la que un ocupante podría impactar en el reposabrazos y el desplazamiento resultante de dicho impacto (Figura 11b).

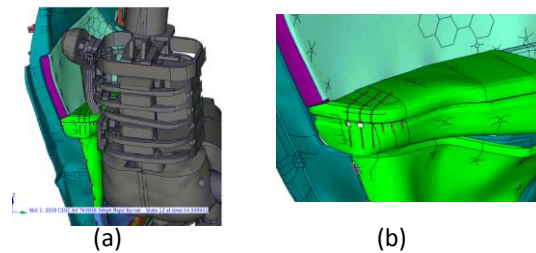


Figura 8. Impacto del dummy en la superficie de estudio. (a) dummy al 50% y (b) Resultado después del impacto. Pieza colapsada.

En la Tabla 3 se presenta los resultados de la simulación de análisis de elemento finito considerando el arreglo ortogonal.

	A	B	N1	N2	N3	S/N	Mean
1	1	1	30.8	32.1	33.9	-30.2	32.3
2	1	2	31.0	33.0	33.5	-30.2	32.5
3	1	3	29.5	30.0	31.0	-29.6	30.2
4	2	1	33.5	36.0	37.5	-31.1	35.7
5	2	2	32.0	35.4	36.3	-30.8	34.6
6	2	3	33.5	34.7	36.0	-30.8	34.7
8	3	1	32.5	33.4	35.4	-30.6	33.8
9	3	2	31.2	32.6	34.9	-30.4	32.9
10	3	3	30.7	33.1	33.6	-30.2	32.5
12	4	1	33.0	34.0	35.0	-30.6	34.0
13	4	2	31.0	33.4	34.9	-30.4	33.1
14	4	3	32.4	33.1	34.0	-30.4	33.2

Tabla 3. Resultados diseño de experimentos en análisis de elemento finito

El resultado del diseño de experimentos para el impacto lateral de acuerdo con la normatividad FMVSS214, el mejor resultado del diseño de experimentos se logra en el experimento 4 en todas las temperaturas analizadas para la combinación A2 = PP/20GF y B1 = 1.8 mm de espesor nominal.

Prueba de barrera con Descansabrazos Modificado 1				
Ocupante Frontal	Unidades	Lim Inferior	Lim Superior	F.E.A.
Deflexión promedio de costilla.	[mm]	30	40	35.7
Máxima Deflexión de costilla.	[mm]		40	38.1
Máximo rango Deflexión de la costilla.	[m/s]		8.2	3.6
Máxima Deflexión del hombro.	[mm]		60	27.5

Tabla 4. Comparativo del impacto lateral para el arreglo A2-B1 vs. Normatividad FMVSS214

Asimismo, el resultado del desplazamiento del reposabrazos en función de la temperatura de prueba tiene un comportamiento lineal para todos los plásticos utilizados, tal como se ve en la Figura 9. Se observa que el desplazamiento se incrementa con el aumento en la Temperatura de prueba.

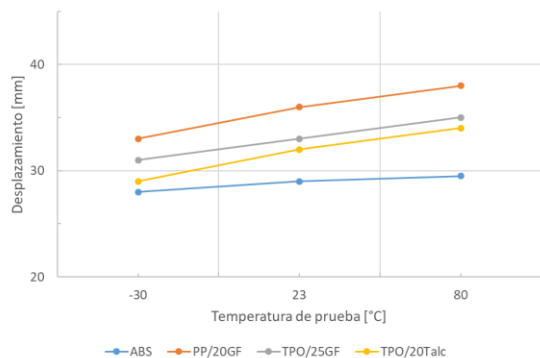


Figura 9. Correlación entre el desplazamiento y la temperatura de prueba.

Se encontró como correlación que el desplazamiento en función del  $G'$  de manera general es lineal, como se ve en la Figura 10, donde el desplazamiento disminuye con el incremento de  $G'$ , es decir, un material con componente elástica mayor podría disminuir dicho desplazamiento en el intervalo de prueba investigado. Se observa también que, para el plástico amorfo (ABS) el intervalo de  $G'$  es pequeño dado que este módulo es prácticamente independiente de la temperatura y el agrupamiento de resultados es compacto como se observa en la Figura 9, a diferencia de los plásticos semicristalinos donde el intervalo de  $G'$  se amplía por la propia naturaleza de los plásticos seleccionados, dando agrupaciones menos compactas.

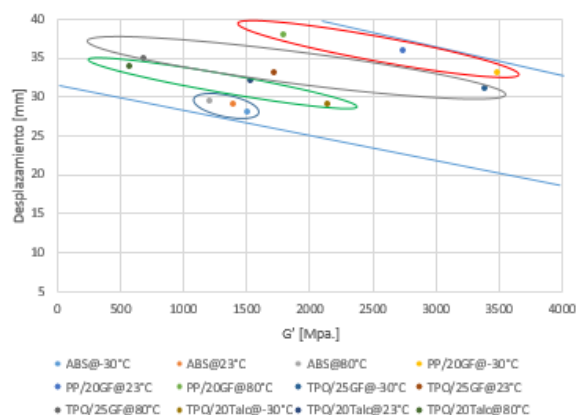


Figura 10. Correlación entre el desplazamiento y  $G'$

De acuerdo con los resultados de impacto lateral y de DMA, en la Figura 11 se presenta la correlación encontrada del desplazamiento del reposabrazos después del impacto en función de la  $\tan\delta$ . Se observa entonces que dicho desplazamiento aumenta con el incremento en la  $\tan\delta$ . Similar al análisis de  $G'$ , la naturaleza del plástico juega un papel importante dado que el plástico amorfo (ABS) es el que presenta menos dependencia de la  $\tan\delta$  a diferencia de los plásticos semicristalinos reforzados con fibra de vidrio o talco, generando también una agrupación de puntos experimentales compacta en comparación con el resto de los plásticos probados.

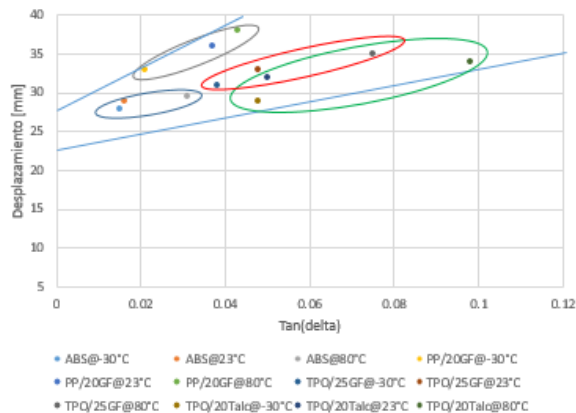


Figura 11. Correlación entre el desplazamiento y la  $\tan\delta$ .

### Conclusiones.

En el intervalo de temperatura investigado se encontró que, para todos los plásticos utilizados, se presenta una correlación lineal del desplazamiento en función de la temperatura y del módulo elástico ( $G'$ ). Para el plástico amorfo ABS, que presenta baja sensibilidad a la temperatura en el intervalo de aplicación se obtuvo una agrupación pequeña tanto del desplazamiento en función de  $G'$  como del mismo desplazamiento en función de  $\tan\delta$ .

Para el plástico semicristalino con carga (PP/20GF) y para los materiales compuestos con carga (TPO/carga: GF o talco) las agrupaciones de desplazamientos encontradas son más sensibles a cambios en el  $G'$  (correlación lineal con la temperatura de aplicación) y de  $\tan\delta$  aun cuando el comportamiento dominante es mayormente elástico.

De acuerdo con la simulación la mejor combinación encontrada es con el plástico PP/20GF con un espesor nominal del iniciador de falla de 1.8 mm.

Definido el tipo de iniciador de falla por simulación en combinación con el tipo de plástico fue posible lograr que el reposabrazos mantenga una rigidez necesaria para su uso pero que en caso de impacto, éste colapse de forma transversal sin fractura frágil, mitigando así, el daño al ocupante del vehículo.

### Agradecimientos.

Agradezco especialmente a mi familia, Julieta, Regina y Nicolás por su apoyo y comprensión. Agradezco también, el apoyo de los investigadores de CIATEQ para la realización experimental de este trabajo: Ing. C. Hernández-Navarrete, Ing. R. Villa-Moreno y al Ing.

M.A. Estrada-Ramos. A personal de General Motors de México por su contribución en el trabajo: Ing. J. García-Ramírez e Ing. D. Rojas.

### Referencias.

1. NHTSA. *Norma. FMVSS 214 Side Impact Protection Dynamic Performance Requirement*. National Technical Information Service, Ginebra, **1999**, pp. 110-112, 132.
2. Garfias, J. *Best Practice INTDRTR-75, Door Trim Structural Integrity to Side Impact Design Guidelines*, General Motors Company, Detroit Mic. US. Rev. 06 Oct **2012**.
3. Arroyo E.; Ayala R.; Torres G.; Erazo Germán. *Diseño y Construcción del bastidor y sistema de suspensión de un car-cross monoplaza para servicio turístico. Energía mecánica, innovación y futuro* ISSN: 1390-7395. Santiago de Chile, 6 Nov **2013**.
4. Rubio, C.; Romero, V.; *Método del Elemento Finito, fundamento y aplicaciones con ANSYS.*; Editorial Limusa.; Queretaro, México; **2011**, pp. 1-362.
5. Beer F.; Johnson R.; Cornwell, P.; *Mecánica Vectorial para Ingenieros*, Novena Edición **2010**, pp. 825-831.



## Incorporación de rGO sintetizado por química verde a partículas de ZnS por precipitación in situ y evaluación de actividad fotocatalítica

Gerardo Flores Jerónimo\*, Carlos A. Guerrero Salazar, Virgilio González González

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N. Ciudad Universitaria San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451

\*gerardo.floresjr@uanl.edu.mx

### Resumen

En un trabajo previo se reportó la obtención de óxido de grafeno (GO) por exfoliación electroquímica y su posterior reducción a óxido de grafeno reducido (rGO) usando como agente reductor extracto acuoso de hojas de *Azadirachta Indica*, planta comúnmente conocida como Neem. Las pruebas realizadas al material reducido confirman una remoción parcial de oxígeno. En una dispersión acuosa del rGO así obtenido, se precipitaron partículas de sulfuro de zinc (ZnS), con la intención de formar compósitos ZnS-rGO; ya formado el compósito, se procedió a analizar su actividad fotocatalítica mediante la degradación de soluciones acuosas de rodamina B (RhB), usando como fuente radiante luz Xenón. Las partículas de ZnS y los compósitos ZnS-rGO se caracterizaron por difracción de rayos X en polvo (XRD), espectroscopia UV-Vis, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de área superficial por método BET. Las pruebas de fotocatalisis mostraron que los compósitos degradan más rápidamente la solución con RhB, obteniéndose una disminución en el tiempo de vida media de reacción del contaminante orgánico de 270 hasta 147 min, comparado con las partículas de ZnS puras; lo anterior se atribuye a las propiedades de conducción electrónica del rGO.

### Introducción

La contaminación del agua por tintes orgánicos es uno de los principales problemas del mundo, debido a que más de 10,000 diferentes tipos de pigmentos y colorantes se usan en diferentes industrias como la farmacéutica, papelera, cosmética, alimenticia y textil, entre otras. Las actividades desarrolladas en esas empresas liberan enormes cantidades de efluentes contaminados con colorantes al medio ambiente, siendo la industria textil una de las principales fuentes emisoras [1]. En México se utiliza un alto volumen de agua para los procesos textiles, la cual se contamina durante la producción de hilos o telas. Nada más en el año 2013, la industria textil generó aguas residuales a una razón de 0.7 m<sup>3</sup>/s.

Una de las alternativas para remediar los efluentes acuosos es la fotocatalisis heterogénea, que presenta la ventaja de que no transfiere la contaminación de un medio a otro, como en algunos de los métodos convencionales de tratamiento de agua. Este método descompone las moléculas de tintes orgánicos, mineralizándolas casi por completo a productos menos nocivos para el ambiente. La fotocatalisis heterogénea consiste en la irradiación de energía  $h\nu$  sobre un material semiconductor de banda ancha; la

energía se hace incidir sobre los electrones ( $e^-$ ) de la banda de valencia ( $BV$ ) del semiconductor, excitándolos. Si la energía suministrada supera a la energía de la banda prohibida, o bandgap ( $E_g$ ), del material, se favorecerá la migración de electrones hacia la banda de conducción ( $BC$ ), dejando una vacancia, o "hueco", con carga positiva ( $h^+$ ). Las especies cargadas pueden migrar a la superficie del semiconductor y promover reacciones de tipo óxido-reducción con las moléculas orgánicas de la fase acuosa degradándolas. Sin embargo, el par electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ) también puede recombinarse y disipar la energía absorbida en forma de calor, lo cual no es deseable.

El ZnS es un material con propiedades de degradación fotocatalítica excepcionales, sin embargo, se busca todavía incrementar su actividad fotocatalítica. Para lo anterior, se ha trabajado tratando de dispersar el ZnS en otros materiales, siendo el rGO uno de los que ha dado mejores resultados [2, 3]. Los compósitos ZnS-rGO han logrado incrementar el grado de degradación de tintes orgánicos hasta en un 40% [4] comparado con las partículas de ZnS por sí solas.

En este trabajo se reportan los resultados de fotocálisis obtenidos con un compuesto ZnS-rGO. A dispersiones acuosas de rGO sintetizado previamente por química verde [5] se le añadieron precursores de ZnS para así formar el compuesto ZnS-rGO. Posteriormente, a este compuesto se le realizaron pruebas de degradación fotocatalítica, irradiando luz de tipo Xenón sobre las muestras sólidas dispersadas en soluciones acuosas de rodamina B, RhB.

## Parte experimental

### Materiales

La síntesis del rGO utilizado se describe detalladamente en [5, 6]. Los precursores utilizados para la síntesis de ZnS fueron  $ZnCl_2$  (Fermont®) y  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (Fermont®) de grado analítico. Las hojas de Neem fueron recolectadas en la Facultad de Agronomía, Unidad Académica Marín, de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

### Reducción de GO con extracto acuoso de hojas de Neem y preparación de compósitos ZnS-rGO

Se prepararon 3 soluciones con cantidades diferentes de extracto de Neem (20, 40 y 60 mL) a las cuales se añadió la cantidad correspondiente de agua desionizada para completar 100 mL. A cada una de estas soluciones se les añadieron 100 mg de GO obtenido por exfoliación electroquímica [5, 6] y se colocaron en un sistema de ultrasonido durante 2 h para dispersar el GO. Posteriormente, cada dispersión se colocó en un sistema de calentamiento con reflujo y agitación magnética y se dejaron reaccionar durante 48h a 90°C. Transcurrido el tiempo de reacción, las dispersiones se colocaron en matraces Erlenmeyer y se añadieron 2.5 g de  $Na_2S \cdot 9H_2O$  y 1.5 g de  $ZnCl_2$ . Una vez añadidos los precursores, las dispersiones se colocaron en agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 h, periodo en el que se observaron precipitados de color gris oscuro en el fondo de los recipientes. Los precipitados (compósitos ZnS-rGO) fueron separados y lavados cada uno con 1 L de agua desionizada con la técnica de filtrado al vacío. Después fueron secados a 60°C durante 24 h y pulverizados manualmente en un mortero de ágata. Para la síntesis de ZnS puro, se utilizó agua desionizada en vez de la dispersión acuosa de rGO con la misma cantidad de precursores. Las muestras

obtenidas se nombraron como ZnS, ZnS-rGO\_20, ZnS-rGO\_40 y ZnS-rGO\_60.

### Instrumentación

#### Difracción por rayos X en polvo (XRD)

La caracterización estructural de las muestras fue llevada a cabo con la técnica de difracción con rayos X (XRD) en polvo (difractómetro Bruker® D8), con radiación de  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), detector de centello y filtros de níquel. Las mediciones se realizaron en un rango  $2\theta$  de 10 a 80° con un tamaño de paso de 0.05° y con un intervalo de 0.5 por cada paso.

#### Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para analizar la morfología de las nanopartículas obtenidas se usó un microscopio electrónico de barrido (FEI® Nova NanoSEM200). Una pequeña porción de la muestra se colocó sobre cinta adhesiva de grafito, montándose ésta sobre un portamuestras de aluminio; el exceso de material fue retirado con aire comprimido. Las muestras se observaron a 10 kV de voltaje de aceleración y 5 mm de distancia de trabajo en modo de campo libre.

#### Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Los análisis de espectroscopia UV-Vis (espectrómetro Perkin Elmer® Lambda 35) se realizaron en modo absorción en un rango de 200 a 900 nm con un ancho de colección de 1 nm y a una velocidad de barrido de 480 nm/min. Las muestras se analizaron en reflectancia difusa con una esfera de integración. Pequeñas porciones de las muestras fueron introducidas y dispersadas en bolsas de polietileno de 3 x 3 cm, a excepción del blanco, donde se utilizó la bolsa vacía. Las bolsas con muestra se colocaron de manera perpendicular al haz emitido por el equipo.

#### Método BET

El área superficial de las muestras se analizó con la técnica de BET (Brunauer Emmett Teller) realizando la fisorción con  $N_2$  en celdas de 9 mm a una temperatura de 77 K; el tiempo de desgasificación fue de 24 h a 100 °C (analizador de áreas Belsorp Mini II BEL Japan®).

#### Experimentos de degradación fotocatalítica

Las reacciones de degradación de RhB se realizaron en un reactor fotocatalítico tipo Batch recubierto con

una chaqueta de enfriamiento recirculando agua a 25 °C de temperatura a una razón de 15 L/min. El reactor fue colocado sobre una plancha con agitación magnética y cubierto por una caja de madera para evitar fuentes de luz externa. Se introdujo dentro del reactor una lámpara de Xenón para inducir el proceso de fotocatalisis, emitiendo alrededor de 85,000 a 90,000 luxes de luminosidad.

De cada muestra se tomaron 250 mg y se añadieron a 250 mL de solución de RhB con una concentración de 5 ppm. Las dispersiones se colocaron en un baño de ultrasonido durante 30min y posteriormente se depositaron dentro del reactor, agitando en oscuridad durante 1 h, tras la cual se tomó la alícuota inicial y se encendió la lámpara de Xenón. Se tomaron alícuotas cada 20min durante la primera hora, cada 40 min durante 6 h y una alícuota final al pasar 24 h.

Las alícuotas fueron centrifugadas a 9000 rpm durante 20 min para remover los restos de fotocatalizador y se colocaron en celdas de vidrio de 45 x 12.5 x 12.5 mm. Posteriormente se introdujeron en un espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Fisher Scientific® BioMate 3) ajustado a  $\lambda = 554$  nm, con el cual se determinó la absorbancia de las muestras extraídas del reactor fotocatalítico. Con la curva de calibración de RhB, se estimó la concentración de las alícuotas en función de su absorbancia.

La reacción de degradación de la RhB tiene una cinética de primer orden la cual se expresa con la siguiente ecuación:

$$-\ln(C/C_0) = kt$$

donde  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de rapidez de reacción. El tiempo de vida media  $t_{1/2}$ , es decir, el tiempo en el cual la concentración del contaminante orgánico llega a la mitad de su concentración inicial ( $C_0$ ), se puede calcular con la ecuación:

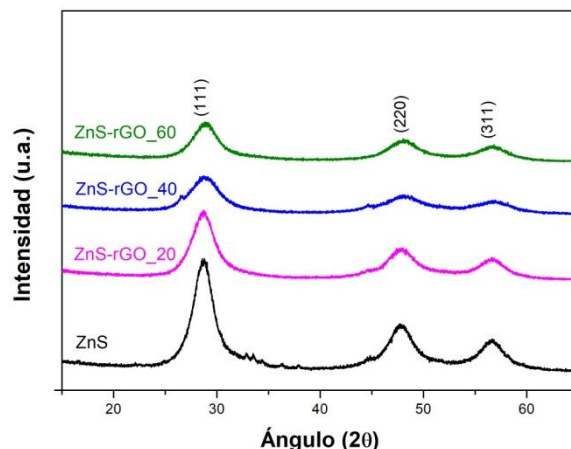
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

la cual es válida para reacciones de primer orden.

## Resultados y discusión

### Difracción por rayos X en polvo (XRD)

Al analizar las muestras por XRD se obtuvieron los difractogramas que se muestran en la figura 1.

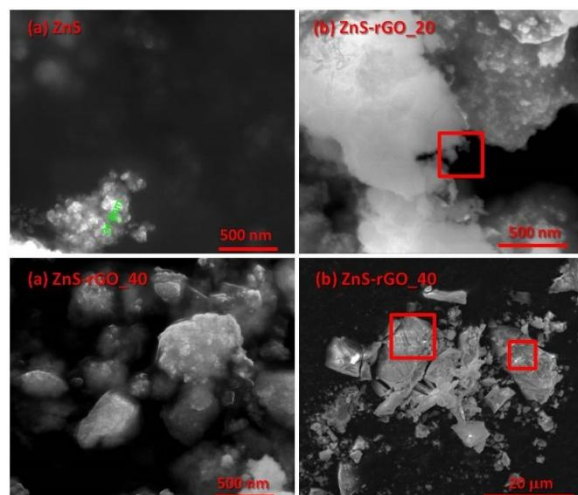


**Figura 1.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de muestras de ZnS y compósitos ZnS-rGO.

El difractograma del ZnS exhibe tres picos localizados en los ángulos 28.74°, 47.90° y 56.51° que corresponden a los planos (111), (220) y (311) respectivamente, y son característicos de una estructura tipo blenda (estructura cúbica con grupo espacial F-43m), coincidiendo con los picos reportados por la ficha JCPDS65-1691 [7] para el ZnS. En los difractogramas de las muestras de ZnS-rGO no se aprecia el pico característico de las muestras de rGO en el ángulo 27.49° lo cual se debe a dos razones: (1) la cantidad de rGO presente en los compósitos ZnS-rGO es mucho menor a la de ZnS y (2) el pico de rGO, ubicado en 27.49°, es opacado por el pico del plano (111) del ZnS (28.74°) [8-10]. Sin embargo, el pico de rGO se puede apreciar levemente en el difractograma de la muestra ZnS-rGO\_40. Con la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de cristalito de las muestras,  $D_{111}$ , siendo 33.6, 29.7, 23.4, y 28.2nm para las muestras de ZnS, ZnS-rGO\_20, ZnS-rGO\_40 y ZnS-rGO\_60 respectivamente.

### Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)

En la figura 2 se observan las imágenes de cada muestra obtenidas por SEM.



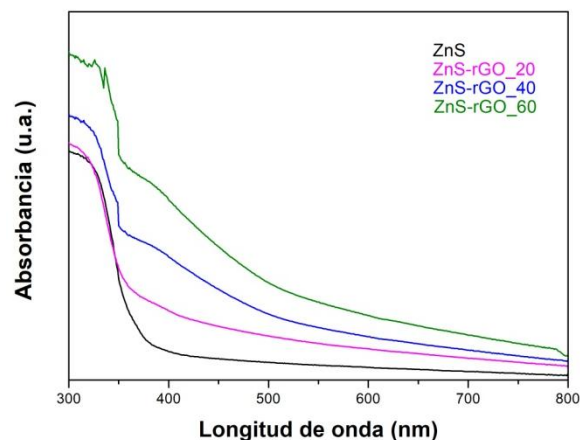
**Figura 2.** Imágenes de SEM de (a) ZnS, (b) ZnS-rGO\_20, (c) y (d) ZnS-rGO\_40.

En las imágenes se puede apreciar que todas las muestras están formadas por aglomerados de partículas amorfas con una variación muy amplia de tamaños y sin orden definido. Para la muestra de ZnS (figura 1a) se llegan a observar partículas de hasta 31.6nm en algunas zonas de la muestra. Los compósitos ZnS-rGO (figuras 1 b-c) no exhibieron un cambio significativo en cuanto a cristalinidad ni tamaño de las partículas. En los bordes de los aglomerados se pueden apreciar las partículas que componen toda la estructura cuyos tamaños se encuentran en el rango de nanómetros. El cambio más significativo que se observó en los compósitos fue respecto a la rigidez del material, ya que al incorporar rGO se observaron fracturas y cortes de cizalla en la superficie de los materiales (figura 1c), indicando un aumento en la dureza y fragilidad respecto a las partículas sin rGO.

### Espectroscopia Ultravioleta-Visible

En la figura 3 se observan los espectros UV-Vis de cada muestra. Se observa que la muestra de ZnS exhibe un incremento (salto de energía) en la absorción de energía de fotones con una longitud de onda menor a 400 nm, por lo que tiene el potencial de ser activado por luz visible para su aplicación en procesos de fotocatalisis. Al incorporar rGO a las partículas de ZnS, las muestras son capaces de absorber energía de fotones con longitudes de onda más grandes, incrementando la capacidad de

absorción proporcionalmente con el grado de reducción del GO.



**Figura 3.** Espectros de reflectancia difusa de las muestras ZnS y ZnS-rGO.

Haciendo el cálculo de la energía de la banda prohibida por el procedimiento descrito por Jorge Ibañez et al [11] se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 1, donde es evidente la disminución de energía del bandgap en cada muestra con la incorporación de rGO.

**Tabla 1.** Valores calculados de la energía de la banda prohibida (eV) de ZnS y compósitos ZnS-rGO.

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)
ZnS	3.36
ZnS-rGO_20	3.34
ZnS-rGO_40	3.29
ZnS-rGO_60	3.24

### Método BET

En la figura 4 se presentan las isoterms de adsorción-desorción de cada muestra. De acuerdo a la clasificación de isoterms de deBoer & Brunauer [12], todas las curvas son del tipo IV, cuya característica principal es que presentan histéresis, correspondiendo a materiales mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) con una alta energía de adsorción.

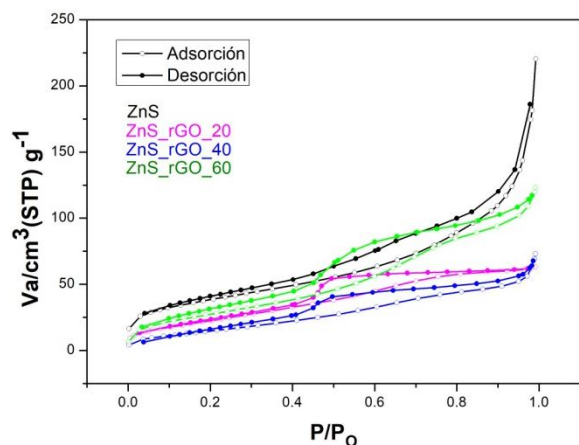


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de partículas ZnS y compósitos ZnS-rGO.

La histéresis de las curvas se debe a que una cantidad significativa de  $N_2$  queda capturada dentro de los poros del material durante la desorción. A su vez, existe una subclasificación en las curvas de tipo IV de acuerdo a la forma que presentan. De acuerdo a esa subclasificación, la curva de la muestra de ZnS corresponde al tipo H3, cuyas características son que los poros poseen morfologías agrietadas con baja curvatura y la rigidez en los aglomerados de la estructura es baja [13]. Al incorporar rGO a las partículas de ZnS, la forma de las isotermas cambia a una de tipo H2, indicando que los poros se vuelven más amplios y estrechos además de presentar interconexiones entre ellos dentro de la estructura.

#### Degradación fotocatalítica de RhB

La figura 5 muestra la variación en la concentración de RhB en función del tiempo de irradiación. En la gráfica se puede observar que los compósitos ZnS-rGO degradan más rápidamente la solución de RhB y que en las muestras que se sintetizaron con una mayor cantidad de agente reductor (GO con un mayor grado de reducción), el proceso de fotocatalisis es más rápido debido a la buena conducción electrónica del grafeno, lo que disminuye la probabilidad de recombinación de cargas durante el proceso de excitación de electrones y generación de huecos.

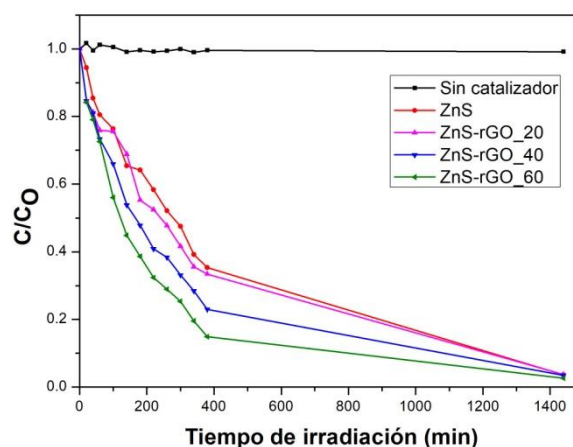


Figura 5. Evolución de la concentración de RhB ( $C_0 = 5$  ppm) durante su degradación fotocatalítica en contacto con ZnS y ZnS-rGO.

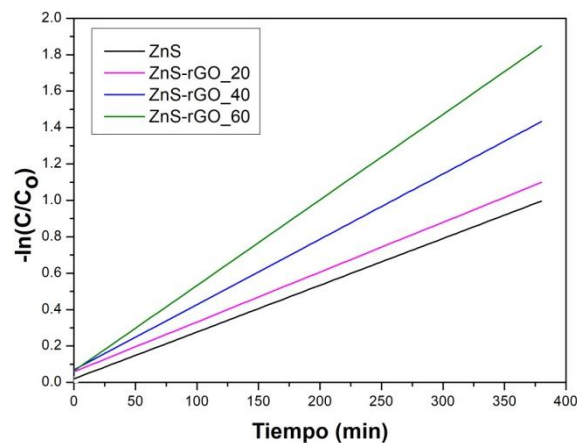


Figura 6. Modelo de Langmuir-Hinshelwood (ajuste lineal de  $-\ln(C/C_0)$  vs tiempo) para cada fotocatalizador.

Ajustando los datos a una cinética de primer orden se obtienen la gráfica que se muestra en la figura 6, donde la pendiente de cada recta representa su constante de rapidez de reacción ( $k$ ).

Los valores para  $k$  y  $t_{1/2}$  se muestran en la tabla 2. Es evidente que entre más reducido se encuentre el GO incorporado a las partículas de ZnS, se favorecerá el transporte electrónico durante el proceso de fotocatalisis y, en consecuencia, disminuirá el tiempo necesario para degradar las moléculas de RhB.

**Tabla 2.** Constante de velocidad y tiempo de vida media para cada fotocatalizador.

Muestra	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$
ZnS	2.57	269.71
ZnS-rGO_20	2.74	252.97
ZnS-rGO_40	3.59	193.08
ZnS-rGO_60	4.70	147.48

### Conclusiones

Los compósitos ZnS-rGO sintetizados por química verde mostraron una actividad fotocatalítica mayor que las partículas de ZnS, debido a que la capacidad de conducción electrónica del rGO ayudó a disminuir la recombinación de cargas y huecos durante el proceso de excitación de electrones de la banda de valencia del ZnS. Los compósitos ZnS\_rGO exhibieron cambios de morfología, porosidad y de fragilidad respecto a las partículas de ZnS.

### Agradecimientos

Se agradece al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) y al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA), ambos pertenecientes a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las facilidades brindadas durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

### Referencias

- Martínez, A.C., et al., *Contaminación generada por colorantes de la industria textil*. 2010, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Azimi, H.R., et al., *Excellent photocatalytic performance under visible-light irradiation of ZnS/rGO nanocomposites synthesized by a green method*. *Frontiers of Materials Science*, 2016. **10**(4): p. 385-393.
- Golsheikh, A.M., et al., *Sonochemical synthesis of reduced graphene oxide uniformly decorated with hierarchical ZnS nanospheres and its enhanced photocatalytic activities*. *RSC Advances*, 2015. **5**(17): p. 12726-12735.
- Chen, F., et al., *Solid-state synthesis of ZnS/graphene nanocomposites with enhanced photocatalytic activity*. *Dyes and Pigments*, 2015. **120**: p. 8-14.
- Jerónimo, G.F., et al., *Química verde en la síntesis de rGO partiendo de la exfoliación*

*electroquímica del grafito*. *Ingenierías*, 2019. **22**(83): p. 55.

- Jerónimo, G.F., *Incremento en la actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnS mediante la incorporación de rGO por química verde*. MSc Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2019.
- Khan, S., et al., *ZnS Nano-Spheres Formed by the Aggregation of Small Crystallites and Their Photocatalytic Degradation of Eosin B*. *Chinese Journal of Chemistry*, 2017. **35**(2): p. 159-164.
- Mahvelati-Shamsabadi, T. and E.K. Goharshadi, *ZnS nanospheres/reduced graphene oxide photoanode for highly efficient solar water oxidation*. *Solar Energy*, 2018. **161**: p. 226-234.
- Mahvelati-Shamsabadi, T., et al., *ZnS@ reduced graphene oxide nanocomposite as an effective sunlight driven photocatalyst for degradation of reactive black 5: A mechanistic approach*. *Separation and Purification Technology*, 2018. **202**: p. 326-334.
- Pan, S. and X. Liu, *ZnS-graphene nanocomposite: synthesis, characterization and optical properties*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012. **191**: p. 51-56.
- Ibañez, J.G., O. Solorza, and E. Gomez-del-Campo, *Preparation of semiconducting materials in the laboratory: Production of CdS thin films and estimation of their band gap energy*. *Journal of Chemical Education*, 1991. **68**(10): p. 872.
- Brunauer, S., et al., *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. *Journal of the American Chemical society*, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
- Sing, K.S. and R.T. Williams, *Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials*. *Adsorption Science & Technology*, 2004. **22**(10): p. 773-782.

## RESINAS MACROPOROSAS HIPERENTRECRUZADAS PARA ELIMINAR CROMO (VI)

Judith Cardoso\*, Enrique Orihuela, Jesús Ortiz, Annabel Téllez

Departamento de Física, Área de Polímeros, CBI, UAMI. San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina CP09340, Cd de México. Correo electrónico: jcam@xanum.uam.mx

**Resumen:** La contaminación del agua por metales pesados es generada principalmente por la actividad industrial; esto ha representado un problema no solo para los ecosistemas que lentamente se contaminan sino también en la salud pública. Con el objetivo de remover Cr(VI) se sintetizaron resinas macroporosas utilizando tetratosulfonil o tolueno como porógeno y los monómeros cloruro de vinil bencilo 96% (CVB) y divinil benceno 4% (DVB); posteriormente, se funcionalizó la resina empleando piridina con una reacción tipo Friedel-Craft, para generar un material hiper-entrecruzado. Las resinas resultantes se caracterizaron por la técnica de FTIR confirmando la incorporación de la piridina. Por Termogravimetría se observó que las resinas precursoras eran más estables que las funcionalizadas. Usando las imágenes de MEB se corroboró que el porógeno tetratosulfonil aumentó los poros en las resinas entre 7-11  $\mu\text{m}$ . La prueba de hinchamiento con agua mostró en promedio 40-60% de hinchamiento. Finalmente, las pruebas de remoción de Cr (VI) se realizaron con soluciones de concentración de 50-500 ppm para determinar la capacidad máxima de adsorción, la cual fue de aproximadamente 200 mg Cr(VI)/g resina de acuerdo al modelo de Langmuir y siguiendo una cinética de pseudo-segundo orden.

### Introducción.

La contaminación del agua por metales pesados es generada principalmente por la actividad humana; esto ha representado un problema no solo para los ecosistemas que lentamente se contaminan sino también en la salud pública. Existen diversos métodos de remoción de metales pesados en aguas residuales, como es el caso del Cr(VI), algunos son más efectivos que otros, pero también tienen altos costos; las resinas han sido una opción conveniente debido a que son versátiles y económicas, ya que se pueden regenerar y recuperar los metales, muchos de ellos de un alto valor económico. De acuerdo a lo anterior, este proyecto tiene el objetivo desarrollar resinas macroporosas para eliminar Cr (VI) de aguas sintéticas.

### Parte experimental.

**Materiales.** Para sintetizar la resina terpolimérica y Macroporosa por una técnica en suspensión, se utilizaron los monómeros 4-vinilpiridina (4VP), divinilbenceno (DVB) y cloruro de vinilbencilo (CVB), el polialcohol vinílico (PVA al 85%) como agente de suspensión; además fue necesario sintetizar un porógeno formado con tetraetilenglicol y cloruro de tosilo. También se realizó una reacción de alquilación utilizando  $\text{FeCl}_3$  para hiperentrecruzarla con piridina.

Todos los reactivos fueron adquiridos de Aldrich. Para eliminar el inhibidor de los monómeros se lavaron con una solución de hidróxido de potasio al 5% y por último con agua desionizada.

**Síntesis del porógeno.** En un matraz se adicionó al tetraetilenglicol ocho porciones del cloruro de tosilo lentamente, ya que la reacción es exotérmica; se colocó un baño de hielo y se dejó agitando por 1 h. Posteriormente, se guardó en un refrigerador por 72 h, para después lavar con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al 15%. Por último se extrajo con cloroformo  $\text{CHCl}_3$  y fue guardado para su posterior uso.

**Síntesis de la resina.** En el reactor de tres bocas se adicionó el agua desionizada y el PVA en presencia de una atmósfera de nitrógeno. Los monómeros ya purificados y el AIBN se agregaron gota a gota se dejó polimerizar durante 8 h. Un vez concluido este tiempo, se filtró y el sólido obtenido se lavó repetidamente con agua desionizada y metanol; se secó a vacío a 70°C.

**Hiperentrecruzamiento de la resina.** Se pesó 1 g de resina en un matraz bola, se le adicionó dicloroetano poco a poco hasta observar un hinchamiento de la resina. Posterior al hinchamiento de la resina, se

colocó en un baño sónico por 15 min. Por otro lado, se pesaron 0.2 g de cloruro férrico y se adicionó 15 mL de dicloroetano hasta formar una solución homogénea. Pasado los 15 min, la resina se retiró del baño para incorporarles 14 mL de piridina y la disolución de cloruro férrico en dicloroetano. Finalmente, se colocó en un baño de aceite y se dejó reaccionar por 24 h; posteriormente se lavó con agua desionizada y metanol para después secar a vacío a 70°C.

**Instrumentación.** La caracterización fisicoquímica se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer Spectrum 6X FT-IR System en un intervalo de longitud de onda de entre 580 y 4000cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y 16 escaneos por espectro. Para determinar su estabilidad térmica se pesaron aproximadamente 10mg del copolímero molido usando una termobalanza Perkin Elmer Analyzer Pyris 1 TGA, se calentó hasta la temperatura de 800°C a una velocidad de 10°C/min con atmósfera de nitrógeno. El grado de hinchamiento se obtuvo poniendo en contacto 0.1g de resina con 10mL de agua desionizada por 48h, transcurrido este tiempo se quitó el exceso de agua y se pesó nuevamente. Finalmente, para saber el tamaño y morfología de las perlas se analizó utilizando un Microscopio Electrónica de barrido.

**Resultados y discusión.**

En la Figura 1 se presenta la reacción de obtención del porógeno.

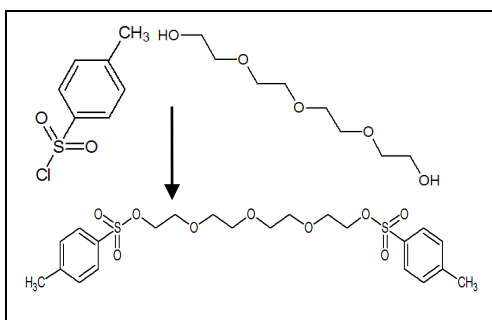


Figura 1. Estructura del porógeno sintetizado

El tamaño molecular del porógeno sintetizado permite obtener poros permanentes de mayor

tamaño incrementando el área superficial de la resina.

En la Tabla 1 se muestra los porcentaje de monómeros y demás componente utilizados en la síntesis de la resina.

Tabla 1. Formulación de la resina

Monómeros	Reacción 1	Reacción 2
DVB	2%	4 %
CVB	58%	57%
4VP	40%	39%
Porógeno	1% <sup>a)</sup>	1% <sup>a)</sup>
AIBN	1% <sup>a)</sup>	1% <sup>a)</sup>
PVA	1% <sup>a)</sup>	1% <sup>a)</sup>
H2O/Orgánica	90/10	90/10

a) Con respecto a la cantidad de monómeros.

De las dos reacciones realizadas, la segunda conteniendo un mayor porcentaje del monómero entrecruzante resultó perlas con mayor consistencia y mejor resistencia mecánica. Fue etiquetada como resina precursora (RP100C) y mostró una coloración amarilla pálida. Esta resina fue utilizada para su posterior hiperentrecruzamiento con piridina (RF100C) y en la remoción de Cr(VI). La resina funcionalizada con piridina mostró una coloración más café claro. En la Figura 2 se muestra la ruta sintética para la obtención de la resina precursora y la hiperentrecruzada.

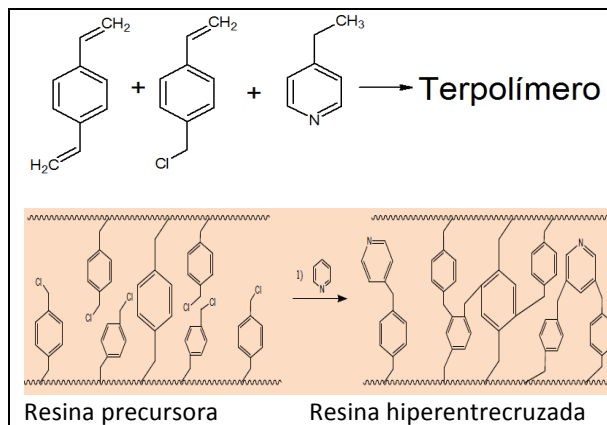


Figura 2. Ruta de síntesis de la resina precursora y la funcionalizada con piridina (Alquilación Friedel-Crafts.)

**Caracterización de la resina RP100C.** En la Figura 3 se muestran los termogramas de la resinas precursora (RP100C) e hiperentrecruzada (RPF100C). La estabilidad térmica de la resina precursora era



más estables que las funcionalizadas. Esta última es higroscópica (perdida del 8 % de agua a 100 °C) y es estable hasta 150 con una pérdida del 10% del material a 202 °C (Figura 3B); adicionalmente RF100C presenta tres etapas de descomposición en contraste con la resina precursora que solo muestra dos etapas de descomposición traslapadas a 350 °C (Figura 3A).

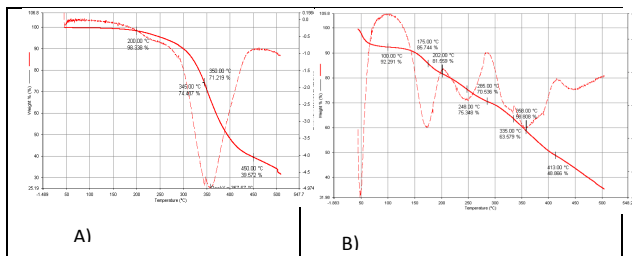


Figura 3. Termogramas de A) la resina precursora RP100C y B) resina hiperentrecruzada RF100C.

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para RP100C y RF100C se muestran en la Figura 4. La resina precursora exhibió un estructura rugosa con un diámetro de  $1.5 \pm 2 \mu\text{m}$  y el tamaño del poro fue de  $10 \mu\text{m}$ . En contraste la resina RF100C mostró un diámetro de partícula de aproximadamente 1.8 mm y un poro de menor tamaño, aunque su superficie mantuvo la rugosidad de la resina precursora.

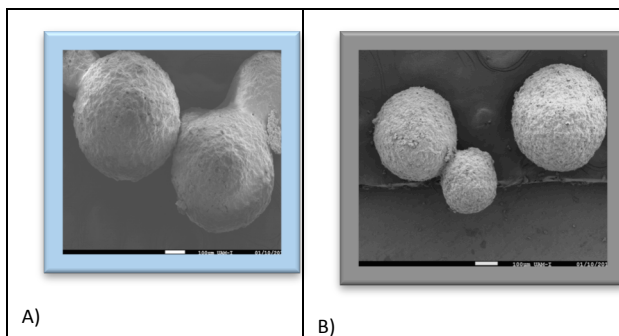


Figura 4. Imágenes de MEB, A) RP100C y B) RF100C

**Evaluación de la capacidad de sorción del Cr(VI) .**

Para determinar la capacidad de sorción del cromo (VI), se realizó la isoterma empleando soluciones dicromato de potasio para construir la curva de calibración entre 50 y 500 ppm. Estas soluciones también se emplearon para poner en contacto 0.1 g de resinas RP100C y RF100C y dejándolas en contacto

por 72 h en un agitador orbital. Los resultados se muestran en las Figuras 5 y 6, respectivamente, con los ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson (ver Tabla 2).

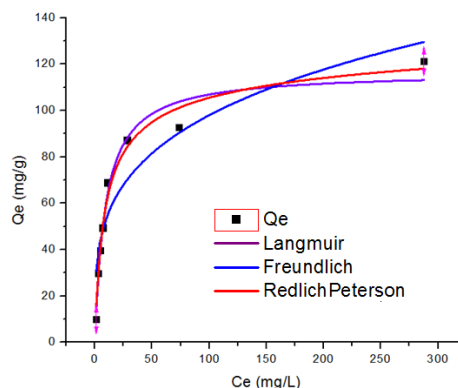


Figura 5. Isotherma para la resina precursora RP100C

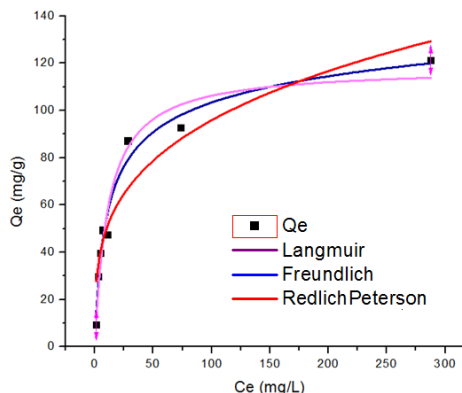


Figura 6. Isotherma de la resina hiperentrecruzada RF100C

Tabla 2. Modelos usado para el ajuste de las isotermas

Langmuir	$q_e = \frac{K_l C_e}{1 + a_l C_e}$
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{b_f}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{b_{RP}}}$

En la Tabla 3 se muestran los resultados del ajuste de los modelos empleados para la resina RP100C. De acuerdo al modelo de Langmuir la Q máxima para esta resina fue de 117 mg de Cr(VI)/g de resina y los

datos experimentales se ajustaron al modelo de Redlich-Peterson de acuerdo al coeficiente de correlación  $R^2$  de 0.973. El valor de  $g$  menor a 1 indica un proceso de interacción química entre el sustrato y el adsorbato, con una superficie heterogénea y con posibilidad de formar multicapas.

Tabla 3. Resultados de la isoterma para RP100C

Langmuir		$R^2$
Qo (mg/g)	117	
b (l/mg)	0.1085	
Freundlinch		
Kf(mg/g)(dm <sup>3</sup> /g)	28.96	0.8635
n	3.7798	
Redlich -Peterson		
K (l/g)	15.399	0.973
a(1/mg)	0.1828	
g	0.93558	

Por otro lado, los datos experimentales y el ajuste a los tres modelos mencionados para la resina RF100C, se muestran en la Figura 6. A manera de resumen en la Tabla 4 se indican los resultados del ajuste no lineal para la resina RF100C.

El valor de la Q máxima no cambio significativamente (118 mg/g) con respecto a la precursora. El único beneficio aparente es la mejora en su resistencia mecánica, necesario para su posible aplicación. Finalmente, el mejor ajuste de los datos experimentales fue considerado el modelo de Redlich-Peterson, indicando una interacción química en una superficie heterogénea y con sitios activos no equivalentes, considerando el valor de  $g$  de 0.9025 (ver Tabla 4).

Tabla 4. Resultados del ajuste de los datos experimentales

Langmuir		$R^2$
Qo (mg/g)	118	
b (l/mg)	0.087	
Freundlinch		
Kf(mg/g)(dm <sup>3</sup> /g)	25.97	0.89
n	3.53	
Redlich -Peterson		
K (l/g)	14.13	0.96

a(1/mg)	0.2	
g	0.9025	

Otro estudio realizado con la resina RP100C fue la determinación de la cinética de adsorción, el cual se muestra en la Figura 7.

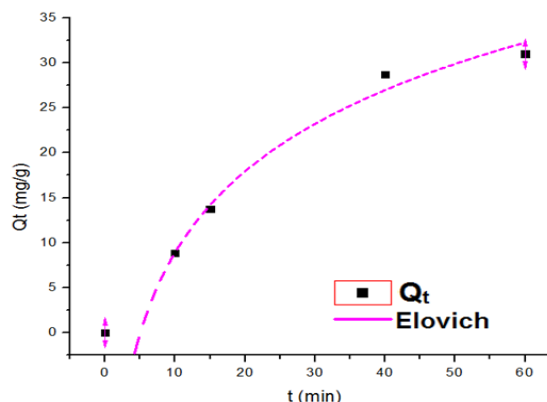


Figura 7. Cinética de adsorción de la resina RP100C

El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales para la resina RP100C fue el modelo de Elovich (ecuación 1) con un coeficiente de correlación de 0.99065.

$$Q_t = \frac{1}{B} * (\ln B * a * t)$$

Cuyos valores de sus constantes después del ajuste fue de  $B = 0.07$  (mg/g) y  $a = 2.27$  (mg/g\*min)

El ajuste al modelo de Elovich indica que el adsorbente en general se llevan a cabo procesos de quimisorción, supone que los sitios activos son heterogéneo, ajustando esto a un mecanismo de adsorción de pseudo segundo orden. Donde  $a$  nos indica la velocidad de adsorción del adsorbato y  $B$  esta relacionado con la energía de activación por quimisorción.

**Conclusiones.**

El uso del porógeno sintetizado incremento el diámetro de los poros.

La resina funcionalizada tiene menor estabilidad térmica comparada con la resina precursora.

La resina hiperentrecruzada presentó una adsorción máxima  $Q_0 = 117$  mg/g obtenida con el modelo de Langmuir.

El modelo que mejor se ajustó para los datos experimentales de ambas resina fue el modelo de Redlich-Peterson, indicando una interacción química que fue confirmado por la cinética ajustada al modelo de Elovich.

### Agradecimientos.

A CONACyT a través del proyecto CB- 01 220232 y a la SECTEI por su apoyo económico. Enrique Orihuela agradece a CONACyT por la beca otorgada. A Patricia Castillo por su apoyo en la obtención de las imágenes de MEB.

### Referencias.

Xie, Z. (2008). Preparation and characterization of hypercrosslinked resins with bimodal pore size distribution and controllable microporosity. *Materials Letters*, 63, 509-511.

Huang, R. H., Yang, B.C., Liu, Q. (2013). Removal of Chromium(VI) Ions from Aqueous Solutions with Protonated Crosslinked Chitosan. Shaanxi, China: *Journal of Applied Polymers Science*, 129, 908-915.

Wang, J., Wang W. Hao, Z.P., Wnag G., Li Y., Chen J.G., Li, M.M., Cheng, J., Liu, Z.T. (2016). A superhydrophobic hyper-cross-linked polymer synthesized at room temperature used as an efficient adsorbent for volatile organic compounds. *RSC Advances*, 6, 97048-97054.

Yanli, Z. (2009). Adsorption of pyridine on post-crosslinked. Zhengzhou, China: Journal Scientific.

Shen, S. H., Zhang, X., fan, I.Y. (2007). Hyper-cross-linked resins with controllable pore structure. *Material Letters*, 62, 2392.2395

Cardoso J., Ortiz-Palacios J. Manero, O. (2007) Production of macroporous resins for heavy metal removal. II. Functionalized polymers, *Journal of Applied Polymers Science*

Hu, L. L., Ni, H. G.; Chen, X. L., Wang, L. L., Wei, Y. Jiang, T. F., Lu, Y. H., Lu, X. L., Ye, P. (2016). Hypercrosslinked Polymers Incorporated With

Imidazolium. *Polymer Engineering and Science*, 56, 573-581.

Sherrington, D. C. (1998). Preparation, structure and morphology of polymer supports. *Chem Comm*, 2275-2286.

## **Síntesis y polimerización de un nuevo monómero bifuncional derivado del ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico.**

Alain S. Conejo-Dávila<sup>a</sup>, Armando Moya-Quevedo<sup>b</sup>, Claudia A. Hernández-Escobar<sup>a</sup>, Alejandro Vega-Rios<sup>a</sup>, E. Armando Zaragoza-Contreras<sup>a\*</sup>.

a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Avenida Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136 Chihuahua, Chih. México, [armando.zaragoza@cimav.edu.mx](mailto:armando.zaragoza@cimav.edu.mx); b) Instituto Tecnológico de Chihuahua, Av. Tecnológico 2909, Magisterial, Col. de las Madres, 31200 Chihuahua, Chih. México.

**Resumen:** Se reporta la síntesis y polimerización de un monómero de sal de anilinio derivado del ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AS1), que presenta 2 sitios polimerizables un sustituyente vinilo y un contraión anilinio, los cuales polimerizan por mecanismos diferentes y de manera selectiva. El sustituyente vinilo polimeriza mediante polimerización radicalica, produciendo un polielectrolito aniónico análogo de la poli(acrilamida). Por otra parte, el contraión anilinio polimeriza mediante polimerización oxidativa, produciendo polianilina sal de emeraldina base. La estructura de los compuestos fue comprobada por  $H^1$ -NMR y FT-IR, además de complementar las caracterizaciones de estos mediante espectroscopia UV-Vis.

### **Introducción.**

Los monómeros son moléculas de bajo peso molecular que reaccionan de manera sucesiva hasta formar moléculas de alto peso molecular; es decir, los monómeros son el material de partida para la obtención de polímeros. La estructura de los monómeros influye principalmente en el mecanismo de polimerización y en los grupos funcionales que presentara un polímero a lo largo de la cadena principal<sup>1</sup>. Debido a esto, el desarrollo de nuevos monómeros es una de las herramientas para la creación de nuevos polímeros. Sin embargo, en la actualidad se busca que los monómeros, no solamente funcionen como unidad estructural del polímero. Un ejemplo de esto son los surfactantes comerciales Hitenol (BC y KH) sales análogas de sulfonato de amonio que presenta un sustituyente vinilo. Estos compuestos actúan como surfactantes por lo que son empleados en la polimerización por emulsión, pero al poseer el sustituyente vinilo el surfactante forma parte del polímero obtenido<sup>2</sup>. Lo cual modifica las propiedades del polímero y elimina el proceso de purificación.

Un análogo de las sales cuaternarias de amonio son los iones anilinio, los cuales presentan un anillo aromático en su estructura y un nitrógeno con una carga formal positiva. Esta estructura le brinda la posibilidad de presentar diferentes arreglos cristalinos debido a la conjugación tipo stacking que presentan los anillos aromáticos y las interacciones que tiene el nitrógeno con los diferentes tipos de

aniones que presenta la estructura ( $NO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $RSO_4^-$ ). Estos ordenamientos le confieren propiedades ópticas no lineales a las sales, las cuales han sido reportadas en el desarrollo de láseres<sup>3-5</sup>.

Otra variante en el desarrollo de monómeros es la síntesis de monómeros con más de un sitio polimerizable selectivo, ya que los monómeros clásicos que presentan 2 o más sitios polimerizables en su estructura polimerizan por un mismo mecanismo, lo que ocasiona entrecruzamiento y reticulación. Y el objetivo es poder obtener sistemas constituidos de polímeros con propiedades diferentes que, al interactuar en un mismo sistema, puedan presentar propiedades diferentes a las de los homopolímeros que los constituyen.

Li y col. reportan la síntesis de nuevos monómeros bifuncionales<sup>6</sup>, estos monómeros presentan el sustituyente metacrilato, el cual es polimerizable por radicales libres, también cuenta con la estructura norborneno, la cual es polimerizable por la reacción de apertura de anillo (metátesis). La polimerización de cada grupo funcional permite la obtención de polímeros completamente diferentes a partir de un mismo monómero. De manera similar Hirata y col. reportaron la síntesis y polimerización de un monómero bifuncional, el cual cuenta con un sustituyente epoxi en su estructura, este sustituyente es polimerizable mediante apertura de anillo para obtener poliéteres, también cuenta con el sustituyente pirrol-2,5-diona, polimerizable por radicales libres<sup>7</sup>.

En este trabajo se reporta un nuevo monómero derivado del ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (Figura 1), que presenta en su estructura un sustituyente vinilo, el cual es polimeriza por medio de radicales libres para obtener análogos de poli(acrilamida). Además, en su estructura presenta un contraión anilinio, el cual polimeriza por mecanismo oxidativo para la generación de polianilina sal de emeraldina base. De la misma manera, en este reporte, se presenta los homopolímeros derivados del 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfonato de anilinio (AS1) por los mecanismos anteriormente descritos. Así como las caracterizaciones para determinar la estructura química de los productos y sus propiedades ópticas.

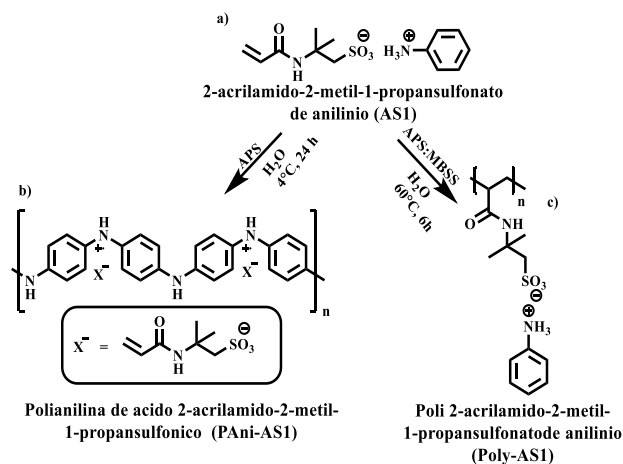


Figura 1. a) Estructura de AS1, b) polimerización oxidativa y c) polimerización radicalica.

### Parte experimental.

**Materiales.** Anilina (Sigma-Aldrich) destilada en atmósfera reducida y almacenada en refrigeración, ácido 2-acrilamido-2-metilpropan-1-sulfónico (Aldrich Co.), agua tridestilada, persulfato de amonio (Aldrich Co.), metabisulfito de sodio (Aldrich Co.).

### Experimentación.

**Síntesis de 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfonato de anilinio (AS1).** La síntesis de del monómero AS1 se realizó de la siguiente manera: se disolvió 2 g del ácido 2-acrilamido-2-metilpropan-1-sulfónico (0.0097 mol) en 5 mL de agua. La solución fue enfriada en un baño de hielo hasta que la temperatura descendiera a 5 °C, una vez enfriada la solución se adicionó gota a gota 0.9 g de anilina (0.0097 mol). Una vez terminada la

adición la mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 1 h. Pasada la hora el solvente fue evaporado y la sal obtenida fue recristalizada para eliminar impurezas.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  7.52 – 7.42 (m, 3H), 7.42 – 7.27 (m, 2H), 6.14 (dd,  $J = 17.1, 10.1$  Hz, 1H), 6.04 (dd,  $J = 17.1, 1.5$  Hz, 1H), 5.60 (dd,  $J = 10.1, 1.5$  Hz, 1H), 3.32 (s, 2H), 1.41 (s, 6H).

**Síntesis de Polianilina de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico (PAni-AS1).** Se preparó 40 mL de una solución 0.15 M de AS1 en agua tridestilada. De manera subsecuente se preparó 10 mL de una segunda solución 0.72 M de persulfato de amonio (APS). Ambas soluciones fueron mezclados hasta la uniformidad y enfriados a 4 °C por 24 h, hasta que la mezcla formó una suspensión verde. La suspensión fue secada y lavado con etanol, esto para eliminar los productos de la polimerización.

**Síntesis de poli(2-acrilamido-2-metil-1-propansulfonato de anilinio) (Poly-AS1).** Se disolvió 2 g de AS1 (0.0066 mol) y 60 mg de metabisulfito de sodio (0.32 mmol) en 75 mL de agua tridestilada y se vertieron en un reactor provisto de agitación magnética y flujo de nitrógeno. La solución se calentó a 60 °C y se burbujeó nitrógeno durante 20 min. Luego, se inyectó una solución de 40 mg (0.16 mmol) de persulfato de amonio (APS) en 5 mL de agua destilada para iniciar la polimerización. La polimerización se dejó durante 6 h en presencia de atmósfera de nitrógeno y agitación magnética

**Instrumentación.** La espectroscopía infrarroja (FTIR) se llevó a cabo en un espectrofotómetro con transformada de Fourier (GX-FTIR, Perkin Elmer). Los espectros se obtuvieron por la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada). Cada espectro corresponde a un promedio de 30 scans con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  en el rango de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La caracterización de los productos fue complementada con la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H NMR}$ ) (Ascend 400, Broker). Los análisis se realizaron a 400 MHz, 7.05 T y 25 °C usando agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) como solvente y se emplearon tubos de 5mm de diámetro. El espectro fue adquirido con 16 acumulaciones y el tiempo de adquisición fue de 1.73 s.

Adicionalmente, los polímeros obtenidos por diferentes mecanismos fueron caracterizadas usando un espectrómetro UV-VIS-NIR (Evolution 220, Thermo Scientific).

### Resultados y discusión.

Una vez sintetizados los compuestos (monómero y polímeros) se les realizaron diferentes pruebas espectroscópicas para determinar su estructura y propiedades ópticas. En la figura 2 se muestra el espectro de  $H^1$  NMR del monómero AS1 donde se pueden observar a 7.5-7.4 ppm un multiplete que presenta una integración de 3H y a 7.3 ppm un doble de dobles con una integración de 2H este conjunto de señales son el sistema característico de un anillo de benceno monosustituido<sup>8</sup>, el cual es asignado al sustituyente anilino presente en la estructura. Las señales a presentes entre 6.5-5.5 se asignan a los protones del sustituyente vinílico del sulfonato de acrilamido, el cual es un sustituyente diasterotrópico por lo que ninguno de sus protones es químicamente equivalente. Por ultimo, se observan un par de singuletes, el primero ubicado a 3.3 ppm asignado al metileno alfa al nitrógeno del amido, el cual desplaza la señal a campo bajo debido al efecto inductivo que este sustituyente ocasiona. La ultima señal observada a 1.4 ppm se asigna a los metilos presentes en la estructura.

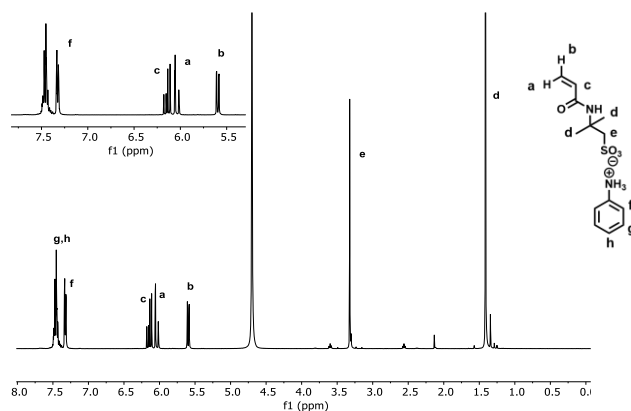


Figura 2. Espectro de  $H^1$ -NMR del monómero AS1.

Se le realizó espectroscopía FT-IR al monómero AS1 para complementar la caracterización de éste. En la Figura 3. Se observa la comparación de los espectros de FTIR del monómero AS1, el producto de la

polimerización oxidativa (PAni-AS1) y el producto de la polimerización radicalica (Poly-AS1). En el espectro de AS1 se observan las señal del enlace ( $N^+-H$ ) a 2628  $cm^{-1}$  característico de la formación del ion anilino, también se observan las señales del grupo sulfonato a 1184  $cm^{-1}$  del enlace ( $S=O$ ) y a 1030  $cm^{-1}$  del enlace ( $S-O$ ), el espectro presenta la señal del enlace ( $C=O$ ) del grupo funcional carbonilo de amida a 1658  $cm^{-1}$ , en este mismo espectro se observan las señales que presenta el sustituyente vinilo, a 1618  $cm^{-1}$  y a 930  $cm^{-1}$  se observa la señal del enlace ( $C=C$ ).

Mediante la espectroscopía FT-IR y la  $H^1$ -NMR se corroborar la estructura obtenida del monómero AS1.

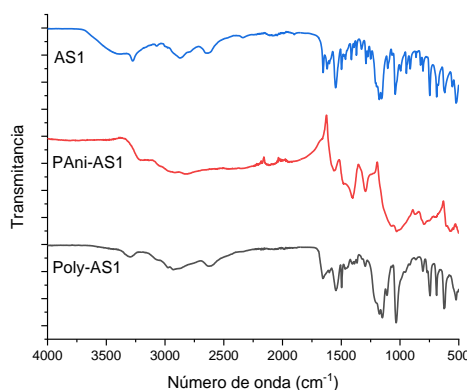


Figura 3. Espectros de FT-IR del monómero AS1, de la PAni-AS1 y del Poly-AS1.

En el espectro de PAni-AS1 se observan las señales de características de las polianilina a 1551  $cm^{-1}$  se observa la señal del enlace ( $C=N$ ) proveniente de la estructura quinoide, a 1481  $cm^{-1}$  se observa la señal del enlace ( $C=C$ ) proveniente del anillo benzoido y también se observa a 1297  $cm^{-1}$  del enlace ( $C-N$ ) enlace formado en la polimerización oxidativa.

En el espectro de Poly-AS1 muestras las mismas señales que el monómero AS1, con le excepción de la desaparición de las señales a 1618  $cm^{-1}$  y a 930  $cm^{-1}$  se observa la señal del enlace ( $C=C$ ) proveniente del grupo vinilo. Lo que nos indica la formación de la cadena polimérica.

### Propiedades ópticas de los polímeros.

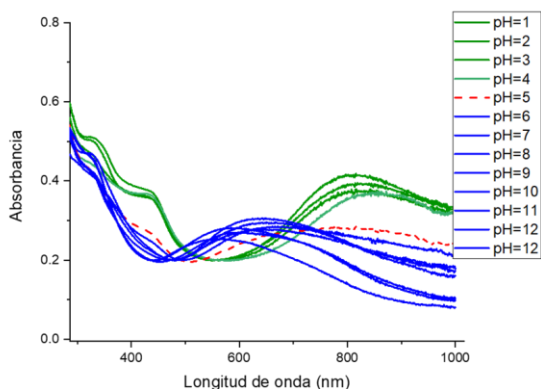
Para estudiar el comportamiento óptico que presenta cada uno de los polímeros obtenidos, se realizó

espectroscopía UV-Vis y así determinas las longitudes de onda a las que absorben cada uno de los polímeros.

PAni de AS1.

En la Figura 4, se observa los espectros de la PAni de AS1 a diferente pH. La polianilina a pH entre 1-4 presenta una banda cuya máximo de absorción se encuentra a 502 nm, esta banda se asocia la transición  $\pi-\pi^*$  de los electrones del anillo bencénico de la polianilina sal de emeraldina, este comportamiento se asemeja el reportado por N. Gospoldinova y col.<sup>9</sup>, en este mismo rango de pH se observan una segunda banda que presenta un máximo de absorción a 800 nm, la cual es asignada a la transición de la banda de los polarones, los cuales permiten la conductividad de electricidad a lo largo de la cadena. Estas 2 señales son las características reportadas por Alan R. Hopkins y col.<sup>10</sup>

La señal de 322 nm se debe a las transiciones  $\pi-\pi^*$  de los electrones del anillo bencénico deslocalizados dentro del doble enlace de imina que presenta el anillo quinoide de la polianilina emeraldina base.



**Figura 4.** Espectro de UV-VIS de la PAni-AS1 a diferentes pH.

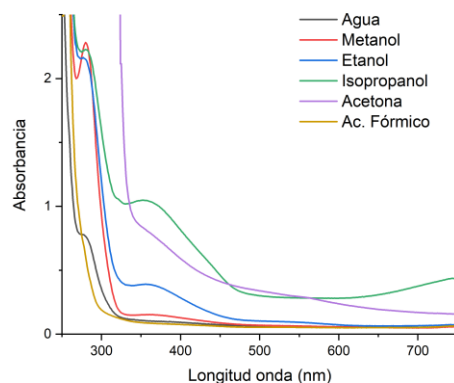
La banda observada a 605 nm se asigna a la transición de los electrones  $\pi$  del HOMO del anillo benzoido al LUMO del anillo quinoide. Este barrido de espectros indica que el pH de transición entre la anilina dopada y al de dopada es alrededor de 4.

Poly-AS1.

El polímero Poly-AS1 al ser un polielectrolito aniónico, es soluble en solventes polares, sin embargo, se observó que dependiendo el solvente en

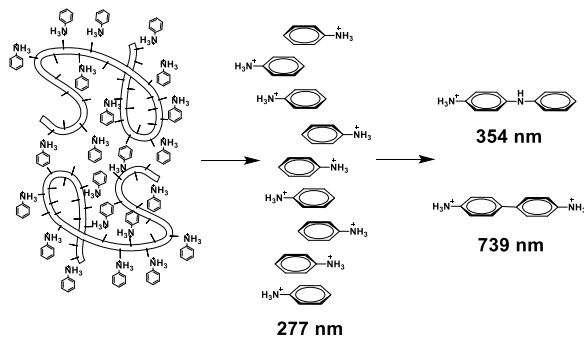
el que es disuelto, la solución toma diferentes coloraciones. En la Figura 5 se observa los espectros de UV-Vis del Poly-AS1 en agua, alcoholes primarios y secundarios, acetona y ácido fórmico<sup>11</sup>.

En el espectro se puede observar que cuando el polímero es disuelto en agua se observa una señal a 277 nm, esta señal es característica de las transiciones  $\pi-\pi^*$  del anillo aromático del sustituyente anilino. Al emplear alcoholes para realizar la solución la intensidad de esta banda se intensifica, esto debido a que al reducir la polaridad del solvente la distancia entre cadenas se reduce lo que ocasiona que los contraiones anilino interactúen mejor, aumenta la conjugación stacking entre ellos.



**Figura 5.** Espectro UV-Vis del Poly-AS1 en diferentes solventes.

Además de esto se observa la aparición de una segunda banda a 354 nm, esta banda se asigna a la reacción de oxidación cabeza-cola entre los iones anilino, para la formación de dímeros. La intensidad de esta banda va incrementando conforme disminuye la polaridad del alcohol, siendo la más tenue la del metanol y la señal de la solución de isopropanol es la más intensa. A su vez, esta última presenta una tercera banda de absorción a 739 nm, esta señal se asigna a la formación de dímeros por la oxidación de los iones anilino del tipo cola-cola. Estas interacciones se ejemplifican en la Figura 6.



**Figura 6.** Interacciones que presentan los iones anilinio en diferentes solventes.

En la Figura 5 se observa que, la solución de ácido fórmico no presenta un abatimiento de todas las señales antes descritas, esto se asigna a la protonación de los iones sulfonatos lo que ocasiona un cambio de contraiones y esto elimina las interacciones tipo stacking que representaban los iones anilinio. Y la solución de acetona, presenta una saturación de la señal a longitudes menos de 350 nm.

### Conclusiones.

El ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico puede protonar a la anilina, para formar un monómero que presente en su estructura un sustituyente vinilo y un contra ion anilinio, los cuales son polimerizables por mecanismos diferentes. Y dependiendo de las condiciones de reacción pueden producir polianilina o poli(acrilamida), los cuales son polímeros estructuralmente diferentes que además presentan propiedades ópticas dependientes al pH o a la polaridad del solvente que el que se encuentran. Estas propiedades podrían ser empleadas en la elaboración de un sensor óptico.

### Agradecimientos.

Se agradece a CONACYT por el financiamiento de este proyecto (CB-2016-288802-Q) y por la beca otorgada a Alain S. Conejo-Dávila (CVU: 629722).

### Referencias.

(1) Carraher, C. E.; Jr. Introduction to Polymer Chemistry, *J. Chem. Educ.* **2006**, *58* (11), 528. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68619-6>.  
 (2) Amalvy, J. I.; Unzué, M. J.; Schoonbrood, H. A. S.; Asua, J. M. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization: Colloidal

Properties, Film-Water Absorption, and Surfactant Exudation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (17), 2994–3000. <https://doi.org/10.1002/pola.10385>.  
 (3) Sudharsana, N.; Subramanian, G.; Krishnakumar, V.; Nagalakshmi, R. Growth and Characterization of Anilinium Hydrogen Sulfate (AHS) Single Crystals: An Organic Nonlinear Optical Material. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, pp 798–805. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.048>.  
 (4) Kanagathara, N.; Marchewka, M. K.; Anbalagan, G.; Ben Ahmed, A.; Feki, H. Molecular Structure, Vibrational Spectra and First Order Hyperpolarizability of Anilinium L-Tartrate Monohydrate (ALTM). *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2017**, *19* (3–4), 251–265.  
 (5) Marchewka, M. K.; Pietraszko, A. Structural and Vibrational Studies of Anilinium Nitrate. *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66* (6), 1039–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.01.006>.  
 (6) Li, A.; Ma, J.; Wooley, K. L. Two Distinct, Reactive Polymers Derived from a Single Norbornenyl - Methacryloyl Bifunctional Monomer by Selective ATRP or ROMP. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5433–5436. <https://doi.org/10.1021/ma901202r>.  
 (7) Hirata, Y.; Iwama, S.; Kuroda, T.; Fukuda, T. H. Functional Group Selective Polymerization of (4-Maleimidophenyl)Oxirane as a New Type of Bifunctional Monomer. *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.015>.  
 (8) Kitamura, M.; Suga, T.; Chiba, S.; Narasaka, K. Synthesis of Primary Amines by the Electrophilic Amination of Grignard Reagents with 1,3-Dioxolan-2-One O-Sulfonyloxime. *Org. Lett.* **2004**, *6* (24), 4619–4621. <https://doi.org/10.1021/ol0479951>.  
 (9) Gospodinova, N.; Mokreva, P.; Terlemezyan, L. Chemical Oxidative Polymerization of Aniline in Aqueous Medium without Added Acids. *Polymer (Guildf)*. **1993**, *34* (11), 2438–2439. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90835-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90835-X).  
 (10) Katime, I. A.; Ochoa, J. R.; Nido, C. S. Del.



- 
- Synthesis and Characterization of Poly(Vinyl Carbazole) Complexes with Copper(II) Chloride in THF Solution. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34* (5), 1953–1958.  
<https://doi.org/10.1002/app.1987.070340513>.
- (11) Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. Polyaniline: A Historical Survey. *Synth. Met.* **1990**, *36* (2), 139–182.  
[https://doi.org/10.1016/0379-6779\(90\)90050-U](https://doi.org/10.1016/0379-6779(90)90050-U).

## RESINAS MACROPOROSAS COMO CAPTADORES DE CO<sub>2</sub>

Judith Cardoso<sup>a\*</sup>, Lizbeth Galván, Jesús Ortíz<sup>a</sup>, Annabel Tellez, Issis Romero<sup>b</sup>

a)\*Departamento de Física, Área de Polímeros, CBI, UAMI. San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina CP09340, Cd de México e. Mail: [jcam@xanum.uam.mx](mailto:jcam@xanum.uam.mx)

b)

**Resumen:** Uno de los grandes retos que afronta nuestra sociedad radica en mitigar las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> (gas de efecto invernadero) a la atmósfera. Para lograr este objetivo se sintetizaron tres terpolímeros (R100C, R100T y R5T5C), por medio de una polimerización en suspensión a partir de los monómeros de: 4-Vinilpiridina (4VP), Divinilbenceno (DVB) y cloruro de vinilbencilo (CVB), además de un coporógeno que fue sintetizado con tetraetilenglicol y cloruro tiosufonilo. Se varió el grado de entrecruzante al 2 y 4% obteniendo mejores resultados con el 4%. El coporógeno sintetizado fue comparado con resinas preparadas con tolueno al 100%, 50-50 y 100%, lográndose diferentes tamaños de poro. Posteriormente, fueron hiperentrecruzadas en presencia de piridina obteniendo las resinas RF100C, RF100T y RF5T5C. Cada resina se caracterizó por espectroscopía infrarroja, Microscopía Electrónica de Barrido y por Análisis Termogravimétrico (TGA) confirmando su estructura química y la presencia de macroporos. Las resinas fueron estables hasta 150 °C. Para la evaluación de la captación de CO<sub>2</sub>, se realizó un prueba preliminar dinámica en una termobalanza con un flujo de CO<sub>2</sub> determinándose el incremento de peso a 50 °C durante 90 min, indicando una capacidad de adsorción de mg/g de resina.

### Introducción.

Uno de los grande retos que afronta nuestra sociedad radica en mitigar las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> (gas de efecto invernadero) a la atmósfera. El CO<sub>2</sub> procede principalmente de la combustión de fósiles, carbón, petróleo y gas natural y es el principal responsable del incremento de temperatura que está experimentando actualmente nuestro planeta. Datos recientes demuestran que los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera sobrepasaron el umbral de los 400 ppm (valor máximo de la era industrial) en Mayo de 2013. Este dato unido al previsible desarrollo industrial y bienestar social en países en vías de desarrollo obliga a tomar medidas urgentes para reducir estas crecientes emisiones y por ende mitigar el conocido calentamiento global del planeta. Ante esta situación urge desarrollar nuevas tecnologías basadas en fuentes de energía económicas, sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. La tecnología actual para la captura selectiva de CO<sub>2</sub> está basada en el uso de sistemas de burbujeo mediante absorbentes acuosos basados en aminos u materiales orgánicos porosos. Actualmente, muchos tipos de materiales orgánicos porosos han sido investigados para captura de CO<sub>2</sub> debido a su alta capacidad de almacenamiento de CO<sub>2</sub> y bajo costo de energía de regeneración.

De acuerdo a lo anterior, el objetivo de la presente investigación es al síntesis de resinas terpoliméricas macroporosas y su evaluación de adsorción de CO<sub>2</sub>.

### Parte experimental.

Para llevar a cabo a reacción de polimerización se siguió la metodología descrita por Cardoso et al par al síntesis de la resina precursora (RP100C). Para ello se requirió sintetizar un coporógeno, lavar los monómeros divinilbenceno (DVB) y cloruro de metil bencilo (CVB), destilar la 4-vinilpiridina (4VP) y agregar el iniciador con agitación para después ser llevado al reactor de polimerización, donde se agregó el alcohol polivinílico, colocándole también una purga de nitrógeno y maniéndolo a una temperatura de 80°C. El tiempo de la reacción fue de 8 h. Una vez finalizada la reacción se procedió a filtrar y a lavar con agua y metanol. Posteriormente se secó en un horno de vacío a una temperatura de 60°C. El producto fue hinchado, funcionalizado y caracterizado por FT-IR y análisis termogravimétrico.

El reactor se preparó y sometió a un baño de aceite a una temperatura de 85 °C. Se adicionó el alcohol polivinílico para mantener la suspensión. Se preparó la fase orgánica (AINB, CVB, DVB y 4VP) y se llevó a un agitación por 15 min aproximadamente. Una vez homogénea, se adicionó al reactor gota a gota para llevar a cabo la polimerización durante 8 h. De la resina precursora se tomó una porción de 0.5 g, que se depositó en un matraz al cual se añadió 1ml dicloroetano y vacío por 5 min para dejar hinchar por 24 h. Posterior al hinchamiento, la resina es llevada a un baño sónico por 15 min. Se pesa 0.5 g de cloruro férrico y se midieron 15 ml de metanol y disolvieron los dos. Pasado los 5 minutos se retiraron del baño

para incorporarles 3 ml de 4-aminometilpiridina y la disolución de cloruro férrico y metanol. Posteriormente, son llevadas a un baño de aceite de 80°C dejando funcionalizar por 24 h.

**Instrumentación.** La caracterización fisicoquímica se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer Spectrum 6X FT-IR System en un intervalo de longitud de onda de entre 580 y 4000cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y 16 escaneos por espectro. Para determinar su estabilidad térmica se pesaron aproximadamente 10mg del copolímero molido usando una termobalanza Perkin Elmer Analyzer Pyris 1 TGA, se calentó hasta la temperatura de 800°C a una velocidad de 10°C/min con atmósfera de nitrógeno. El grado de hinchamiento se obtuvo poniendo en contacto 0.1g de resina con 10mL de agua desionizada por 48h, transcurrido este tiempo se quitó el exceso de agua y se pesó nuevamente. Finalmente, para saber el tamaño y morfología de las perlas se analizó utilizando un Microscopio Electrónica de Barrido (MEB).

Por otro lado la evaluación de la captación de CO<sub>2</sub> se realizó en la termobalanza, secando previamente la muestra, calentándola a 80 °C durante 1 h en atmósfera de N<sub>2</sub> y posteriormente cambiar a una mezcla de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y dejándolo isotérmicamente durante un hora adicional, para determinar la ganancia de peso debido a la adsorción del CO<sub>2</sub>.

**Resultados y discusión.**

En la Figura 1 se muestra la reacción de alquilación tipo Friedel-Crafts de la resina RP100.

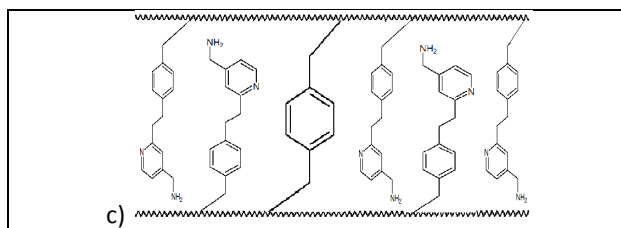
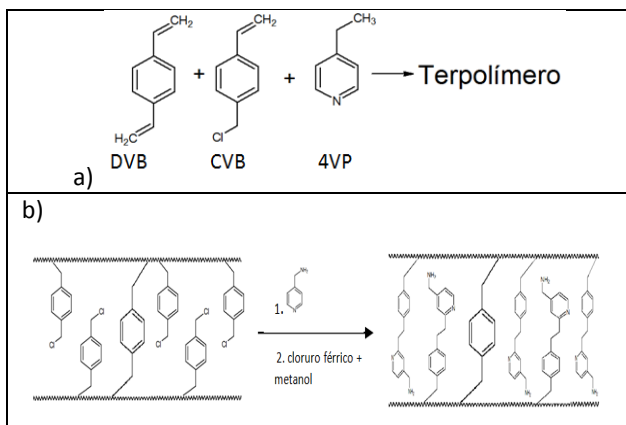


Figura 1. Estructura química propuesta para las resinas precursora (RP100C y RAMP100C).

Es importante hacer notar que la resina RAMP100C contiene un mayor porcentaje de nitrógeno en su estructura, incluyendo una amina de tipo primaria, que por ser más básica que el nitrógeno de la piridina puede interactuar con el CO<sub>2</sub>, de acuerdo al mecanismo propuesto por Darunte, et al (2016) que se muestra en la Figura 2.

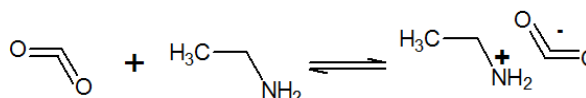


Figura 2. Mecanismo de interacción entre las aminas y el CO<sub>2</sub>

**Caracterización de las resinas sintetizadas.** La caracterización estructural se realizó por el espectro de FTIR, el cual se muestra en la Figura 3.

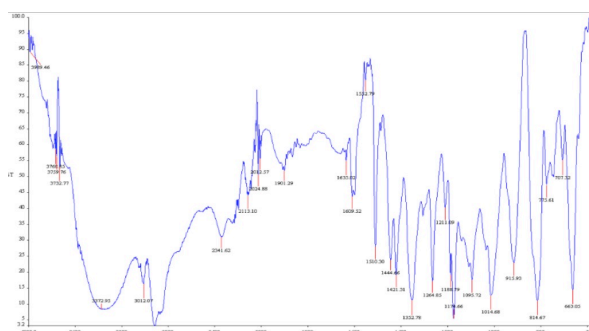


Figura 3. Espectro de FTIR de la resina RAMP100C

En 3450 cm<sup>-1</sup> aparece la señal de agua adsorbida; en 3020 cm<sup>-1</sup> las señales de C-H aromático, en 1600-1580 señales de C=C asignado a los anillos aromáticos de los monómeros, confirmando la estructura propuesta para la resina RAMP100C (ver Figura 1).

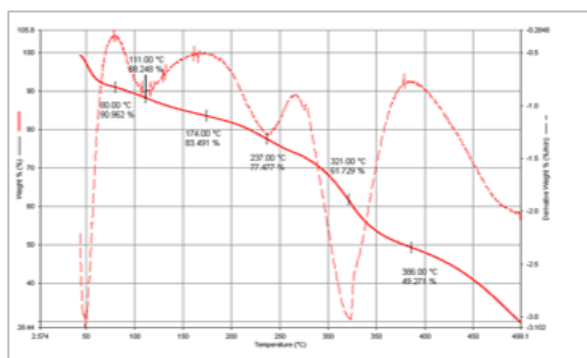


Figura 3. Termograma de la muestra de la resina RAMP100C

La estabilidad térmica de la resina funcionalizada RAMP100C fue de 140 °C, con una temperatura de descomposición al 10 % de 174 °C. Adicionalmente mostró presencia de agua (8%) a 100 °C y tres etapas de descomposición asociadas a los monómeros involucrados en la síntesis (ver Figura 3). Si se compara con la resina precursora reportada en Cardoso, et al (2019) la resina funcionalizada muestra una disminución en la estabilidad térmica.

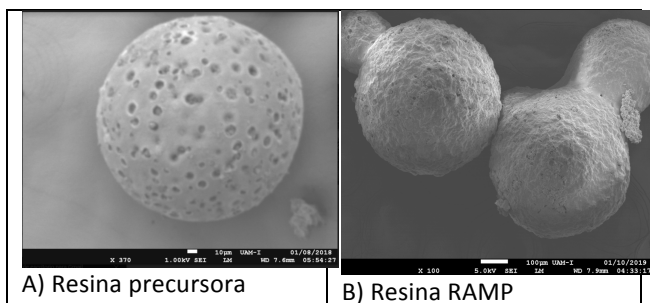


Figura 4. Imágenes obtenidas por MEB

La morfología que presentan tanto la resina precursora como la hiperentrecruzada se exhibe en la Figura 4. La Figura 4A muestra a la resina precursora RP100C mostrando la presencia de poros homogéneamente distribuidos con diámetro de la partícula de 120 μm y tamaño de poro de 10 ± 1 μm.

Por otro lado, la Figura 4B exhibe la morfología de la resina hiperentrecruzada mostrando una superficie rugosa y persistiendo aún los poros que incrementan el área superficial de las muestras.

**Pruebas de adsorción de CO<sub>2</sub> de la resina RAMP100C.**

En la Figura 5 se despliega el termograma obtenido por TGA/DSC de la adsorción del CO<sub>2</sub> por la resina RAMP100C. En la línea verde (ver Figura 5) se muestra el incremento de peso desde la primera hora, en donde el flujo de gas era solamente nitrógeno. Después de esa primera hora, se cambió a una corriente de gas consistente en una mezcla de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y se dejó por una hora adicional para permitir la captación de CO<sub>2</sub>. En la Figura 5 se observa desde el inicio un incremento de peso, lo que indica una adsorción de N<sub>2</sub> por la resina. Después de transcurrida la primera hora y habiendo cambiado a la mezcla de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, se observa un incremento de aproximadamente 4 % de peso.

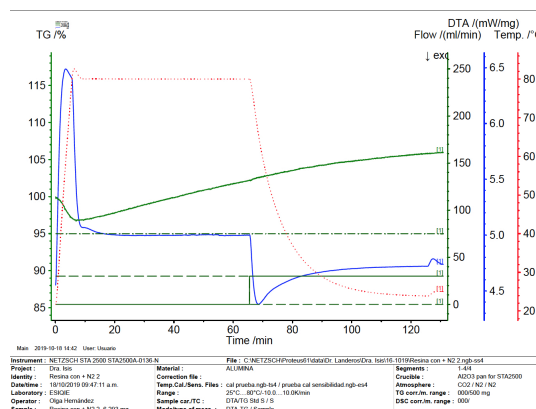


Figura 5. Termograma donde se muestra la adsorción del CO<sub>2</sub> por la resina RAMP100C.

Considerando que en la segunda hora la resina solo adsorbió CO<sub>2</sub>, se calcula una adsorción de 4.5 mg/g de adsorbente, en contraste con lo reportado por Choi et al. (Sunho Choi, Jeffrey H. Drese, Peter M. Eisenberger, and Christopher W. Jones Application of Amine-Tethered Solid Sorbents for Direct CO<sub>2</sub> Capture from the Ambient Air from the Ambient Air Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 2420–2427) de 1.72 mg/g de adsorbente. De acuerdo a lo anterior, se considera que tiene una mejor capacidad de adsorción.

Actualmente se están sintetizando en nuestro laboratorio resinas con una mayor incorporación de aminas primarias durante el postentrecruzamiento, lo cual se espera que incremente la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

### Conclusiones.

Se sintetizaron resinas macroporosas de tamaño homogéneo con diámetro de las perlas de 120  $\mu\text{m}$  y tamaño de poro de  $10\pm 1\mu\text{m}$ .

La estabilidad térmica de la resina fue de 140  $^{\circ}\text{C}$  menor a la resina precursora.

Se incrementó la cantidad de nitrógeno en la resina RAMP100C para mejorar la adsorción de  $\text{CO}_2$ , resultante de 4.5 mg de  $\text{CO}_2/\text{g}$  de absorbente.

### Agradecimientos.

A CONACyT a través del proyecto CB- 01 220232 y a la SECTEI por su apoyo económico. Lizbeth Galván agradece a CONACyT por la beca otorgada. A Patricia Castillo por su apoyo en la obtención de las imágenes de MEB.

### Referencias.

Albero, J. A. (2014). Retos actuales para la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ . *Química y Medio Ambiente*, 30-34.

Cardoso J., Ortíz. J. (2007). Production of macroporous resins for heavy metal removal. *Wiley InterScience*, 10.

Darunte, L.A., Walton K.S., Sholl, D., Jones C. W. (2016)  $\text{CO}_2$  capture via adsorption in amine-functionalized sorbents. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 12, 82-90

Jihyun An, S. J. (2009). High and Selective  $\text{CO}_2$  Uptake in a Cobalt Adeninate Metal-Organic. *JACS communications*, 38-39.

Lingling Hu, 1. H. (2016). Hypercrosslinked Polymers Incorporated With Imidazolium. *Polymer Engineering and Science*, 573-581.

Lishu Shao, M. L. (2018).  $\text{CO}_2$  capture by nitrogen-doped porous carbons derived from nitrogen containing hyper-cross-linked polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304-313.

Sherrington, D. C. (1998). Preparation, structure and morphology of polymer supports. *Chem Comm*, 2275-2286.

## Filtro de protección UV basado en incorporación de óxidos metálicos semiconductores en una matriz polimérica de PMMA

Francisco Javier Gaytán-Lara<sup>a</sup>, María del Rosario Galindo-González<sup>b</sup>, Rosalba Fuentes-Ramírez<sup>c</sup>, Sergio Enrique Flores-Villaseñor<sup>d</sup>, David Contreras-López<sup>e\*</sup>.

a) Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, C.P 36050.; b) Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, C.P 36050; c) Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, C.P 36050; d) Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova Coahuila; e) Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, C.P 36050, david.contreras@ugto.mx.

### Resumen:

En el presente trabajo se llevaron a cabo incorporaciones de óxido de zinc (ZnO) u óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en una matriz polimérica de Polimetacrilato de metilo (PMMA). El polímero PMMA se obtuvo por el método de polimerización por Radicales libres en suspensión, se obtuvo el polímero puro (usado como referencia) y se obtuvieron polímeros conteniendo ZnO ó TiO<sub>2</sub>. Los polímeros con incorporaciones fueron utilizados para fabricar lotes de películas, las cuales se sometieron a pruebas de exposición a luz solar y otras a radiación con lámpara. En AFM se encontró que la rugosidad promedio de las películas fue de 51 nm para películas con incorporación de nanopartículas de ZnO y 27 nm para películas de PMMA con incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, donde las incorporaciones que mostraron una mejor dispersión fueron al 0.3%. Las pruebas de EIS mostraron que en menor concentración (0.3%) la resistencia eléctrica de las películas tuvo un incremento respecto a la concentración mayor (1%). El tamaño de cristalito promedio para las nanopartículas de ZnO (fase wurtzita) fue de 33 nm mientras que para las nanopartículas sintetizadas de TiO<sub>2</sub> (fase anatasa) el tamaño promedio de cristalito fue de 13 nm. Las pruebas en TGA y EIS mostraron que con la incorporación de las nanopartículas de ZnO ó TiO<sub>2</sub> mejora las propiedades del PMMA como su resistencia al calor.

### Introducción.

Todos los polímeros modifican su composición original transcurrido un cierto período de tiempo; estas modificaciones son favorecidas por la acción aislada o combinada de determinadas condiciones ambientales. Uno de los efectos que sufren es el amarillamiento, el cual es consecuencia de la exposición a los rayos del sol (específicamente a la radiación UV). El ZnO es un material fotoactivo que a escala nanométrica ve potenciadas sus propiedades. El TiO<sub>2</sub> es un material inorgánico ampliamente utilizado en la industria debido a sus propiedades ópticas, mecánicas y químicas, así como su relativa accesibilidad. Las nanopartículas de ZnO y TiO<sub>2</sub> se sintetizaron por el método sol-gel, el cual no requiere el uso de tensoactivos y es fácilmente escalable.

Se realizarán pruebas de caracterización morfológica, electroquímica y estructural. Se encontrará que la mejor relación de peso de matriz de partículas para evitar el amarilleo de las películas y la mejor relación de partículas de matriz se determinará al evaluar la dispersión de los óxidos en la matriz de polímero.

Los polímeros juegan hoy un papel importante en las necesidades del consumo humano. Es por eso que, durante muchos años, la ciencia ha trabajado en la

modificación de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos, para producir diversos materiales de acuerdo con la aplicación que requieren.

En el campo de la producción de polímeros, se ha estado trabajando en la búsqueda de procesos de síntesis que puedan mejorar las propiedades finales del polímero o mejorar el proceso de producción industrial <sup>[1]</sup>.

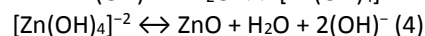
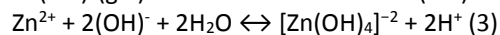
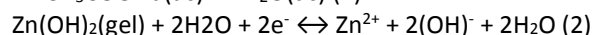
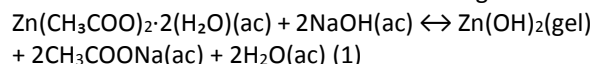
### Parte experimental.

#### Materiales.

Método sol-gel para ZnO.

Se preparó una solución 0.06 M de acetato de zinc dihidratado Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en 400 mL de metanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) y una solución 0.5 M de hidróxido de sodio (NaOH) en 250 mL de metanol. Se colocó la solución de acetato de zinc en un matraz Erlenmeyer bajo agitación magnética constante a 800 rpm y se adicionó la solución de NaOH gota a gota hasta ajustar a un pH=11. A continuación se colocó el matraz en un baño de aceite a temperatura de 60 °C manteniendo agitación magnética a 800 rpm durante 1h. Una vez transcurrido el tiempo, inmediatamente se sometió el matraz de reacción a un baño de hielo por 20 minutos para detener el crecimiento <sup>[2]</sup>.

Se recuperaron las nanopartículas en tubos Falcon de 50 mL sometidos a centrifugación a 6000 rpm por 20 min. Terminando el centrifugado se desechó el metanol y las nanopartículas recuperadas se colocaron en un crisol el cual fue dejado durante 12h a 60 °C en un horno de convección. Por último se colocó el crisol en una mufla a 100 °C durante 1h. El mecanismo de reacción de síntesis fue el siguiente:



Método retomado de literatura y modificado (Fuentes: López, 2015 – Aquino, 2018.)

### Método sol-gel para TiO<sub>2</sub>.

Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se obtuvieron a través del proceso de envejecimiento acompañado por hidrólisis / policondensación. Se utilizó tetraisopropóxido de titanio (TTIP) como material de partida. Se colocaron en un matraz 5 mL de TTIP y H<sub>2</sub>O en una proporción molar de 100:1 H<sub>2</sub>O/Ti se sometió el matraz de reacción a agitación magnética constante a 1000 rpm y temperatura de 90 °C (utilizando un sistema de enfriamiento para evitar la evaporación del H<sub>2</sub>O). La reacción se dejó llevar a cabo por 72 h cuidando mantener la temperatura constante tras pasar los primeros 30 minutos los cuales fueron críticos para estabilizar la reacción y así optimizar el envejecimiento.

La solución de TiO<sub>2</sub> se transformará en una solución de una fase como pasta, y un agente peptizante fue adicionado, en este caso HNO<sub>3</sub> en una relación molar de 0.25:1 HNO<sub>3</sub> / Ti. Para la preparación del polvo de TiO<sub>2</sub>, la solución se secó a 100 °C durante 24 h en un horno de convección y por último se calcinó a 500 °C durante 2h en una mufla. Finalmente se molió el polvo en mortero de ágata <sup>[3]</sup>.

### Método radicales libres en suspensión.

Para realizar la síntesis de PMMA por el método de polimerización de radicales libres en suspensión se utilizó como medio continuo glicerol y como medio dispersante celulosa microcristalina (Polvo de celulosa DS-0), colocados en un vaso de precipitado a 75 °C y agitación magnética constante a 380 rpm, adicionando como iniciador peróxido de benzoílo (BPO) disuelto en el monómero (metacrilato de metilo) <sup>[4]</sup>.

NOTA: Para las incorporaciones se adicionaron las nanopartículas de ZnO ó de TiO<sub>2</sub> (las cuales previamente fueron sonicadas por 30 min en un vaso con 3 mL de metanol) al inicio de la polimerización.

### Obtención de películas PMMA / PMMA-ZnO / PMMA-TiO<sub>2</sub>.

Para la elaboración de las películas se tomó de cada polímero obtenido la cantidad de 25 mg y se disolvió en 2 mL de tolueno en un vial de vidrio, sometiendo a sonicación por 1 h. Posteriormente en un vidrio delgado previamente calentado a 40 °C se adicionaron 10 µL de cada solución y se colocó el vidrio en un horno de convección a 40 °C por 20 min.

Se prepararon 3 lotes de películas. El primer lote llamado “a” se guardó protegiéndolo de no recibir luz. El segundo lote llamado “b” a 3h de radiación directa exponiendo a luz solar de 12 a 15 h (registrando un índice UV=12). Donde el índice UV es un valor que toma en cuenta: la latitud, altitud, nubosidad, cantidad de ozono en las capas altas de la atmósfera y el índice de reflexión del suelo.

Por último el tercer lote llamado “c” se expuso a radiación directa con lámpara de halógeno-tungsteno durante 1h. El valor de la potencia de la lámpara para la distancia a la que se trabajó (15 cm) en las pruebas por radiación directa fue de 9.21mW/cm<sup>2</sup>.

**Tabla 1.** Clasificación de películas fabricadas.

Serie de películas	Tratamiento
A	Ninguno
B	3h de exposición a luz solar
C	1 de exposición a radiación con lámpara.

### Instrumentación.

**Tabla 2.** Técnicas utilizadas para caracterización y pruebas.

Técnica	Equipo	Marca	Modelo
DRX	Difractómetro de polvo	SIEMENS	D-500
FT-IR	Espectrofotómetro	BRUKER	Tensor 27
TGA	Analizador termogravimétrico	PERKIN-ELMER	STA 6000
EIS	Potenciostato	SCIENCE INSTRUMENTS	SP-150 Bio-Logic
AFM	Microscopio	NANOSURF	Easyscan 2 AFM

## Resultados y discusión.

### Caracterización de ZnO

#### Difracción de Rayos X

Las Figuras 1 y 2 muestran los difractogramas de las 2 síntesis de ZnO comparadas con el patrón teórico elaborado con el programa Diamond, ficha PDF#79-0208 obtenida con el programa JADE confirmar que se tiene ZnO en fase wurtzita en las muestras 03 ZnO (A) y 04 ZnO (B), cada pico de difracción tiene correlación con sus índices de Miller teóricos correspondientes: 31.80 (100), 34.48 (002), 36.29 (101), 47.61 (102), 56.67 (110), 62.92 (103), 66.64 (200), 68.01 (112), 69.14 (201), 72.63 (004) y 77.02 (104). El pico de mayor intensidad corresponde al plano (101).

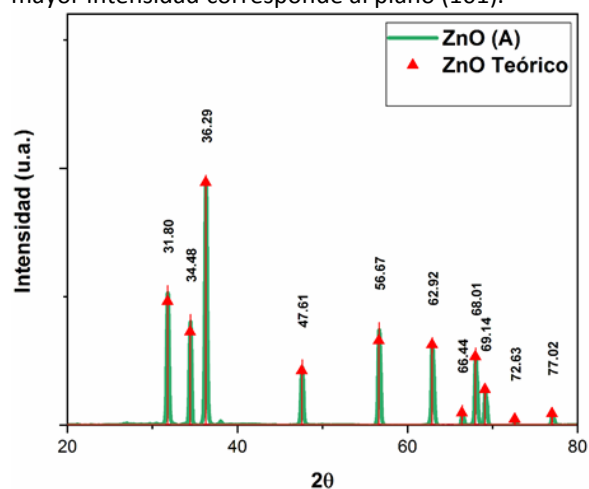


Figura 01 Comparación de difractograma teórico de ZnO vs el difractograma de la síntesis ZnO (A) vía sol-gel.

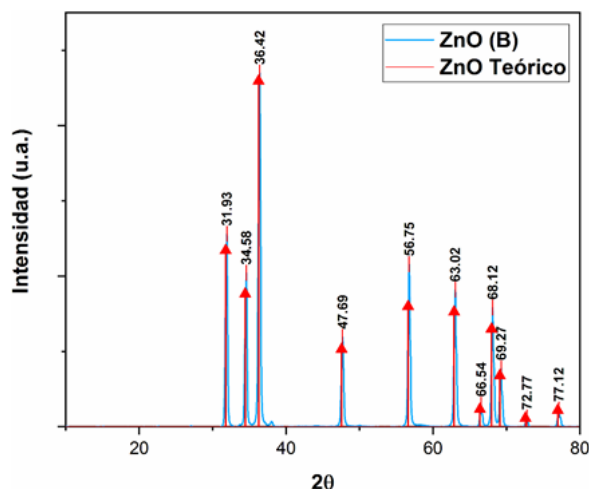


Figura 02 Comparación de difractograma teórico de ZnO vs el difractograma de la síntesis ZnO (B) vía sol-gel.

Tabla 3. Tamaño de cristal para síntesis de ZnO

Síntesis	FWHM	Tamaño de Cristal (nm)
ZnO (A)	0.29	37.35
ZnO (B)	0.34	30.08

### Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Se observan en la Figura 3 los espectros de infrarrojo que comprueban la presencia de ZnO en las muestras 03 ZnO (A) y 04 ZnO (B). Se realizó en placas de KBr ya que permiten visualizar la parte del espectro que va desde  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$  y el ZnO tiene entre  $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$  su pico característico del enlace Zn-O utilizando MeOH para dispersarlas [5].

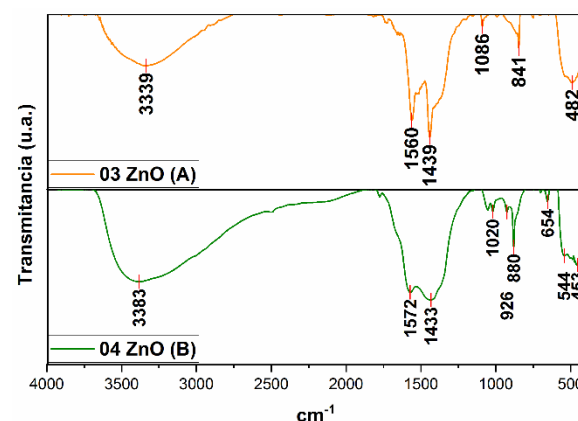


Figura 03 Espectros Infrarrojo en placas de KBr para las muestras 03 ZnO (A) y 04 ZnO (B) en MeOH.

Se observa un pico en  $482\text{cm}^{-1}$  perteneciente a la banda de estiramiento del enlace Zn-O, el pico de  $841\text{cm}^{-1}$  pertenece al enlace Zn-Zn y corresponde a la coordinación tetraédrica del Zn [6], El pico en  $1086\text{cm}^{-1}$  se debe a la banda de alargamiento del precursor acetato de zinc. Los picos en  $1439\text{cm}^{-1}$ ,  $1560\text{cm}^{-1}$  se debe a vibración de estiramiento de C=O probablemente de precursor acetato de zinc, por último el pico ancho débil en  $3339\text{cm}^{-1}$  se debe a O-H vibración de estiramiento [7].

Los resultados confirmaron que la muestras 03 ZnO (A) y 04 ZnO (B) obtenidas vía sol-gel contienen óxido de zinc.

### Caracterización de TiO<sub>2</sub>

#### Difracción de Rayos X

La figuras 4 y 5 muestran los difractogramas de las 2 síntesis de TiO<sub>2</sub> comparadas con el patrón teórico elaborado con el programa Diamond, setomó como referencia la ficha PDF#21-1272 obtenida con el



programa JADE y se pudo confirmar que se tiene  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa en las muestras 05  $\text{TiO}_2$  (A) y 06  $\text{TiO}_2$  (B), cada pico de difracción tiene correlación con sus índices de Miller teóricos correspondientes: 25.25 (101), 30.79 (pertenece a otra fase cristalina) 37.86 (004), 48 (200), 54.09 (105), 54.98 (211), 62.6 (204), 68.98 (116), 70.08 (220), 75.06 (215). El pico de mayor intensidad es el que corresponde al plano (101).

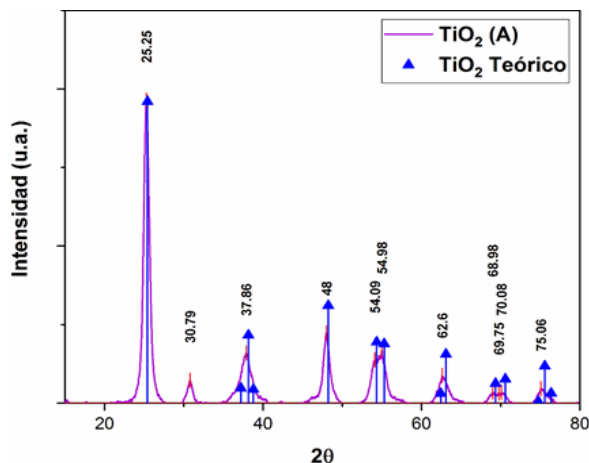


Figura 04 Comparación de difractograma teórico de  $\text{TiO}_2$  vs el difractograma de la síntesis 05  $\text{TiO}_2$  (A) vía sol-gel.

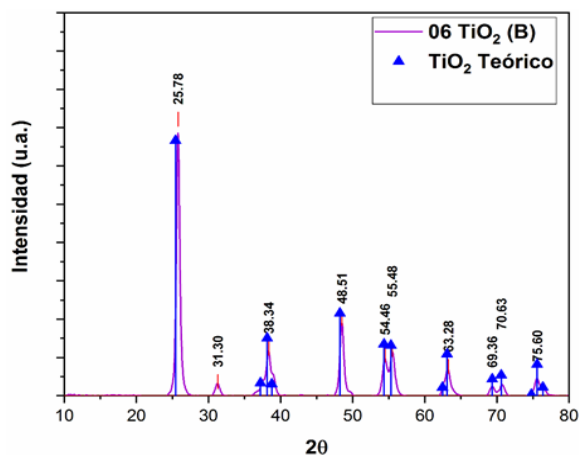


Figura 05 Comparación de difractograma teórico de  $\text{TiO}_2$  vs el difractograma de la síntesis 06  $\text{TiO}_2$  (B) vía sol-gel.

Tabla 3. Tamaño de cristal para síntesis de  $\text{TiO}_2$

Síntesis	FWHM	Tamaño de Cristal (nm)
$\text{TiO}_2$ (A)	0.88	10.37
$\text{TiO}_2$ (B)	0.58	15.76

### Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT- IR)

Se observan en la figura 6 los espectros de infrarrojo que comprueban la presencia de  $\text{TiO}_2$  en las muestras

05  $\text{TiO}_2$  (A) y 06  $\text{TiO}_2$  (B). Se realizó en placas de KBr ya que permiten visualizar la parte del espectro que va desde  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$  y el  $\text{TiO}_2$  tiene entre  $500\text{--}700\text{cm}^{-1}$  su pico característico del enlace Ti-O.

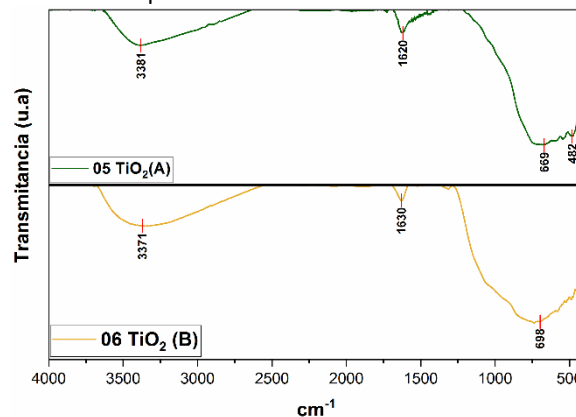


Figura 06 Espectros Infrarrojos en placas de KBr para las muestras 05  $\text{TiO}_2$  (A) y 06  $\text{TiO}_2$  (B) en MeOH.

Se observa la señal en  $669\text{cm}^{-1}$  del enlace Ti-O la cual confirma la presencia de dióxido de titanio. Además pueden observarse las señales en  $3381\text{cm}^{-1}$  y  $1620\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a los enlaces O-H y N=O del ácido nítrico utilizado en la síntesis del  $\text{TiO}_2$ , lo cual corrobora la existencia de trazas de reactivos observada en la técnica de difracción de rayos X (DRX).

### Caracterización de PMMA

#### Difracción de Rayos X

En las figuras 9 y 10 se muestra la caracterización estructural mediante difracción de Rayos X, con el fin de corroborar la correcta realización de la síntesis de PMMA, para lo cual se comparó con una referencia existente, ya que al ser una gran molécula, su estructura es de mayor complejidad, y no fue posible obtener la estructura teórica en DIAMOND.

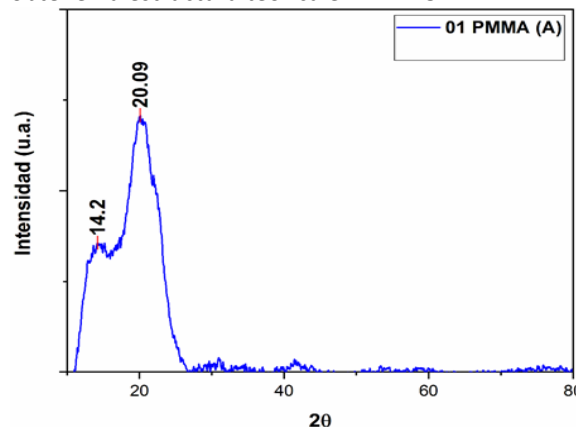


Figura 07 Difractograma de la muestra 01 PMMA (A).

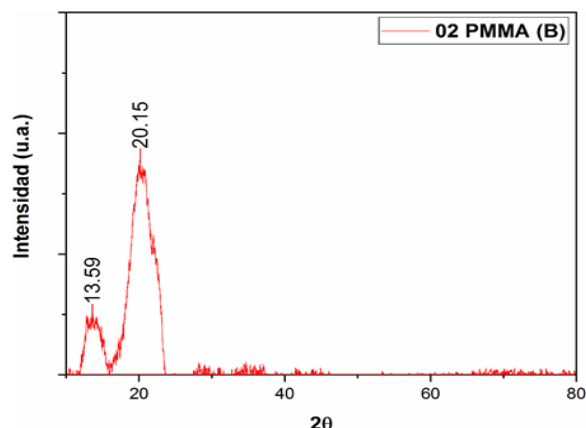


Figura 8 Diffractograma de la muestra 02 PMMA (B).

Los difractogramas muestran un pico ancho de alrededor de  $14^\circ$  que indica que el polímero es principalmente amorfo y un pico más agudo en  $20^\circ$  que indica la fase cristalina del polímero [8-9].

### Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La figura 9 muestra los espectros FT-IR en las muestras 01 PMMA (A) y 02 PMMA (B). Realizadas en placas de KBr.

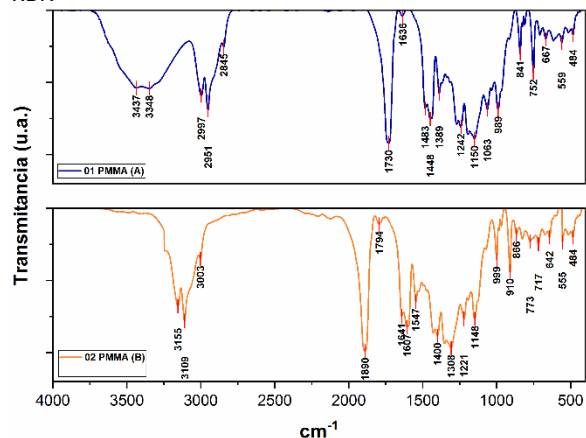


Figura 9 Espectros Infrarrojos en placas de KBr para las muestras 01 PMMA (A) y 02 PMMA (B).

Las bandas en 2997, 2951 y  $2845\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de alargamiento tipo C-H de metilos y metilenos, la banda en  $1732\text{ cm}^{-1}$  se debe a un estiramiento C=O del grupo éster presente en el PMMA, las bandas en 1483,1450,1437 y  $1387\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de deformación de enlaces C-H propios de metilos y metilenos del PMMA, las bandas en 1271 y  $1242\text{ cm}^{-1}$  se deben al alargamiento C-O del grupo éster, las bandas en 1194 y  $1150\text{ cm}^{-1}$  se deben

a vibraciones del enlace C-H de aleteo y torsión fuera de plano respectivamente, la banda en  $1061\text{ cm}^{-1}$  se debe a un enlace C-OH debido a posible presencia de glicerol). La banda en  $989\text{ cm}^{-1}$  se debe al alargamiento del enlace C-C, la banda en  $841\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de metileno de balanceo en el plano y la banda en  $750\text{ cm}^{-1}$  se debe al enlace C=O vibración de torsión fuera de plano [10-12].

### Pruebas realizadas a composites y películas obtenidas.

#### Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las figuras 10 y 11 muestran los diagramas de Nyquist de las pruebas de EIS realizadas a las series de películas de PMMA-ZnO en porcentajes al 1% y 0.3% respectivamente.

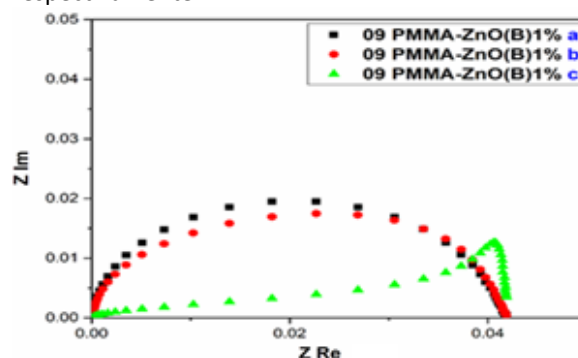


Figura 10 Gráfica de EIS de películas elaboradas con la muestra 09 PMMA-ZnO(B)1%.

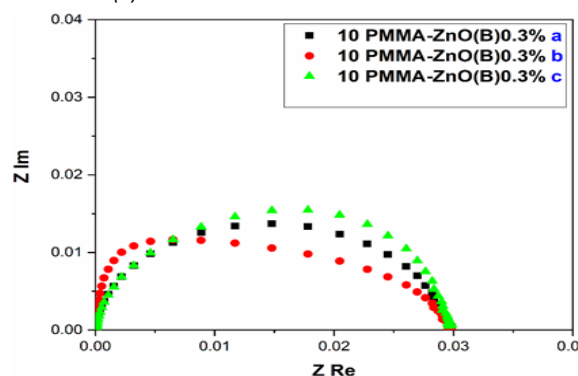


Figura 11 Gráfica de EIS de películas elaboradas con la muestra 10 PMMA-ZnO(B)0.3%.

El diámetro del semicírculo está relacionado con la resistencia del material, si no presenta semicírculo es indicativo de una deformación (alteración de su estructura) del material. Se puede concluir que al aumentar la concentración de nanopartículas de ZnO

en las muestras, la resistencia eléctrica de las mismas disminuye, corroborando la capacidad semiconductor del ZnO, a su vez se puede observar que la deformación disminuye cuando hay mayor concentración de ZnO. La deformación observada en las muestras sometidas a radiación con lámpara se puede atribuir a la alta temperatura que alcanzan debido a la corta distancia respecto a la fuente de radiación (15 cm) la cual tuvo una potencia de 9.21 mW/cm<sup>2</sup>.

Las figuras 12 y 13 muestran los diagramas de Nyquist de las pruebas de EIS realizadas a las series de películas de PMMA-TiO<sub>2</sub> en porcentajes al 1% y 0.3% respectivamente.

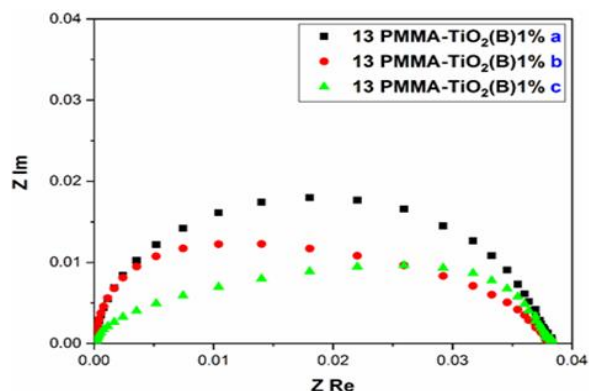


Figura 12 Gráfica de EIS de películas elaboradas con la muestra 13 PMMA-TiO<sub>2</sub>(B)1%.

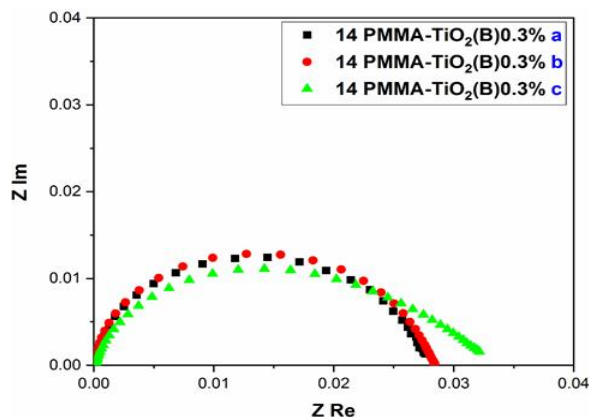


Figura 13 Gráfica de EIS de películas elaboradas con la muestra 14 PMMA-TiO<sub>2</sub>(B)0.3%.

### Análisis termogravimétrico

Se realizaron pruebas de TGA a una muestra representativa de PMMA de cada incorporación de ZnO ó TiO<sub>2</sub> (en porcentajes 0.3 y 1 %) y se compararon

respectivamente con la muestra 01 PMMA (A) como se observa en la figura 14.

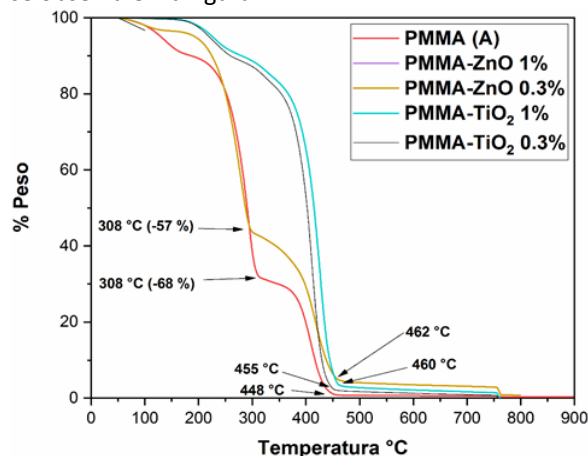


Figura 17 Diagrama de comparación de análisis termogravimétrico de muestra PMMA vs PMMA-ZnO y PMMA-TiO<sub>2</sub>.

El TGA muestra que la resistencia térmica de PMMA-ZnO (para 0.3 % y 1 %) aumenta, a 308 °C la pérdida de masa se redujo 11%, la descomposición de la mayor parte de masa pasa de 448 °C a 462 °C, mientras que para PMMA-TiO<sub>2</sub> aumenta la resistencia térmica pasando de descomponerse el PMMA de 448 °C hasta 455 para 0.3 % ó hasta 460 °C para 1 %.

### Conclusiones.

El método sol gel es un buen método para síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos (ZnO y TiO<sub>2</sub>) ya que es sencillo, con un alto nivel de conversión y barato por lo que es un proceso escalable. La técnica de difracción de rayos X (DRX) comprobó que se obtuvieron las fases cristalinas deseadas de ambos óxidos con un porcentaje alto de pureza así como un tamaño de cristalito bastante pequeño. La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica permitió comprobar el carácter semiconductor de los óxidos ya que aumentaron la conductividad de las películas mejorando a su vez su capacidad de resistir la radiación solar o de lámparas UV.

El polímero que mostró mejores propiedades conductoras y resistencia UV fue la muestra con ZnO al 1% (muestra 09 ZnO (B)).

El polímero con mayor resistencia térmica fué con TiO<sub>2</sub> al 1% (13 PMMA-TiO<sub>2</sub> (B)) el cual mostró una diferencia mayor a 100 °C para comenzar la mayor parte de descomposición térmica.

**Agradecimientos.**

Se agradece al proyecto 095 de la convocatoria CIIC-UGTO-2019 (Interacción de nanopartículas de óxidos metálicos soportados en matrices poliméricas para el desarrollo de compositos conductores). Y al proyecto 236 IJ-19-26 de la convocatoria SICES Gobierno del estado de Guanajuato

**Referencias.**

1. San Andrés, M.; Chércoles, R.; De la Roja, J.M. & Gómez, M. 2010. "Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados" Factores responsables de la: Restauración 21/10/10 16:27 Página 307.
2. Mohamed-O., D. A., & Abbas M., M. 2015. "Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using zinc acetate dihydrate and sodium hydroxide". *Journal of Nanoscience and nanoengineering*, 248-251.
3. Kyung-Jun, Hwang; Jae-Wook, Lee; Wang-Geun, Shim; Hee, Dong, Se-Il, Lee & Seung-Joon, Yoo. 2012. "Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles prepared by sol-gel method for methylene blue degradation" *Advanced Powder Technology* 23 (2012) 414-418.
4. Santa María, L.C.; Aguiar, M.R.M.P.; D'Elia, P.; Ferreira, L.O. & Wang, S.H. 2006. "The incorporation of polar monomers in copolymers based on styrene and divinylbenzene obtained from glycerol suspension polymerization." *Materials Letters* 61, 160-164.
5. Kootl, M. & Sedeh, N. 2013. "Microwave-Assisted Combustion Synthesis of ZnO Nanoparticles." *Journal of Chemistry* Volume 2013.
6. N. Ayarambabu, J. & Kumari, B.S. 2015. "Beneficial role of zinc oxide nanoparticles on green crop production." *International journal of multidisciplinary advanced research trends*, Volume II, Issue I, February 2015.
7. Rodriguez M., C.; Joshi, P.; Vera, J.L.; Ramirez-Vick, J.E.; Perales, O. & Singh, S.P. 2011. "Cytotoxic studies of PEG functionalized ZnO nanoparticles on MCF-7 cancer Cells." *Research Gate*, January 2011.
8. Kumar, R.; Ali, S.A.; Singh, P.; De, U.; Virk, H.S. & Prasad, R. 2011. "Physical and chemical response of 145 MeV Ne<sup>6+</sup> ion irradiated polymethylmethacrylate (PMMA) polymer." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011) 1755-1759.
9. Abasi, C.Y.; Wankasi, D. & Dikio, E.D. 2018. "Adsorption Study of Lead (II) Ions on Poly(methyl methacrylate)." *Waste Material.* *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 30, No. 4 (2018), 859-867.
10. Abdelghany, A.M.; Abdelrazek, M.; ElShahawy A. & Al-Muntaser, A.A. 2015. "FTIR and UV/Vis. Spectroscopy: A Key for Miscibility Investigation of PVC/PMMA Polymer Blend." *Middle East J. Appl. Sci.*, 5(4): 36-44, 2015.
11. Singhal, A.; Dubey, A.; Bhardwaj, Y. K.; Jain, D.; Choudhury, S. & Tyagi, A. K. 2013. "UV-shielding transparent PMMA/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles." *RSC Advances*, 3(43), 2013.
12. Kushwaha, A.K.; Gupta, N. & Chattopadhyaya, M.C. "Dynamics of adsorption of Ni (II), Co (II) and Cu (II) from aqueous solution onto newly synthesized poly[N-(4-[4-(aminophenyl)methylphenylmethacrylamide]]]." *Arabian Journal of Chemistry* (2013).

## **“Materiales poliméricos reforzados con nanopartículas magnéticas para protección a la corrosión”**

Claudia Lorena Gámez Dueñas<sup>a</sup>, Rosalba Fuentes Ramírez<sup>a</sup>, Emilio Muñoz Sandoval<sup>b</sup>, Enrique Saldívar Guerra<sup>c</sup>, María del Rosario Galindo González<sup>a</sup>, David Contreras López<sup>a\*</sup>.

a División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Norial Alta S/N, Guanajuato, Gto, C.P. 36050, MÉXICO. david.contreras@ugto.mx

b Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica,

c Centro de Investigación en Química Aplicada,

**Resumen:** Actualmente se han presentado un gran interés por los nanomateriales debido a la gran diversidad de aplicaciones que presentan ya que estos permiten integrar diversos materiales de distinta naturaleza de tamaño nanométrico y sus propiedades con el fin de formar un solo material, mejorando sus propiedades.-En este trabajo, se aborda la síntesis de composites tipo Polímero- NPM, las nanopartículas de Ferrita de cobalto y Magnetita vía (co)precipitación, se incorporaron por proceso de inmersión mediante baño ultrasónico a las matrices poliméricas de Poliacrilato de butilo, Poliestireno, así como su copolímero, usando un solvente compatible entre ambas fases (Tolueno). Dichas matrices se obtuvieron por los procesos de polimerización de emulsión (Poliestireno y Copolímero) y solución (Poliacrilato de butilo). Se utilizó cuatro porcentajes distintos de ferrita de cobalto y magnetita (0.05%, 0.25%, 0.5%, 1%) en peso de cada matriz polimérica. Los composites se probaron a manera de película en acero inoxidable evaluando la protección a la corrosión mediante técnicas electroquímicas, encontrándose que los nanocomposites de ferrita y magnetita en el copolímero de acrilato de butilo-poliestireno en todos sus porcentajes presenta una mejor capacidad de protección a la corrosión.

### **Introducción**

El desarrollo de materiales compuestos permite encontrar la polifuncionalidad de estos para conseguir la combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales constituyentes originales. En todo material compuesto se distinguen dos componentes: la matriz; que se presenta como fase continua, caracterizándose en tener la mayor presencia y que actúa como ligante, por otra parte, está el refuerzo; es la fase discontinua y, por tanto, de menor cantidad en el compuesto resultante.

Generalmente se ha encontrado que los nanocompuestos, dan origen a materiales cuyas propiedades físicas y químicas son muy superiores a las de un compuesto convencional [1]. Hoy en día, los composites de matriz polimérica se presentan como candidatos para una gran variedad de aplicaciones gracias a sus diversas propiedades como son el bajo peso (ligeros), relativamente muy fácil de obtener, bajo costo, resistencia a la corrosión, facilidad de procesamiento y conformado, entre otros [2].

Hacer uso de los polímeros como un componente de los nanocompuestos nos lleva a la obtención de un material nuevo llamado *nanocompuesto polimérico*.

Los materiales poliméricos son livianos, fácilmente procesables y mecánicamente robustos, pero generalmente no magnéticos. Por tanto, la combinación de polímeros y nanorellenos inorgánicos con propiedades magnéticas, se presenta como solución para la integración de propiedades magnéticas a una matriz blanda [3]. Por lo que la incorporación de un óxido de metal, como lo son los óxidos de hierro, pueden proporcionar estas características magnéticas.

Los óxidos de hierro han sido ampliamente estudiados debido a su no toxicidad, bajo costo, actividad catalítica, biocompatibilidad y respeto al medio ambiente [4]. Además, estas nanopartículas presentan capacidad para mejorar la adhesión y las propiedades de barrera de los recubrimientos

orgánicos y también pueden servir como inhibidores de corrosión de tipo anódico [5].

Las propiedades de los nanocompuestos de fase orgánica-inorgánica dependen de la compatibilidad entre ambas fases, de los métodos de mezclado y dispersión utilizados para su síntesis. Los métodos de incorporación más utilizados actualmente se dividen en dos grupos; *ex-situ*: en el que ambos componentes ya están formados e *in-situ*: en el que alguno de los componentes se forma a la vez que se forma el nanocompuesto. Los métodos *ex-situ* presentan iteraciones entre el polímero y nanopartícula mediante fuerzas de Van der Waals, estéricas o iteraciones ácido-base de Lewis, y una de sus ventajas es que permite el uso de una gran variedad de nanopartículas.

Entre los métodos *ex-situ* para la preparación de nanocompuestos esta la incorporación física de nanopartículas inorgánicas mediante mezclado o dispersión en solución [6]. Siendo el método de incorporación uno de los más sencillos y el cual fue utilizado en este trabajo.

Actualmente, existe un enorme interés en la aplicación que tienen los nanocompuestos poliméricos conductores para la protección contra la corrosión en metales. En el caso de este trabajo, la síntesis de estos nanocompositos poliméricos magnéticos tienen como finalidad dicha aplicación en su uso como recubrimiento para la inhibir la corrosión en los metales, la incorporación de nanopartículas magnéticas (óxidos de hierro) tiene dos propósitos: a manera de imán para contribuir a la adhesión y por otra parte como "sacrificio" para que siga ocurriendo la corrosión, pero no el material si no en el recubrimiento.

## Parte experimental.

### Materiales.

Tricloruro de hierro  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; Dicloruro de cobalto  $\text{CoCl}_2$ ; Dicloruro de hierro  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; Hidróxido de potasio KOH; Agua destilada  $\text{H}_2\text{O}$ ; Metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ); Dodecil sulfato de sodio (SDS)

$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ; Persulfato de potasio  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; Estireno (S)  $\text{C}_8\text{H}_8$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ); Acrilato de butilo (BuA)  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ); Cloruro de Sodio NaCl; Tolueno  $\text{C}_7\text{H}_8$ ; Peróxido de benzoilo  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ).

Viscosimetría; Espectrofotometría IR; DRX.

### Síntesis de homopolímeros y copolímero.

La síntesis de las matrices poliméricas se llevó a cabo vía radicales libres (FRP), en el caso del Poliestireno y Copolímero S-BuA Por el método de emulsión, y para el Acrilato de butilo por el método de solución.

Polimerización del estireno; como fase continua se utilizó 45 mL de agua destilada y 2.1 g de surfactante SDS, para la fase dispersa 6 mL de S y 6 mL de iniciador  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . La reacción se mantuvo a condiciones de  $80 \pm 5$  °C y agitación magnética a 600 RPM durante 3 h, tapando por completo la reacción. Para la recuperación del homopolímero se agregó 0.6 g de NaCl para romper la emulsión, posteriormente se lavó con 15 mL tolueno y 30 mL de metanol, se dejó secar en la estufa durante 2 días a 60-70 °C. Para la copolimerización de S-BuA se realizó el mismo método, con una relación de 50:50 en masa de S y BuA.

Polimerización de acrilato de butilo; como disolvente se utilizó 40 mL de tolueno, el cual se llevó a  $75 \pm 5$  °C, como iniciador se usó peróxido de benzoilo 0.0899 g y 8 mL de AB, considerando una relación de 150:1 monómero-iniciador. La reacción se mantuvo a condiciones de  $75 \pm 5$  °C y agitación magnética a 500 RPM durante 2 h, tapando la reacción. Para la recuperación del homopolímero, se realizó mediante la evaporación del tolueno a 75 °C, seguido de un lavado con metanol. Se dejó secar a 70 °C en la estufa durante 1 día. Se realizaron los cálculos del peso molecular viscoso para las tres matrices poliméricas obtenidas y se realizó la cartelización de estas mediante la técnica de espectroscopia IR, Perkin-Elmer, Spectrum 100.

### Síntesis de nanopartículas magnéticas.

La síntesis de nanopartículas magnéticas de Ferrita de cobalto y magnetita se llevó a cabo por el método de (co)precipitación. En el caso de las nanopartículas de ferrita de cobalto; como agente precipitante se utilizó una solución acuosa de KOH 0.2 M de 50 mL, la cual se llevó a una temperatura de 60 °C, como soluciones acuosas precursoras metálicas FeCl<sub>3</sub> 0.1 M y CoCl<sub>2</sub> 0.5 M de 25 mL cada una, las cuales se agregaron juntas mediante goteo a la solución de KOH. La reacción de mantuvo a 60 °C y agitación magnética a 250 RPM, posteriormente se dejó agitando la reacción durante 30 min a las mismas condiciones. Para la recuperación: se realizaron 5 lavados con agua destilada y 1 lavado con metanol, recuperando la muestra mediante decantación. La muestra se dejó secar por 1 día a 70-80 °C. Para la síntesis de Magnetita se realizó el mismo método, reemplazando la solución precursora de CoCl<sub>2</sub> por una solución acuosa de FeCl<sub>2</sub> 0.5 M de 25 mL.

### Nanocompositos Polímero-NPM

La incorporación de las nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto y magnetita en las matrices poliméricas se realizó mediante Baño Ultrasónico. Para cada muestra se dejó fija la cantidad de matriz polimérica (0.2 g) y se variaron los porcentajes de NPM (0.05, 0.25, 0.5, 1%) en peso del polímero, como medio disolvente se utilizaron 3ml de tolueno en cada muestra. Manteniendo una sonicación a una temperatura entre los 18-30 °C, se revisó la dispersión de las NPM a distintos tiempos (30 min, 1h, 4h) con la finalidad de conocer el alcance de su estabilidad en la matriz polimérica.

### Pruebas y caracterización

Se obtuvieron un total de 24 nanocompositos distintos (4 nanocompositos de Ferrita-PS, 4 Ferrita-PBuA, 4 Ferrita-copolímero, 4 Magnetita-PS, 4 Magnetita-PBuA y 4 Magnetita-copolímero) los cuales se colocaron a manera de película en vidrios conductores (aprox. 20 µL) en aproximadamente un 1 cm<sup>2</sup>. Se realizó Voltamperometría cíclica de cada uno de los compositos, con un rango de -1.5 a 1.5V, con 2 ciclos y a 50 (mV/s), en un medio de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1M.

Posteriormente se colocaron cada uno de los nanocompositos de igual manera (aprox. 20 µL) en aproximadamente un 1 cm<sup>2</sup> en láminas de acero, estas fueran sometidas a un medio agresivo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M durante 30 min. Con la finalidad de conocer la resistencia de cada uno de los recubrimientos a la corrosión en un medio agresivo y cuantificar la cantidad de peso perdido. De igual manera se realizaron las pruebas electroquímicas de espectroscopia de impedancia, realizada en un potencióstato modelo SP-150 Biologic Science Instruments con Software Ec-Lab V10.19, y una celda de tres electrodos a temperatura ambiente, el electrodo de referencia electrolito (solución de coluro de potasio a una concentración de 0.1 M), como contraelectrodo se utilizó alambre de platino, llevado a cabo en un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. En condiciones de 20000 Hz a 0.1Hz de frecuencia, 10 puntos, y un rango de voltaje entre -10V:10V.

### Resultados y discusión.

#### Peso molecular viscoso de matrices poliméricas

Para la determinación de pesos moleculares promedio se utilizó un viscosímetro Cannon Fenske y la ecuación de Mark-Houwink, en la **Tabla 1** se muestran los pesos moleculares de cada una de las matrices poliméricas, así como K y a que son constantes empíricas características del polímero y del solvente.

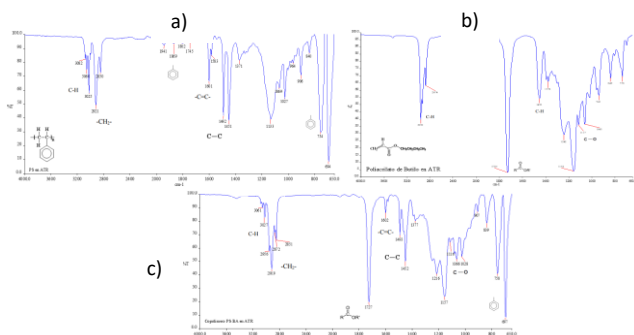
**Tabla 1.** Pesos moleculares de las matrices poliméricas.

	$\alpha$	$\kappa$	Mw [g/mol]
PS	0.62	0.037	796095.531
PAB	0.73	0.0071	132135.459
Cop. S y AB	0.66	0.054	347964.823

#### Análisis espectroscópico (IR)

La **Figura 1 a)** muestra el espectro infrarrojo del poliestireno, la banda alrededor de 1941 -1745 cm<sup>-1</sup> característico de un aromático monosustituido, bandas de estiramiento de los enlaces C-H localizadas entre los 3082 -3085 cm<sup>-1</sup>, las bandas de 2921-2850 cm<sup>-1</sup> estiramiento de enlace CH<sub>2</sub>, la banda intensa entre 754 y 694 cm<sup>-1</sup> monosustitución del anillo, 1601 cm<sup>-1</sup> vibración del enlace C=C, las bandas entre 1492-1451 cm<sup>-1</sup> enlace C-C. Para el poliácido de butilo en la **Figura 1 b)** muestra su espectro infrarrojo, las

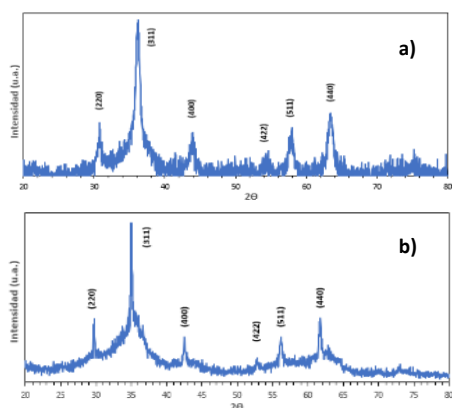
bandas de estiramiento de los enlaces C-H localizadas entre los 2999-2874  $\text{cm}^{-1}$ , de intensidad media, bandas de flexión de C-H en 1452  $\text{cm}^{-1}$ . La banda intensa de 1729  $\text{cm}^{-1}$  presencia de grupos carbonilo C=O, y región 1063-1117 enlace C-O. En la **Figura 1 c)** se muestra el espectro infrarrojo copolímero de S y AB, donde se muestran las bandas de los enlaces de ambas estructuras (poliestireno y acrilato de butilo).



**Figura 1.** a) Espectro infrarrojo del poliestireno, b) Espectro infrarrojo del poliacrilato de butilo, c) Espectro infrarrojo del copolímero S y AB.

### Análisis DXR para $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Los resultados por difracción de rayos X determinaron la existencia de la estructura atómica, con lo cual se confirma la presencia de las NPM de ferrita de cobalto y magnetita, los difractogramas obtenidos se pueden observar en la **Figura 2**.



**Figura 2.** DRX de las NPM, a) nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , b) nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

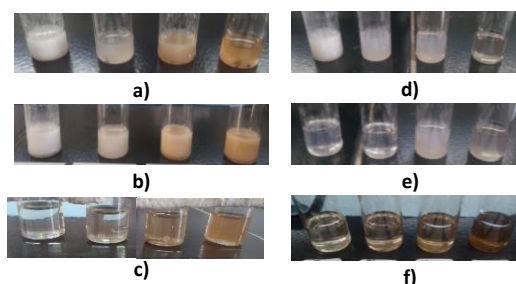
### Tiempos de estabilidad de las NPM en las matrices poliméricas.

Mediante las revisiones de tiempos de sonicación por baño ultrasónico se observó que: a un tiempo de **30 min** no son estables las NPM, se tenía una estabilidad de aproximadamente 5 min. Para un tiempo de **1 h** tampoco se mostró una buena estabilidad de NPM, se tenía una estabilidad aproximada de 30 min. A partir de las **4 h** la mayoría de las incorporaciones fueron estables, aproximadamente durante 1 día. Lo que finalmente permite un rango adecuado de tiempo para poder trabajar con los nanocompositos. La **Tabla 2** muestra los tiempos finales.

**Tabla 2.** Relación de tiempos de sonicación

MAGNETITA	PS	PBuA	Cop. PBuA
Tiempo Sonicación [h]			
0.05%	4	4	4
0.25%	5	4	4
0.50%	5	4	4
1.00%	5	4	4
FERRITA			
Tiempo Sonicación [h]			
0.05%	4	4	4
0.25%	4	4	4
0.50%	4	4	4
1.00%	4	4	4

En la **Figura 3** se pueden observar todos los compositos poliméricos magnéticos realizados, terminados los tiempos en baño ultrasónico antes mencionados.



**Figura 3.** a) Incorporaciones Magnetita-PS, b) Incorporaciones Magnetita-Cop. PS/PBuA, c) Incorporaciones Magnetita-PBuA d) Incorporaciones Ferrita-PS e) Incorporaciones Ferrita-Cop. PS/PBuA, f) Incorporaciones Ferrita-PBuA, con porcentajes de NPM 0.05%, 0.25%, 0.5%, 1% respectivamente en todos los casos.

Posteriormente se colocó una película delgada de cada uno de los compositos en placas de acero, en la **Tabla 3** se observa una síntesis de las placas de acero que menos pérdida de peso tuvieron al someterse a un medio agresivo de ácido sulfúrico, se tomó como parámetro de referencia una placa de acero sin recubrimiento. Debido a esto se obtuvo que las placas de acero deberían de perder peso a un porcentaje

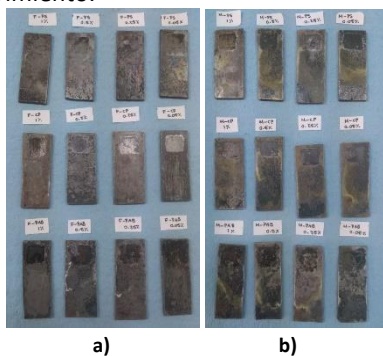


menor o igual a 0.129%, de las cuales solo las placas con el copolímero de PBuA/PS con ambas NPM resultaron con porcentajes de peso perdido dentro del parámetro establecido.

**Tabla 3.** Porcentaje peso perdido debido a la corrosión en un medio H2SO4 0.5M.

	Peso placa con película [g]	Peso después del ácido [g]	Peso perdido [g]	% Peso perdido
<b>Ferrita-Cop.</b>				<b>≤ 0.129</b>
0.05%	13.4701	13.4530	0.0171	0.127
0.25%	15.6879	15.6712	0.0167	0.106
0.50%	14.3716	14.3532	0.0184	0.128
1.00%	14.0692	14.0564	0.0128	0.091
<b>Magnetita-Cop.</b>				<b>≤ 0.129</b>
0.05%	13.5932	13.5759	0.0173	0.127
0.25%	14.2136	14.2004	0.0132	0.093
0.50%	13.4820	13.4670	0.0150	0.111
1.00%	13.9677	13.9572	0.0105	0.075

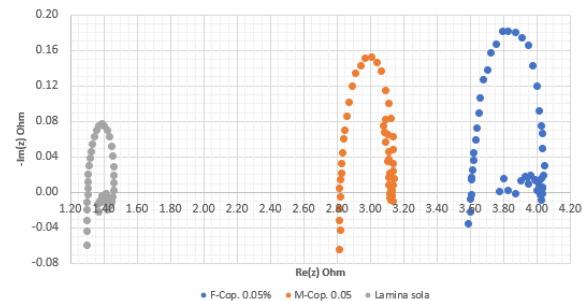
En la **Figura 4** se observan las placas de acero con el recubrimiento nanocomposito polimérico magnético de las 24 muestras, posterior a ser expuestas a un medio de ácido sulfúrico 0.5 M. De las cuales las placas con recubrimientos de PS y PBuA presentaban un desgaste mayor, es decir que el medio logro atravesar el recubrimiento desgastando el acero. En el caso de los compositos con el Copolímero PBuA/PS estos mantenían el cubrimiento completo y son daño de corrosión en donde fue colocado dicho recubrimiento.



**Figura 4.** Películas de nanocompositos en placas de metal; a) Ferrita-PS, Ferrita-Cop., Ferrita-PBuA de arriba hacia abajo respectivamente; b) Magnetita-PS, Magnetita-Cop., Magnetita-PBuA de arriba hacia abajo respectivamente. Con porcentajes de NPM 0.05%, 0.25%, 0.5%, 1%.

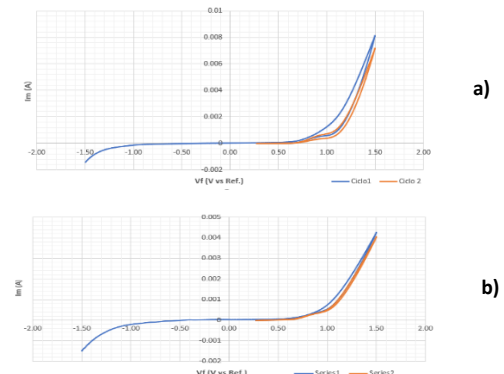
De acuerdo con los resultados de los porcentajes de pesos perdidos se analizaron los diagramas de Nyquist obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de

impedancia, de los cuales los más sobresalientes son los compositos con Copolímero-Ferrita 0.05% y Copolímero-Magnetita 0.05%, como se observa en esta **Figura 5**, los dos diagramas de Nyquist son semicírculos, que se amplían con el tiempo de exposición del electrodo en el medio corrosivo, lo cual significa que durante el periodo de exposición hay una variación de la cinética electroquímica. Este fenómeno se atribuye a la capacidad protectora.



**Figura 5.** Espectroscopia de impedancia, referencia lamina de acero sin recubrimiento, compositos Cop.-Magnetita 0.05%. y Cop.-Ferrita 0.05%.

Se obtuvieron los voltamperogramas de cada uno de los compositos, en la **Figura 6** se muestran los representativos de los mejores nanocompositos, en el a), para el compuesto copolímero-magnetita 0.05% se observa actividad en el intervalo aproximado de 0.7 a 1.4 V, indicando un carácter conductor; en el b), para el compuesto copolímero-ferrita 0.05% se observa actividad en el intervalo aproximado de 0.9 a 1.3 V, esto confirma que ambos son buenos conductores, pero entre ellos el compuesto copolímero-magnetita 0.05% presenta una mejor característica conductora.



**Figura 6.** Voltamperograma, a) compositos Cop.-Magnetita 0.05%. y b) Cop.-Ferrita 0.05%.

De acuerdo a lo anterior los mejores nanocompositos son los que tienen una matriz polimérica de Copolímero PBuA/PS, ya sea con refuerzo de ferrita de cobalto y magnetita. Con el análisis de espectroscopia de impedancia se determina que los menores porcentajes de adición de NPM promueven una mejor dispersión, por tanto, la protección a la corrosión es mejor en los compositos Copolímero-Magnetita 0.05% y Copolímero-Ferrita 0.05%.

### Conclusiones

Mediante el método de baño ultrasónico (ex-situ) se logra obtener la formación de nanocompositos poliméricos magnéticos, con una estabilidad competente para sus posibles aplicaciones como recubrimientos. Dicha estabilidad y buena dispersión de las NPM en la matriz polimérica depende en gran parte de la viscosidad y del peso molecular del polímero, esto se comprueba ya que el tiempo requerido para la estabilidad de las NPM en Poliestireno fue mayor 5 h. El factor de viscosidad y peso molecular influye más en la estabilidad que en la cantidad de NPM incorporadas, es decir a viscosidades bajas del polímero las NPM se dispensan más fácilmente, pero son menos estables, y a viscosidades altas del polímero las NPM son más estables pero su dispersión requiere más tiempo mediante baño ultrasónico.

Por otra parte, de acuerdo con los resultados obtenidos se puede determinar que el uso de un copolímero ayuda más a la protección de la corrosión, pues resiste más los medios violentos o ácidos, razón por la cual normalmente son utilizados copolímeros de un monómero blando con un monómero duro, en adecuada proporción dependiendo de la aplicación en este caso protección a la corrosión.

Las NPM de ferrita y magnetita ambas son adecuadas en esta aplicación, contribuyen a la adhesión en metales a manera de Imán y por otra parte a permitir la corrosión y evitarla en el material a recubrir en este caso el acero. De acuerdo a los resultados obtenidos se tiene abierta la posibilidad de analizar compositos con menores porcentajes de NPM, y no solo probarlas en un medio agresivo como el ácido sulfúrico si no también en salmueras. Siendo la aplicación principal

de esta investigación su uso en la industria para protección de tuberías.

### Referencias

1. M. R. Bockstaller, R. A. Mickiewicz and E. L. Thomas, *Adv Mater*, 2005, 17, 1331- 1349.
2. M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42, 2126-2142.
3. N. Frickel, M. Gottlieb and A. M. Schmidt, *Polymer*, 2011, 52, 1781-1787.
4. Lassoued A, Lassoued MS, Dkhil B, Ammar S, Gadri A. Synthesis, photoluminescence and Magnetic properties of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles through precipitation or hydrothermal methods. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2018; 101: 212 – 219.
5. Shi X, Nguyen TA, Suo Z, Liu Y, Avci R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surface and Coatings Technology* 2009; 204: 237-245.
6. P. Koskela, M. Teirikangas, A. Alastalo, J. Forsman, J. Juuti, U. Tapper, A. Auvinen, H. Seppä, H. Jantunen and J. Jokiniemi, *Advanced Powder Technology*, 2011, 22, 649-656.

## Preparación y caracterización de membranas de celulosa y alcohol polivinílico (PVA)

Rodybeth Cruz-Medina<sup>a\*</sup>, E. Armando Zaragoza-Contreras<sup>a</sup>, Alejandro Vega-Rios<sup>a</sup>, Teresita Ruiz-Anchondo<sup>b</sup>.

a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C; Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. México. C.P. 31136; b) Universidad Autónoma de Chihuahua, Escorza No 900 Zona Centro. CP 31100. Correo electrónico \*[rodybeth.cruz@cimav.edu.mx](mailto:rodybeth.cruz@cimav.edu.mx).

**Resumen:** Se investigó el enfoque para la preparación de películas celulosa y alcohol polivinílico (PVA) mediante el método de congelación / descongelación, en varios ciclos. Ya que el (PVA) es uno de los polímeros sintéticos biocompatibles más importantes, debido al grupo hidroxilo que se presenta en cada unidad de repetición, el PVA exhibe características de interacción de los enlaces de hidrógeno que puede inducir la gelificación física de las cadenas de PVA.

Se prepararon películas de celulosa a partir de celulosa aislada de desechos agroindustriales, se investigó el efecto de la adición de diferentes proporciones y tipos de PVA en las propiedades mecánicas y morfología, para generar un material prometedor para filtración de agua y/o adsorción de colorantes.

La celulosa se aisló de rastrojo de maíz mediante un método organosolv (ácido acético/ácido fórmico). Se logró disolver las fibras de celulosa en una solución de hidróxido de sodio 12% / urea 7% / agua 81%. Se elaboraron varias mezclas con la solución de celulosa y la solución de alcohol polivinílico (PVA), se encontró que el PVA de más apto para la regeneración de películas celulosa/PVA, es el PVA con el peso molecular ( $M_n=150,000$  g/mol) y una alta viscosidad (62-72 cP), siendo también el que mejor reticulación física tuvo con la celulosa.

Los resultados mostraron que el contenido de PVA y número de ciclos de congelación y descongelación ayudaron al aumento de reticulación física en la película, presentando la muestra RM-30-150 con PVA (30%) la mejor propiedad mecánica de resistencia a la tensión y dando como resultado una morfología más ordenada que la muestra RM-20-150 (20% PVA), esto debido al mayor porcentaje de PVA que ayuda a mejorar la reticulación.

Palabras clave: reticulación, películas, congelación / descongelación.

### Introducción.

La doble amenaza del agotamiento de la energía no renovable y la contaminación ambiental causada por los polímeros a base de petróleo motivan la utilización de polímeros naturales para crear nuevos materiales. La celulosa, como el polímero natural más abundante en la tierra, ha atraído la atención debido a su capacidad de renovación, amplia disponibilidad, bajo costo, biocompatibilidad y biodegradabilidad, etc. la mayoría de los reactivos (disolventes, coagulantes, etc.) pueden reciclarse y reutilizarse. Los disolventes "verdes" y las técnicas para la preparación de materiales de celulosa regenerados respetuosos con el medio ambiente se han desarrollado con éxito, mostrando un gran potencial en los campos de la ciencia y la tecnología de los polímeros. Los materiales de celulosa regenerada con diferentes funciones y propiedades han sido diseñados y fabricados en diferentes formas, tales como filtros, películas / membranas, microesferas / perlas, hidrogeles / aerogeles y bioplásticos, etc., para satisfacer diversas

demandas. La aplicación de ciclos de congelación-descongelación a soluciones acuosas de poli (alcohol vinílico) (PVA) permite obtener geles con propiedades físicas mejoradas con respecto a los hidrogeles de PVA obtenidos con otras técnicas. (Ricciardi, Auriemma, Gaillet, De Rosa, & Lauprêtre, 2004)

### Parte experimental.

**Materiales.** La celulosa utilizada en este estudio es celulosa aislada de residuos agrícolas (rastrojo de maíz) mediante un método organosolv (Ácido fórmico-30%, Ácido acético-60%, agua destilada-10%), blanqueada con hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno.(Feng Xua, Sunc, Fowlerc, & Bairdd, 2006)

El hidróxido de sodio (NaOH) (Sigma-Aldrich) grado reactivo  $\geq 98\%$  y la urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) (J.T. Baker) grado reactivo, se usaron sin purificación adicional.

Se adquirieron tres diferentes tipos de alcohol polivinílico ( $-\text{CH}_2\text{CHOH}-$ ) tipo comercial: Selvol PVA 540 88% de hidrólisis, Selvol PVA 823 88% de

hidrolisis, PVA Aldrich 99% hidrolisis (Mn=150000 g/mol), agua destilada.

Se preparó una solución de hidróxido de sodio (12%), urea (7%) y el agua destilada (81%). Para la disolución de celulosa se tomaron 40 g. de solución NaOH/urea/H<sub>2</sub>O se colocó en un congelador hasta lograr la temperatura de -12°C, se agregaron 2g (5% en peso). celulosa de rastrojo de maíz, se sumergió inmediatamente en el disolvente previamente enfriado, se congelo hasta -20°C por 12 hrs. La solución de celulosa congelada se agitó vigorosamente con rotor mecánico durante 5 min. La solución obtenida se centrifugo a 5000 rpm por 90 min, separando las fibras no disueltas de la solución de celulosa transparente. (Chen, Chen, You, Wang, & Xu, 2015).

Como trabajo previo se realizaron pruebas con 3 diferentes tipos de PVA los cuales se describen en la tabla 1, para determinar el que mejor se adecuara a nuestras necesidades, se concluyó que el PVA con de peso molecular de 150,000 g/mol y viscosidad de 62 cP fue considerado el que mejor comportamiento presento para la formación de películas, lo denominamos como PVA 150.

PVA	Hidrólisis %	Características	Viscosidad (cP) 4% en H <sub>2</sub> O a 20°C	Mw (g/mol)	pH
Selvol PVOH 540	88	Parcialmente hidrolizado	45.0-55.0	146,000-186,000	4.5-6.5
Selvol PVOH 823	88	Parcialmente hidrolizado, polimerizable	23.0-27.0	85,000-124,000	4.5-6.5
PVOH Aldrich grado técnico	99	super-hidrolisis	62.0- 72.0	150,000	5.5- 7.5

Tabla 1. Características muestras de alcohol polivinílico.

Con el fin de obtener las mezclas de PVA / celulosa, se obtuvo una solución de PVA al 5% por solubilización de las partículas en agua destilada, a 90 ° C y 500 rpm durante 4 h, se útil PVA.

#### Formación de la película.

Se formularon 2 mezclas de PVA / CELULOSA, como se muestra en la tabla 2:

Muestra	% Solución PVA	% Solución Celulosa
RM-20-150	20	80
RM-30150	30	70

Tabla 2. Mezclas PVA/CELULOSA.

Para asegurar una dispersión homogénea de los componentes, todas las mezclas se agitaron durante 30 minutos 500 rpm.

Se pesaron 3 g de solución de PVA/celulosa, se colocaron en una caja Petri de diámetro de 3.5 cm,

para que se lleve a cabo la reticulación física entre la celulosa y el PVA, cada muestra se expuso a tres ciclos de congelación-descongelación de -20°C y se descongelaron a 25°C, cada ciclo tuvo una duración de 4 horas.

Después de los ciclos de congelación descongelación, se procedió a la coagulación de las películas mediante el método de inversión de fases, en un ambiente de vapor de ácido acético a una temperatura de 5°C por 12 h, posteriormente las películas fueron lavadas con agua destilada. Se obtuvieron películas de 1 mm de grosor y 3.5 cm de diámetro, estas dimensiones son en muestras húmedas.

#### Instrumentación.

##### Microscopia

Se tomaron micrografías en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo (JSM 7401F, Jeol) con aceleración de 2.0 kV. Las membranas húmedas se congelaron en nitrógeno líquido, se rompieron de inmediato y luego secadas al vacío en un liofilizador (Freezone, Labconco). Las membranas se cubrieron con oro para su posterior análisis morfológico.

##### Difracción de Rayos X

La cristalinidad de las membranas fue determinada por un difractómetro PANalytical X'Pert PRO de configuración Bragg-Brentano ( $\theta$ - 2 $\theta$ ), con un ángulo de 10°-40°, tamaño de paso 0.05 con tiempo por paso 396.03 seg.

##### Reología

La resistencia a la deformación de las películas compuestas de PVA/celulosa se midió con un analizador mecánico dinámico DMA modelo RSA III de la marca TA Instruments. Las muestras de tracción se obtuvieron cortando las películas en forma rectangular con dimensiones de 3 x 5 x 1 mm (L x A x E), las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. Las pruebas de barrido de Frecuencia de fluidos visco-elásticos (rango 0.1 1/s- 600 1/s) y viscosidad compleja, fueron realizadas por un reómetro MCR 102, Anton Paar, Alemania.

##### Ángulo de contacto

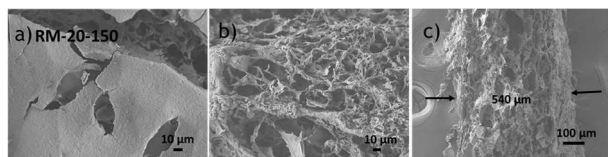
Las pruebas de ángulo de contacto se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando un análisis de forma de gota EasyDrop Standard. Se produjo una

gota de agua desionizada en la superficie de la membrana y se usó la imagen digital para determinar el ángulo de contacto. El ángulo de contacto se midió utilizando métodos de ajuste de caída sésil, línea tangente y círculo, se registró el promedio de estos valores.

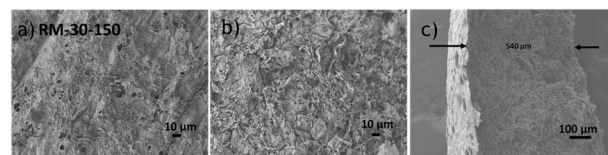
### Resultados y discusión.

Las membranas preparadas por coagulación con vapor de ácido acético y posterior lavado con agua destilada tienen en general una estructura porosa anisotrópica, constan de una capa fina (superficie selectiva) soportada por otra capa con mayor porosidad y con poros interconectados. Se observa buena regeneración física de la celulosa, pero no suficiente para darle buena propiedad mecánica a las membranas las cuales muestran alta fragilidad.

**Morfología.** De las diferentes mezclas elaboradas celulosa-PVA, las que tuvieron el mejor comportamiento en la conformación de una película fueron las RM-20-150 Y RM-30-150. Estas películas tienen en general una estructura porosa anisotrópica, constan de una capa fina (superficie selectiva) soportada por otra capa con mayor porosidad y con poros interconectados.



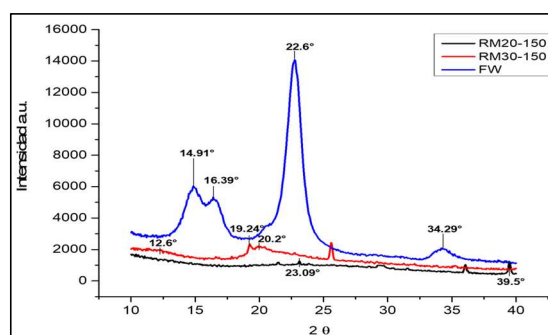
**Figura 1.** Morfología RM-20-150: a) superficie en contacto con el vidrio, b) superficie libre, c) sección transversal



**Figura 2.** Morfología RM-30-150: a) superficie en contacto con el vidrio, b) superficie libre, c) sección transversal.

Las imágenes muestran la diferencia entre las dos superficies, se puede observar que a mayor porcentaje de PVA la regeneración y reticulación física de la película se hace de una manera más ordenada. Por lo que en la muestra RM-30-150 se puede observar una estructura más ordenada que en la muestra RM-20-150.

**Difracción de rayos X.** En la fig. 3, se muestra en el diagrama de difracción, primeramente, el blanco FW nos muestra la forma cristalina de la celulosa I, observamos los picos de difracción a  $2\theta = 14.8^\circ, 16.3^\circ, 22.6^\circ$  y  $34.29^\circ$ . En las películas regeneradas RM-20-150 y RM-30-150 observamos la celulosa regenerada tipo II con los picos de difracción a  $2\theta = 12.6^\circ$  y  $20.2^\circ$ . (Piltonen et al., 2016). Los picos  $23^\circ$  y  $41^\circ$  muestran los cristales de PVA, los cuales no están presentes en las películas celulosa-PVA. El pico  $19.24^\circ$  representa el plano (110) de la región semicristalina de PVA. (Ricciardi et al., 2004)

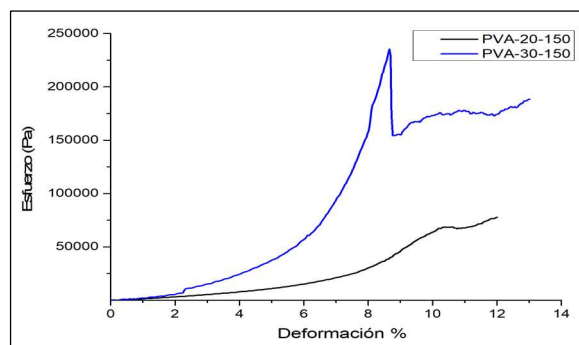


**Figura 3.** Patrones de difracción de rayos X de membranas regeneradas.

### Reología.

Las pruebas de esfuerzo-deformación en tensión se realizaron para las muestras con 20% y % de contenido de PVA.

La resistencia a la deformación de las películas compuestas de PVA/celulosa se muestran en la Fig. 4, se observa que la incorporación de PVA mejora significativamente la resistencia a la deformación. Obtuvimos la mayor resistencia en la muestra RM-30-150 que es la que contiene un 30% de PVA. (Wang, Qiao, & Sun, 2018).



**Figura 4.** Curvas de esfuerzo-deformación a la tensión.

De igual manera se realizó un barrido de frecuencia para las muestras RM-30-150 Y RM-20-150, los resultados obtenidos se observan en la fig. 5. Como resultado se obtuvieron módulos de almacenamiento mayores para módulo de pérdida lo que nos indica que nuestro material se comporta como un sólido visco-elástico. De las 2 muestras la muestra con 30% de PVA presenta el módulo de almacenamiento mayor al de la muestra con 20% de PVA.

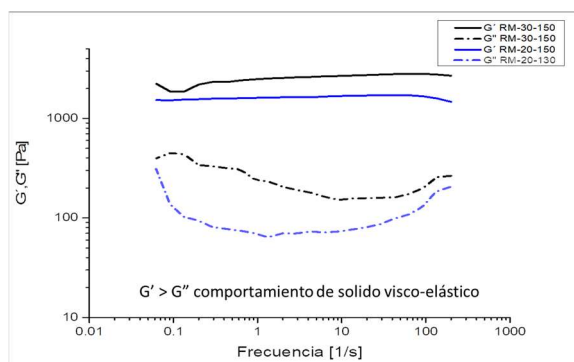


Figura 5. Barrido de frecuencia.

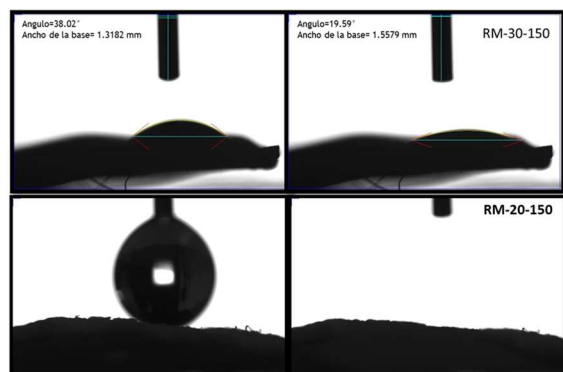


Figura 6. Ángulo de contacto RM-30-150, RM-20-150.

Las mediciones del ángulo de contacto se llevaron a cabo para estudiar el efecto del PVA sobre la humectabilidad de las películas al agua (Fig. 6).

Ángulo de contacto				
Muestra	Ángulo al caer la gota (grados)	Ancho de la base (mm)	Ángulo al segundo despues de caer (grados)	Ancho de la base (mm)
RM-20-150	0°			
RM-30150	38.02 °	1.3182	19.59	0.5579

Tabla 3. Resumen mediciones ángulo de contacto.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3, ambos ángulos son menores de 90° lo que nos indica que nuestras películas son hidrofílicas.

La literatura menciona que la hidrofília se debe a la estructura amorfa de la celulosa en la red. (Anis, Lalia, & Hashaikeh, 2014).

### Conclusiones.

Se concluyó que el PVA con mejores con las mejores características para la regeneración de películas mixtas PVA/celulosa fue el PVA-150, que es el que tiene 99% de hidrólisis y un MW=150,000 g/mol.

Se logró regenerar películas de matriz mixta preparadas de celulosa aislada de desechos agroindustriales y alcohol polivinílico.

La mezcla con mejor comportamiento fue la mezcla 30% PVA 70% celulosa, presentando morfológicamente una estructura más ordenada después de la regeneración.

De los diagramas esfuerzo-deformación de se concluyó que a mayor porcentaje de PVA la resistencia a la tensión aumenta en nuestra película.

### Agradecimientos.

Se agradece a CONACYT por el financiamiento al proyecto (CB-2016-288802-Q) y beca 190664 CVU/Becario: 105240/105240 Rodybeth Cruz Medina, al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV), por las facilidades brindadas para la caracterización de los materiales.

### Referencias.

- Anis, S. F., Lalia, B. S., & Hashaikeh, R. (2014). Controlling swelling behavior of poly (vinyl alcohol via networked cellulose and its application as a reverse osmosis membrane. *Desalination*, 336(1), 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.005>
- Chen, X., Chen, J., You, T., Wang, K., & Xu, F. (2015). Effects of polymorphs on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 125, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.054>
- Feng Xua, J.-X. S., Sunc, R., Fowlerc, P., & Bairdd,

- 
- M. S. (2006). Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial Crops and Products*, 23, 180–193.  
<https://doi.org/doi:10.1016/j.indcrop.2005.05.008>
- Piltonen, P., Hildebrandt, N. C., Westerlind, B., Valkama, J. P., Tervahartiala, T., & Illikainen, M. (2016). Green and efficient method for preparing all-cellulose composites with NaOH/urea solvent. *Composites Science and Technology*, 135, 153–158.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.09.022>
- Ricciardi, R., Auriemma, F., Gaillet, C., De Rosa, C., & Lauprêtre, F. (2004). Investigation of the Crystallinity of Freeze/Thaw Poly(vinyl alcohol) Hydrogels by Different Techniques. *Macromolecules*, 37(25), 9510–9516.  
<https://doi.org/10.1021/ma048418v>
- Wang, Z., Qiao, X., & Sun, K. (2018). Rice straw cellulose nanofibrils reinforced poly(vinyl alcohol) composite films. *Carbohydrate Polymers*, 197, 442–450.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.025>
-

## **Sistemas núcleo-coraza, poliestireno-polianilina, utilizando un monómero con grupos funcionales polimerizables selectivamente**

E. Armando Zaragoza-Contreras, Armando Moya-Quevedo, Claudia A. Hernández-Escobar, Iván A. Estrada-Moreno, Sergio G. Flores-Gallardo

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Departamento de Ingeniería y Química de Materiales. Miguel de Cervantes No. 120. Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31136, Chihuahua, Chih.

**Resumen:** Se sintetizaron sistemas núcleo-coraza, poliestireno-polianilina, usando un monómero bifuncional como interface entre ambas fases poliméricas. Este monómero permitió la estabilización de polimerizaciones en emulsión de estireno para la síntesis del núcleo, realizando en la primera etapa la función de un tensioactivo reactivo convencional, copolimerizando con estireno. En una segunda etapa, el monómero permitió la síntesis de polianilina sal de esmeraldina base, usando una sal de anilina para obtener la coraza. Es decir, el monómero se polimeriza selectivamente primero, por polimerización por radicales libres y segundo, por polimerización oxidativa. Por lo tanto, el núcleo y la coraza están fuertemente unidos por interacciones iónicas. Se descubrió que el tamaño de partícula era inversamente dependiente de la concentración de monómero, según lo establecido por la teoría clásica de la polimerización en emulsión. Además, la coraza de polianilina presenta propiedades ópticas y electroactivas, caracterizadas por espectroscopia UV-Vis y voltametría cíclica. Se espera que este tipo de sistema núcleo-coraza permita la formación de películas electroactivas; por ejemplo, para el diseño de sensores electroquímicos.

### **Introducción.**

Se han utilizado diversos polímeros conductores y termoplásticos en el diseño de sistemas núcleo-coraza; en particular, polipirrol y polietilendioxitiofeno<sup>1-3</sup>. La polianilina (PAni) tiene atributos que la hacen muy atractiva para el diseño de sistemas de núcleo-coraza, que ya se han discutido en detalle en la literatura; por ejemplo, bajo costo, facilidad de síntesis y conductividad apropiada para diversas aplicaciones.

Los sistemas de núcleo-coraza, poliestireno-polianilina, se han estudiado ampliamente porque bajo esta estructura se puede preservar una geometría específica (esférica) del material conductor, que se complica con la polianilina pura ya que comúnmente cuando se elimina el medio de polimerización, las partículas colapsan y la geometría se pierde. Bajo estas circunstancias, el núcleo del poliestireno presenta ventajas, ya que puede funcionar como un que se eliminará más adelante para dejar la polianilina libre como esferas huecas o como una película<sup>4,5</sup>.

Una estrategia exitosa para el desarrollo de sistemas de núcleo-coraza, termoplástico-PAni, es emplear polimerizaciones en emulsión para producir el núcleo; posteriormente, la cubierta se sintetiza por polimerización oxidativa<sup>6</sup>. La interacción interfacial entre el núcleo y la coraza es importante ya que, para la aplicación, se requiere que el polímero conductor permanezca en la superficie. Cabe mencionar que las polianilinas, al no formar una película, pueden presentar una unión frágil con el núcleo. La literatura muestra que la atracción del precursor del monómero de la PAni en la superficie de la partícula de látex (núcleo) puede estar motivada por varios factores, entre ellos la hidrofobicidad del anillo aromático de anilina<sup>7</sup>. Los tensioactivos aniónicos también se han utilizado para estabilizar la polimerización en emulsión, que posteriormente funciona como dopante para la PAni<sup>8</sup> y sirve como puente entre el núcleo y la cubierta.

En esta investigación se realizó la síntesis de sistemas de núcleo-coraza, poliestireno-polianilina, utilizando un nuevo concepto de monómero precursor de PAni, 4-estirenosulfonato de benzenamonio, en lo sucesivo denominado PS1. El monómero PS1, en el primer



paso, permite la copolimerización por radicales libres con el monómero de estireno (núcleo) y en el segundo paso, permite la polimerización oxidativa con otra sal de anilinio para obtener polianilina (coraza). Es decir, el precursor es polimerizable por polimerización por radicales libres y por polimerización oxidativa selectivamente. En este modelo de núcleo-coraza, el núcleo y la coraza están fuertemente unidos a través de la sal de anilinio bifuncional a través de enlaces iónicos. Mediante esta metodología, el sistema core-shell se obtiene en solo dos pasos, siendo una estrategia más simple en comparación con los otros métodos reportados. Vale la pena mencionar que la selectividad de los grupos funcionales hacia la polimerización radicalica y oxidativa ya han sido reportados en sistemas acuosos.

#### Parte experimental.

**Materiales.** Benzenaminium 4-styrenesulfonate (PS1) y anilinium dodecyl sulfato (P1) se sintetizaron como se reportó en la literatura<sup>9</sup>. La anilina (Sigma-Aldrich) se destiló al vacío y se almacenó en el refrigerador antes de su uso. El persulfato de amonio (Aldrich Co.) se recrystalizó en agua destilada. Se usaron 4-estirenosulfonato de sodio. XH<sub>2</sub>O (Aldrich Co.), metabisulfito de sodio (Sigma-Aldrich), ácido acrílico (Aldrich Co.) y ácido clorhídrico (Fermont) sin ninguna modificación.

**Métodos.** Para la síntesis del núcleo, se utilizó la técnica de polimerización en emulsión. Primero, se disolvieron 0,2 g ( $7.211 \times 10^{-4}$  mol) de PS1 en 20 ml de agua destilada; a continuación, se añadió la cantidad establecida de monómero de estireno, para formar la emulsión. Se colocó el reactor en un baño temperado a 60°C y se añadió una solución iniciadora de persulfato de amonio (APS) y metabisulfito de sodio (MBS) (en 3 ml de agua destilada). El contenido de APS correspondió al 1% en peso con respecto al peso de estireno.

Para la síntesis de la coraza primero se tomó una fracción de látex obtenida en la etapa anterior y se agregó una cantidad de agua para que las diluciones contengan la misma cantidad de látex y agua. Luego, el sistema se calentó a 35 °C y se añadió una solución de 0,0371 g ( $1.626 \times 10^{-4}$  mol) de APS en 6 ml de agua destilada. La polimerización se dejó durante 24 h a 35 °C, manteniendo la agitación magnética.

**Instrumentación.** Los productos de polimerización de la polimerización en emulsión y la vía oxidativa se caracterizaron usando un espectrómetro infrarrojo (GX-FTIR, Perkin Elmer). Los espectros se obtuvieron por reflectancia con un accesorio ATR (reflectancia total atenuada). Cada espectro corresponde al promedio de 30 escaneos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en el rango de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

La morfología se caracterizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, JSM-7401F, Jeol Ltd.) que funciona en modo de transmisión (STEM). Se redispersaron dos gotas de cada látex en 10 ml de isopropanol y se sonicaron durante 1 min; luego, se colocó una gota de dilución en una rejilla de cobre cubierta con carbono. Para los productos de polimerización oxidativa se siguió un procedimiento similar.

El núcleo y los sistemas núcleo-coraza se caracterizaron por usar un analizador termogravimétrico (SDT Q600, TA Instruments) con una sensibilidad de 0.1 µg. Las mediciones se realizaron en muestras de 10 mg y se calentaron desde la temperatura de laboratorio a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> bajo una atmósfera de aire.

#### Resultados y discusión.

##### *Caracterización de grupos funcionales.*

Los núcleos obtenidos por polimerización en emulsión, usando PS1 como estabilizador, se caracterizaron por espectroscopía FTIR. Para facilitar la discusión, los espectros de los núcleos se compararon con los de PS1 y poliestireno.

Primero, los espectros se dividieron en el campo alto (Figura 1) y el campo bajo (Figura 2) para apreciar más claramente las señales y los espectros de los núcleos C1, C2 y C3 se compararon con el espectro de PS1. Los núcleos presentaron un patrón de señal equivalente, la principal diferencia se observó en la intensidad de la señal relacionada con el contenido de PS1. En el campo alto, (Figura 1), las señales en 3024, 3057 y 3078 cm<sup>-1</sup>, se atribuyeron a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H de los anillos aromáticos, y las bandas en 2916 y 2845 cm<sup>-1</sup> se asignaron respectivamente a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H de la cadena polimérica. Este conjunto de señales es característico del poliestireno. Para el PS1 estas señales también están presentes, pero no se

observan claramente debido a la superposición de la banda ancha del enlace N-H del grupo de amina cuaternaria de la PS1. Por otro lado, el sobretono observado a  $2620\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a la vibración de estiramiento del enlace N-H en la amina cuaternaria. Esta banda también se observa en el espectro de PS1 e indica que el contraíón de anilinio de PS1 estaba presente en todos los núcleos.

En el campo bajo (Figura 2), se observan varias señales que coinciden entre los núcleos y la PS1, entre ellas las bandas entre  $1000$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones de los enlaces S-O en los grupos sulfonato. Sin embargo, hay algunas diferencias importantes en los espectros; por ejemplo, la banda a  $1626\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al enlace de vinilo (C = C) en PS1, pero no apareció en los espectros de los núcleos. Esta diferencia fue muy importante, ya que indicó la polimerización del grupo vinilo tanto de estireno como de PS1, lo que permitió asumir la copolimerización. Los núcleos también mostraron una banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyó a la vibración de flexión del enlace C-H en los metilenos de la cadena de polímero y, por lo tanto, no estaba presente en el espectro de PS1. Además, las bandas a  $746$  y  $698\text{ cm}^{-1}$  son características de una monosustitución aromática, como en el caso de las unidades de estireno repetitivas, pero la PS1 no mostró estas señales; sin embargo, las bandas a  $906$  y  $847\text{ cm}^{-1}$ , presentes en la PS1 y los núcleos, se relacionaron con la sustitución aromática en la posición *para*. Por lo tanto, los núcleos evidenciaron ambas sustituciones aromáticas, lo que apoyó la suposición de la copolimerización de PS1 y estireno.

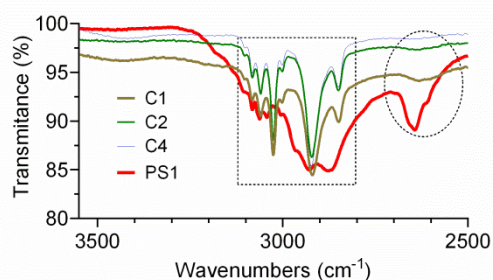


Figura 1. Espectros de infrarrojo a campo alto de los núcleos de poliestireno estabilizados con PS1. Se incluyó el espectro del poliestireno para efectos de comparación.

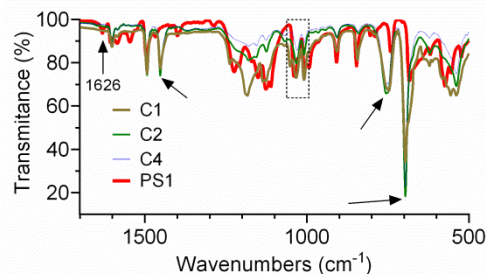


Figura 2. Espectros de infrarrojo a campo bajo de los núcleos de poliestireno estabilizados con PS1. Se incluyó el espectro del poliestireno para efectos de comparación.

### Estabilidad térmica.

Los núcleos también se analizaron mediante técnicas térmicas. La Figura 3 muestra las trazas termogravimétricas de los núcleos C1, C2 y C3. Se incluyeron los homopolímeros de estireno (PS) y PS1 (poli(4-estirenosulfonato de benzenaminium) en lo sucesivo denominado Poli-PS1) para comparar los perfiles de degradación. Como se observó, los núcleos mostraron perfiles similares, que son intermedios entre los homopolímeros. Para los núcleos, la primera transición a  $410\text{ °C}$  se relacionó con el poliestireno y la segunda aproximadamente a  $470\text{ °C}$  con Poly-PS1. El comportamiento observado sugirió que la estructura del núcleo es intermedia entre ambos homopolímeros, como lo mostró el FTIR. También se observó que la copolimerización impartió un pequeño aumento de la estabilidad térmica al núcleo en comparación con el poliestireno puro.

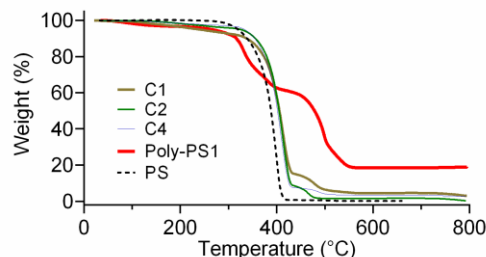


Figura 3. Trazas termogravimétricas de los núcleos de poliestireno estabilizados con PS1. Se incluyeron como referencia al poliestireno y Poli(PS1)

**Morfología de los sistemas núcleo-coraza.**

El propio PS1 se usó como estabilizador de la emulsión porque su estructura anfifílica permite que se adsorba en una interfaz de aceite / agua. En la etapa de polimerización en emulsión, se supuso que PS1 actúa como los tensioactivos de vinilo convencionales (surfameros); que durante la polimerización por radicales libres se convierten en parte de la cadena del polímero, impartiendo propiedades particulares al látex <sup>10</sup>. Este mecanismo ya ha sido ampliamente discutido en la literatura <sup>11</sup>. En la Figuras 4(a,b,c) se representan las partículas de látex obtenidas en la etapa de polimerización en emulsión. Se observa que el tamaño de partícula aumentó con el incremento en la carga de monómero de estireno (100 nm, 140 nm y 170 nm). Este comportamiento se espera porque el tamaño de partícula es inversamente proporcional a la concentración del tensioactivo como lo indican los modelos clásicos <sup>12</sup>. Se observa que las partículas poliméricas son esféricas y con una superficie lisa.

En la segunda etapa, se produjeron los sistemas núcleo-coraza. En esta etapa, se usó como el precursor monomérico de la polianilina una sal de anilinio que ya hemos estudiado ampliamente y conocemos su comportamiento <sup>9</sup>, por lo que sabemos que este compuesto se adsorbería en la superficie del núcleo de poliestireno. En esta posición, tanto el contraíón de la sal de anilinio como el grupo anilinio de PS1 están cerca, por lo que durante la polimerización oxidativa, la probabilidad de que los contraíones de anilinio de PS1 se conviertan en parte de la cadena de polianilina generada es alta. Por lo tanto, las unidades de monómero PS1 forman parte de las cadenas de poliestireno y las cadenas de polianilina, generando una estrecha interacción entre el núcleo y la coraza. En la Figura 4(d,e,f) se muestran los sistemas completos núcleo-coraza. La formación de protuberancias en la superficie de las partículas poliméricas fue indicativa de la presencia de polianilina. En la fase acuosa, las partículas adquirieron un color verde, muy diferentes del color blanco inicial de los látex. No se observó la presencia de precipitados en ninguno de los casos, lo que se relacionó con el contraíón dodecil sulfato de la sal de anilinio, que es un análogo estabilizador coloidal con dodecil sulfato de sodio, un tensioactivo convencional ampliamente estudiado.

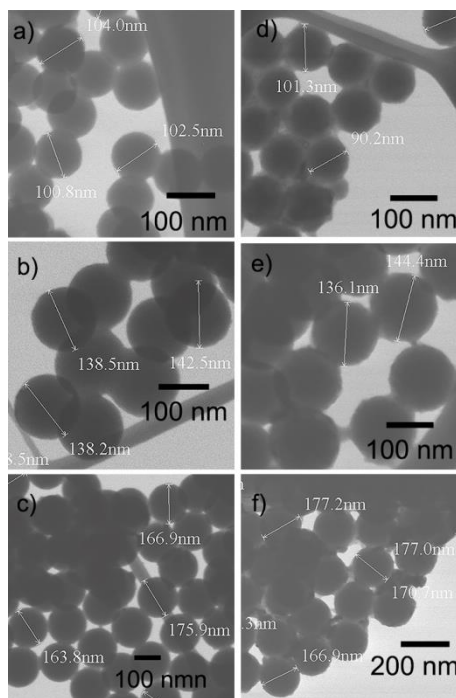


Figura 4. a,b,c) Núcleos de poliestireno estabilizados con PS1. d,e,f) Sistemas núcleo-coraza, poliestireno-polianilina, obtenidos por polimerización oxidativa.

**Conclusión.**

El monómero 4-estirenosulfonato de benzenamónio (PS1) permitió en un procedimiento de dos pasos primero, la estabilización de un látex de poliestireno (núcleo) por polimerización en emulsión y, al mismo tiempo, la copolimerización de PS1 y estireno por polimerización convencional por radicales libres y, en segundo lugar, la polimerización de una sal de anilina para la formación de la coraza por polimerización oxidativa, demostrando la función de tensoactivo polimerizable convencional y de surfactante reactivo inverso.

**Agradecimientos.**

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento a esta investigación a través del proyecto 288802. También se agradece a Luis de la Torre y Daniel Lardizabal por su valiosa colaboración en esta investigación.

## Referencias.

- (1) Lascelles, S. F.; Armes, S. P.; Zhdan, P. A.; Greaves, S. J.; Brown, A. M.; Watts, J. F.; Leadley, S. R.; Luk, S. Y. Surface Characterization of Micrometre-Sized, Polypyrrole-Coated Polystyrene Latexes: Verification of a “core-Shell” Morphology. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (8), 1349–1355.
- (2) Bertuoli, P. T.; Baldissera, A. F.; Zattera, A. J.; Ferreira, C. A.; Alemán, C.; Armelin, E. Polyaniline Coated Core-Shell Polyacrylates: Control of Film Formation and Coating Application for Corrosion Protection. *Prog. Org. Coatings* **2019**, *128* (December 2018), 40–51.
- (3) Wu, C. H.; Chiu, W. Y.; Don, T. M. Conductive Composite Particles Synthesized via Pickering Emulsion Polymerization Using Conductive Latex of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as Stabilizer. *Polymer (Guildf)*. **2012**, *53* (5), 1086–1092.
- (4) Sun, L.; Shi, Y.; Chu, L.; Xu, X.; Liu, J. Preparation of Polyaniline Coated Polystyrene- Poly(Styrene-Co-Sodium 4-Styrenesulfonate) Microparticles and the Further Fabrication of Hollow Polyaniline Microspheres. *J Appl Polym Sci* **2011**.
- (5) Kazimierska, E.; Smyth, M. R.; Killard, A. J. Electrochimica Acta Size-Dependent Electrocatalytic Reduction of Nitrite at Nanostructured Films of Hollow Polyaniline Spheres and Polyaniline – Polystyrene Core – Shells. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7260–7267.
- (6) Ma, J. Z.; Liu, Y. H.; Bao, Y.; Liu, J. L.; Zhang, J. Research Advances in Polymer Emulsion Based on “Core-Shell” Structure Particle Design. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2013**, *197–198*, 118–131.
- (7) Yang, L.-Y.; Liao, W.-B. Environmental Responses of Nanostructured Polyaniline Films Based on Polystyrene–Polyaniline Core–Shell Particles. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115* (1), 28–32.
- (8) Chen, C.; Lee, K.; Chiu, W. Synthesis and Characterization of Poly ( Butyl Acrylate – Methyl Methacrylate )/ Polyaniline Core – Shell Latexes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, No. 104, 823–830.
- (9) Zaragoza-Contreras, E. A.; Stockton-Leal, M.; Hernández-Escobar, C. A.; Hoshina, Y.; Guzmán-Lozano, J. F.; Kobayashi, T. Synthesis of Core-Shell Composites Using an Inverse Surfmer. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377*, 231–236.
- (10) Soula, O.; Pétiard, R.; Llauro, M.; Guyot, A. Styrenic Surfmers in Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers. 3. Surface Analysis. *Macromolecules* **1999**, 6938–6943.
- (11) Asua, J. M.; Schoonbrood, H. A. S. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 671–686.
- (12) Song, Z.; Poehlein, G. W. Particle Formation in Emulsion Polymerization: Transient Particle Concentration. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1988**, *25* (4), 403–443.

## USO DE DIÓXIDO DE TITANIO FUNCIONALIZADO CON ALCÓXIDOS DE SILICIO E IMIDAZOLES COMO “FILLER” PARA EL ÁCIDO POLILÁCTICO

Adrián Austria Gutiérrez<sup>a\*</sup>, Javier Vallejo Montesinos<sup>a</sup>, David Contreras López<sup>a</sup>, Daniela Juárez Picon<sup>a</sup>.

a) Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus, Universidad de Guanajuato, Guanajuato 36050, México.

**Resumen:** El 3-aminopropiltrimetoxisilano permitirá la incorporación del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y el Isopropil-1-carboxilato-1H-imidazol en una sola estructura en una matriz polimérica siendo el Ácido poliláctico (PLA). De manera que el anillo heterocíclico actuará como una amina impedida promoviendo la migración de los radicales libres generados por la titania dentro de la estructura. La hidrofobicidad de los polisiloxanos obtenidos vía silanización de los alcóxidos de silicio, aunada a su resistencia a la radiación UV lo hace un recubrimiento excelente para disminuir las propiedades foto-catalíticas del óxido de titanio y como fungicida.

Se modificará químicamente la superficie del dióxido de titanio mediante el proceso de silanización utilizando APTMS como agente acoplante. Para lograr la incorporación del dióxido de titanio la mezcla será agitada. El producto obtenido de la etapa anterior será combinado con el Isopropil-1-carboxilato-1H-imidazol. Se pesará PLA se colocará con el solvente que es cloroformo en agitación constante. Se pesará la Titania a agregar colocándolo en un vaso de precipitado con la solución madre. Se evaporará el solvente por último para formar películas.

### Introducción.

Recientemente se han divulgado avances importantes en la modificación de partículas. Estas investigaciones han permitido el mejoramiento en la eficiencia de sistemas de nucleación selectivos. Incluso se han obtenido resultados novedosos con partículas de óxido de titanio, las cuales no habían logrado ser modificadas para obtener rendimientos superiores al 90% de selectividad [1,2,3].

En la actualidad el Óxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el sistema cristalino más estudiado en la ciencia de la superficie de los óxidos metálicos siendo su forma de rutilo y la anatasa las de mayor importancia. Este material tiene suma importancia en la sociedad actual debido a la vasta diversidad de aplicaciones que tiene. Dentro de las múltiples aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  se encuentran su uso en catálisis heterogénea, en fotocatalisis, en celdas solares para la producción de Hidrogeno y energía eléctrica, como sensor de gases, como pigmento blanco, como recubrimiento protector contra la corrosión, como recubrimiento óptico, en cerámicos y en dispositivos electrónicos tales como varistores [4,5,6]. Encuentra aplicación en sus formas nano-estructuradas en baterías de Litio (Li) y equipos electrónicos por nombrar las más importantes[5,6].

Los defectos del cristal de  $\text{TiO}_2$  juegan un papel muy importante en diversos fenómenos superficiales[5].

El agua es adsorbente más importante en superficies de  $\text{TiO}_2$ . Muchas de sus aplicaciones, por ejemplo, casi todos los procesos foto-catalíticos se llevan a cabo en ambientes acuosos. El vapor del ambiente interacciona con las superficies de  $\text{TiO}_2$ , e hidroxilos superficiales pueden afectar fácilmente procesos de adsorción y de reacción[2,4,5]. Recientemente el  $\text{TiO}_2$  ha encontrado nuevos estudios y aplicaciones dentro de la ciencia de los nanomateriales. Esto debido a la variedad de formas de obtención. Dentro de las aplicaciones de estos nanomateriales se encuentran aplicaciones foto-catalíticas, fotovoltaicas, dispositivos electro crómicos principalmente[6].

El problema principal de este proyecto nace de los plásticos usados para el desarrollo de películas plásticas de mayor blancura, donde se utilizan partículas de dióxido de titanio, cuya estructura cristalina está compuesta mayoritariamente de rutilo, ( $\text{TiO}_2$ ) por ser el pigmento de mayor índice de refracción entre los pigmentos blancos. Las partículas de  $\text{TiO}_2$  no son muy estables químicamente, por lo que, al usarse en plástico, las partículas de  $\text{TiO}_2$  deben ser recubiertas con alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ),

zirconio ( $ZrO_2$ ), o una combinación de estos materiales para evitar su actividad foto-catalítica.

Esto debido a que el  $TiO_2$  se comporta como un semiconductor, que ante la absorción de radiación UV (menos de 400 nm) los electrones superan la brecha energética de 3 eV y el  $TiO_2$  genera radicales libres, los cuales provocan la degradación del plástico[4,7,8].

Un enfoque alternativo al uso de la sílice y la alúmina involucra el recubrimiento con polímeros. Este tipo de recubrimiento ha probado ser efectivo en evitar la degradación de tintes orgánicos[7] [9]. Proyectos similares han mostrado que se pueden obtener partículas de óxido de titanio súper hidrófobas usando compuestos derivados de alcóxidos de silicio como recubrimientos[8]. Esto hace a los polisiloxanos resultantes una excelente opción para pasivar las propiedades foto-catalíticas del óxido de titanio manteniendo sus propiedades de pigmento blanco.

Comúnmente, los plásticos se emplean ampliamente en muchas aplicaciones, como en envases, materiales de construcción y productos, así como en productos de higiene. A pesar de sus numerosas ventajas, el problema de la contaminación ambiental causada por el vertido indiscriminado de residuos plásticos ha asumido una proporción global, superior a 200 millones de toneladas por año[10,11]. La cantidad anual de plásticos desechados en el medio marino es de varios cientos de miles de toneladas, esto se debe a su mala biodegradabilidad[11]. Una de sus múltiples desventajas es que causa que alrededor de un millón de animales marinos sean asesinados cada año por ahogarse con artículos de plástico flotantes o al enredarse con detritos de plástico.

Para inhibir la degradación, una importante familia de compuestos orgánicos conocidos como estabilizadores de luz de amina impedida (HALS) ha desarrollado un área evolutiva y única en la tecnología de poliolefina. Los HALS de alta eficiencia (los derivados de amina y amino éter 2,2,6,6-tetrametilpiperidina) se determinan principalmente por un conjunto complejo de reacciones que involucran la compactación de radicales alquilo y peroxi activos, generados durante la oxidación[12-16].

Los imidazoles por su parte son moléculas heterocíclicas aromáticas de 5 miembros que incluyen

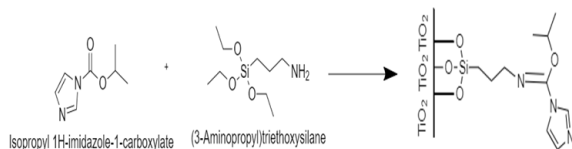
2 átomos de N cuyo comportamiento varía: el de uno de ellos será similar al observado en un nitrógeno pirrónico mientras el otro se asemejará más a un piridínico. El hecho de que ambos átomos de Nitrógeno coexistan en la misma molécula hace del anillo de imidazol un excelente sensor de metales.

Esta propiedad molecular marcará la pauta para este sistema químico ya que es factible utilizarlo en sistemas receptores de aniones pues se comporta como donador de electrones. Sin embargo la acidez del enlace N-H puede ser cambiada al modificar las propiedades electrónicas de sus sustituyentes[17-21]. Estas moléculas y sus derivados han sido estudiados recientemente por las propiedades farmacéuticas y biológicas que presentan, entre ellas la regulación homeostática intracelular del calcio, asociada a la  $A\beta$  neurotoxicidad relacionada con la enfermedad de Alzheimer[22]. Por otro lado los imidazoles sustituidos presentan actividad insecticida, antiparasitaria y agroquímica[23]. No obstante estas moléculas llaman la atención debido a la alta eficiencia de sus reacciones en condiciones que no requieren solventes, proponiendo una alternativa verde en la obtención de nuevos materiales[24].

#### Parte experimental.

**Materiales.** Se utilizarán nanopartículas de  $TiO_2$  Degussa P-25 en su forma cristalina de rutilo con un tamaño de partícula  $<25$  nm,  $TiO_2$  DuPont Ti-Pure R-104 en su forma cristalina de rutilo, 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) al 97% de Sigma Aldrich e Isopropil-1-carboxilato-1H-imidazol al 95% de Sigma Aldrich.

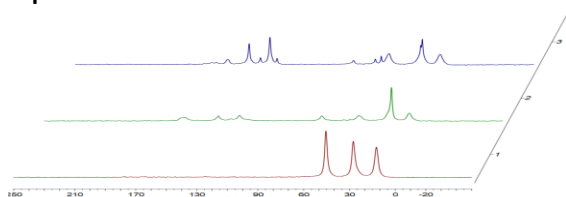
**Instrumentación.** Para este trabajo se cuenta con la siguiente infraestructura para trabajar: el Laboratorio Nacional de Caracterización de la Universidad de Guanajuato de Resonancia Magnética Nuclear, acceso a diversos equipos dentro de la División de Ciencias Naturales y Exactas (Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).



**Esquema 1** Esquema de reacción del proceso de funcionalización.

## Resultados y discusión.

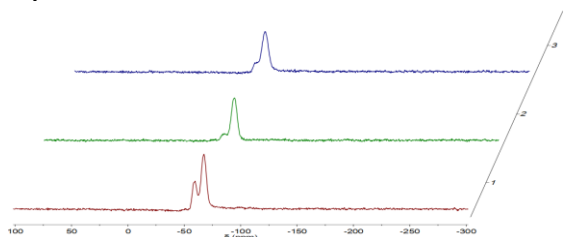
### Espectro de Resonancia del <sup>13</sup>C



**Figura 1.** Espectro de <sup>13</sup>C NMR de las partículas de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas. 1) significa TiO<sub>2</sub>Si 1: 1, 2) se aplica a TiO<sub>2</sub>Si 2: 1 y 3) TiO<sub>2</sub>S

El espectro de resonancia <sup>13</sup>C mostró señales que aparecen en el rango de 158.15, 136.19, 60.25, 44.08, 22.71 y 10.87 ppm corresponden -CO<sub>2</sub>R, imidazol, C-OR, C-NR<sub>2</sub>, CH respectivamente. APTMS unido a la partícula de TiO<sub>2</sub>: 44, 27, 7 ppm.

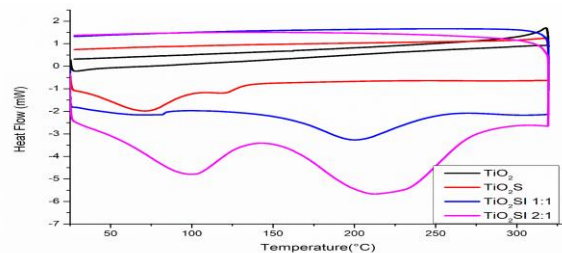
### Espectro de Resonancia del <sup>29</sup>Si



**Figura 2.** Espectro de <sup>29</sup>Si RMN de las partículas de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas. 1) se aplica a TiO<sub>2</sub>Si 1: 1, 2) se aplica a TiO<sub>2</sub>Si 2: 1 y 3) TiO<sub>2</sub>S.

La resonancia de <sup>29</sup>Si mostró señales a: 67 ppm que corresponde a la red de siloxano de APTMS. A 59 ppm es de OH que interactúa con el silicio.

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)



**Figura 3.** Curvas DSC de las diferentes particulares de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas.

En el DSC, se muestra el exceso de APTMS y el isopropil 1H-imidazol-1-carboxilato. También se encontraron evaporados en las curvas que corresponden a las partículas de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas con APTMS (TiO<sub>2</sub>Si) a una temperatura de 80 ° C. Además, esta funcionalizado con 1H-imidazol-1-carboxilato de isopropilo (TiO<sub>2</sub>Si 2: 1) con una temperatura de 109 ° C. Ambas muestras que fueron funcionalizadas con el imidazol mostraron un reordenamiento de los anillos del imidazol en la estructura a una temperatura de 210 ° C.

### La espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

**Tabla 1.** Espectro de la transformación de infrarrojo con transformará de Fourier (FTIR) de las partículas de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas

Molécula	Bandas
Aminas	3100 cm <sup>-1</sup>
	1560 cm <sup>-1</sup>
Aminas Primarias	750 cm <sup>-1</sup>
Grupos Metilo	3000 cm <sup>-1</sup>
	1470 cm <sup>-1</sup>
	1380 cm <sup>-1</sup>
Carbonilo Acetífico.	1695 cm <sup>-1</sup>
	1260 cm <sup>-1</sup>
	1230 cm <sup>-1</sup>

La tabla muestra las bandas donde se muestran las amidas y las amidas primarias del APTMS (TiO<sub>2</sub>Si), donde se localizan 3100 cm<sup>-1</sup>, 1500 cm<sup>-1</sup> y 750 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Los grupos metilos de la molécula se encuentran en 3000 cm<sup>-1</sup>, 1470 cm<sup>-1</sup>, 1380 cm<sup>-1</sup>. Para

ver el grupo carbonilo se encuentra en  $1695\text{ cm}^{-1}$ ,  $1260\text{ cm}^{-1}$ ,  $11230\text{ cm}^{-1}$ .

### Conclusiones.

Se logró que el 3-aminopropiltrimetoxisilano se incorporó al dióxido de titanio y el Isopropil-1-carboxilato-1H-imidazol en una sola estructura. Con ello se demostró que el anillo heterocíclico posiblemente actuará como una amina impedida promoviendo la migración de los radicales libres generados por la Titania dentro de la estructura.

### Agradecimientos.

Se le agradece al departamento de química de la Universidad de Guanajuato, a su laboratorio de materiales, al Dr. Ramón Antonio Zarraga Nuñez de la Universidad de Guanajuato por permitir la instrumentación, un agradecimiento especial a Conacyt.

### Referencias.

- [1] J.A. Gonzalez-Calderon, J. Vallejo-Montesinos, J.M. Mata-Padilla, E. Pérez, A. Almendarez-Camarillo, Effective method for the synthesis of pimelic acid/TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a high capacity to nucleate  $\beta$ -crystals in isotactic polypropylene nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 7998–8006. doi:10.1007/s10853-015-9365-6.
- [2] A. González, E. Pérez, A. Almendarez, A. Villegas, J. Vallejo-Montesinos, Calcium pimelate supported on TiO<sub>2</sub> nanoparticles as isotactic polypropylene prodegradant, *Polym. Bull.* 73 (2016). doi:10.1007/s00289-015-1469-2.
- [3] J.A. Gonzalez-Calderon, J. Vallejo-Montesinos, A. Almendarez-Camarillo, R. Montiel, E. Pérez, Non-isothermal crystallization analysis of isotactic polypropylene filled with titanium dioxide particles modified by a dicarboxylic acid, *Thermochim. Acta.* 631 (2016) 8–17. doi:10.1016/j.tca.2016.03.007.
- [4] J. Vallejo-montesinos, J. Cesar, L. Martínez, J.M. Montejano-carrizales, E. Pérez, J.B. Pérez, A. Almendárez, Passivation of Titanium Oxide in Polyethylene Matrices using Polyelectrolytes as Titanium Dioxide Surface Coating, *Mech. Mater. Sci. Eng.* 8 (2017). doi:10.2412/mmse.96.48.950.
- [5] M.A. Henderson, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited,

- Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1–308. doi:https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6.
- [6] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229. doi:10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
- [7] A. Solís-Gómez, M.G. Neira-Velázquez, J. Morales, M.A. Sánchez-Castillo, E. Pérez, Improving stability of TiO<sub>2</sub> particles in water by RF-plasma polymerization of poly(acrylic acid) on the particle surface, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 451 (2014) 66–74. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.03.021.
- [8] L. López-Zamora, H.N. Martínez-Martínez, J.A. González-Calderón, Improvement of the colloidal stability of titanium dioxide particles in water through silicon based coupling agent, *Mater. Chem. Phys.* 217 (2018) 285–290. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.06.063.
- [9] M.R. Meng, Q. Dou, Effect of pimelic acid on the crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/wollastonite composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 492 (2008) 177–184. doi:10.1016/j.msea.2008.03.048.
- [10] D.Z. Bucci, L.B.B. Tavares, I. Sell, PHB packaging for the storage of food products, *Polym. Test.* 24 (2005) 564–571. doi:10.1016/j.polymertesting.2005.02.008.
- [11] J.-W. Rhim, P.K.W. Ng, Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications., *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 47 (2007) 411–33.
- [12] E.N. Step, N.J. Turro, M.E. Gande, P.P. Klemchuk, Mechanism of polymer stabilization by Hindered-Amine Light Stabilizers (HALS). Model investigations of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers, *Macromolecules.* 27 (1994) 2529–2539. doi:10.1021/ma00087a022.
- [13] O. Haillant, Spectroscopic characterization of the stabilising activity of migrating HALS in a pigmented PP/EPR blend, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1793–1798. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.023.
- [14] L. Maringer, L. Roiser, G. Wallner, D. Nitsche, W. Buchberger, The role of quinoid derivatives in the UV-initiated synergistic interaction mechanism of HALS and phenolic antioxidants, *Polym. Degrad. Stab.* 131 (2016) 91–97. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.007.



- [15] M.A. Chinelatto, J.A.M. Agnelli, S.V. Canevarolo, Synthesis and photostabilizing performance of a polymeric HALS based on 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine and vinyl acetate, *Polímeros*. 25 (2015) 575–580. doi:10.1590/0104-1428.2057.
- [16] P. Gijsman, New synergists for hindered amine light stabilizers, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 1573–1579. doi:10.1016/S0032-3861(01)00708-X.
- [17] I. Yavari, M. Nematpour, E. Ghanbari, A tandem synthesis of 5-sulfonylimino-2-imidazolones from sulfonoketenimides and dialkyl azodicarboxylates, *Mol. Divers*. 18 (2014) 721–725. doi:10.1007/s11030-014-9529-3.
- [18] Y.-Q. Wu, D.C. Limburg, D.E. Wilkinson, G.S. Hamilton, Formation of nitrogen-containing heterocycles using di(imidazole-1-yl)methanimine, *J. Heterocycl. Chem.* 40 (2009) 191–193. doi:10.1002/jhet.5570400129.
- [19] S.-L. You, J.W. Kelly, Highly Efficient Enantiospecific Synthesis of Imidazoline-Containing Amino Acids Using Bis(triphenyl)oxodiphosphonium Trifluoromethanesulfonate, *Org. Lett.* 6 (2004) 1681–1683. doi:10.1021/ol049439c.
- [20] E. Biron, J. Chatterjee, H. Kessler, Solid-Phase Synthesis of 1,3-Azole-Based Peptides and Peptidomimetics, *Org. Lett.* 8 (2006) 2417–2420. doi:10.1021/ol0607645.
- [21] M. Alfonso, A. Tárraga, P. Molina, Pyrrole, imidazole, and triazole derivatives as ion-pair recognition receptors, *Tetrahedron Lett.* 57 (2016) 3053–3059. doi:https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.06.016.
- [22] M. Li, W. Zhang, W. Wang, Q. He, M. Yin, X. Qin, T. Zhang, T. Wu, Imidazole improves cognition and balances Alzheimer’s-like intracellular calcium homeostasis in transgenic *Drosophila* model, *Neurobiol. Urodyn.* 37 (2017) 1250–1257. doi:10.1002/nau.23448.
- [23] M.S. and M.K.S. Maru, Synthesis, Characterization and Antimicrobial Evaluation of Transition Metal Complexes of Monodentate 2- (Substituted Phenyl) -1 H -benzo [ d ] imidazoles, 42 (2015) 216–227.
- [24] A. V Borhade, D.R. Tope, S.G. Gite, Synthesis, characterization and catalytic application of silica supported tin oxide nanoparticles for synthesis of 2,4,5-tri and 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles under solvent-free conditions, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S559–S567. doi:https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.11.001.

## **Sensor colorimétrico para la determinación de la frescura del camarón a base de polianilinas dopadas con mezclas de dodecilsulfato y cloruro**

M. Armando Moya <sup>a,b</sup>, Angélica Domínguez<sup>b</sup>, Alain Conejo<sup>b</sup>, Claudia Hernández<sup>b</sup>, E. Armando Zaragoza<sup>b</sup>.

a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Av. Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136 Chihuahua, Chih., b) Instituto Tecnológico de Chihuahua, Av. Tecnológico 2909, 31200, Chihuahua, Chih., correspondencia a: armando.moya.q@gmail.com

**Resumen:** En este trabajo se sintetizaron polianilinas con mezclas de contraiones de cloruro y dodecilsulfato con sus respectivos blancos, las cuales fueron caracterizadas estructuralmente por FTIR-ATR mientras que el pH de deprotonación fue estudiado por espectroscopía UV-Vis encontrando una tendencia de esta característica a aumentar en las mezclas respecto a la cantidad de dodecilsulfato de anilinio (P1) añadido al momento de polimerizar, posteriormente, se realizó un estudio para evaluar la polianilina como sensor colorimétrico para la determinación del grado de frescura del camarón, el cual, fue realizado con la ayuda de una cinética de NBVT, donde fueron puestas a prueba películas de cuatro de las polianilinas sintetizadas observando cambios mediante espectroscopía UV-Vis y análisis cuantitativo colorimétrico (ACC) encontrando que la polianilina dopada únicamente con cloruro exhibió una tendencia de cambio de color respecto al tiempo, que, al compararla con los datos de NBVT se obtuvo un índice de correlación de 0.988 el cual es bastante preciso para su aplicación en el desarrollo de un material útil para el censado colorimétrico de la frescura del camarón.

### **Introducción.**

En nuestro mundo globalizado se tiene la posibilidad de tener una gran diversidad de productos a nuestro alcance siendo algunos provenientes de lugares lejanos como lo es el camarón, el cual, es endémico de la costa, sin embargo, es extensamente consumido, de tal manera que, en 2018 su producción mundial alcanzó los 4 millones de toneladas métricas (GLOBEFISH, 2019), pero al ser un producto perecedero su calidad se disminuye con el tiempo debido a los microorganismos del deterioro como lo son los de la especie *pseudomonas* spp. quienes son las responsables de la generación de metabolitos como la trimetilamina (Dabadé, 2005) la cual es una amina volátil al igual que el  $\text{NH}_3$  y la dimetilamina, estas tres aminas son indicadores del deterioro de diversos alimentos y se les generaliza como nitrógeno básico volátil total (NBVT), donde, su medición tradicional se realiza con una prueba de destilación la cual es tardada y requiere de capacitación para su análisis (Beatty y Gibbons, 1937) representando un obstáculo para fines prácticos, no obstante, un material que pueda ser deprotonado por las aminas volátiles es un candidato para el diseño de sensores como lo es la polianilina, que es un material sencillo de sintetizar además de poseer un contraion modificable que influye en el pH al que se deprotona y por consecuencia cambia de color, existen diversos estudios donde este polímero se ha utilizado en la aplicación mencionada (Wang et al, 2018, Kuswandi

et al, 2012), como el realizado por Domínguez-Aragón (Domínguez-Aragón, 2017), en donde se realizó una cinética de NBVT en el camarón, evaluando un sensor colorimétrico a base de polianilina dopada con dodecilsulfato y otro con poli(orto-fenilenediaminaco-anilina) con los cuales se obtuvo por respuesta un falso positivo y un falso negativo respectivamente y al funcionar estos materiales mediante la deprotonación a determinado pH, existe una brecha donde no hay respuesta por ninguno de estos, por tanto en este estudio se propone realizar una mezcla de contraiones en una misma polianilina la cual sea útil para el censado de este analito.

### **Parte experimental.**

**Síntesis y purificación de monómeros.** El monómero cloruro de anilinio (A-CL) se sintetizó mezclando HCl y anilina en una proporción 2:1, posteriormente se precipitó y purificó con etanol para dar lugar a una sal amarillenta mientras que el P1 se formó primero añadiendo HCl a anilina para después realizar un cambio de contraion con la adición de SDS formando cristales blancos los cuales fueron purificados con agua destilada.

**Polimerización.** Se utilizó una ruta vía oxidativa para polimerizar los monómeros utilizando APS como agente oxidante y agua como fase continua, se realizaron tres mezclas de monómeros con sus respectivos blancos, la proporción de monómero

añadido de todas las muestras se pueden ver en la Tabla 1.

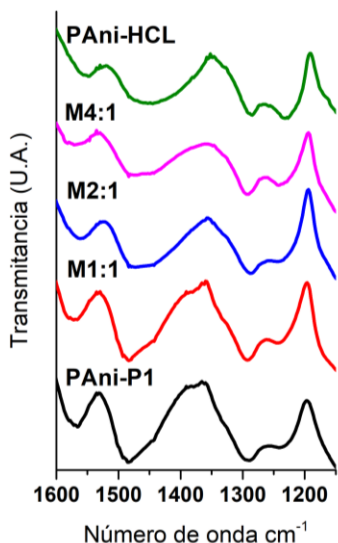


Figura 1. Espectros IR de las polianilinas.

Tabla 1. Mezclas de monómeros.

Muestra	A-CL %Molar	P1 %Molar
PCL	100	0
M4:1	80	20
M2:1	66.67	33.33
M1:1	50	50
PP1	0	100

**Caracterización de las polianilinas.** Las polianilinas obtenidas fueron caracterizadas por FTIR-ATR por lo que un proceso de purificación con etanol y secado fue realizado para la preparación de las muestras. Para evaluar el efecto del pH en cada mezcla se midió el espectro UV-Vis de cada una en un rango de pH de 1 a 12 utilizando HCl y NaOH para equilibrar cada muestra.

**Evaluación del sensor.** Se fabricaron películas delgadas mediante la técnica de Spray-Coating depositando las polianilinas en sustratos de PET, donde M1:1 fue discriminado para este estudio, posteriormente, se realizó una cinética de NBVT del camarón colocándolo a 10°C en recipientes con las películas en la parte superior sin que estuvieran en contacto con este mismo, seguido, se midió la cantidad de NBVT utilizando la técnica establecida por la norma Commission Regulation (EC) No 1022/2008, se obtuvieron los espectros UV-Vis de cada película y

se tomaron fotografías de las mismas para efectuar un análisis cuantitativo colorimétrico (ACC) donde se estudió la relación entre azul y verde para observar los cambios colorimétricos.

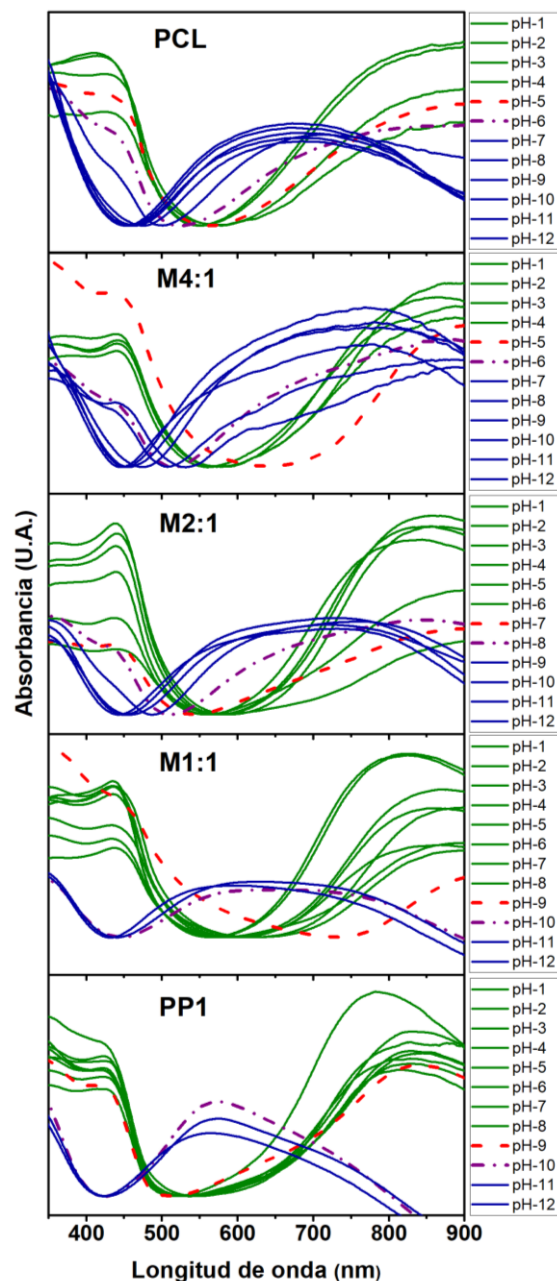


Figura 2. Espectros UV-Vis del efecto del pH en las polianilinas.

### Resultados y discusión.

**FTIR de las polianilinas.** Los espectros de infrarrojo de las cinco distintas polianilinas presentados en la Figura 1 exhibieron dos bandas alrededor de 1568 y

1483  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a los anillos quinoide y bencenoide respectivamente (Trchová, 2004, Yoon, 2011), destacando que la señal del último se presenta en una mayor intensidad demostrando la presencia de emeraldina, otro par de bandas se hacen presentes a 1290 y 1229  $\text{cm}^{-1}$  siendo asignadas al estiramiento de C-N y C-N<sup>+</sup> respectivamente (Trchová, 2004, Yoon, 2011), donde la última informa la existencia de protonación en el polímero, en consecuencia, se prueba que las polianilinas se encuentran en su forma protonada de emeraldina sal.

**Efecto del pH en las polianilinas por UV-Vis.** La deprotonación se efectuó en todas las polianilinas dentro del rango de pH evaluado, como se muestra en la Figura 2, la cual se caracteriza por el desvanecimiento de la banda a 800nm asignada a la transición polarón- $\pi^*$  (Abdiryim, 2005). Cada blanco muestra un comportamiento distinto respecto al pH de deprotonación, presentando en PANi-HCL un vire entre un valor de 5 y 6, mientras que en PANi-P1 se observa entre 9 y 10 de manera que existe una diferencia significativa entre ambas, asimismo el comportamiento de cada una de las mezclas difirió, sin embargo, se observa una tendencia a incrementar el pH de deprotonación respecto a la cantidad de P1 añadido al momento de la polimerización de manera que se une la brecha entre los blancos.

**Evaluación del sensor.** El camarón traspasó su límite de aceptabilidad antes de las 48 horas tomando como referencia a Connell (Connell, 1976) que establece un valor de NBVT máximo de 35mg/100g como se observa en la Figura 4. En cada día las películas exhibieron distintos cambios observados mediante UV-Vis y ACC observados en las Figuras 4 y 3, respectivamente.

Al tercer día la PANi-HCL demostró una deprotonación en el espectro UV-Vis donde se observa la desaparición de la banda a 850nm y un surgimiento de la banda localizada a 700nm atribuidas a la transición polarón- $\pi^*$  y al excitón de la estructura quinoide diimina respectivamente (De Albuquerque 2004, Yoon, 2011). De igual manera el ACC mostró cambios respecto a la relación A/V exhibiendo un desplazamiento significativo de 0.802 a 0.998 dando lugar a un cambio de color de verde a azul.

En cuanto a las polianilinas con dodecilsulfato en su estructura no se observó alguna deprotonación, sin

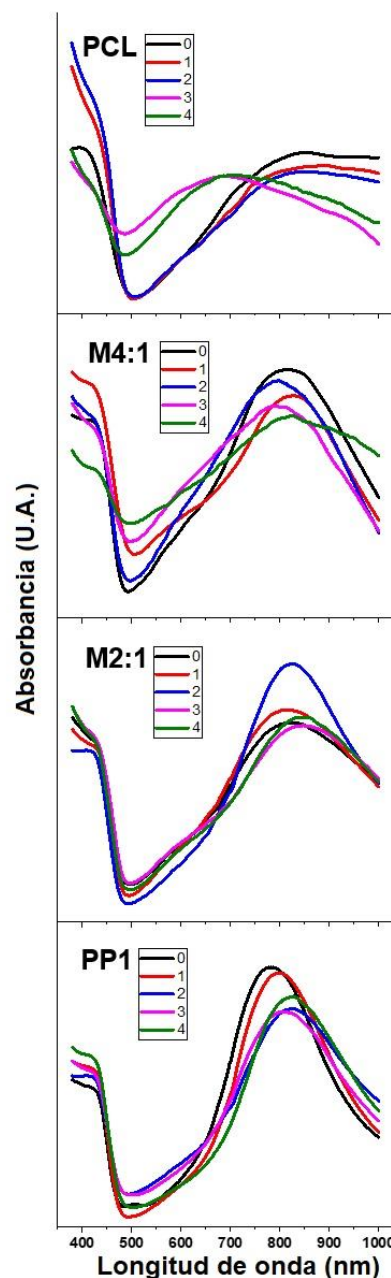


Figura 3. Espectros UV-Vis de las polianilinas de la cinética.

embargo, hay ligeros desplazamientos en el máximo de absorción en la banda perteneciente al polarón- $\pi^*$  y cambios en la coloración dentro de los tonos verdes siendo todos colores característicos de la emeraldina protonada.

La deprotonación en PANi-HCL no correlacionó con el momento en el que normativamente el camarón

dejaba de ser deseable para su consumo, sin embargo, mediante ACC se encontraron resultados de interés en la misma, donde al comparar las curvas de NBVT y A/V, existe una correlación entre ambas y con un coeficiente de correlación del 0.988, el cual es bastante preciso para ser aplicado en dispositivos de censado óptico.

### Conclusiones.

Las mezclas de polianilina sintetizadas presentaron comportamientos diferentes en los que se observó una tendencia a incrementar el pH de deprotonación con respecto a la cantidad de P1 añadido al momento de la polimerización uniendo la brecha que existe entre los blancos.

El camarón traspasó el límite de 35mg/100g de NBVT antes de las 48 horas y de las cuatro polianilinas evaluadas en la cinética, únicamente el blanco de HCl exhibió una deprotonación a los vapores de aminas generados por la descomposición, sin embargo al realizar un análisis colorimétrico cuantitativo se observa que esta misma polianilina exhibe una tendencia de cambio de color basado en la relación A/V que tiene un índice de correlación respecto al NBVT de 0.988 siendo este un valor bastante preciso para el desarrollo de un material aplicable a un sensor colorimétrico.

### Agradecimientos.

Se agradece a CONACYT por el financiamiento de este proyecto (CB-2016-288802-Q), al M.C. Luis De La Torre al Dr. Alejandro Vega por su valiosa colaboración en este proyecto.

### Referencias.

- Abdiryim, T., Xiao-Gang, Z., & Jamal, R. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 90, 367–372.
- Beatty, S. A., y Gibbons, N. E. The measurement of spoilage in fish. *J. Biol. Board Can.* **1937**, 3(1), 77-91.
- Connell, J. J. (1975). *Control of fish quality* (Vol. 17). Surrey, UK: fishing news books.
- Dabadé, D. S., den Besten, H. M., Azokpota, P., Nout, M. R., Hounhouigan, D. J., & Zwietering, M. H. Spoilage evaluation, shelf-life prediction, and potential spoilage organisms of tropical brackish water shrimp (*Penaeus notialis*) at different storage temperatures. *Food microbiol.* **2005**, 48, 8-16.

De Albuquerque, J. E., Mattoso, L. H. C., Faria, R. M., Masters, J. G., & MacDiarmid, A. G. Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. *Synth. Met.* **2004**, 146(1), 1-10.

Domínguez-Aragón, A. Aplicación de poli(anilina)s en almacenamiento de energía y sensado de aminas. Tesis doctoral, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, agosto de 2017.

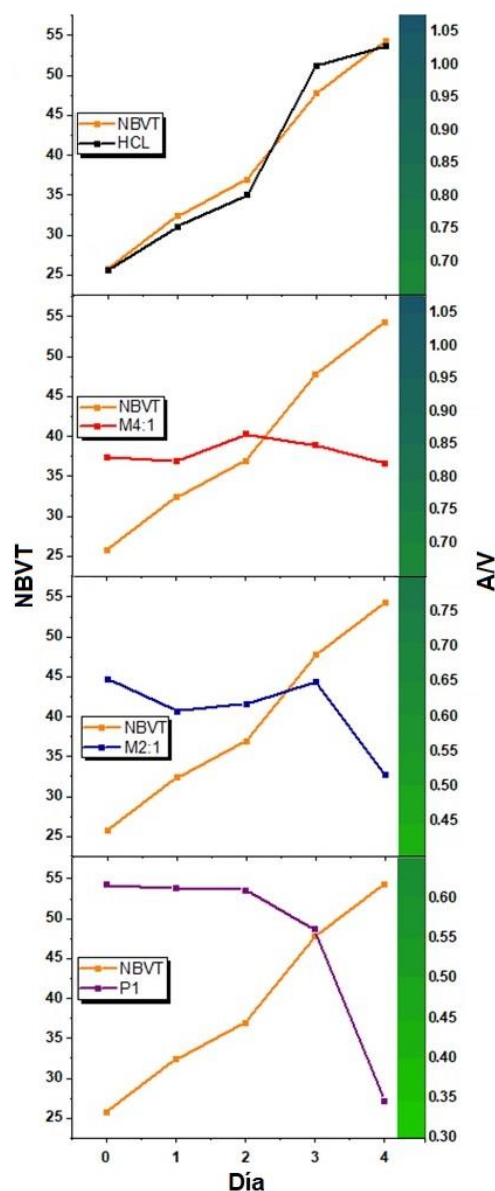


Figura 4. Comparación de la cinética con el ACC.

Kuswandi, B., Restyana, A., Abdullah, A., Heng, L. Y., & Ahmad, M. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. *Food Control* **2012**, 25(1), 184-189.

Trchová, M., Šeděnková, I., Tobolková, E., & Stejskal, J. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 86(1), 179–185.

Wang, W., Li, M., Li, H., Liu, X., Guo, T., Zhang, G., & Xiong, Y. A renewable intelligent colorimetric indicator based on polyaniline for detecting freshness of tilapia. *Packag. Technol. Sci.* **2018**, 31(3), 133-140.

Yoon, S.-B., Yoon, E.-H., & Kim, K.-B. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications. *J. Power Sources*, **2011**, 196(24), 10791–10797.

“Healthy profit margins for aquaculture companies drive search for new salmon supply”, GLOBEFISH - Information and Analysis on World Fish Trade, 24 de Junio de 2019, <http://www.fao.org/in-action/globefish/market-reports/resource-detail/en/c/1199364/>, Consultado el 25 de Julio de 2019.

Connell, J. J. (1975). *Control of fish quality* (Vol. 17). Surrey, UK: fishing news books.

Dabadé, D. S., den Besten, H. M., Azokpota, P., Nout, M. R., Hounhouigan, D. J., & Zwietering, M. H. Spoilage evaluation, shelf-life prediction, and potential spoilage organisms of tropical brackish water shrimp (*Penaeus notialis*) at different storage temperatures. *Food microbiol.* **2005**, 48, 8-16.

De Albuquerque, J. E., Mattoso, L. H. C., Faria, R. M., Masters, J. G., & MacDiarmid, A. G. Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. *Synth. Met.* **2004**, 146(1), 1-10.

Domínguez-Aragón, A. Aplicación de poli(anilina)s en almacenamiento de energía y sensado de aminas. Tesis doctoral, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, agosto de 2017.

Kuswandi, B., Restyana, A., Abdullah, A., Heng, L. Y., & Ahmad, M. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. *Food Control* **2012**, 25(1), 184-189.

Trchová, M., Šeděnková, I., Tobolková, E., & Stejskal, J. FTIR spectroscopic and conductivity study of the

thermal degradation of polyaniline films, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 86(1), 179–185.

Wang, W., Li, M., Li, H., Liu, X., Guo, T., Zhang, G., & Xiong, Y. A renewable intelligent colorimetric indicator based on polyaniline for detecting freshness of tilapia. *Packag. Technol. Sci.* **2018**, 31(3), 133-140.

Yoon, S.-B., Yoon, E.-H., & Kim, K.-B. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications. *J. Power Sources*, **2011**, 196(24), 10791–10797.

“Healthy profit margins for aquaculture companies drive search for new salmon supply”, GLOBEFISH - Information and Analysis on World Fish Trade, 24 de Junio de 2019, <http://www.fao.org/in-action/globefish/market-reports/resource-detail/en/c/1199364/>, Consultado el 25 de Julio de 2019.

## Copolímeros anfífilos de derivados de acrilamida obtenidos vía polimerización mediada por tritocarbonatos

Nery Martha-Aguilar<sup>a</sup>, Guillermo Soriano-Moro<sup>a\*</sup>, Brenda Sánchez-Gaytán<sup>a</sup>, Valeria González-Coronel<sup>b</sup>, Teresa Zayas-Pérez<sup>a</sup>, Mayte Juárez-Meneses<sup>b</sup>.

Afiliación: a) Centro de Química-Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; b) Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. [Jesus.soriano@correo.buap.mx](mailto:Jesus.soriano@correo.buap.mx)

**Resumen:** Los polímeros en general, dependiendo de su arquitectura macromolecular, grado de polimerización, etc., pueden ser utilizados como agentes que ayudan en la síntesis de nanoestructuras, e incluso, pueden ser empleados como plantillas en donde las nanopartículas se encuentran dispersas homogéneamente sobre la matriz polimérica (nanocompositos poliméricos) exhibiendo una combinación de propiedades y, por lo tanto, un gran número de posibles aplicaciones. Dicha versatilidad se debe a que es posible modificar la morfología y el tamaño de las nanoestructuras, así también, es posible variar el tipo de matriz ya que se pueden utilizar copolímeros, combinando propiedades de dos o más polímeros dentro de una misma cadena, o biopolímeros, permitiendo reemplazar compuestos altamente tóxicos por productos obtenidos de medios naturales.

### Introducción.

Actualmente una de las aplicaciones más innovadoras de los materiales poliméricos es el uso de estos en el desarrollo de compósitos con nanoestructuras<sup>1,2</sup>. Los polímeros pueden ser utilizados en el proceso de crecimiento de nanopartículas<sup>3,4</sup> generando materiales con propiedades cuidadosamente diseñadas para satisfacer necesidades específicas, por ejemplo, algunos de estos materiales suelen ser utilizados en la medicina como medios de liberación de compuestos farmacéuticos o genéticos<sup>5-8</sup> y en áreas de ingeniería de tejidos y biomedicina<sup>9,10</sup>.

Por otra parte, el motivo principal que hace a los nanomateriales tan relevantes como para combinarlos con los polímeros, es el hecho de que a nivel nanoscópico la materia presenta propiedades químicas y físicas únicas que no solo dependen de la constitución química de la partícula, sino que el tamaño y la forma adquieren gran importancia<sup>11-13</sup>. Así, puede apreciarse que partículas de idéntica composición química pero con diferentes morfologías o tamaños presenten desigualdades en sus propiedades.

En la presente investigación, se prepararon compósitos de nanopartículas de oro (AuNPs) y poli(acrilamida) (PAM) por la técnica de emulsión inversa por radicales libres, en donde tanto el crecimiento de las nanopartículas como el del polímero se dan gradualmente por un proceso de nucleación-crecimiento<sup>14</sup>, con y sin un agente de transferencia.

La selección del tipo de dopaje y matriz se basan en que las nanopartículas derivadas de metales nobles presentan características ópticas interesantes y una alta compatibilidad con sistemas biológicos<sup>15,16</sup>. Por otra parte, la PAM suele ser utilizada como tamiz durante la electroforesis debido a que comprende una red tridimensional de poros cuyo tamaño puede ser comparable con el de algunas proteínas comunes<sup>17</sup> sirviendo como un molde perfecto para las nanopartículas, además, de su grupo amino lateral que puede interactuar directamente con las nanoestructuras y funcionar en la entrega de medicamentos (drug delivery) y en terapias fotodinámicas con la finalidad de causar la destrucción de células cancerosas<sup>5</sup>.

### Parte experimental.

#### Materiales.

Acrilamida (Aldrich, 99 %), (ACVA, Aldrich 98%), Tolueno (Fermont, 99 %), Lecitina (Química Mercurio), Agua destilada. El Nopal y la espinaca fueron obtenidos en mercados locales.

#### Métodos.

Fueron preparados 6 compósitos de PAM con AuNPs bajo diferentes condiciones. 3 de estos materiales se sintetizaron utilizando Tritocarbonato de bencilo como agente de transferencia en la polimerización (estos materiales son identificados por un \* en su etiqueta correspondiente).

### Síntesis del agente de transferencia Tritiocarbonato de bencilo.

El procedimiento para la obtención de este agente es el reportado en la literatura por Arzehgar<sup>18</sup>. Fueron añadidos 3g de NH<sub>4</sub>OAc y 1 g de CS<sub>2</sub> a 12 mL de DMSO bajo agitación constante y a temperatura ambiente, dicha mezcla presenta un color rojizo característico. Después de 15 minutos, se adicionaron 1.3 g de bromuro de bencilo e inmediatamente se observó un cambio de coloración a amarillo indicando que la reacción se ha llevado a cabo, como se puede apreciar en la Figura 1. Esta mezcla se sometió a agitación a temperatura ambiente por 85 minutos.



Figura 1. Comparación del cambio de color al agregar el bromuro de bencilo a la reacción.

Para la recuperación del producto, la mezcla de reacción se lavó con Hexano y posteriormente dicha fase fue concentrada hasta observar un líquido de consistencia aceitosa.

### Biosíntesis de nanopartículas de oro *ex-situ*

La síntesis de AuNPs a imitar consiste en el método de semilla propuesto por El-Sayed<sup>19</sup> usado convencionalmente para obtener estructuras anisotrópicas.

La metodología consiste en 2 pasos: La formación de una semilla y posteriormente el crecimiento de esta añadiendo una fracción de la solución semilla a una solución de crecimiento en donde se encuentra disuelto un agente de nucleación que ayudara a la reducción del oro, Figura 2.

Figura 2. Preparación de la solución semilla y la de crecimiento.

Para la solución semilla se añadieron extractos naturales de nopal y de espinaca, así como una solución de HAuCl<sub>4</sub> al 0.0012M. Por otra parte para la solución de crecimiento nuevamente se añadieron los extractos de espinaca y nopal, así como la solución de HAuCl<sub>4</sub> a la misma concentración pero ahora se anexó una solución de AgNO<sub>3</sub> al 0.008 M, Tabla 1.

Por último, se añadieron 0.5 mL de la solución semilla a la solución de crecimiento.

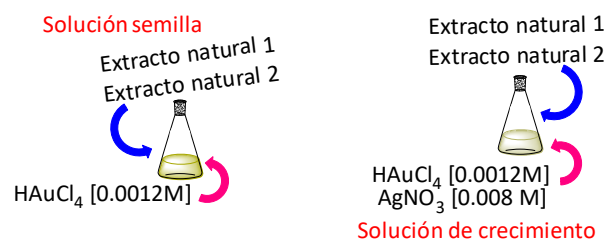
Para obtener los extractos utilizados, se añadieron 45g de espinaca y nopal, por separado, a 150 mL de agua hirviendo respectivamente, dicho proceso duró hasta que se evaporaron 90 mL de agua. Las soluciones fueron filtradas y centrifugadas para eliminar impurezas.

Tabla 1. Cantidades utilizadas para sintetizar las nanopartículas *ex-situ*.

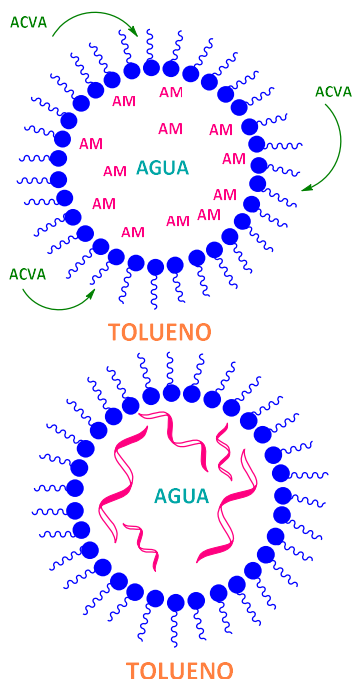
	Nopal (mL)	Espinaca (mL)	HAuCl <sub>4</sub> (mL)	AgNO <sub>3</sub> (mL)
<b>Solución semilla</b>	3	0.5	2.5	-
<b>Solución crecimiento</b>	3	0.1	0.5	2.5

### Síntesis de compositos

En una polimerización radicalaria por emulsión inversa, el monómero hidrófilo disuelto en solución acuosa es dispersado en una fase continua orgánica usando un agente surfactante. La iniciación tiene lugar cuando un fragmento de iniciador migra hacia una micela y reacciona con una molécula de monómero comenzando la etapa de propagación, en este punto la micela es considerada como una partícula, finalizando con el consumo casi totalitario del monómero.







**Figura 3.** Proceso de polimerización por emulsión inversa.

En nuestra investigación, se utilizó Tolueno como fase continua, el monómero fue acrilamida, como iniciador ACVA y lecitina de soya como surfactante. La metodología empleada para obtener los materiales fue polimerización por emulsión inversa. Primeramente el sistema de reacción se purgó con una atmosfera inerte ( $N_2$ ), posteriormente se añadieron 0.08 g de lecitina de soya disuelta en 9 mL de tolueno. Consecutivamente se añaden 0.4 g de acrilamida disuelta en 8 mL de la fase dispersa (fase acuosa) y por último 0.016 g de ACVA disuelto en 3 mL de la fase orgánica. En 3 polimerizaciones realizadas (marcadas con \*), se agregaron 0.02 g del agente de transferencia con la finalidad de observar algún cambio en los materiales obtenidos, dicho agente fue añadido al sistema de reacción antes del iniciador.

Una vez que el polímero se ha formado, se precipita en algún solvente donde sea insoluble, en este caso se utilizó metanol.

La variación entre las 6 polimerizaciones realizadas fue la fase dispersa (fase acuosa) ya que para las síntesis ENA y ENA\* se utilizaron 8 mL de la solución de nanopartículas preparadas *ex-situ*. En el caso de las reacciones ENB y ENB\* la fase acuosa fue la mezcla de la solución semilla y la de crecimiento (0.5 mL +6.1 mL) en las mismas proporciones mostradas

en la Tabla 1 más 1.4 mL de agua y por último para las ENC y ENC\* se empleó 3.5 mL de la solución de  $H AuCl_4$  0.0012M más 4.5 mL de agua Tabla 2.

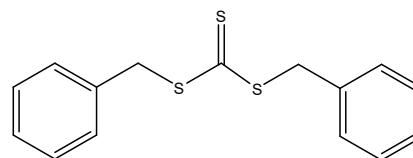
**Tabla 2.** Tipo de fase dispersa utilizada para las diferentes polimerizaciones.

ENA ENA*	ENB ENB*	ENC ENC*
Solución de AuNps	Solución semilla/crecimiento + agua	Solución $H AuCl_4$ + Agua

### Resultados y discusión.

#### RMN $^{13}C$ del Tritiocarbonato de bencilo.

La figura 4 muestra la estructura del agente de transferencia, que nos servirá de guía para analizar el espectro de resonancia  $^{13}C$  obtenido.



**Figura 4.** Estructura del Tritiocarbonato de bencilo.

En el espectro, Figura 5, podemos encontrar a un desplazamiento de 42 ppm las señales de los carbonos secundarios adyacentes a los azufres. Los carbonos aromáticos unidos directamente a estos  $CH_2$  se ubican a 137 ppm. A 129 ppm se observan los carbonos aromáticos en posición meta y a 127 los que se encuentran en posición orto y para con respecto al sustituyente. Por último la señal más importante se encuentra a 226 ppm y corresponde a la del carbono cuaternario unido a los 3 azufres.

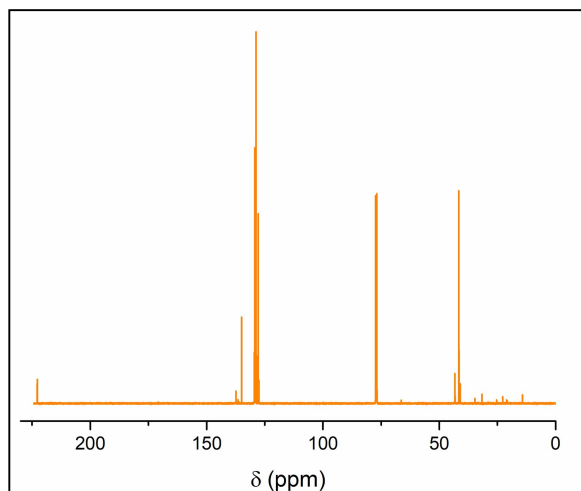


Figura 5. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del Tritiocarbonato de bencilo.

**Uv-Vis de las AuNPs**

La figura 6 muestra el espectro de Uv-Vis de las nanoparticulas de oro preparas *ex-situ*. En esta imagen es posible apreciar un plasmon ancho que se encuentra aproximadamente a 580 nm que es característico de nanoparticulas de oro. El hecho de poseer esta anchura se le puede atribuir a la existencia variada de morfologías anisotrópicas.

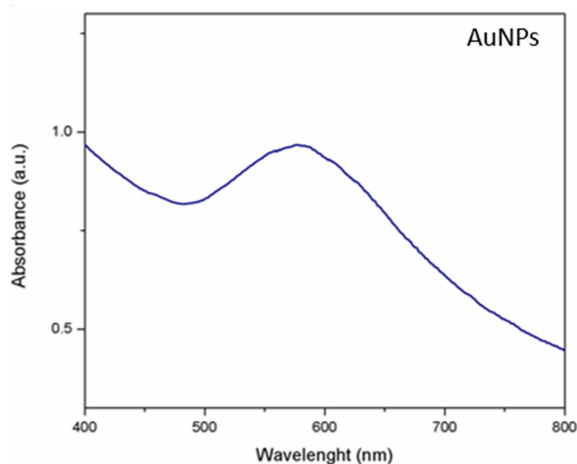


Figura 6. Espectro Uv-Vis de AuNPs.

**FTIR de los compositos.**

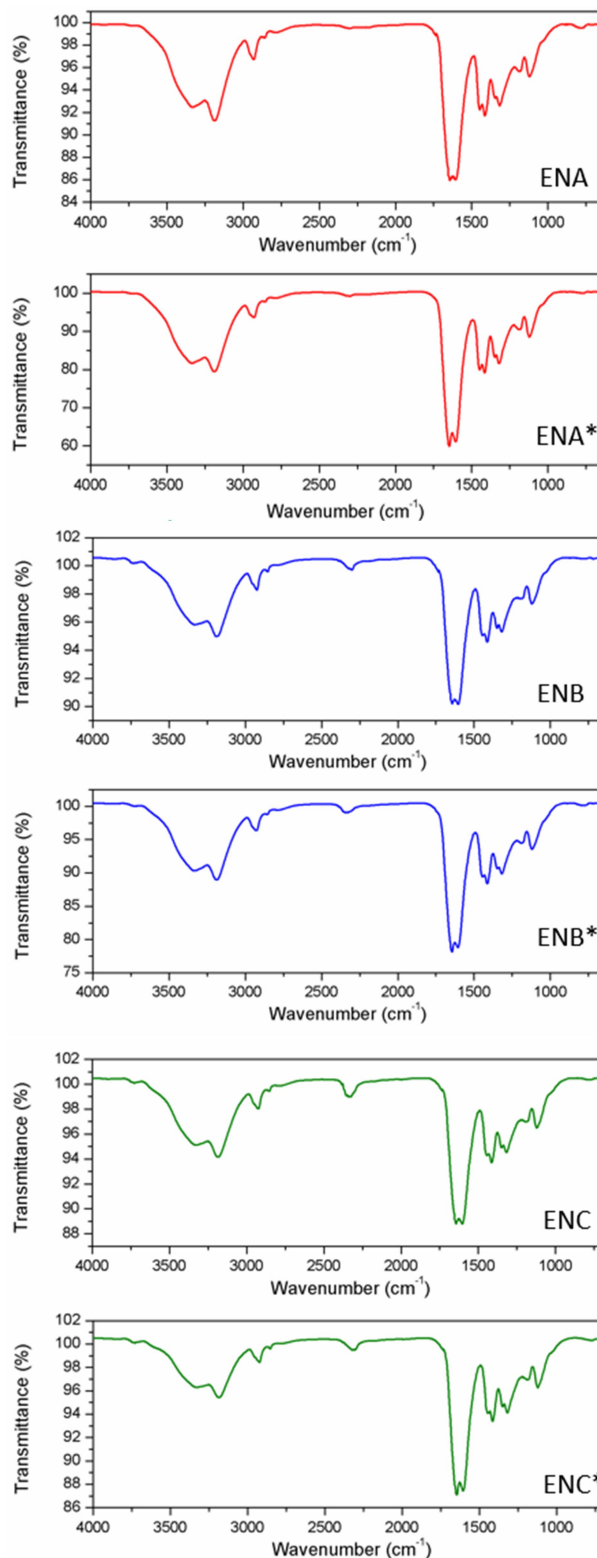


Figura 7. Espectros FTIR de los compositos preparados.

Los espectros mostrados en la figura 7 corresponden a los compositos preparados y es posible apreciar que la existencia de las nanoparticulas dentro de la matriz polimérica no afecta la estructura química. En cada uno de los espectros obtenidos podemos observar las bandas a  $3300\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace N-H, así como también la banda a  $1700\text{ cm}^{-1}$  característica del carbonilo del grupo amino.

**DLS de los compositos.**

Esta caracterización es una de las más importantes para el área de nanomateriales ya que nos ayuda a conocer cuál es el tamaño de las nanoparticulas sintetizadas. Analizando la figura 8 podemos darnos cuenta que las nanoparticulas con tamaños por arriba de 40 nm con las preparadas *ex-situ* con los extractos naturales. También es posible apreciar que no es necesario el uso de agentes reductores y encapsulantes externos, como es el caso de las síntesis ENB y ENB\*, ya que el polímero actúa por si solo como este tipo de agentes y se logran obtener nanoparticulas de tamaños inferiores a 30 nm, lo que habla muy bien de este proceso de preparación.

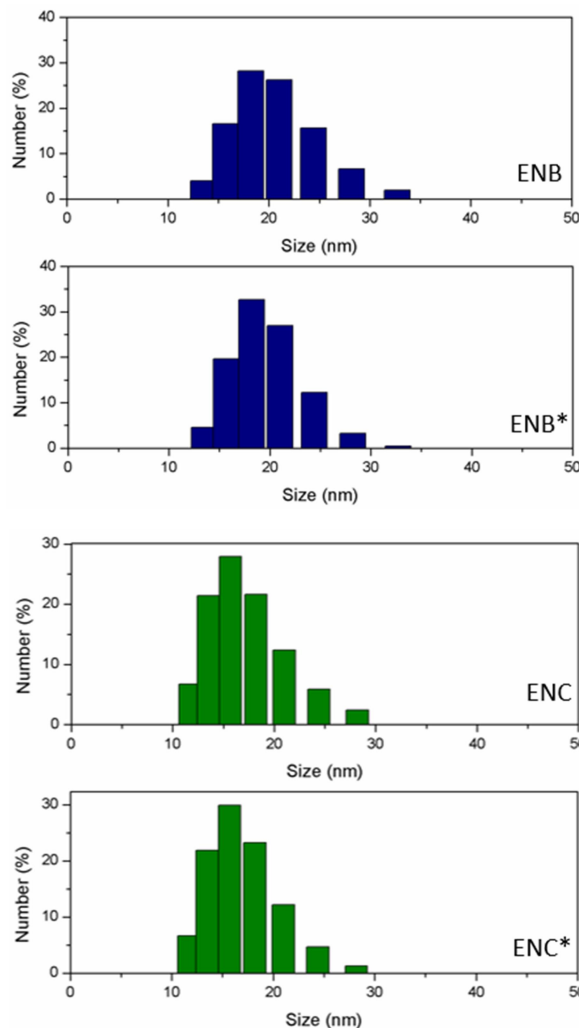
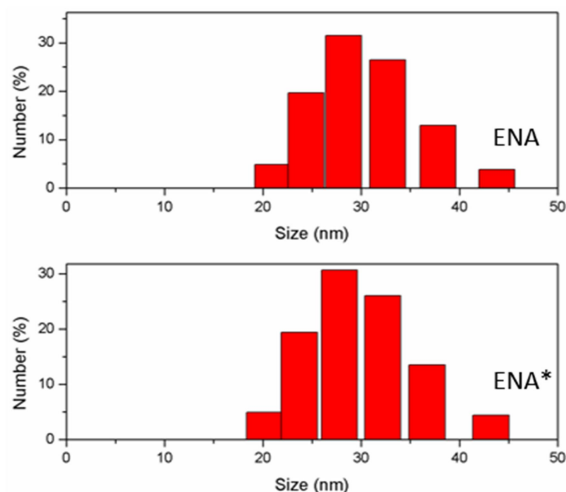


Figura 8. Análisis DLS para las nanoparticulas presentes en los compositos preparados.

**Conclusiones.**

Los resultados obtenidos muestran que se han generado materiales compósitos basados en acrilamida y nanoparticulas de oro. Es importante señalar que al realizar la reducción del oro *in-situ* el número de nanoparticulas con un diámetro mayor a 30 nm se ve reducido ya que la cadena polimérica impide una aglomeración de las nanoparticulas formando una especie de copolímero. Con la adición del agente de transferencia no se observa ningún cambio significativo

**Agradecimientos.**

Se agradece a la VIEP-BUAP por el financiamiento otorgado a través del proyecto 100265377-2019.

## Referencias.

- (1) Akpan, E. I.; Shen, X.; Wetzel, B.; Friedrich, K. Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites. In *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*; Elsevier, 2019; pp 47–83. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814064-2.00002-0>.
- (2) Hanemann, T.; Szabó, D. V. *Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications*; 2010; Vol. 3. <https://doi.org/10.3390/ma3063468>.
- (3) Birsan, I.-G.; Roman, I.; Bria, V.; Ungureanu, V.; Cîrciumaru, A. Polymer Nanocomposites. *MRS Bull.* **2007**, 32 (04), 314–322. <https://doi.org/10.1021/bk-2002-0804>.
- (4) Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Smith, H. I.; Vancso, G. J.; Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Smith, H. I. Fabrication of Nanostructures with Long-Range Order Using Block Copolymer Lithography. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (15), 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.
- (5) Kurupparachchi, M.; Savoie, H.; Lowry, A.; Alonso, C.; Boyle, R. W. Polyacrylamide Nanoparticles as a Delivery System in Photodynamic Therapy. *Mol. Pharm.* **2011**, 920–931. <https://doi.org/10.1021/mp200023y>.
- (6) Jaiswal, S.; Dutta, P. K.; Kumar, S.; Koh, J.; Pandey, S. Methyl Methacrylate Modi Fi Ed Chitosan : Synthesis , Characterization and Application in Drug and Gene Delivery. *Carbohydr. Polym. J.* **2019**, 211 (September 2018), 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.104>.
- (7) Adams, M. L.; Lavasanifar, A.; Kwon, G. S. Amphiphilic Block Copolymers for Drug Delivery. *J. Pharm. Sci.* **2003**, 92 (7), 1343–1355. <https://doi.org/10.1002/jps.10397>.
- (8) Kalia, S.; Sabaa, M. W. *Polysaccharide Based Graft Copolymers*; 2013; Vol. 9783642365. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36566-9>.
- (9) Mahmoud Elsbahya and Karen L. Wooley. NIH Public Access. **2013**, 41 (7), 2545–2561. <https://doi.org/10.1039/c2cs15327k>.Design.
- (10) Armentano, I.; Dottori, M.; Fortunati, E.; Mattioli, S.; Kenny, J. M. Biodegradable Polymer Matrix Nanocomposites for Tissue Engineering: A Review. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95 (11), 2126–2146. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.00>.
- (11) Sumithra, M.; Aparna, Y.; Raghavendra Rao, P.; Srinivasa Reddy, K.; Ranjith Reddy, P. Morphological Change of Silver Nanoparticles by the Effect of Synthesis Parameters. *Mater. Today Proc.* **2016**, 3 (6), 2278–2283. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.137>.
- (12) Li, S.; Meng Lin, M.; Toprak, M. S.; Kim, D. K.; Muhammed, M. Nanocomposites of Polymer and Inorganic Nanoparticles for Optical and Magnetic Applications. *Nano Rev.* **2010**, 1 (1), 5214. <https://doi.org/10.3402/nano.v1i0.5214>.
- (13) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arab. J. Chem.* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- (14) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Mater.* **2003**, 15 (10), 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732l>.
- (15) Siddiqi, K. S.; Husen, A. Recent Advances in Plant-Mediated Engineered Gold Nanoparticles and Their Application in Biological System. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2017**, 40, 10–23. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.11.012>.
- (16) Navaei, A.; Saini, H.; Christenson, W.; Sullivan, R. T.; Ros, R.; Nikkhah, M. Gold Nanorod-Incorporated Gelatin-Based Conductive Hydrogels for Engineering Cardiac Tissue Constructs. *Acta Biomater.* **2016**, 41, 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.05.027>.
- (17) Banga, J. P. SDS-Polyacrylamide Gel Electrophoresis (SDS-Page). *Encyclopedia of Immunology*; 1998; pp 2143–2144. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/rwei.1999.0541>.
- (18) Arzehgar, Z.; Ahmadi, H. A Convenient One-Pot Method for the Synthesis of Symmetrical Dialkyl Trithiocarbonates Using NH<sub>4</sub> OAc under Mild Neutral Conditions. *J. Chinese Chem. Soc.* **2019**, 66 (3), 303–306. <https://doi.org/10.1002/jccs.201800062>.
- (19) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **2003**, 15 (10), 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732l>.

## Análisis estadístico de los resultados de mediciones viscosimétricas de muestras de Carboximetil celulosa (CMC) de diferentes pesos moleculares.

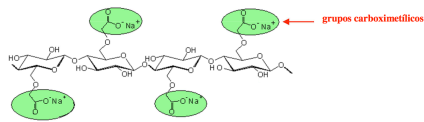
Gabriela Escobar Vázquez<sup>a\*</sup>, Antonio Martínez Richa<sup>a</sup>, Alejandro Gil Villegas Montiel<sup>b</sup>.

a) Departamento de Química (DCNE), Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N, CP 36050: \*gabrellescobar@gmail.com; b) Departamento de Ingeniería Física de la División de Ciencias e Ingenierías (DCI), Campus León de la Universidad de Guanajuato. Loma del Bosque #103, Lomas del Bosque, Lomas del Campestre, CP 37150.

**Resumen:** La carboximetil celulosa (CMC) es un biopolímero muy importante, ya que tiene muchas aplicaciones en industria de los cosméticos, alimentos, farmacéutica, etc. En este trabajo se presentan resultados de mediciones viscosimétricas de tres muestras de CMC en disoluciones acuosas a diferentes temperaturas y pHs. Se derivaron los valores de viscosidad intrínseca y estos valores se relacionaron con la geometría molecular. La viscosidad intrínseca se determinó utilizando las siguientes ecuaciones: Huggins, Kraemer, Martin, Maron-Resnick, Schulz-Blaschke, Arrhenius-Roether y Fuoss. Se calcularon las correspondientes expresiones para cada condición de temperatura y pHs. Las diferentes ecuaciones se comparan y se evalúan con sus respectivos porcentajes de errores relativos. Con respecto a la medición de la viscosidad intrínseca, los coeficientes de correlación observados para las ecuaciones de Martin, Schulz-Blaschke y Fuoss son adecuados y comparables a los observados al usar la ecuación de Huggins.

### Introducción.

La carboximetilcelulosa (CMC) es un polímero lineal derivado de la celulosa, considerado un polielectrolito aniónico (ver esquema), soluble en agua con aplicaciones en la industria de alimentos, farmacéutica, cosmético, papel, entre otras.



Una de las propiedades reológicas de polímeros en solución es la viscosidad, ya que esta puede proporcionar información relevante sobre el polímero (tamaño o longitud espacial de la molécula).

En el laboratorio se miden las viscosidades relativa, específica, reducida e inherente de soluciones de CMC, utilizando un viscosímetro capilar Cannon-Fenske del No. 100.

Las viscosidad intrínseca de los polímeros puede ser calculada a partir de las mediciones anteriores, mediante ecuaciones clásicas como las de Huggins<sup>[2]</sup>, Kraemer<sup>[3]</sup>, Martin<sup>[4]</sup>, Maron-Reznik<sup>[5]</sup>, Schulz-Blaschke<sup>[6]</sup>, Arrhenius-Roether<sup>[7]</sup> y Fuoss<sup>[8]</sup>.

Conociendo la viscosidad intrínseca se puede determinar el peso molecular de los polímeros, a través de la ecuación Mark-Houwink<sup>[9],[10]</sup>:  $[\eta] = k M^\alpha$ , en donde las constantes  $k$  y  $\alpha$  se calculan determinando la viscosidad intrínseca y el peso molecular medio numérico o en peso, de fracciones o

muestras de polímeros de diferentes pesos moleculares.

**Parte experimental.** Los reactivos utilizados en el presente trabajo fueron adquiridos por Company Sigma-Aldrich Fluka. Las muestras acuosas se prepararon con concentraciones de 0.04-0.96 g/dl, con diferentes valores de pH: pH 4 (buffer de citrato de sodio y agua destilada), pH 5 (buffer de biftalato de potasio, timol y agua destilada), pH 7 (buffer de fosfato y agua destilada), pH 10 (buffer de Borato), pH 11 (buffer de carbonato de sodio, hidróxido de sodio, formaldehido y agua destilada), pH 12 (buffer de fosfato de sodio tribásico, hidróxido de sodio, timol y agua destilada), y pH 14 (solución de KOH en agua destilada). A partir del tiempo de elución del disolvente y de la disolución correspondiente, se calcularon las viscosidades relativas, específica, reducida e inherente.

**Instrumentación.** Las mediciones se hicieron en un viscosímetro Cannon-Fenske No. 100 y los tiempos de elución se midieron en el rango de temperaturas de 25-45 °C en baño termostático.

### Resultados y discusión.

A partir del tiempo de vertido del disolvente y de la disolución correspondiente, se han calculado las

viscosidades relativas, específica, reducida e inherente según las expresiones:

- $\eta_{rel} = t/t_0$  viscosidad relativa
- $\eta_{sp} = t - t_0/t_0$  viscosidad específica
- $\eta_{red} = \eta_{sp}/c$  viscosidad reducida
- $\eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / c$  viscosidad inherente

donde  $t_0$  y  $t$  corresponden a los tiempos de flujo del disolvente y de cada disolución respectivamente. Se han establecido una serie de ecuaciones empíricas que permiten el calculo de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , a través de las expresiones:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2 c \quad (\text{Huggins})$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k_K[\eta]^2 c \quad (\text{Kraemer})$$

$$\ln \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \ln[\eta] + k_M[\eta]c \quad (\text{Martin})$$

$$\frac{\Delta}{c^2} = \left( [\eta]^2 / 2 \right) + (k_{M-R} - 1/3)[\eta]^3 c$$

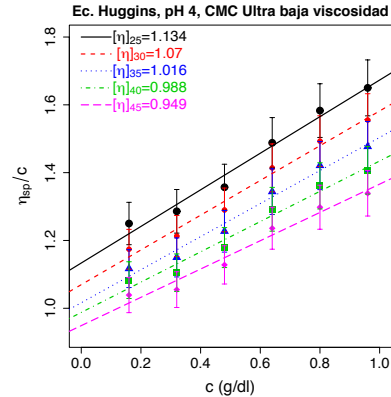
$$\Delta = \eta_{sp} - \ln \eta_{rel} \quad (\text{Maron-Reznik})$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_{SB} [\eta] \eta_{sp} \quad (\text{Schulz-Blascke})$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - K_{AR} [\eta] \ln \eta_{rel} \quad (\text{Arrhenius-Rother})$$

$$\frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{1}{[\eta]} + K_F \frac{1}{[\eta]} c^{1/2} \quad (\text{Fuoss})$$

En la figura 1 se muestra las gráficas de viscosidades reducidas ( $\eta_{sp}/c$ ) frente a las concentraciones, y se obtiene una serie de puntos, cuyo ajuste lineal da una recta. A partir de la ordenada en el origen se calcula la viscosidad intrínseca y de la pendiente el valor de la constante  $k_H$  de Huggins, este análisis se realizo para la muestra de CMC ultra baja viscosidad a un pH 4 y temperaturas de 25-45°C. Este mismo procedimiento se llevo a cabo para los diferentes pHs y para las expresiones de Kraemer, Martin, Maron-Reznik, Schulz-Blaschke, Arrhenius-Roether y Fuoss.



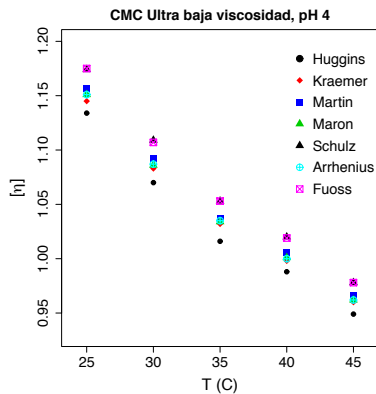
**Figura 1.** En el grafico se muestra como se determino la viscosidad intrínseca (intersección en el origen de la ordenada del ajuste lineal) y el valor de  $k_H$  (pendiente del ajuste lineal), para la ecuación de Huggins a un pH 4, para una muestra CMC ultra baja viscosidad.

En la Tabla 1, se presenta los datos correspondientes de las viscosidades intrínsecas a temperaturas de 25-45°C y las correspondientes constantes  $k_H$ ,  $k_M$ ,  $k_S$  y  $k_F$  para soluciones de CMC ultra baja viscosidad y pH 4. En esta tabla se tiene solo la viscosidad intrínseca a partir de cuatro ecuaciones clásicas. Se eligieron estas ecuaciones debido a que son las que presentan el mejor porcentaje de errores relativos.

**Tabla 1.** Datos para una muestra de CMC de ultra baja viscosidad y pH 4, en el rango de temperaturas de 25-45 °C.

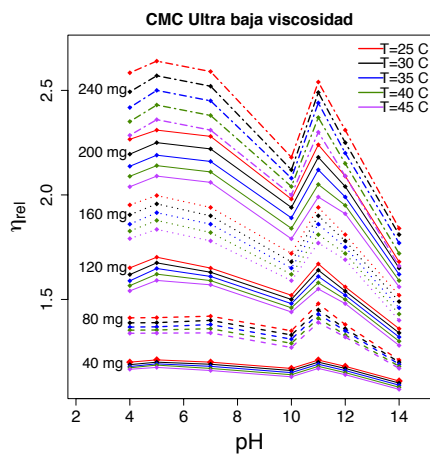
	Huggins	Martin	Schulz	Fuoss
$[\eta]_{25}$	1.134	1.157	1.174	1.175
k	0.420	0.325	0.264	-0.618
R <sup>2</sup>	0.978	0.980	0.988	0.981
$[\eta]_{30}$	1.070	1.092	1.109	1.107
k	0.447	0.347	0.280	-0.623
R <sup>2</sup>	0.938	0.963	0.988	0.982
$[\eta]_{35}$	1.016	1.037	1.053	1.053
k	0.473	0.366	0.295	-0.624
R <sup>2</sup>	0.981	0.981	0.986	0.980
$[\eta]_{40}$	0.988	1.006	1.020	1.019
K	0.458	0.360	0.294	-0.600
R <sup>2</sup>	0.973	0.973	0.981	0.972
$[\eta]_{45}$	0.949	0.966	0.978	0.978
k	0.463	0.367	0.302	-0.590
R <sup>2</sup>	0.969	0.968	0.977	0.966

En figura 2 se muestra la gráfica de viscosidad intrínseca frente a las temperaturas de las diferentes ecuaciones analizadas para una muestra de CMC ultra baja viscosidad y pH 4.

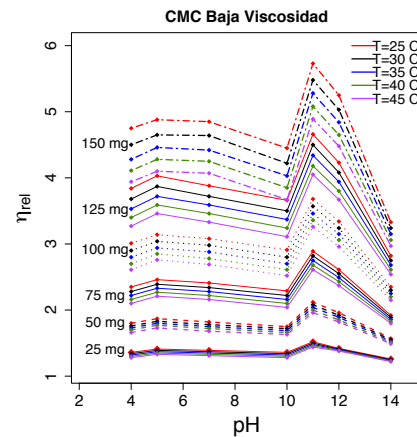


**Figura 2.** En esta grafica se muestra la coincidencia entre las diferentes ecuaciones para determinar la viscosidad intrínseca y los efectos de la temperatura en la viscosidad.

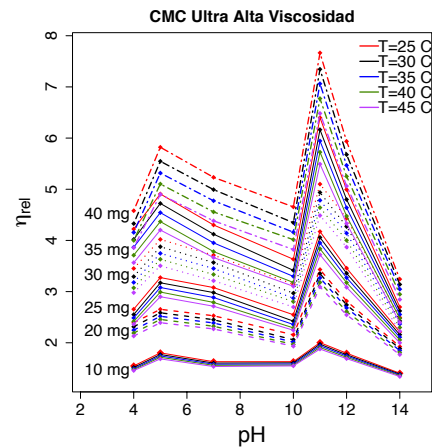
En las Figura 3-5 se muestra gráficamente las viscosidades relativas frente a los pHs, para diferentes concentraciones y diferentes temperaturas de tres muestras de CMC (ultra baja viscosidad, baja viscosidad y ultra alta viscosidad). Se observa la estabilidad de la viscosidad de las soluciones de CMC entre pH 4 y pH 9. Además se observan cambios en  $[\eta]$  entre pH 4 y pH 9. A pH 10 se observa una disminución en la viscosidad intrínseca, y posteriormente un aumento de la viscosidad que iguala o rebasa a la viscosidad en pH ácidos. A valores mayores de pH se observa una disminución drástica, este comportamiento se observa en las gráficas de las tres muestras.



**Figura 3.** Variación de la viscosidad relativa para CMC de ultra baja viscosidad.



**Figura 4.** Variación de la viscosidad relativa para CMC de baja viscosidad.



**Figura 5.** Variación de la viscosidad relativa para CMC de alta viscosidad.

### Conclusiones.

Los diferentes métodos para determinar  $[\eta]$  son comparados y evaluados con sus respectivos coeficientes de correlación. Al analizar los resultados para determinar la viscosidad intrínseca en base al coeficiente de correlación, se concluye que son más precisas las determinaciones hechas con las siguientes ecuaciones: Huggins, Martin, Schulz-Blaschke y Fuoss.

Por otro lado, los cambios de fase que se observan en la grafica de la viscosidad relativa frente a los pHs, se considera que se deben a cambios conformacionales generados a partir de asociaciones intermoleculares.

### Referencias.

[1] Sun, S. F. Physical Chemistry of Macromolecules: Basic principles and issues, 2nd Edition, Wiley: New York, 2004.

[2] Huggins, M.L. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 2716.

[3] Kraemer, E.O. Molecular weights of celluloses, *Ind. Eng. Chem.*, **1938**, 30, 1200-1203.

[4] Martin, A.F. Viscosity and particle shape in colloid solutions, *Abstr. 103<sup>rd</sup> Am Chem. Soc. Meeting*, **1942**.

[5] Maron, S. H. and Reznik, R. B. A new method for determination of intrinsic viscosity, *J. of polymer science*, **1969**, 7, 309-324.

[6] Schulz, G. V. and F. Blaschke, *J. Prakt.*, **1946**.

[7] Arrhenius SF (1887) *Z Physik Chem.* 1 285; *Medd. Vetensk. Nobel Institut* 3 (1916) 13; *Biochem. J.* 11, **1917**, 112.

[8] Fuoss R. M., "Viscosity function for polyelectrolytes", *J. Polymer Sci.*, vol. 3, pp.603-604, **1948**.

[9] Mark, H. in *Der feste Körper*, Leipzig, Germany: Hirzel, **1938**, 65-104.

[10] Houwink, R. **1940**. Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten polymerisationsgraden bei hochpolymeren. *J. Prakt. Chem.*, 157, 15.



## **Síntesis verde, a través del copolímero tribloque P103, de nanopartículas de oro y plata catalíticamente activas**

Autores: Frida K. Rivas Moreno, Nancy Tepale Ochoa\*, Adan Luna Flores, Valeria J. González Coronel.

Facultad de Ingeniería Química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Avenida San Claudio y 18 Sur, 72570, Puebla, PUE., México.

**Resumen:** La forma y el tamaño de las nanopartículas metálicas utilizadas para decorar la superficie de  $\text{TiO}_2$  tienen influencia en las propiedades fotocatalíticas del semiconductor y por ende en la degradación de contaminantes. En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas esféricas de Ag y Au, con el método de un solo paso, con diferentes concentraciones de copolímeros tribloque anfífilos Pluronic P103 y F127. Los materiales obtenidos se caracterizan mediante espectroscopía UV-Vis, dispersión dinámica de luz, espectroscopía de reflectancia difusa, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión. De los resultados obtenidos se observa que la característica hidrofóbica del Pluronic P103, favorece la formación de nanopartículas esféricas de Au y Ag, cuyo tamaño y forma favorecen la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  en la degradación de azul de metileno (AM)

### **Introducción.**

Recientemente, se han desarrollado diferentes estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  con luz visible, como son: dopado y/o decorado (metal y/o no metal). La formación de una unión entre un semiconductor con un metal, no sólo resulta en una trampa eficiente de electrones, lo que previene la recombinación de pares electrón-hueco, lo cual mejora el desempeño fotocatalítico, sino que también genera cierta Resonancia Plasmónica de Superficie Localizada (LSPR, por sus siglas en inglés, *Localized Surface Plasmon Resonance*), lo cual contribuye a una mayor absorción de radiación (el tipo de radiación absorbida depende del metal) y a la excitación de portadores de carga activos (Craciun, 2017). Entre los metales más comunes que presentan LSPR se encuentran el Au, Ag, Pt y Pd, en tamaños nanométricos. Al modificar la superficie del  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas metálicas se mejoran sus propiedades fotocatalíticas, ampliando su rango de activación de la radiación UV, a UV-Visible, lo que representa un beneficio porque la fuente de activación puede ser la energía solar (Ansari, 2015).

Existen diferentes técnicas para sintetizar nanopartículas, sin embargo, el método de Sakai (Sakai, 2005 y 2004) que utiliza copolímeros tribloque en solución acuosa, ha sido utilizado ampliamente debido a que se ha clasificado dentro de la síntesis verde.

Los copolímeros de tres bloques, con bloques finales 'insolubles', a menudo forman micelas o redes

informales de tipo "flor", a través de la asociación de los bloques hidrofobos en concentraciones acuosas por arriba de la concentración micelar crítica (cmc) o a temperaturas específicas conocida como temperatura micelar crítica (cmt). Un calentamiento superior a la cmt reducirá la hidratación de las micelas generando una fase hidrofoba, a este punto se le conoce como punto de enturbiamiento (cp, por sus siglas en inglés). Las concentraciones de soluciones acuosas de copolímero poseen una cmt y cp específicos. (Alexandridis, 1994; Lowe, 2007; Bakshi, 2014; Khullar, 2011).

Los copolímeros tribloques comerciales utilizados en aplicaciones industriales, como Pluronic® tienen la característica de ser tensoactivos no iónicos, su estructura comprende unidades repetidas de polióxido de etileno (PEO) y polióxido de propileno (PPO), abreviados como PEO-PPO-PEO. Estos copolímeros tribloque adquieren una característica hidrofílica cuando el número de unidades de PEO excede al número de unidades de PPO. De manera inversa, cuando el número de unidades de PPO es mayor al número de unidades de PEO adquiere una característica hidrofóbica (Alexandridis, 2011; Shou, 2011; Khullar, 2010; Sakai, 2005).

El copolímero Pluronic® P103 tiene una estructura de 60 unidades de PO como bloque central y 17 unidades de EO a cada lado del bloque central, lo que le da la característica predominantemente hidrofóbica. El copolímero Pluronic® F127 tiene 65 unidades PO en el bloque central y 100 unidades EO en cada extremo del

bloque central, lo que le provee la característica predominantemente hidrofílica (Sakai, 2004).

En este trabajo se pretende comparar el compartamiento de los copolímeros comerciales Pluronic P103 y F127, utilizados en la síntesis de nanopartículas de Ag y Au, para la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno.

### Parte experimental.

**Materiales.** Tetracloruro áurico (III) hidrato ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Aldrich, 99.94 %), copolímero tribloque comerciales, Pluronic P103 y P127, Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) (Aldrich, 99.9999 %) y borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Aldrich,  $\geq 98.0$  %). Cabe mencionar que todos los reactivos se usan directamente, sin purificación adicional.

**Síntesis de Au NP.** Se preparan soluciones acuosas de copolímero tribloque P103 y F127 (ambos al 0.5, 1.0 y 10 % en peso) y son colocadas en un baño de agua a 30 °C por 12 horas para asegurar la estabilización de las micelas. Las soluciones acuosas de copolímeros y la solución acuosa 2 mM de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , son almacenados en viales de vidrio. La proporción de la mezcla de  $\text{HAuCl}_4$  y solución polimérica es de 1:9. La concentración de  $\text{HAuCl}_4$ , se mantuvo constante en todas las mezclas. Las reacciones se llevaron a cabo en un baño de agua durante 4 horas.

**Síntesis de Ag NP.** Las soluciones acuosas de copolímeros tribloque P103 y F127 (ambos al 0, 0.01, 0.1 y 1.0 % en peso) son colocadas en un baño de agua a 30 °C por 12 horas. Las soluciones acuosas de copolímero, las soluciones acuosas 1 mM de  $\text{AgNO}_3$  como precursor de las nanopartículas de Ag y solución 7 mM de  $\text{NaBH}_4$ , son almacenados en viales de vidrio. La proporción de la mezcla de  $\text{AgNO}_3$ , solución de  $\text{NaBH}_4$  y solución polimérica es de 1:4:4. La concentración de  $\text{AgNO}_3$ , se mantuvo constante en todas las mezclas. Las reacciones se llevaron a cabo en un baño de agua durante 4 horas, a 30 °C.

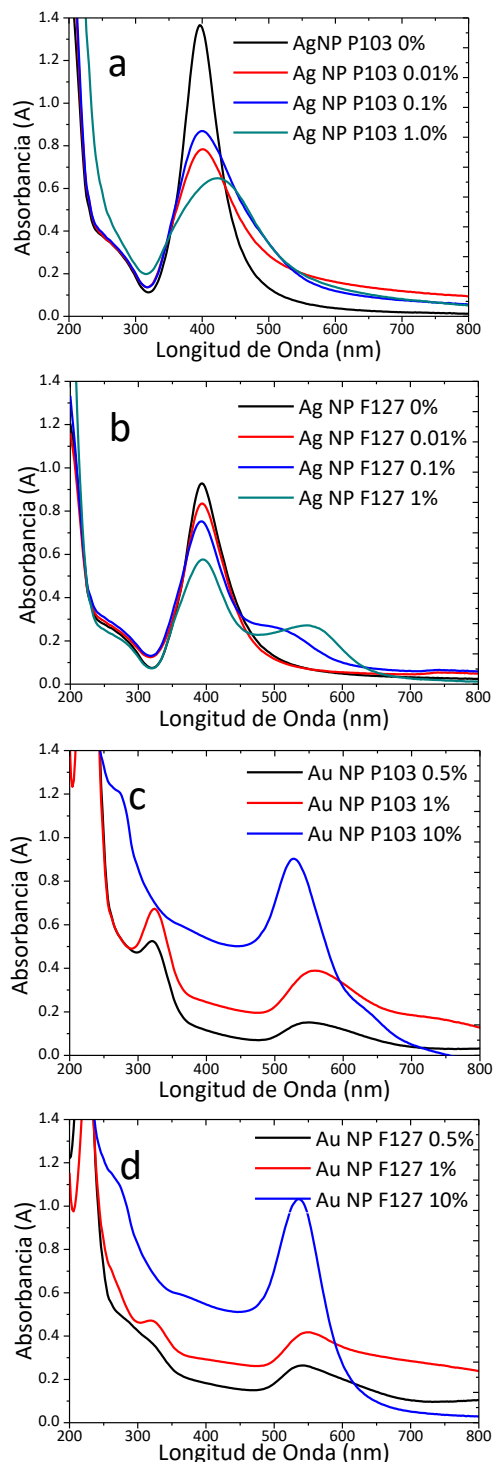
**Decorado de  $\text{TiO}_2$ .** Se dispersan 0.5 g de  $\text{TiO}_2$  en 10 o 30 mL de AuNP o AgNP en un baño de ultrasonido. Se llevan a sequedad en una estufa a 60 °C y posteriormente se calinan a 400 °C durante 30 min.

**Degradación del colorante azul de metileno.** Se prepara una suspensión de 300 mg/L con una solución 10 ppm de azul de metileno y el  $\text{TiO}_2$  decorado. Se burbujea en oscuridad por 20 min y posteriormente se irradia con luz UV + visible por 60 min.

**Instrumentación.** Se utiliza un espectroscopio UV-Visible para medir la reducción de los precursores metálicos. El equipo utilizado es un espectrómetro GENESYS 6 UV-visible (Thermo Spectronic). El tamaño de las partículas se mide con un equipo de dispersión dinámica de Luz, (DLS, por sus siglas en inglés *Diffraction Light Scattering*) Nano Z-Sizer, se mide a 90°, número de corridas 5, número de mediciones 3, en 10 segundos. Se utiliza un espectroscopio de reflectancia difusa con esfera de integración con el modelo de Kubelka-Munk para la determinación del band gap (UV-Vis DRS, por sus siglas en inglés *Diffuse Reflectance Spectroscopy*). Los polvos se analizaron por medio de un equipo de difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés *Diffraction Ray X*) D8 DISCOVER con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) que permite conocer la estructura cristalina del material. El tamaño y morfología de las nanopartículas de plata se identifican en las micrografías proporcionadas por el microscopio electrónico de transmisión, (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*) JEOL, JEM-2010.

### Resultados y discusión.

Los espectros de absorción UV-Visible y la determinación de tamaño de partícula mediante DLS durante la síntesis de nanopartículas de Ag y Au con diferentes concentraciones de ambos copolímeros se muestran en la Figura 1 y Tabla 1, respectivamente. En la síntesis de AgNP (Figura 1a) se observa el comportamiento de las diferentes concentraciones de copolímero P103, donde la absorbancia para la concentración al 0 % es de 1.4 A, para 0.01 %, se muestra una disminución a 0.8 A, para 0.1 %, crece a 0.9 A, para 0.5 % nuevamente disminuye a 0.85 A y finalmente para 1 % disminuye a 0.65 A. Cabe resaltar que para las soluciones con copolímero se presenta un ensanchamiento en el plasmón y, además, en la solución al 1% se presenta un corrimiento al rojo. Los espectros de absorbancia presentan un solo máximo en todas las concentraciones, lo que indica la formación de nanopartículas esféricas (Angellescu, 2010).



**Figura 1** Espectros de absorción UV-Visible en la síntesis de nanopartículas de a) Ag con P103, b) Au con P103, c) Au con P103 y d) Au con F127 a diferentes concentraciones

Para las soluciones con F127 (Figura 1b), la absorbancia disminuye gradualmente, en la misma longitud de onda, al aumentar la concentración, en 0 % es 0.92 A, en 0.01 % es 0.87 A, en 0.1 % es 0.78 A, en 0.5 % es 0.7 A y en 1 % es 0.6 A. Además, se observa que, a partir de la concentración 0.1 %, se presenta la formación de hombros, que aumentan en longitudes de onda desde 450 nm a 570 nm, lo que sugiere una aglomeración de partículas (Humbatova, 2017). El exceso de agua, propio de la síntesis, y el copolímero provocan absorbancias inferiores a su contraparte.

En la síntesis de AuNP (Figura 1c y Figura 1d) con ambos copolímeros, el comportamiento es similar, la absorbancia aumenta al aumentar la concentración. Además, para la concentración de 10 % en ambas soluciones el espectro de absorción se corre hacia el UV y se estrecha. Los espectros de absorbancia presentan un solo máximo en todas las concentraciones, lo que indica la formación de nanopartículas esféricas (Golabiewska, 2016).

Las soluciones con copolímero P103, presentan menor variabilidad a lo largo de las síntesis de nanopartículas, lo cual pudiera deberse a la naturaleza hidrófoba del copolímero, además de que el tamaño de sus cadenas es menor a su contraparte. **La ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la distribución de tamaño de partículas mediante DLS, en % en volumen, a los 120 min de la reacción. En la síntesis de AgNP con P103 con el aumento en la concentración aumenta el tamaño de partícula, sin embargo, con la concentración de 1% el tamaño se reduce considerablemente, además de aparecer dos tamaños de partícula, igual que al 0 %. En la primera, posiblemente, por la formación de agregados micelares, ya que esta concentración es superior a su cmc, y en la segunda, por a la aglomeración de partículas debido a la ausencia del modulador. Con las soluciones de F127, las partículas presentan en general dos tamaños de partícula, sin una tendencia en específico.

En la síntesis de AuNP con ambos se presentan dos tamaños de partícula en las concentraciones al 0.5 y 10%.

En los resultados obtenidos mediante DLS y UV-Vis, se destaca que las AgNP sintetizadas con P103 a 0.1 %, presentan menor variación en tamaño durante la reacción, y plasmones con mayor absorbancia, con un solo máximo, lo que indica la formación de nanopartículas esféricas (Humbatova, 2017).

**Tabla 1.** Distribución de tamaños de las AgNP y AuNP sintetizadas con P103 y F127 a diferentes concentraciones

Concentración %	Ag P103	Ag F127	Concentración %	Au P103	Au F127
0.0	2.7	2.7	0.5	13.5	7.53
	8.72	37.8		91.3	58.8
0.01	10.1	11.7	1	50.7	60 <sup>a)</sup>
0.1	50.7	2.7	10	5.61	58.8
		32.7		50.7	
1.0	4.85	10.1			
	37.8	106			

a) Yang, 2013

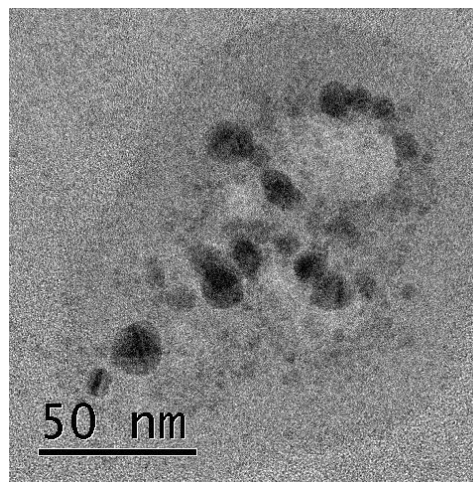
En la síntesis de AuNP el material sintetizado con P103 a 1 % presenta tamaños más homogéneos a lo largo de la reacción, y su plasmón muestra un solo máximo, indicando la formación de partículas esféricas (Golabiewska, 2016).

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra una micrografía obtenida por TEM para las AgNP sintetizadas con P103 al 1 % en peso. La concentración de 1 % en peso de P103 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), promueve la formación de nanopartículas semiesféricas de diferentes tamaños. A esta concentración el copolímero P103 presenta unímeros y micelas (Álvarez, 2013), y es posible que existan aglomerados que incrementan la formación y el tamaño de las nanopartículas y/o estructuras amorfas.

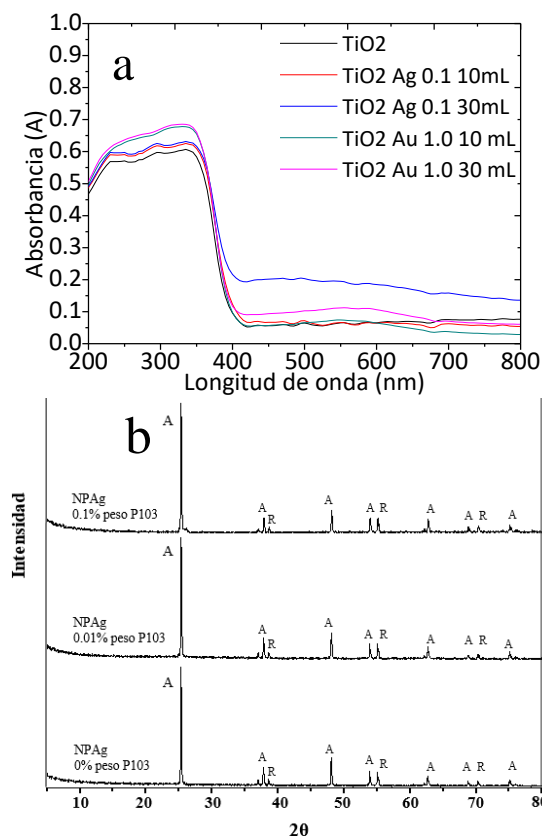
**Decorado de TiO<sub>2</sub>.** En el decorado de TiO<sub>2</sub> se utilizan 10 y 30 mL de solución de nanopartículas de ambos metales. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** compara los resultados obtenidos por espectroscopía de reflectancia difusa del TiO<sub>2</sub> sin decorar con el material decorado. El TiO<sub>2</sub> muestra una fuerte absorción en longitudes de onda < 400 nm y al estar decorado muestra absorción de luz en la región visible, con bandas muy anchas de máximos en 560 nm para TiO<sub>2</sub> con Au, característicos del plasmón de Au, y para TiO<sub>2</sub> con Ag en 550 nm. Trabajos similares han mostrado cómo la absorbancia aumenta al depositar nanopartículas en la superficie del semiconductor (Chen, 2017).

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra los DRX de los materiales decorados con AgNP sintetizada con P103 al 0 %, 0.01 %, 0.1 % y 1 %

en peso. Se observan en todos los casos los picos de difracción característicos de las fases anatasa y rutilo (Chen, 2017), no así para las AgNP, debido a la baja cantidad y distribución en la superficie del TiO<sub>2</sub>.



**Figura 2.** Micrografía de las AgNP sintetizadas con P103 a 1 %.



**Figura 3.** Caracterización de los polvos obtenidos mediante a) Reflectancia y b) difracción de rayos X

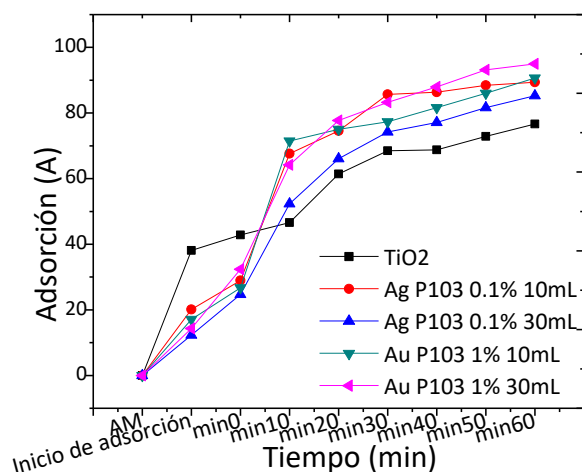


Figura 2 Degradación de AM con TiO<sub>2</sub> decorado AgNP y AuNP con radiación UV + Visible

En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos en la degradación de Azul de Metileno (AM) monitoreados mediante espectroscopía UV-Visible. Se aprecia que el TiO<sub>2</sub> sin decorar tiene mayores propiedades adsorbentes que los materiales decorados. El TiO<sub>2</sub> sin decorar adsorbió ~ 40 % mientras que el resto de los materiales adsorbieron entre 30 y 40 % del colorante. Sin embargo, durante los primeros 10 minutos de la irradiación, los materiales decorados alcanzan ~ 40 % de la degradación del colorante (excepto el material decorado con AgNP 0.1 % P103 30 mL), es decir, presentan mayores propiedades fotocatalíticas.

La eficiencia de degradación se presenta de la siguiente forma Au P103 1 % 30 mL > Au P103 1% 10 mL > Ag P103 0.1 % 10 mL > Ag P103 0.1 % 30 mL > TiO<sub>2</sub>.

### Conclusiones.

El tamaño y forma de nanopartículas metálicas de Au y Ag sintetizadas con el copolímero Pluronic P103 a 1 % y 0.1 %, respectivamente, confiere una mayor eficiencia fotocatalítica al semiconductor TiO<sub>2</sub> en la degradación del colorante azul de metileno.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita

Universidad Autónoma de Puebla por el apoyo en la realización del Proyecto VIEP 2018-2019

### Referencias.

- Ansari, S., Khan, M., Ansari, M., Cho, M. (2015). Silver nanoparticles and defect-induced visible light photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag@m-TiO<sub>2</sub> nanocomposite Solar Energy Materials & Solar Cells 141(2015)162–17
- Alexandridis, P. & Hatton, T. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and surfaces*.
- Lowe, A. & McCormick, C. (2007). Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (R.A.F.T.) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous condition in organic and aqueous media. *Progress in Polymer Science*, vol.32, pp. 283-351.
- Bakshi Mandeep Singh, Colloidal Micelles of Block Copolymers as Nanoreactors, Templates for Gold Nanoparticles, and Vehicles for Biomedical Applications, *Advances in Colloid and Interface Science* (2014).
- Khullar, P., Singh, V., Mahal, A., Kahur, H., Singh, V., Singh Banipal, T., Kaur, G. & Singh Bakshi, M. (2011). Tuning the shape and size of gold nanoparticles with triblock polymer micelle structure transitions and environments, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 21, pp. 10442–10454.
- Alexandridis, P & Tsianou, M. (2011). Block copolymer-directed metal nanoparticle morphogenesis and organization. *European Polymer Journal* vol. 47, pp. 569–583.
- Shou, Q. Guo, C. Effect of pH on the single-step synthesis of gold nanoparticles using PEO–PPO–PEO triblock copolymers in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 363 (2011) 481–489
- Khullar, P., Mahal, A., Singh, V., Singh Banipal, T., Kaur, G. & Singh Bakshi, M. (2010). How PEO-PPO-PEO triblock polymer micelles control de synthesis of gold nanoparticles: temperature and hydrophobic effects. *Langmuir* 2010, 26(13), 11363-11371.
- Sakai, T. & Alexandridis, P. (2005). “Mechanism of Gold Metal Ion Reduction, Nanoparticle Growth and Size Control in Aqueous Amphiphilic Block Copolymer Solutions at Ambient Conditions”. *Langmuir*, vol. 109, no. 16, pp.7766-7777.

Sakai, T. & Alexandridis, P. (2004). Single-Step Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Pluronic Block Copolymer Solutions at Ambient Temperature. *Langmuir*, vol. 20, no. 20, pp. 8426–8430.

Angelescu, et al. Kinetics and optical properties of the silver nanoparticles in aqueous L64 block copolymer solutions. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 366 (2010)155-162

Golabiewska, A., Malankowska, A., Jarek, M., Lisowski, W., Nowaczyk, G., Jurga, S. & Zaleska-Medynska, A. (2016). The effect of gold shape and size on the properties and visible light-induced photoactivity of Au-TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 196, pp. 27–40.

Humbatova, S., Tapdigov, S., Zeynalov, N., Taghiyev, D., & Mammadova, S. (2017). Synthesis and Study of Structure Silver Nanoparticles by Polyethyleneglycol - Gum Arabic Polymers. *Journal of Nano Research*, 45, 25–33.

Álvarez, J., Fernández, V., Macías, E., Rharbi, Y., Taboada, P., Gámes, R., Puig, J. & Soltero, J. Phase behavior of the Pluronic P103/water system in the dilute and semi-dilute regimes. Álvarez-Ramírez, J. G., Fernández, V. V. A., Macías, E. R., Rharbi, Y., Taboada, P., Gámez-Corrales, R., ... Soltero, J. F. A. (2009). Phase behavior of the Pluronic P103/water system in the dilute and semi-dilute regimes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333(2), 655–662.

Chen, Y., Wang, Y., Li, W., Yang, Q., Hou, Q., Wei, L., Liu, L., Huang, F., Ju, M. (2017). Enhancement of photocatalytic performance with the use of noble-metal-decorated TiO<sub>2</sub> nanocrystals as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 210 (2017) 352–367

## Síntesis y Caracterización de Poliésteres Uretanos Segmentados Utilizando Carotenoides como Extendedores de Cadena

Eloy Rodríguez-deLeón<sup>a</sup>, Moustapha Bah<sup>a</sup>, J. Oscar C. Jiménez-Halla<sup>b</sup>, José Bonilla-Cruz<sup>c</sup>, Miriam Estévez<sup>d</sup>, José E. Báez<sup>b\*</sup>.

a) Posgrado en Ciencias Químico Biológicas, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las campanas, 76010, Querétaro, México. b) Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, México. c) Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C (CIMAV-Unidad Monterrey), Av. Alianza Norte 202, PITT, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, 66628, Apodaca, NL, México. d) Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Blvd. Juriquilla 3000, 76230, Querétaro, México. \*E-mail: jbaez@ugto.mx

**Resumen:** Una serie de veinte poliésteres uretanos (PEUs) fueron sintetizados, mediante la reacción de cuatro diferentes macrodioles derivados de la  $\epsilon$ -caprolactona (CL) y el 1,8-octanodiol (Oct), 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), y tres diferentes carotenoides, la (3R,3'R,6'R)-luteína (**1**) obtenida de una fuente renovable como la flor de cempasúchil (*Tagetes erecta* L.), la (3R,3'S)-zeaxantina (**2**) y la (3R,3'S)-astaxantina (**3**) obtenidas a través de síntesis parcial a partir del compuesto **1**, como extendedores de cadena. Las propiedades mecánicas de estos PEUs muestran un comportamiento plástico. Algunas muestras de PEUs exhiben una doble segregación de fases atribuida a la polycaprolactona (PCL) (segmento blando) y los compuestos **1**, **2** y **3**/HDI (segmento duro). Este trabajo representa el primer reporte del uso de carotenoides como extendedores de cadena en la síntesis de PEUs.

### Introducción.

Los carotenoides son compuestos naturales presentes en una gran diversidad de organismos.<sup>1</sup> Actualmente, se han aislado y caracterizado más de 750 carotenoides en la naturaleza. Dentro de los más ubicuos se encuentran la luteína, la zeaxantina y el  $\beta$ -caroteno.<sup>2</sup> Los carotenoides poseen una potente actividad antioxidante a través de la cual poseen propiedades protectoras contra diversas enfermedades. La luteína, al igual que la zeaxantina, es un componente esencial de la pigmentación macular en el ojo humano.<sup>3</sup> Diversos estudios han comprobado que el consumo de luteína y zeaxantina disminuye el riesgo de degeneración macular por edad.<sup>4</sup> También se han evaluado algunos de los efectos de la astaxantina en el sistema cardiovascular; por ejemplo, se ha encontrado que este carotenoide es capaz de disminuir la presión arterial en ratas espontáneamente hipertensas.<sup>4</sup> Por otra parte, actualmente existe la necesidad de buscar y/o desarrollar nuevas estrategias para encontrar fármacos con un efecto biológico benéfico en la salud, o potenciar el efecto de fármacos ya existentes. Recientemente, se ha planteado y estudiado como una alternativa el desarrollo de nuevos materiales que permitan la liberación de una o varias moléculas con actividad biológica en su sitio activo para de esa forma potenciar el efecto y lograr una mayor disponibilidad.<sup>5</sup> El desarrollo de polímeros biodegradables como

nuevos materiales amigables con el ambiente y la actual necesidad de incorporar moléculas bioactivas en sistemas poliméricos para sistemas de liberación *in vivo* es un área que ha cobrado interés en los últimos años.<sup>6</sup> Ejemplos de compuestos bioactivos en sistemas poliméricos son los polímeros biodegradables de la curcumina, los cuales mostraron buenos efectos citotóxicos hacia varias líneas celulares de cánceres humanos.<sup>7,8</sup> Sin embargo, moléculas con actividades biológicas importantes como los carotenoides pudieran ser usadas para crear nuevos polímeros "bioactivos", nombrados recientemente como "poliactivos".<sup>9</sup> Con respecto a los polímeros derivados de carotenoides publicados hasta la fecha, solamente existen dos reportes en los cuales la astaxantina ha sido utilizada. En ninguno de los dos artículos se indicó la estereoquímica del isómero de astaxantina utilizado para la obtención de los polímeros. En el primero, la astaxantina fue usada como un iniciador de la polimerización por apertura de anillo para obtener poli lactidas.<sup>6</sup> Debido a que las xantófilas **1**, **2** y **3** son dioles, éstos han sido buenos iniciadores para producir poliésteres tales como poli lactidas. Sin embargo, estas xantófilas nunca antes han sido utilizadas como extendedores de cadena en la síntesis de poliésteres uretanos.

**Parte experimental.****Materiales e instrumentos.**

Los carotenoides fueron obtenidos utilizando el método descrito por Rodríguez-deLeón y col.<sup>10</sup> Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C fueron adquiridos en un espectrómetro de la marca Brüker Avance III HD de 500 MHz del Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM) UG-UAA-CONACyT No. 123732 de la Universidad de Guanajuato. Se utilizó CDCl<sub>3</sub> como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

Los espectros de FT-IR fueron adquiridos en un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 provisto de un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

Las propiedades mecánicas para los poliésteres uretanos (PEUs) se midieron en un instrumento de la marca Zwick/Roell modelo Z005 equipado con una celda de carga de 5000 N. Para las mediciones, se cortaron probetas tipo 4, de acuerdo con la norma ISO 37, a partir de las películas. Las pruebas fueron realizadas a una velocidad de 200 mm/min. La tensión se midió a partir de la separación entre las mordazas y se refirió a una longitud inicial de 12 mm. Se midieron al menos 3 probetas por cada película de PEU sintetizado de acuerdo a la norma ISO 37.

Los termogramas mostrados en este trabajo fueron obtenidos, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés, “*Differential Scanning Calorimetry*”), utilizando un instrumento Q200. Las muestras fueron pesadas (aproximadamente entre 3 y 5 mg) y colocadas en crisoles de aluminio. Para los análisis, se utilizó el siguiente método de 5 etapas: 1) una rampa de calentamiento de 25 a 100 °C, 2) una isoterma a 100 °C con una duración de 1 minuto, 3) una rampa de enfriamiento de 100 °C hasta -40 °C, 4) una isoterma a -40 °C con una duración de 1 minuto y 5) un segundo calentamiento con una rampa de -40 °C hasta 100 °C. Todas las etapas de calentamiento y enfriamiento se realizaron a una velocidad de 10 °C/min.

La determinación de la polidispersidad de los macrodioles sintetizados se realizó mediante cromatografía por permeación de gel (CPG) en un equipo de la marca “Agilent Technologies” utilizando como fase estacionaria una columna PLgel MIXED-D de 5 µm y como fase móvil se utilizó tetrahidrofurano (THF). El análisis se realizó a una temperatura

constante de 37 °C. Para el cálculo del peso molecular numeral (*M<sub>n</sub>*), se utilizaron estándares de poliestireno. La detección de las muestras y de los estándares se realizó utilizando un detector de índice de refracción.

**Síntesis de los macrodioles.** Las reacciones de polimerización fueron realizadas utilizando distintas relaciones de la ε-caprolactona (CL) y del 1,8-octanodiol (Oct). Como ejemplo, se describe el proceso para la obtención del macrodiol con grado de polimerización (GP) = 10. En un matraz bola de 25 mL previamente seco y provisto de un agitador magnético, se adicionaron 5.707 g (50 mmol) de la CL, 3 mg del catalizador de heptamolibdato de amonio tetra hidratado [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] · 4H<sub>2</sub>O] y 590 mg del Oct (5 mmol). Se le colocó un refrigerante al matraz y la mezcla de reacción fue agitada y calentada a 150 °C durante 1 hora. Durante el calentamiento, se produce *in situ* el decamolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>[Mo<sub>10</sub>O<sub>34</sub>], a partir de la descomposición térmica del heptamolibdato de amonio, el cual funge como el auténtico catalizador de la reacción de polimerización por apertura de anillo.

**Síntesis de poliésteres uretanos.** La síntesis de los poliésteres uretanos (PEUs) fue llevada a cabo utilizando el método del prepolímero, el cual consiste en dos etapas. Brevemente se describe un ejemplo de este proceso: 1) síntesis del prepolímero.- utilizando un sistema de reflujo con un matraz bola de 25 mL previamente secado y provisto de un agitador magnético. Se adicionaron 1 mmol del macrodiol (HOPCLOH), 1.55 mmoles del 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 24 mg de etil hexanoato de estaño (II) como catalizador y 8 mL de 1,2-dicloroetano como disolvente. La mezcla de reacción fue agitada y calentada a 80 °C durante 1 hora. 2) Adición del extendedor de cadena. - transcurrido el tiempo de la obtención del prepolímero, se adicionaron a la mezcla de reacción del paso 1), 0.5 mmol de la xantófila correspondiente (**1**, **2** o **3**). Esta nueva mezcla fue agitada hasta que la disolución se tornara viscosa en aproximadamente 45 minutos. Unidad vez alcanza dicha consistencia, la mezcla fue colocada sobre un molde de vidrio con una superficie de teflón en el fondo dentro de la campana de extracción. De esa forma el disolvente fue lentamente evaporado y esto nos permitió obtener las películas de PEUs.



## Resultados y discusión.

**Síntesis de Macrodióles.** Para la síntesis de los poliésteres uretanos (PEUs), se sintetizaron cuatro diferentes macrodióles derivados del 1,8-octanodiol (Oct) y la  $\epsilon$ -caprolactona (CL), con grados de polimerización (GP) de 5, 10, 15 y 20. Los macrodióles (HOPCLOH) fueron obtenidos mediante polimerización por apertura de anillo utilizando decamolibdato de amonio  $[(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]]$  como catalizador. Los macrodióles fueron obtenidos con una excelente conversión de entre 97 y 99%. Los valores experimentales del peso molecular numeral ( $M_n$ ) fueron obtenidos por cromatografía de permeación en gel (CPG) y se encontraron entre  $1200$  y  $6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

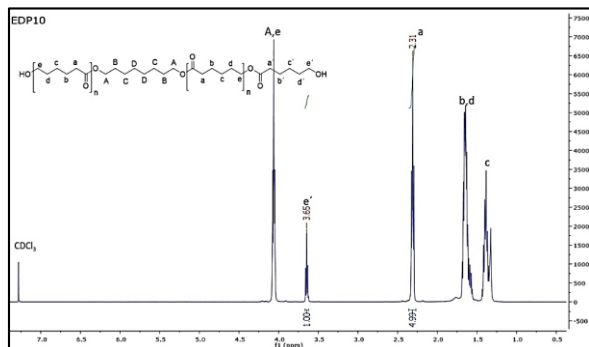
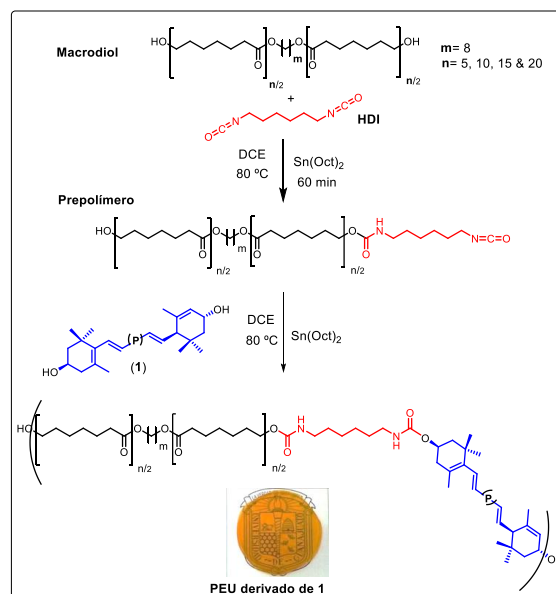


Figura 1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del macrodiol con GP = 10.

Los distintos macrodióles (GP = 5, 10, 15 o 20) se pusieron a reaccionar con el 1,6-hexametileno diisocianato (HDI), en presencia de octanoato de estaño (II)  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$  como catalizador y 1,2-dicloroetano (DCE) como disolvente, durante 1 hora a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  para formar un prepolímero. Transcurrido ese tiempo, se adicionó el extendedor de cadena (xantófila **1**, **2** o **3**). La mezcla de reacción fue agitada durante un periodo de tiempo de entre 1.3 y 5 horas. Ésta fue detenida cuando la disolución comenzó a tornarse viscosa. Una vez terminada la reacción, el disolvente fue evaporado lentamente mediante "casting" en un molde de vidrio provisto de una superficie de PTFE en el fondo dentro de la campana de extracción para formar las respectivas películas (**Esquema 1**).

Los análisis mediante espectroscopia IR por transformada de Fourier (FT-IR) resultaron muy útiles para la caracterización de los grupos carbonilos presentes en los macrodióles y los PEUs sintetizados. En la **Figura 2** se observan las señales características de los carbonilos del éster y del uretano en la película

del PEU obtenido a partir del compuesto **1** y del macrodiol con GP = 5 se observan a  $1729 \text{ cm}^{-1}$  y  $1684 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.



Esquema 1. Síntesis de PEUs.

También las bandas en  $3314 \text{ cm}^{-1}$  y  $1536 \text{ cm}^{-1}$  corroboran el estiramiento ( $\nu$ ) N-H y el tijereteo ( $\delta$ ) del N-H del grupo uretano respectivamente. En el espectro de la poli( $\epsilon$ -caprolactona), se observa una sola banda en la región de estiramiento del carbonilo a  $1722 \text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al grupo éster  $[-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-]$ . Con respecto a la xantófila **1** utilizada como extendedora de la cadena (**C**), se observa una banda ancha correspondiente al grupo hidroxilo a  $3387 \text{ cm}^{-1}$  y una pequeña banda a  $3012 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento C-H del grupo vinílico.

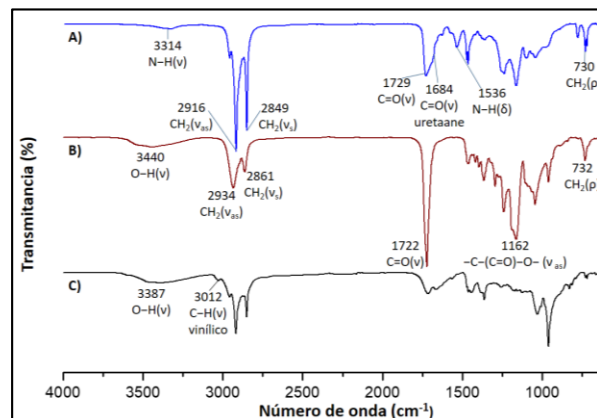
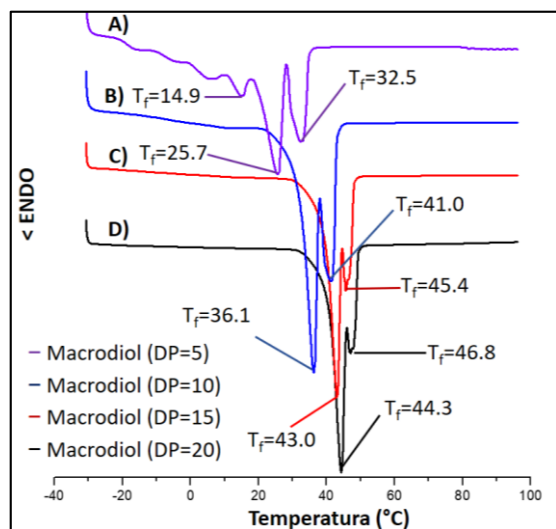


Figura 2. Espectros de IR del PEU derivado del macrodiol con GP = 10 (A), el macrodiol con GP = 10 (B) y la xantófila **1** (C).

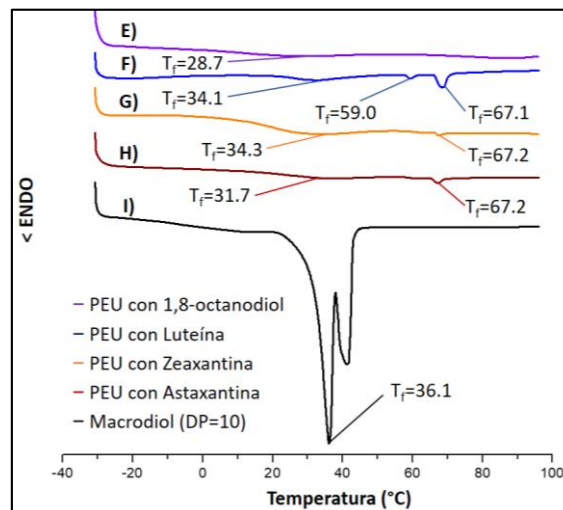
La calorimetría diferencial de barrido fue utilizada para conocer la temperatura de fusión de los diferentes segmentos en la estructura de todos los PEUs y sus respectivos macrodioles. En la **Figura 3** se muestran los termogramas de los cuatro diferentes macrodioles y una serie comparativa de PEU derivados de dos macrodioles (GP = 10 y 20) y los diferentes extendedores de cadena (1, 2, 3 y Oct). Los puntos de fusión para los cuatro HOPCLOH fueron detectados entre 25.7 y 44.3 °C (**Figura 3**). Estos macrodioles muestran una tendencia a incrementar la temperatura de fusión ( $T_f$ ) con respecto al incremento del GP.



**Figura 3.** Termogramas de los cuatro macrodioles.

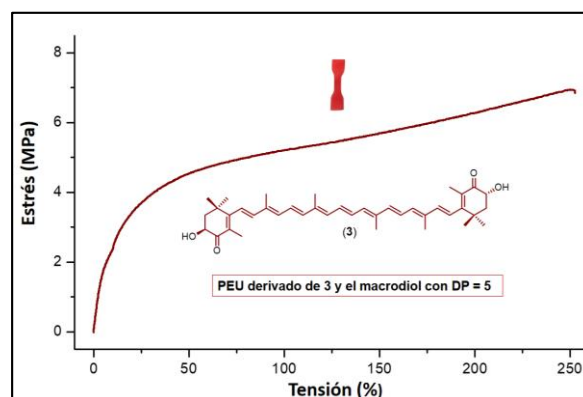
Todos los PEUs muestran un comportamiento similar en su  $T_f$  entre cada serie, excepto la serie derivada del macrodiol con GP = 5, la cual no muestra cristalinidad en el segmento suave.

Los PEUs obtenidos a partir del Oct muestran una baja temperatura de fusión. Esta serie de PEUs (GP = 10) (**Figura 4**) presenta una segunda temperatura de fusión ( $T_{f2}$ ) entre 67.1 y 67.2 °C, la cual puede ser atribuida a la fusión del segmento duro. Para confirmar dicha aseveración, el segmento duro fue sintetizado de forma independiente, utilizando HDI y cada una de las tres xantófilas. Como se esperaba, los resultados de los tres polímeros (poliuretano carotenoide) muestran una única temperatura de fusión en 67 °C.



**Figura 4.** Termogramas de los PEUs derivados del macrodiol con GP = 10 y los distintos extendedores de cadena (1, 2, 3 y Oct).

También, se evaluaron las propiedades mecánicas de las películas de PEU. En la **Figura 5** se muestra un ejemplo de una probeta del PEU obtenido a partir de la (3*R*,3'*S*)-astaxantina (**3**) y el macrodiol con GP = 10. En estas evaluaciones se observa que la mayoría de las películas presenta un bajo valor de estrés y de tensión a la ruptura y un valor de modulo relativamente elevado, lo que indica un comportamiento plástico de los PEUs.



**Figura 5.** Propiedades mecánicas del PEU derivado del compuesto 3 y el macrodiol con GP = 5.

### Conclusiones.

- 1) Los carotenoides **1**, **2** y **3** son buenos extendedores de cadena en la síntesis de los PEUs.
- 2) Las películas obtenidas de estos PEUs fueron caracterizadas mediante distintas técnicas como IR, RMN y DSC, lo que confirma la inserción de estos compuestos en el PEU.

3) Las propiedades mecánicas de los PEUs muestran un comportamiento plástico.

4) Este trabajo representa el primer reporte del uso de carotenoides (productos naturales) como precursores para la síntesis de PEUs.

#### Agradecimientos.

Eloy Rodríguez-deLeón (E.R.-deL.) agradece al CONACYT por la beca doctoral otorgada y al Fondo de Proyectos Especiales de Rectoría-UAQ (FOPER-2019-00967) por el financiamiento. E.R.-deL. y José Eduardo Báez (J.E.B) agradecen al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular de la Universidad de Guanajuato por la adquisición de los espectros de RMN y a Patricia Cerda Hurtado (CIMAV-Unidad Monterrey) por los análisis cromatográficos de GPC. J.E.B. agradece el financiamiento otorgado por el CONACYT Ciencia Básica a través del “Proyecto SEP/284893” y al DAIP CIIC 2019 (UG) “Proyecto 030/2019”.

#### Referencias.

- 1 Álvarez, R.; Vaz, B.; Gronemeyer, H.; de Lera, A. R. Functions, Therapeutic Applications, and Synthesis of Retinoids and Carotenoids. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1–125.
- 2 Rivera, S. M. Guide for Carotenoid Identification in Biological Samples. *J. Nat. Prod.* **2016**, *79*, 1473–1484.
- 3 Kijlstra, A.; Tian, Y.; Kelly, E. R.; Berendschot, T. T. Lutein: more than just a filter for blue light. *Prog. Retin. Eye Res.* **2012**, *31*, 303–315.
- 4 Visioli, F.; Artaria, C. Astaxanthin in cardiovascular health and disease: mechanism of action, therapeutic merits, and knowledge gaps. *Food Funct.* **2017**, *8*, 39–63.
- 5 Middleton, H.; Tempelaar, S.; Haddleton, D. M.; Dove, A. Organocatalytic synthesis of astaxanthin-containing poly(lactide)s. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 595–600.
- 6 Báez, J. E.; Ramirez, D.; Valentín, J. L.; Marcos-Fernández, A. Biodegradable Poly(ester-urethane-amide)s Based on Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Diamide-Diol Chain Extenders with Crystalline Hard Segments. Synthesis and Characterization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6966–6980.

7 Tang, H.; Murphy, C. J.; Zhang, B.; Zheng, Y.; Vankirk, E. A.; Radosz, M. Curcumin polymers as anticancer conjugates. *Biomaterials* **2010**, *31*, 7139–7149.

8 Shpaisman, N.; Sheihet, N.; Bushman, J.; Winters, J.; Khon, J. One-Step Synthesis of Biodegradable Curcumin-Derived Hydrogels as Potential Soft Tissue Fillers after Breast Cancer Surgery. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 2279–2286.

9 Weintraub, S.; Shpigel, T.; Harris, L. G.; Shuster, R.; Lewis, E. C.; Lewitus, D. Y. Astaxanthin-based polymers as new antimicrobial compounds. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 4182–4189.

10 Rodríguez-deLeón, E.; Jiménez-Halla, J. O. C.; Báez, J. E.; Bah, M. M. A Simple and Efficient Method for the Partial Synthesis of Pure (3R,3'S)-Astaxanthin from (3R,3'R,6'R)-Lutein and Lutein Esters via (3R,3'S)-Zeaxanthin and Theoretical Study of Their Formation Mechanisms. *Molecules* **2019**, *24*(7), 1–13.

## Desarrollo de un biosensor flexible de Pani/rGO para la detección de glucosa.

Kátia Chávez<sup>a,b</sup>, Eider Aparicio Martínez<sup>a</sup>, Rocío B. Domínguez<sup>c\*</sup>.

a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., C.P. 31136, b) Instituto Tecnológico de Hermosillo, C.P. 83170, c) CONACyT-CIMAV., C.P. 31136,; correo electrónico: rb.dominguezcruz@gmail.com

**Resumen:** El desarrollo biosensores involucra un material conductor que funcione como transductor y una capa receptora selectiva. En particular, la polianilina (PAni) ha sido ampliamente incorporada como transductor electroquímico, como mediador redox o como matriz para la inmovilización de biomoléculas altamente selectivas. Se presenta el desarrollo de un biosensor a base de un transductor de óxido de grafeno reducido y PAni electropolimerizada sobre su superficie como matriz de inmovilización para la enzima Glucosa Oxidasa (GOx). Los electrodos fueron fabricados por un método de reducción vía láser (LSG) y la electropolimerización se realizó por una técnica potenciostática. El material obtenido fue caracterizado por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Raman, FTIR, UV-Vis y VC. Las técnicas espectroscópicas revelaron la obtención del LSG y las micrografías revelaron una morfología de la PAni de tipo fibras con diámetros de entre 70 - 180 nm. Se evaluó la eficiencia para detectar la presencia de glucosa por medio de VC. La prueba reveló un incremento en la corriente de reducción a -0.6 V provocada por los productos generados durante la reacción enzimática de glucosa y GOx. Dicha corriente fue menor al evaluarla en un electrodo sin PAni, sugiriendo la eficacia de este polímero como matriz de inmovilización.

### Introducción.

El Reporte Mundial de Diabetes (RMD) de la Organización Mundial de la Salud (OMS) define la Diabetes Mellitus (DM) como un desorden metabólico de etiología múltiple caracterizado por hiperglucemia crónica causada por defectos ya sea en la secreción de insulina, en la acción de esta, o una combinación de ambos casos<sup>1</sup>. Las personas diabéticas suelen tener diversos síntomas como poliuria, polidipsia, pérdida de peso, resequedad en la piel, polifagia, visión borrosa, fatiga, entre otros. Típicamente suele clasificarse la DM en los tipos I y II, aunque también suele presentarse la Diabetes gestacional u otros tipos menos frecuentes<sup>1</sup>. Un pobre control de la enfermedad conlleva complicaciones que disminuyen drásticamente la calidad de vida de los pacientes como retinopatías que pueden llevar a ceguera, nefropatías que generan falla renal, pérdida de miembros por infección, e incluso la muerte<sup>1</sup>. Así mismo, un diagnóstico tardío y un seguimiento pobre de la enfermedad están vinculados directamente al desarrollo de trastornos y comorbilidades que incrementan el costo en servicios de salud. Sin embargo, la evidencia sugiere que los métodos de diagnóstico actuales para la DM basados en la medición de la concentración de glucosa en sangre producen incomodidad, dolor y ansiedad al paciente por tratarse de procedimientos invasivos, lo que

genera un monitoreo escaso o inexistente y las complicaciones anteriormente mencionadas.

Una tendencia en crecimiento en la electrónica de consumo es el desarrollo de “wearables” o dispositivos usables. El objetivo de esta tecnología es integrar sistemas de medición en dispositivos de uso cotidiano tales como relojes, ropa, lentes y pulseras. En el caso de la DM, existen fluidos corporales tales como la saliva, la orina o el sudor que delatan la presencia de glucosa en el organismo y podrían ser utilizadas como muestras de interés alternativas para realizar el monitoreo no invasivo de esta enfermedad. Así mismo estas muestras pueden ser susceptibles de ser analizadas por medio de un sistema de detección *wearable*, facilitando el monitoreo continuo de glucosa.

Como punto de inicio para los sistemas *wearable*, es necesario contar con materiales flexibles que puedan servir como base para incorporar los sistemas de medición necesarios. Por tanto, en este trabajo se plantea la elaboración de un biosensor para la detección de la glucosa en sobre un sustrato flexible. El sistema se fabricó utilizando un transductor de óxido de grafeno reducido depositados sobre PET. Posteriormente la superficie fue modificada añadiendo polianilina como matriz de inmovilización para la enzima glucosa oxidasa (GOx). El biosensor

demonstró una señal distintiva ante bajas concentraciones de glucosa, probando que puede ser utilizado como base potencial para el desarrollo de un *wearable* enfocado en el monitoreo de DM.

### Parte experimental.

**Materiales.** Todos los reactivos se utilizaron sin ningún proceso de purificación a menos que se indique lo contrario. El grafito de malla 325 se obtuvo de Alfa Aesar (Massachusetts, USA).  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ , y  $\text{HCl}$  (36.7%) se adquirió de Fermont (USA).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97%) de J. T. Baker.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) y  $\text{H}_2\text{O}$  destilada fueron adquiridos de Golden Bell. Anilina (99%),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (99%),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (99%), GOx tipo X-S de *Aspergillus niger* (128.2 U/mg), se obtuvo de Sigma-Aldrich (Toluca, México). La anilina fue destilada y refrigerada hasta su uso.

**Instrumentación.** Para la obtención del espectro de Raman se realizó en el Micro Raman LabRAM HR (Horiba, Kioto, Japón) con un láser de 532 nm. El FTIR se obtuvo utilizando el IR Affinity 1S (Shimadzu, Kioto, Japón). Para UV-Vis se utilizó el Espectrofotómetro Evolution 220 de Termo Fisher Scientific (Massachusetts, USA). El estudio de la morfología se efectuó en el MEB SU3500 (Hitachi, Tokio, Japón). La electropolimerización de la anilina y las voltametrías cíclicas se obtuvieron con el potenciostato Emstat3 Blue (Palmsens, Houten, Netherlands). Para la reducción del GO se utilizó la unidad externa de DVD/CD, marca LG, modelo: GSA-2166D.

**Obtención del Óxido de grafeno (GO).** Se obtuvo mediante el método de Hummer's. Brevemente, se colocan 3g de grafito y  $\text{NaNO}_3$  en un matraz de tres bocas en un baño de hielo con agitación mecánica vigorosa. Se gotea ácido sulfúrico y se deja homogenizar durante 15 minutos. A continuación, se agrega el  $\text{KMnO}_4$  lentamente, cuidando no incrementar considerablemente la temperatura y se deja en agitación durante otros 15 minutos. Se incrementó la temperatura a 35 °C y se agregó el agua destilada, se deja reaccionar por 30 minutos y posteriormente se agrega  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%). Cuando desaparece la espuma formada se detiene la reacción. Luego se realizó la purificación del GO mediante un ciclo de centrifugado hasta alcanzar un pH ~6. Finalmente, se eliminaron las trazas por diálisis. Se secó el GO y se volvió a dispersar en agua para obtener el material en solución (2 mg/mL).

**Preparación de los electrodos LSG.** Se preparó el sustrato de PET recortando una lámina con las dimensiones de la zona de datos de un disco, se adhirió el sustrato con un adhesivo en aerosol (Súper 77 de 3M®) y se limpió la superficie con etanol para eliminar impurezas. A continuación, se recubrió el sustrato con la solución de GO y se dejó secar a condiciones ambientales.

Posteriormente, se colocó el disco en la unidad con Tecnología Light Scribe y se procedió a grabar en la unidad 20 ciclos el diseño de los electrodos previamente efectuados en el software Inkscape, utilizando el software Light Scribe. Al tipo de óxido de grafeno reducido mediante este método se le conoce como *Light Scribed Graphene* o LSG. Después se retiró el sustrato del disco y se recortaron cada uno de los electrodos de material LSG, A cada electrodo se le colocó en un extremo un contacto de plata utilizando pintura de plata coloidal. Se aisló y delimitó el área activa del electrodo usando cinta Kapton (Fig. 1).

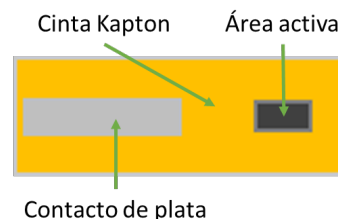


Figura. 1 Partes del electrodo de material LSG.

**Electrodeposición de polianilina.** Se preparó una solución de anilina a 0.1 M en un electrolito de  $\text{HCl}$  X M. Se utilizó una configuración de tres electrodos, el RE de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , el CE de platino y el WE con el electrodo del material LSG preparado. Para electropolimerizar sobre la superficie del electrodo se aplicó un potencial de +0.95V durante 50s, 100s y 200s.

**Inmovilización de la enzima GOx.** Se realizó utilizando la técnica de adsorción. Se preparó una solución de acetato de sodio a un pH de 5.1 y se tomó una alícuota de 250  $\mu\text{L}$ , se colocó en un tubo de microcentrífuga (Eppendorf) y se le añadió 5 mg de GOx, se homogeneizó mediante un mezclador de vórtice. Luego se sumergió durante una hora el electrodo para la inmovilización de la enzima.

**Detección de glucosa.** Se estudiaron dos sistemas para este propósito, en el primero se inmovilizó la enzima directamente sobre el material LSG y en el segundo se incluyó la polianilina. Se etiquetaron como LSG/GOx y LSG/PAni/GOx, respectivamente.

Se preparó una serie de soluciones de glucosa utilizando buffer de fosfatos a un pH de 7.4 con las siguientes concentraciones de glucosa: 0 mg/dL, 1.125 mg/dL, 2.25 mg/dL, 4.5 mg/dL, 18 mg/dL y 45 mg/dL.

### Resultados y discusión.

**Obtención de transductores de óxido de grafeno (LSG) vía láser.** En las micrografías obtenidas por MEB se aprecia la formación de una película de GO plana y compacta. En cambio, en las zonas donde se hizo el grabado, el láser provocó la expansión y exfoliación de la película promoviendo la formación de hojuelas a consecuencia de la producción y pérdida de gases rápidamente el material<sup>2</sup> (Fig. 2a). También se aprecia que la reducción no es continua, sino que debido al movimiento del láser deja una serie de franjas paralelas intercaladas de material reducido (LSG) y GO (Fig. 2b).

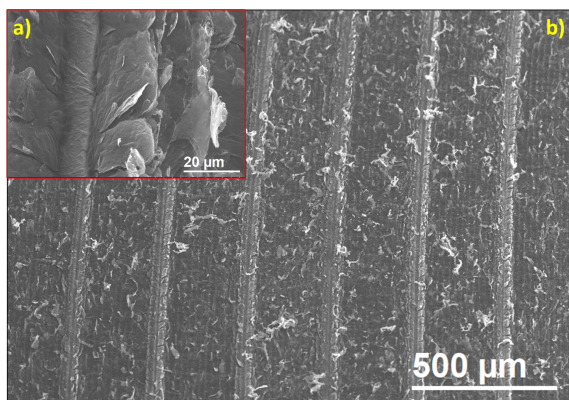


Figura. 2 Micrografías LSG: a) 1500 aumentos, b) 65 aumentos.

**Espectroscopía Raman.** Se obtuvo el espectro raman del GO y LSG. En el GO se aprecia el ensanchamiento de la banda G y la formación de la banda D asociada a la formación de defectos en las láminas de grafeno<sup>3</sup>, debido a la presencia de grupos funcionales añadidos durante el proceso de oxidación (Fig. 3). También se aprecia la presencia de la banda 2D, D+G y 2D'. La baja intensidad de la banda 2D se asocia al proceso de apilamiento de las capas del material durante el proceso de formación de secado. En cambio, en el espectro del LSG se aprecia un afilamiento de las

bandas D y G y la aparición de la banda D' por la disminución de la presencia de grupos funcionales y también se aprecia el incremento de la intensidad de la banda 2D lo que evidencia la disminución del número de capas por la exfoliación sufrida durante el proceso de reducción por el láser<sup>3</sup>.

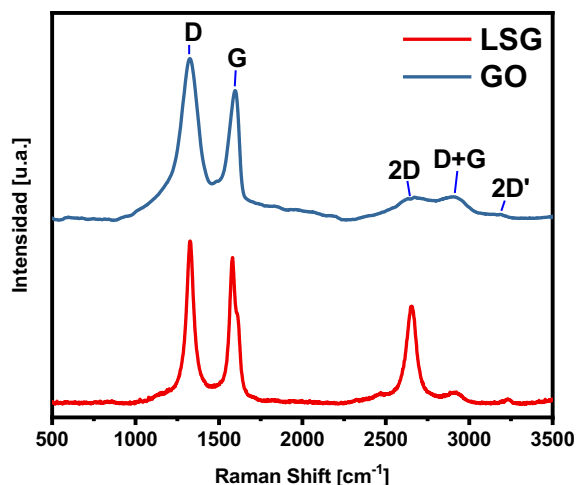


Figura. 3 Espectros de Raman de GO y LSG

**Espectroscopía UV-Vis.** En el espectro del GO se aprecian dos bandas de absorción a 239 nm y 338 nm asociada a la transición de  $\pi$  a  $\pi^*$  del doble enlace entre carbonos y a la transición de  $n$  a  $\pi^*$  en el enlace Carbono - Oxígeno, respectivamente<sup>4</sup> (Fig. 4).

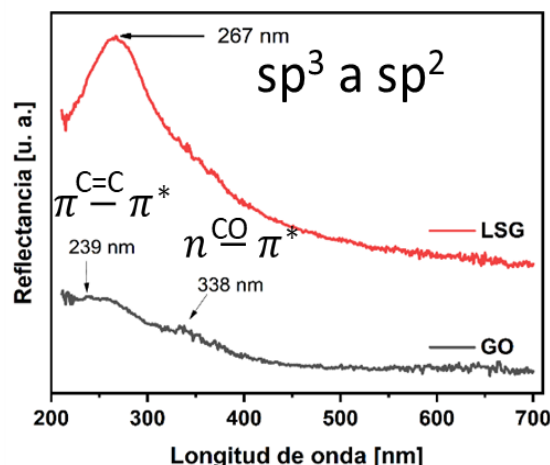


Figura. 4 Espectro de UV-Vis del GO y LSG.

Mientras que en el espectro LSG se aprecia el incremento en la primera banda y un corrimiento al rojo a 267 nm, lo que evidencia la regeneración de la red conjugada de dobles enlaces en el material debido

a la eliminación de los grupos funcionales lo que concuerda con la disminución de la banda a 338 nm.

**Espectroscopía FTIR.** Los grupos funcionales en el GO se aprecian primero una gran banda alrededor de  $3600\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del hidroxilo, la presencia de ácidos carboxílicos y agua. La presencia de estos grupos funcionales concuerda con las señales observadas a campo medio y en campo bajo se muestran principalmente las señales de grupo epoxi y de organosulfuros como resultado del uso de ácido sulfúrico durante el proceso de oxidación<sup>5</sup> (Fig. 5).

En el espectro correspondiente con el LSG se observa un decremento en la intensidad de los grupos funcionales y la desaparición de la banda ancha en campo alto lo que nos indica que fueron eliminados principalmente los ácidos carboxílicos, hidroxilos y agua<sup>6,7</sup>.

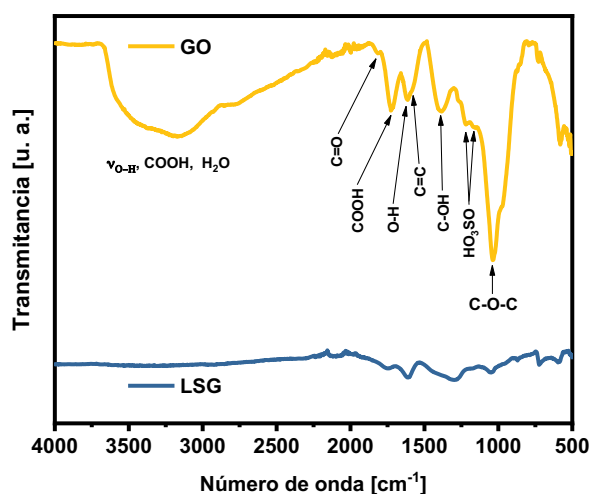


Figura. 5 Espectros de infrarrojo del GO y LSG.

**Electro-polimerización de Anilina.** Se estudió mediante MEB la morfología de la polianilina y su actividad electroquímica mediante voltametría cíclica. La muestra de 50 s se observa la formación de pequeños gránulos recubriendo todas las hojuelas de LSG de forma homogénea, con un tamaño muy corto de apenas algunos nanómetros. Mientras que la muestra de 100 s se observó el crecimiento de la polianilina formando fibras con diámetro entre 100 nm y 150 nm y con longitud de algunas micras. En el caso de la polianilina de 200 s, se observa un crecimiento principalmente en la cantidad y dimensiones de las fibras, por lo que se alcanzaron

diámetros de fibra de hasta  $\sim 180\text{ nm}$ , lo que indica la formación del polímero tiene un paso de nucleación y posteriormente de crecimiento<sup>8</sup> (Fig. 6).

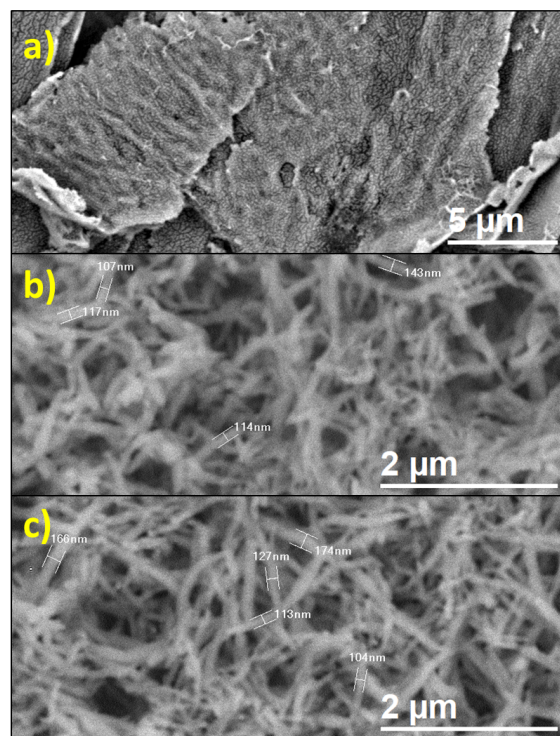


Figura. 6 Micrografías de la polianilina electro-polimerizada a diferentes tiempos a) 50 s, b) 100s y c) 200s.

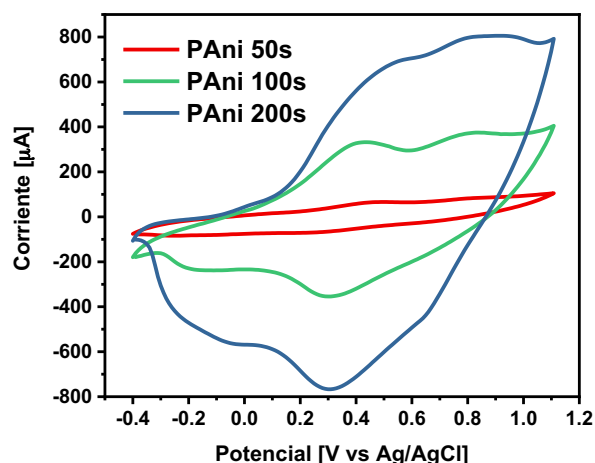


Figura. 7 Voltamperogramas cíclicos de la polianilina electropolimerizada durante 50s, 100s y 200s.

Los resultados de caracterización por voltametría cíclica revelaron la presencia de los diferentes picos

de oxidación y reducción correspondientes con las diferentes transiciones de leucoemaldina, emeraldina y pernigranilina del polímero<sup>9</sup> (Fig. 7). Aunque la polianilina que mostró mejor definición en los picos asociados con las transiciones fue la muestra de 100 s.

Debido a la buena actividad electroquímica y al tamaño y morfología de las fibras de la polianilina se utilizó esta muestra para probar la detección del analito.

**Detección de la Glucosa.** Se realizó el sensado de la glucosa con ambos sistemas (Fig. 8) y se determinó que a un potencial de -0.6 V la corriente catódica era mayor en -20  $\mu\text{A}$  al medir 18 mg/dL de glucosa para el sistema que incorporaba polianilina para favorecer la inmovilización de la enzima GOx, logrando de esta manera incrementar la sensibilidad del sensor (Fig. 9).

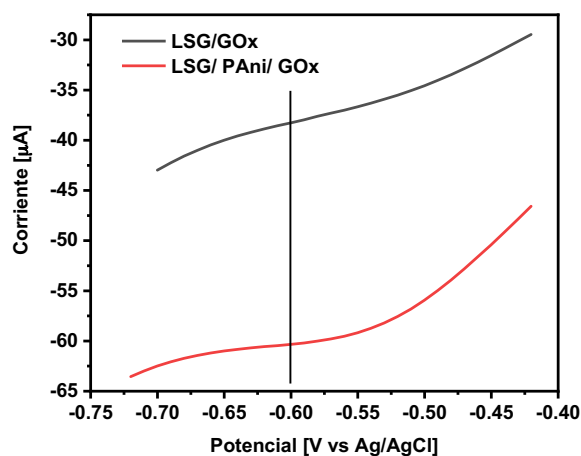


Figura. 8 Detección de glucosa (18 mg/dL) con los sistemas LSG/GOx y LSG/PAni/GOx.

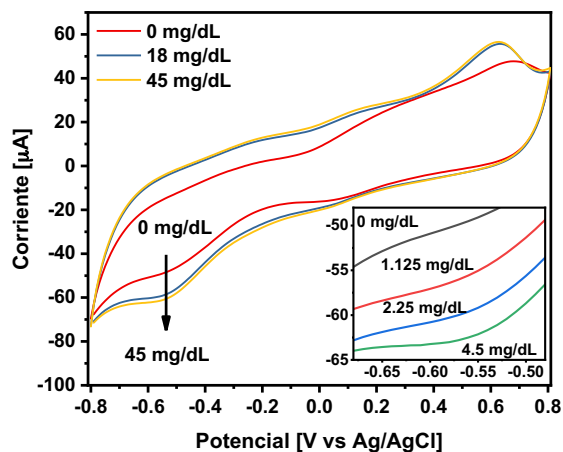


Figura. 9 Sensado de la glucosa con el sistema LSG/PAni/GOx.

Con los resultados obtenidos para ambos sistemas se determinaron los parámetros analíticos que describen a cada uno de los sistemas (Tabla 1) y se establece que el sistema que incorpora la polianilina disminuye el límite de detección aproximadamente 8 veces y a su vez incrementa la sensibilidad prácticamente 13 veces.

Tabla 1. Parámetros analíticos para los sistemas LSG/GOx y LSG/PAni/GOx.

Sistema	LOD <sup>a</sup> [mg/dL]	Sensibilidad [ $\mu\text{A}/\text{mg}$ ]	Rango lineal [mg/dL]
LSG/GOx	4.5	0.25	18 - 180
LSG/PAni/GOx	0.56	3.24	1 - 45

a) = Límite de detección.

## Conclusiones.

Se caracterizó el desempeño electroquímico de transductores flexibles a base de óxido de grafeno reducido mediante láser (LSG) y se confirmó la buena reproducibilidad del método.

Los electrodos obtenidos permitieron la integración de polianilina sobre la superficie del electrodo LSG en forma controlada y reproducible.

Con la combinación de LSG/Pani se inmovilizó glucosa oxidasa y se obtuvo un biosensor capaz de detectar bajas concentraciones de glucosa en soluciones de buffer pH 7.4, lo cual es adecuado para su uso en muestras fisiológicas.

Las concentraciones registradas son adecuadas para aplicaciones en fluidos corporales tales como sangre y saliva.

## Agradecimientos.

Beca CONACyT 636743, Maestría. Beca para Mujeres en la Ciencia L'OREAL-UNESCO-CONACyT-AMC-CONALMEX. 2018. Personal técnico de CIMAV Unidad Chihuahua. Karla Campos, Wilber Antúnez, Pedro Pizá-Ruiz, Luis de la Torre Saenz, Martha Teresita Ochoa Lara.

## Referencias.

- (1) Organización Mundial de la Salud. Informe Mundial Sobre La Diabetes. **2016**.
- (2) Tian, H.; Yang, Y.; Xie, D.; Cui, Y.-L.; Mi, W.-T.; Zhang, Y.; Ren, T.-L. Wafer-Scale Integration of Graphene-Based Electronic, Optoelectronic and Electroacoustic Devices. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3598.



- <https://doi.org/10.1038/srep03598>.
- (3) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (18), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- (4) Johra, F. T.; Lee, J. W.; Jung, W. G. Facile and Safe Graphene Preparation on Solution Based Platform. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (5), 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>.
- (5) Eigler, S.; Dotzer, C.; Hof, F.; Bauer, W.; Hirsch, A. Sulfur Species in Graphene Oxide. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (29), 9490–9496. <https://doi.org/10.1002/chem.201300387>.
- (6) Szabó, T.; Berkesi, O.; Dékány, I. DRIFT Study of Deuterium-Exchanged Graphite Oxide. *Carbon N. Y.* **2005**, *43* (15), 3186–3189. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.013>.
- (7) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (40), 19761–19781. <https://doi.org/10.1021/jp2052618>.
- (8) Drahansky, M.; Paridah, M. .; Moradbak, A.; Mohamed, A. .; Owolabi, F. abdulwahab taiwo; Asniza, M.; Abdul Khalid, S. H. . Electrochemical Polymerization of Aniline. *Intech* **2016**, *i* (tourism), 13. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>.
- (9) Bhadani, S. N.; Gupta, M. K.; Sen Gupta, S. K. Cyclic Voltammetry and Conductivity Investigations of Polyaniline. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49* (3), 397–403. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070490304>.

## Estructura-propiedad de poli(éster-uretanos) (PEUs): Efecto de dioles alifáticos lineales $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}]$ utilizados como extendedores de cadena

Jaime Maldonado Estudillo<sup>a</sup>, José Eduardo Báez García<sup>a</sup>, José Oscar Carlos Jiménez Halla<sup>a</sup>, Rodrigo Navarro Crespo<sup>b</sup>, Ángel Marcos Fernández<sup>b</sup>, María Guadalupe Ortiz Aldaco<sup>a</sup>.

a) Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, México.

b) ICTP Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.

**Resumen:** Se sintetizaron y caracterizaron (por medio de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , FT-IR, GPC y DSC) una serie de macrodioles  $\alpha,\omega$ -hidroxi telequelicos derivados de  $\epsilon$ -caprolactona por medio de una polimerización por apertura de anillo, controlando el grado de polimerización ( $\text{DP} \approx 10$ ), utilizando dioles orgánicos como iniciadores ( $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$ ) donde  $m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$  y  $12$ . Se sintetizaron poli(éster-uretanos) (PEUs seg) segmentados a partir de los macrodioles sintetizados previamente (utilizando diferentes proporciones de segmento duro y diferentes dioles alifáticos lineales como extendedores de cadena [ $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$  donde  $m = 4, 8$  y  $12$ ]), obteniéndose películas de los PEUs. La caracterización de los PEUs fue obtenida por medio de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , FT-IR, GPC, propiedades mecánicas y DSC. Las propiedades térmicas de los PEUs mostraron dos tendencias: La primera es que a medida que aumenta el número de metilenos en el extendedor de cadena la cristalinidad del segmento suave disminuye. También se observa que a medida que se aumenta la proporción del segmento duro disminuye la cristalinidad del segmento suave. En cuanto a las propiedades mecánicas, los datos muestran de forma clara que un aumento en el segmento duro causa un aumento en el módulo elástico.

### Introducción.

Los poliésteres biodegradables alifáticos como la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), han sido estudiados en los últimos años debido al interés por su degradabilidad.

[1] La forma más usual para sintetizar la PCL es por polimerización por apertura de anillo (ROP) del monómero la  $\epsilon$ -caprolactona (CL). Los reactivos de este tipo de polimerización son: monómero, iniciador y catalizador. [2,3] La PCL es un poliéster lineal que puede presentar la funcionalidad  $\alpha,\omega$ -hidroxi telequelico ( $\text{HO-PCL-R-PCL-OH}$ , HOPCLOH o PCL diol) la cual es importante como precursor de PEUs. [4] Dentro del grupo de los poliuretanos lineales, existen dos subgrupos: Poliuretanos segmentados y poliuretanos no segmentados.

Los poliuretanos segmentados (PUs seg) se pueden obtener a partir de materias primas muy diversas, sin embargo, generalmente se sintetizan de tres reactivos: un macrodiol, un diisocianato y un extendedor de cadena. En la estructura de los PUs seg se encuentran dos secciones dentro de la cadena de polímero, una llamada segmento suave y otra llamada segmento duro. Los macrodioles (cadenas hidrocarbonadas o con heteroátomos), confieren flexibilidad al PU seg, por esta razón a este segmento del polímero se le llama segmento suave (SS). El segmento duro está formado por grupos uretano que

contiene puentes de hidrógeno intermoleculares que otorgan rigidez y cohesión a las cadenas de polímeros. Estos dos segmentos del polímero son termodinámicamente incompatibles, esto lleva a una estructura de microfases separadas. [5, 6].

Los PUs seg pueden ser sintetizados de dos maneras: En un paso, se mezclan todos los reactivos a la vez y se hacen reaccionar para formar el polímero final.

En dos pasos, se hacen reaccionar en un primer paso de polimerización el macrodiol con un exceso de diisocianato. En el segundo paso de reacción se agrega el extendedor de cadena para obtener el PU seg final.

En los últimos años es frecuente se utilicen PCL y dioles (extendedores de cadena) como reactivos para generar PEUs biodegradables que potencialmente podrían ser usados como un biomaterial en medicina. [7] Sin embargo, un estudio sistemático de los iniciadores dioles (HOROH) para ROP y extendedores de cadena (dioles HOROH) con un incremento del número de metilenos en el grupo R no había sido estudiada.

Por lo tanto en este trabajo se realizó un análisis sistemático estructura-propiedad sobre el efecto de dioles alifáticos lineales  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}]$  utilizados como extendedores de cadena en la síntesis en dos pasos de PEU seg derivados de PCL con grupos

terminales  $\alpha,\omega$ -hidroxi telequelico y 1,6-hexametilen diisocianato (HDI).

### Parte experimental.

**Materiales.** 1,6-hexametilendiisocianato,  $\epsilon$ -caprolactona, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dicloroetano, se les obtuvo RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ , N, N-dimetilacetamida, octanoato de estaño, decamolibdato de amonio tetrahidratado  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y fueron usados sin purificación.

**Instrumentación.** Los espectros de infrarrojo FT-IR se obtuvieron con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) en un Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer, Perkin Elmer FT-IR spectrometer Spectrum Two. Los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrogeno ( $^1\text{H}$  RMN) y de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$  RMN) se obtuvieron de Varian Inova or Mercury 400 MHz (400 MHz  $^1\text{H}$  y 100 MHz  $^{13}\text{C}$ ) y con el equipo Bruker Avance III HD de 400MHz y 500 MHz a temperatura ambiente, se usó cloroformo-*d* ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente. Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  RMN se referenciaron a las señales de cloroformo-*d*. Se obtuvieron termogramas por calorimetría diferencial de barrido con el instrumento Mettler Toledo DSC822<sup>e</sup> instrument. El grado de cristalinidad se obtuvo de la transición endotérmica mencionada. A partir de la fórmula:  $X_i = \Delta H_i / \Delta H^\circ_i$

$X_i$  es el grado de cristalinidad del PEU seg  $\Delta H_i$  fue calculada del área bajo la curva de la transición térmica para el segmento suave.  $\Delta H^\circ_i$  es la entalpía de fusión de los cristales perfectos de PCL.

Las propiedades mecánicas se midieron en un dispositivo MTS equipado con una celda de carga de 100 N. Se cortaron probetas tipo 3 (de acuerdo con ISO 37) de las películas. Se utilizó una velocidad de prueba de 200 mm/min.

### Síntesis de $\alpha,\omega$ -hidroxi telequelico (HO-PCL-R-PCL-OH o HOPCLOH o PCL diol)

Se realizó la polimerización en masa de la PCL en un matraz de bola seco que se dejó previamente una noche en la estufa, en el matraz, se agregó  $\epsilon$ -caprolactona (monomero), 1,2-etanodiol (iniciador) y decamolibdato de amonio. El decamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  fue obtenido in situ por descomposición térmica del heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  (catalizador proporción molar CL/Hep = 20600). El matraz se sumergió en un baño

de aceite que estaba a una temperatura de 150°C con agitación constante. Se dejó el matraz con los reactivos en esas condiciones durante media hora para obtener la PCL. El peso molecular de la PCL controló con la proporción estequiométrica 50mmol/5mmol de  $\epsilon$ -caprolactona/1,2-etanodiol el grado de polimerización fue de 10. El mismo procedimiento se siguió para los dioles 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dicloroetano para obtener las correspondientes PCL.

### Síntesis de Poli(éster-uretano)s (PEUs seg) segmentados

Se obtuvieron por el método del prepolímero PEUs seg. Para obtener el prepolímero en el primer paso de reacción se utilizó HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH, HDI, octanoato de estaño como catalizador y N, N-dimetilacetamida como disolvente. La proporción molar usada fue 1.55/1 de HDI/PCL a una temperatura de 80°C y 3 horas de reacción.

Para el segundo paso de reacción se mezcló el extendedor de cadena con el disolvente y se agregó al prepolímero. Se utilizó el mismo diol como iniciador de la ROP y como extendedor de cadena para obtener el PEUs seg. El extendedor se agregó en una proporción molar 1.55/0.5 (proporción 1 Pr1) de HDI/1,4-butanodiol. El PEU seg en solución se agregó sobre una placa de teflón con un aro encima a 80°C durante 12 hrs aproximadamente para evaporar el disolvente.

Se siguió el mismo procedimiento anterior para obtener las películas de los PEUs con los extendedores de cadena, 1,8-octanodiol, 1,12-dodecanodiol con el método del prepolímero.

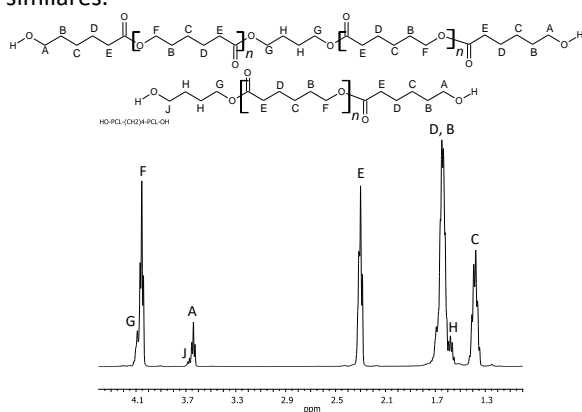
También se obtuvieron poliuretanos segmentados con la proporción 2.05/1/1 (Proporción 2 Pr2) de HDI, de la PCL correspondiente y del extendedor de cadena correspondiente. También se utilizó la proporción 2.55/1/1.5 (Proporción 3 Pr3) de HDI, PCL correspondiente y extendedor de cadena. Se agregó el exceso de HDI por las razones explicadas anteriormente.

### Resultados y discusión

#### Síntesis y caracterización de poli( $\epsilon$ -caprolactona) $\alpha,\omega$ -hidroxi telequelico (HOPCLOH o PCL).

Se sintetizaron y caracterizaron (por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , GPC, DSC, MALDI-TOF y FT-IR) una serie de macrodioles utilizando como iniciadores dioles  $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$  donde  $m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12$ . Se

obtuvieron unos excelentes grados de conversión (obtenidos por RMN <sup>1</sup>H) de los macrodioles del 99%. Los grados de polimerización (DP) fueron obtenidos por RMN <sup>1</sup>H y son cercanos (varían entre 9.6 y 10.1) al grado de polimerización teórico DP = 10. En la **Figura 1** se muestra la asignación de señales del espectro de RMN <sup>1</sup>H de un macrodiol (PCL) derivado del 1,4-butanodiol. Se destacan las señales de los hidrógenos de los hidroxilos terminales (A y J) y la señal de los hidrógenos de los metilenos unidos al grupo éster señal (E). Los espectros de los demás macrodioles son similares.



**Figura 1.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H del macrodiol derivado del 1,4-butanodiol a t. a. en CDCl<sub>3</sub>.

El peso molecular numeral (*M<sub>n</sub>*) obtenido por RMN <sup>1</sup>H se encuentra en el rango de 1160 a 1320 g/mol, por GPC varía desde 2440 hasta 2700 g/mol. Esta variación entre los *M<sub>n</sub>* por RMN y por GPC se explica porque para construir la curva de calibración se usaron estándares de poliestireno.

A través de los termogramas obtenidos por DSC se obtuvieron las entalpías de fusión de los macrodioles. Se observaron 2 picos de fusión en el segundo calentamiento de los termogramas. El grado de cristalinidad se encuentran dentro de los valores reportados (60%) por Báez y colaboradores. [8] Por MALDI-TOF se observó la distribución de pesos moleculares de tres macrodioles. Para el macrodiol derivado del 1,8-octanodiol se observaron un rango de grados de polimerización desde DP = 2 hasta DP = 45 aproximadamente.

#### Síntesis y caracterización de poli(éster-uretano) (PEU seg) segmentados.

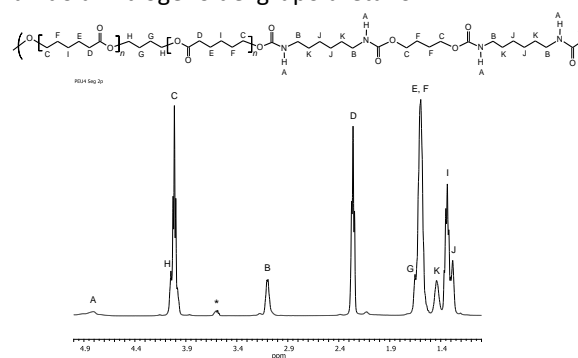
Se sintetizaron y caracterizaron (por RMN <sup>13</sup>C, RMN <sup>1</sup>H, DSC, FT-IR, propiedades mecánicas y por GPC) películas de PEUs seg en dos pasos (ver esquema 1). En la **Tabla 1** se muestra la relación entre el nombre

otorgado a las muestras, su composición, proporción molar de segmento suave y segmento duro.

**Tabla 1.** Relación de proporciones molares, tipo de diol utilizado y nombres de las muestras de los PEU segmentados sintetizados en dos pasos

Muestra	Tipo de diol alimentado	Proporción molar (PCL / HDI / HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> OH)
PEU <sub>4</sub> Seg Pr1	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -OH	1.0/1.5/0.5
PEU <sub>4</sub> Seg Pr2	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -OH	1.0/2.0/1.0
PEU <sub>4</sub> Seg Pr3	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -OH	1.0/2.5/1.5
PEU <sub>8</sub> Seg Pr1	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -OH	1.0/1.5/0.5
PEU <sub>8</sub> Seg Pr2	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -OH	1.0/2.0/1.0
PEU <sub>8</sub> Seg Pr3	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -OH	1.0/2.5/1.5
PEU <sub>12</sub> Seg Pr1	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -OH	1.0/1.5/0.5
PEU <sub>12</sub> Seg Pr2	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -OH	1.0/2.0/1.0
PEU <sub>12</sub> Seg Pr3	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -OH	1.0/2.5/1.5

En la **Figura 2** se muestra la asignación de señales del espectro de RMN <sup>1</sup>H del PEU<sub>4</sub> seg Pr1. Algunos picos importantes son la señal (A) que corresponde al hidrógeno unido al nitrógeno del grupo uretano, la señal (B) correspondiente los hidrógenos del metileno unido al nitrógeno del grupo uretano.



**Figura 2.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> del PEU<sub>4</sub> seg Pr1 derivado de HO-PCL-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-PCL-OH usando el extensor de cadena 1,4-butanodiol. \* Es la señal remanente de los hidrógenos del metileno unido a los hidroxilos terminales del macrodiol.

El peso molecular calculado por GPC varía desde 44,000 hasta 98,000 g/mol, siendo bajo comparado con los PEU no segmentados reportados por Báez y colaboradores (300,000 g/mol). [8] El hecho de no haber obtenido altos pesos moleculares para los PEUs seg puede deberse a que la alta polaridad del disolvente no permitió que la reacción de poliadición se complete y por eso se observan hidrógenos de metilenos unidos a hidroxilos terminales en RMN <sup>1</sup>H. La dispersidad varía desde 1.2 a 1.8.

Los termogramas obtenidos por DSC mostraron dos puntos de fusión para casi todos los PEUs seg. La primera temperatura de fusión (*T<sub>m</sub>*) que se muestra es de la fusión del segmento suave (SS) entre los 25 y los

39°C. La segunda  $T_m$  fue el correspondiente al segmento duro entre los 76 y 107°C. En la **Tabla 2** se muestra la relación del porcentaje en peso de SS y HS con las entalpías de fusión ( $\Delta H$ ) del SS y del HS. Existe una tendencia relacionada con las  $\Delta H$  del SS y es que conforme aumenta el número de metilenos en el extendedor de cadena la cristalinidad de tal segmento disminuye. Esto puede estar relacionado con que un aumento en el número de metilenos en el extendedor de cadena no permite fácilmente la cristalización del segmento suave ( $\Delta H_{SS}$ ) al ser una mayor cantidad en masa del segmento duro. Respecto a la entalpía de fusión ( $\Delta H$ ) del segmento duro se observa que si se aumenta la proporción del segmento duro disminuye la cristalinidad del segmento suave. Esta tendencia se puede deber a que si se aumenta la proporción del segmento duro genera una mayor cantidad de puentes de hidrogeno impidiendo la cristalización del segmento suave.

**Tabla 2.** Propiedades térmicas de PEUs seg derivado de la PCL diol (HOPCLOH), HDI y un extendedor de cadena.

Muestra	HS(%) <sup>a,c</sup>	SS(%) <sup>b,c</sup>	$\Delta H_{SS}$ (J/g) <sup>d</sup>	$\Delta H_{HS}$ (J/g) <sup>d</sup>
PEU <sub>4</sub> seg Pr1	21	79	18.5	1.9
PEU <sub>4</sub> seg Pr2	27	73	9.1	13.0
PEU <sub>4</sub> seg Pr3	32	68	8.9	18.4
PEU <sub>8</sub> seg Pr1	21	79	7.3	7.7
PEU <sub>8</sub> seg Pr2	29	71	7.0	6.5
PEU <sub>8</sub> seg Pr3	35	65	6.7	5.3
PEU <sub>12</sub> seg Pr1	22	78	6.5	74.6
PEU <sub>12</sub> seg Pr2	30	70	1.0	4.5
PEU <sub>12</sub> seg Pr3	36	64	0	0

SS segmento suave; DSC, calorimetría diferencial de barrido.

<sup>a</sup>Segmento duro (HS).

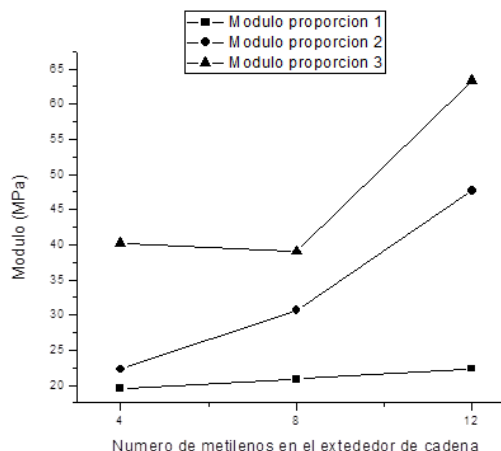
<sup>b</sup>Segmento suave (SS).

<sup>c</sup>Porcentaje en peso.

<sup>d</sup>Obtenido por DSC.

Los termogramas de los PEUs seg muestran un ligero aumento en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de -55.7 a -51.4°C con el aumento del número de metilenos en el extendedor de cadena.

Respecto a las propiedades mecánicas de los PEUs seg en la **Figura 3** se grafica el módulo elástico vs el número de metilenos. La magnitud del módulo elástico indica la resistencia a la deformación. En la gráfica se muestran 3 curvas que contienen diferente proporción de segmento duro y entre mayor sea este mayor es el módulo elástico. Esta tendencia se explica porque se incrementa la concentración de puentes de hidrogeno en el PEU como consecuencia de una mayor proporción de segmento duro, el incremento de puentes de hidrógeno aumenta la cohesión del PEU haciéndolo más resistente a la elongación.



**Figura 3.** Gráfica de módulo elástico (MPa) de los PEU seg vs número de metilenos en el extendedor de cadena. La curva con cuadrados representa la proporción 1. La curva con círculos representa la proporción 2. La curva con triángulos representa la proporción 3.

Otra tendencia que existe de forma general es que el módulo elástico de los PEU se incrementa con un mayor número de metilenos en el extendedor de cadena.

Se realizaron cálculos teóricos computacionales en los que se determinó que la barrera de energía de la etapa de iniciación de formación del grupo uretano, fue mayor sin utilizar catalizador (51.7 kcal/mol) que utilizando el catalizador octanoato de estaño (21.3 kcal/mol). Los cálculos teóricos fueron a nivel (SMD:DMA)[D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d)] para determinar todos los probables intermediarios y estados de transición en la etapa de iniciación ya que ésta es la que teóricamente establece el paso determinante de la reacción.

### Conclusiones.

1. Se encontró una relación estructura-propiedad de los dioles alifáticos lineales usados como extendedores de cadena sobre las propiedades térmicas y algunas propiedades mecánicas de los PEU seg.
2. Los PEUs seg se caracterizaron por FT-IR, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DSC y propiedades mecánicas.
3. Los PEUs seg mostraron una disminución de la cristalinidad del segmento suave con el incremento en el número de metilenos en el extendedor de cadena y con el aumento del de la proporción del segmento duro.
4. Respecto a las propiedades mecánicas de los PEUs seg se observó que al aumentar la proporción del segmento duro y el número de metilenos en el

extendedor de cadena se incrementó el módulo elástico de estos materiales.

#### Agradecimientos.

Al Dr. José Eduardo Báez García y la Universidad de Guanajuato por el espacio, reactivos y equipos requeridos para realizar este proyecto.

Al Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla y M.C. María Guadalupe Ortiz Aldaco por su colaboración con los cálculos teóricos computacionales.

Al Dr. Ángel Marcos Fernández y Dr. Rodrigo Navarro Crespo del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros en la ciudad de Madrid España.

A Conacyt por la beca otorgada para realizar este proyecto dentro del marco de una maestría en ciencias químicas y por el proyecto Conacyt ciencia básica No. 284893.

#### Referencias.

[1] Luckachan, G.E.; Pillai, C.K.S. (2011) Biodegradable polymers- a review on recent trends and emerging perspectives. *J. Polym. Environ.*, 19, 637-676.

[2] Zikobe, M.; Ojwach, S.O.; Akerman, M.P. (2016) Bis(pyrazolylmethyl)pyridine Zn(II) and Cu(II) complexes: molecular structures and kinetic studies of ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone. *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 413, 24-31.

[3] Baez, J.E.; Martinez-Rosales, M.; Martinez-Richa, A. (2003) Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by decamolybdate anion. *Polymer*, 44, 6767-6772.

[4] Baez, J.E.; Marcos-Fernandez, A.; Lebron-Aguilar, R.; Martinez-Richa, A. (2006) A novel route to  $\alpha,\omega$ -telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) diols, precursors of biodegradable polyurethanes, using catalysis by decamolybdate anion. *Polymer*, 47, 8420-8429.

[5] Báez J. E., (2016) El crecimiento en los extremos: reactividad de grupos terminales en polímeros para la síntesis de copolímeros bloque, *Educación Química* 27, 97-104.

[6] Valero M. F. y Díaz L. E., (2014) Poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera modificado y poli-isocianatos de lisina: síntesis, propiedades mecánicas y térmicas y degradación in vitro, *Química Nova*, 37, 1441-1445

[7] Tatai, L.; Moore, T.G.; Adhikari, R.; Malherbe, F.; Jayasekara, R.; Griffiths, I.; Gunatillake, P.A. (2007) Thermoplastic biodegradable polyurethanes: the effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation. *Biomaterials*, 28, 5407-5417.

[8] Báez J.E., Marcos-Fernández A, Martínez-Richa A, Galindo-Iranzo P, (2017) Poly( $\epsilon$ -caprolactone) diols (HOPCLOH) and their poly(ester-urethane)s (PEUs): The effect of linear aliphatic diols [HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH] as initiators, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56, 889-898.

## Membranas de polieter amida en bloque (PEBA) para la separación de mezclas de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Alejandro Solis-Jacome<sup>a\*</sup>, Griselda Castruita de León<sup>b</sup>, Víctor M. Rivera<sup>a</sup> y Miguel Ángel Morales-Cabrera<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México C.P. 91090

<sup>b</sup>Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA), Saltillo, Coahuila, México C.P. 25294

[alejandrosolis94@hotmail.com](mailto:alejandrosolis94@hotmail.com)

**Resumen:** El estudio de procesos de separación de CO<sub>2</sub> es un tema de investigación importante en los procesos industriales de purificación de gases de fuentes alternativas de energía, de gas de combustión, de gas natural y en la mitigación de CO<sub>2</sub> atmosférico para hacer frente a las nuevas políticas ambientales. En este trabajo se presenta un estudio experimental del transporte de CO<sub>2</sub> en membranas poliméricas densas. Se sintetizaron membranas de polieter amida en bloque (PEBA) utilizando la técnica de vaciado en placa y se caracterizaron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y se aplicó un Análisis Termogravimétrico (TGA). También, se midieron velocidades de permeabilidad de mezclas de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> evaluando el efecto de la temperatura (35°C – 55°C) y la presión (50 psi - 250 psi), durante un periodo de 4 horas, encontrándose en todos los casos mayor selectividad para el CO<sub>2</sub> que para el CH<sub>4</sub>, y que la permeabilidad del CO<sub>2</sub> incrementa con la temperatura, pero decrece con la presión. A partir de los valores de permeabilidad, se calcularon parámetros como el Flux del CO<sub>2</sub>, su coeficiente de Difusión (D) y solubilidad (S) en la membrana PEBA.

### Introducción.

El estudio de procesos de separación de CO<sub>2</sub> es un tema de investigación importante en los procesos industriales de purificación de gases de fuentes alternativas de energía, de gas de combustión, de gas natural y en la mitigación de CO<sub>2</sub> atmosférico para hacer frente a las nuevas políticas ambientales. En México el gas natural ha cobrado gran importancia debido a la estrategia de sustituir combustibles caros y contaminantes como el petróleo y el diésel por fuentes menos costosas y más amigables con el medio ambiente.

El gas natural tiene una composición muy variable, dependiendo del yacimiento, pero generalmente está compuesto de metano y dióxido de carbono, que al ser mezclado con agua produce ácido carbónico el cual es el principal responsable de la corrosión en tuberías y tanques de almacenamiento, por lo que es necesario someter este gas natural crudo a un proceso de remoción de impurezas conocido como endulzamiento con el propósito de alcanzar los estándares apropiados para su comercialización (Secretaría de Energía, 2017; Erdmann, 2012).

La eliminación de los gases ácidos y contaminantes de las corrientes de gas natural para obtener

combustible con un mayor contenido energético y prevenir los problemas de corrosión, además de las implicaciones ambientales, ha despertado un interés que ha impulsado el desarrollo de tecnologías alternas para el proceso de separación de gases (Mahmoudi *et al.*, 2017; Abedini *et al.*, 2012).

En los últimos años, la separación de CO<sub>2</sub> usando membranas han resultado ser procesos potenciales para muchas aplicaciones industriales y comerciales. Sus propiedades, como selectividad, permeabilidad, efectividad, bajo consumo de energía, entre otras. Las membranas poliméricas presentan una alta capacidad para separar selectivamente los componentes de una mezcla gaseosa además de demostrar excelentes propiedades mecánicas y de procesamiento (Scholes *et al.*, 2012; Albo *et al.*, 2010).

### Parte experimental.

**Síntesis y caracterización.** La síntesis de las membranas de PEBA se llevó a cabo mediante el método de vaciado en placa. Primero en un vial se preparó una solución de 0.3 gr de PEBA con 4 ml de cloroformo, dicha solución se calentó a 40°C y se dejó en agitación (240 rpm) durante 24 h. Posteriormente fue centrifugada durante 20 min a 3000 rpm, para así

desaparecer los grumos que existieran en la solución, los cuales pueden ocasionar deformaciones en la membrana. Una vez llevada a cabo la centrifugación, la solución obtenida se vació en un recipiente circular de vidrio, dicho recipiente fue cubierto para evitar que la solución se contaminara, se dejó reposar durante 24 h aproximadamente. Después de dicho tiempo se procedió a retirar la membrana del molde de forma que esta no sufriera deformaciones en su estructura y se sometió a un proceso de calentamiento una rampa de temperaturas de 40°C y 60°C durante 24 h para asegurar que todo el cloroformo de las membranas fuera eliminado. Una vez transcurrido el proceso de secado las membranas se encontraban listas para las pruebas de permeación. Las membranas obtenidas fueron sometidas a una Calorimetría Diferencial de Barrido y un Análisis Termogravimétrico.

**Pruebas de permeabilidad.** Para llevar a cabo las pruebas en las membranas se utilizó un equipo de permeación de gases (Figura 1). Se empleó una celda de permeación de gases mezclados (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>), dicha celda es un dispositivo de acero inoxidable compuesto por dos cámaras: cámara de alta presión A (alimentación) y cámara de baja presión B (permeado). La cámara A tiene una entrada para el gas de alimentación mientras que la cámara de permeado tiene una salida que conecta al sistema de medición de la composición del flujo permeado (cromatógrafo de gases). El dispositivo dispone de controladores digitales para programar la temperatura de ensayo, la cual es medida con termopares T y sensores de presión P colocados en el interior de ambas cámaras y una electroválvula. La cámara de baja presión además cuenta con la entrada de gas de arrastre (helio) y salida del gas (gas de arrastre y gas permeado por la membrana) hacia el cromatógrafo de gases. La alimentación de gas de arrastre, mezcla de gases para ensayo y gas de limpieza se regula mediante una válvula de tres vías. El ingreso de gas de alimentación al dispositivo es controlado mediante una electroválvula administrada por el software Labview. El flujo de salida de gas de la cámara de alta presión, así como el flujo de gas de arrastre que ingresa a la cámara de baja presión es controlado mediante flujómetros digitales F que a su vez son regulados con rotámetros I.

Se utilizó una membrana de PEBA colocada sobre un soporte poroso entre ambas cámaras operando en un rango 35°C–55°C, a diferentes presiones en la alimentación entre 50-250 psi utilizando un diseño factorial 2<sup>3</sup>. Una vez que se colocó la membrana en la celda de permeación fue necesario conectar todas las válvulas y sensores (presión y temperatura), esto con el fin de monitorear todo el proceso. El permeado de los gases a través de la membrana se determinó utilizando un cromatógrafo de gases F donde se midió la composición de la corriente permeada durante todo el tiempo que duró el experimento.

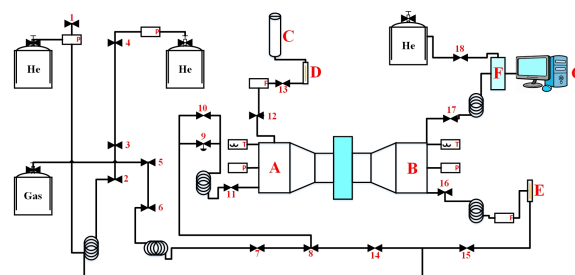


Figura 1. Esquema del equipo de permeación de gases.

Una vez instalado todo el equipo de permeación de gases se llevó a cabo una prueba de "fugas" haciendo pasar una corriente de Helio en un período de 12 a 24 horas. Posterior a la prueba de fugas se realizaron los experimentos de permeación de gases, alimentando la mezcla de gases (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) a la cámara de permeación, para cada una de las condiciones de operación deseadas.

Con base a los datos recolectados por cromatografía de gases se calculó la concentración y el flujo de los gases permeados a las diferentes condiciones de ensayo con la Ecuación 1:

$$P = \frac{\delta Q}{A} \frac{C_{ss}}{p_1 - p_0} \quad (1)$$

Donde  $\delta$  es el espesor de la membrana, Q es el flujo de Helio, A el área activa de la membrana, C<sub>ss</sub> es la concentración calculada para cada gas, p<sub>1</sub> y p<sub>0</sub> son las presiones parciales de los gases aguas arriba y abajo respectivamente.

A su vez el flux de CO<sub>2</sub> a través de la membrana puede ser determinado a partir de la permeabilidad como:

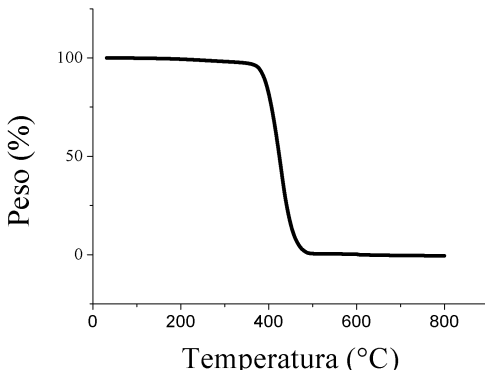


$$J = \frac{P}{\delta} \Delta p \quad (2)$$

$$D = \frac{\delta^2}{6\theta} \quad S = \frac{P}{D} \quad (3)$$

## Resultados y discusión.

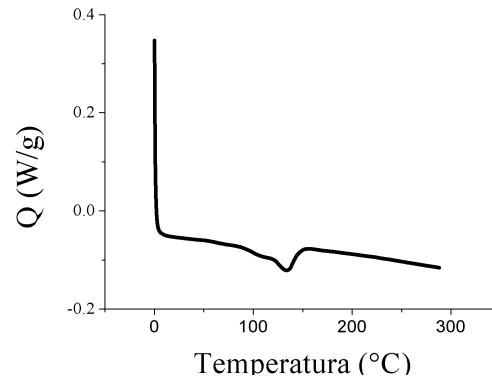
**Caracterización.** En la Figura 2 se presentan los resultados de la termogravimetría aplicada a las membranas de PEBA, en la cual se observa una estabilidad térmica hasta los 390°C donde ocurre la pérdida de peso. Esto indica una alta resistencia térmica del material, por consiguiente, las membranas podrían ser empleadas en procesos donde la mezcla de gases se encuentre a altas temperaturas, este resultado concuerda con los reportados por Oliveira *et al.*, (2014); Maciel-Cerda, (2016).



**Figura 2.** Resultados de la prueba de TGA aplicada a las membranas sintetizadas a partir de PEBA.

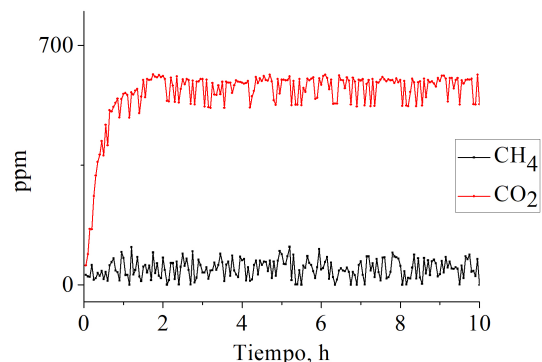
En la Figura 3 se presentan los resultados obtenidos de la DSC donde se observa un pico endotérmico en 140°C aproximadamente, esto se puede atribuir a la fusión de la fracción cristalina del PEBA. Por otro lado, el pico observado a 155°C corresponde a la Temperatura de fusión del PEBA, que es un valor similar a los determinados por Lin *et al.*, 2004; Sridhar, 2007, e infiere que es un polímero vítreo.

**Pruebas de permeabilidad.** Los resultados de los experimentos de permeabilidad para las membranas sintetizadas a partir de PEBA a diferentes condiciones de operación se presentan a continuación.



**Figura 3.** Resultados de la prueba de TGA aplicada a las membranas sintetizadas a partir de PEBA.

En la Figura 4 se muestra un cromatograma para condiciones de 35°C-55°C y 50 psi, se tienen 10 horas de operación del proceso de separación de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con sus respectivas concentraciones en partes por millón. Puede observarse una gran diferencia entre la concentración presentada por ambos componentes, en un rango de 600 ppm para el CO<sub>2</sub> y 10 ppm para el CH<sub>4</sub>, lo cual indica una mayor permeación del CO<sub>2</sub> a través de la membrana y por consiguiente podría asumirse una buena purificación en la mezcla de gases.

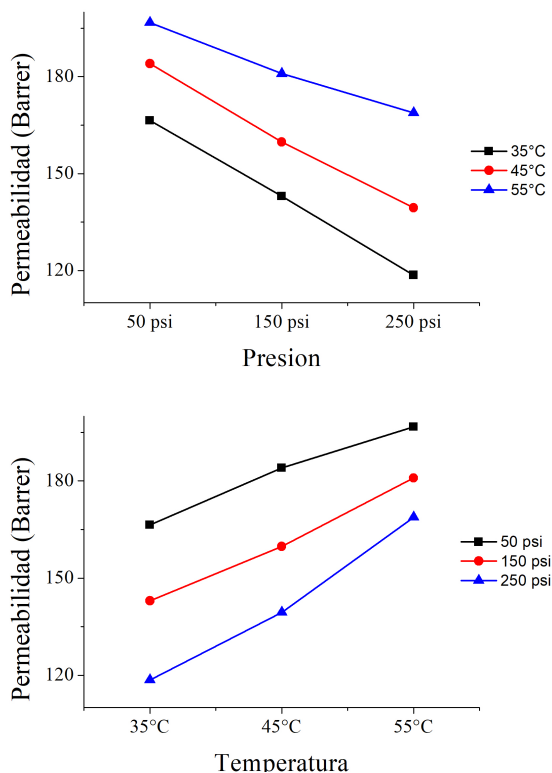


**Figura 4.** Cromatograma de la prueba de permeabilidad a 35°C y 50psi.

Además, puede observarse la presencia del estado dinámico del proceso, donde la concentración de CO<sub>2</sub> va incrementando hasta estacionarse en un valor aproximado de 600 ppm alrededor de las primeras dos horas de operación, posteriormente los niveles de concentración de CO<sub>2</sub> se mantuvieron estables conforme al tiempo.

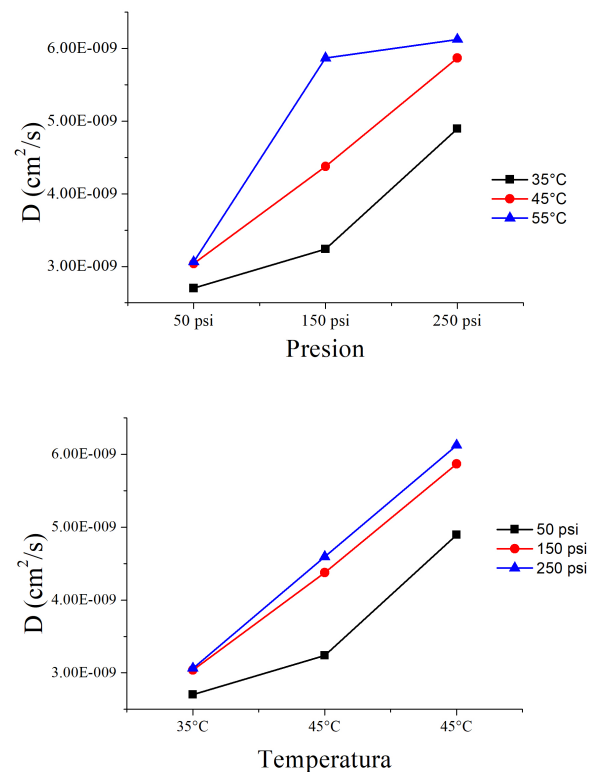
Se obtuvo un cromatograma por cada corrida experimental, teniendo así un total de 6, posteriormente se procedió a realizar los cálculos de permeabilidad.

Posteriormente se realizó un promedio de la permeabilidad para cada una de las condiciones de operación, en función de la presión y la temperatura (Figura 5), de manera general la permeabilidad decreció al incrementar la presión, caso contrario a la temperatura concordando con trabajos reportados como Lin *et al.*, 2001; Tremblay *et al.*, 2006 y de León *et al.*, 2018. Donde ambos el efecto de ambos factores fue significativo ( $p < 0.05$ ). El efecto de decreción de la permeabilidad con la presión ocurre en polímeros vítreos, como lo es el PEBA, la permeabilidad disminuye con incrementos de presión, esto debido a que el volumen libre disminuye, por lo tanto, las moléculas tienen un menor espacio por el cual difundirse. Además, dichos resultados concuerdan con los resultados encontrados en la caracterización de las membranas mediante la prueba de DSC.



**Figura 5.** Efecto de la presión y temperatura sobre la permeabilidad de las membranas de PEBA para el CO<sub>2</sub>. a) Presión. b) Temperatura

A partir de los valores de permeabilidad se calcularon parámetros de transporte como el Coeficiente de Difusión (D) y la solubilidad (S) los cuales mostraron valores similares a los reportados por Lin *et al.*, 2001; Tremblay *et al.*, 2006. En este caso el coeficiente de difusión tomó un orden de magnitud de 10E-9, los cuales concuerdan para el caso de membranas densas, ya que el proceso difusivo es lento. Dicho coeficiente presentó incrementos con respecto a presión y temperatura, sin embargo, dicho incremento no fue significativo con la temperatura ( $p > 0.05$ ).



**Figura 6.** Efecto de la presión y temperatura sobre el coeficiente de difusión para el CO<sub>2</sub>. a) Presión. b) Temperatura.

En el caso de la solubilidad al igual que la permeabilidad presentó una decreción conforme a los aumentos de presión, y al igual que en la permeabilidad se presentó un incremento conforme a la temperatura, aunque al igual que con el coeficiente de difusión el incremento no fue significativo ( $p > 0.05$ ).

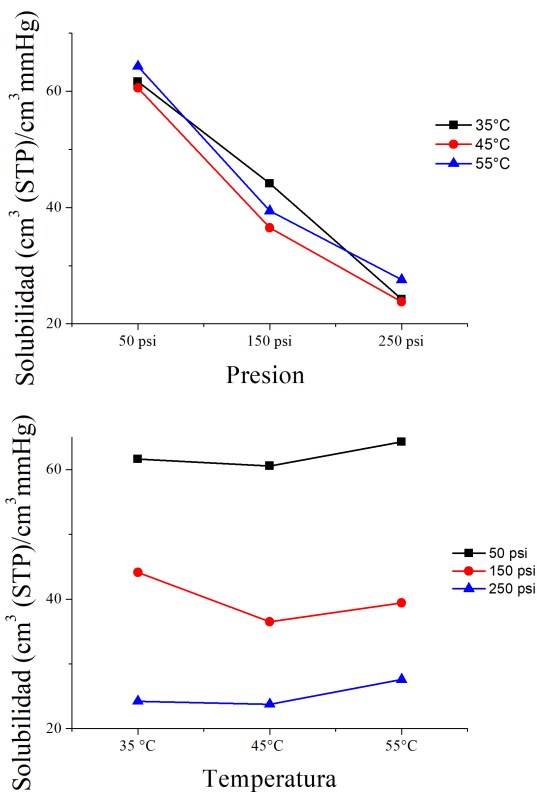


Figura 7. Efecto de la presión y temperatura sobre el coeficiente de solubilidad para el CO<sub>2</sub>. a) Presión. b) Temperatura.

### Conclusiones.

- A partir de la caracterización se determinó que las membranas de PEBA poseen una estructura amorfa, característica de polímeros vitreos.
- El valor de permeabilidad más alto fue de 196.76 Barrer a una temperatura de 55 psi y presión de 50 psi. La permeabilidad y el flux disminuyen con incrementos de presión, caso contrario al incrementar la temperatura.
- Considerando los resultados alcanzados en el estado estacionario el coeficiente de difusión incrementa con aumentos presión y temperatura. La solubilidad decrece con la presión e incrementa con la temperatura, aunque dicho no incremento no es significativo.

### Referencias.

Abedini, R., & Nezhadmoghadam, A. (2010). Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms. *Petroleum & Coal*, 52(2), 69-80.

Albo, J., Luis, P., & Irabien, A. (2010). Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21), 11045-11051.

C. A. Scholes, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, "Membrane gas separation applications in natural gas processing," *Fuel*, vol. 96, pp. 15–28, 2012

de León, G. C., Montes Luna, A. de J. Yeverino-Miranda, C.Y. Meléndez Ortiz<sup>1</sup>, J.A. Mercado-Silva, B.A. Puente Urbina, L.A. García Cerda (2018). Efecto de la adición de clinoptilolita amino-impregnada sobre las propiedades de membranas híbridas a base de polisulfona para separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de membranas*.

E. Erdmann. Endulzamiento de gas natural con aminas, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 3, no. 4, pp. 89-101, oct-dic, 2012.

Lin, H., & Freeman, B. D. (2004). Gas solubility, diffusivity and permeability in poly (ethylene oxide). *Journal of Membrane Science*, 239(1), 105-117.

Lin, W. H., & Chung, T. S. (2001). Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 186(2), 183-193.

Lovineh, S. G., Asghari, M., & Khanbabaei, G. (2014). CO<sub>2</sub> permeation through poly (amide-6-b-ethylene oxide)-nanosilica membranes. *Applied Surface Science*, 318, 176-179.

Maciel-Cerda, A. (Ed.). (2016). *Membranes: Materials, Simulations, and Applications*. Springer.

Mahmoudi, A., Asghari, M., & Zargar, V. (2015). CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation through a novel commercializable three-phase PEBA/PEG/NaX nanocomposite membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 238-242.

Oliveira, R. D. S., Bizeto, M. A., Liberatore, A. M., Koh, I. H., & Camilo, F. F. (2014). A new method for producing highly concentrated non-aqueous dispersions of silver nanoparticles and the evaluation of their bactericidal activity. *Journal of nanoparticle research*, 16(11), 2723.

Secretaria de Energía, "Prospectiva de gas natural 2017-2031," 2017.

Sridhar, S., Suryamurali, R., Smitha, B., & Aminabhavi, T. M. (2007). Development of crosslinked poly (ether-block-amide) membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297(1-3), 267-274.

Tremblay, P., Savard, M. M., Vermette, J., & Paquin, R. (2006). Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus. *Journal of membrane science*, 282(1-2), 245-256.

## Method to determine the channel's size of cold runner for multicavity injection molds

Alberto Soto-Pineda<sup>a</sup>, Angelica E. Bonilla-Blancas<sup>b</sup>

a) Student of master's degree in advance manufacturing, CIATEQ A.C. (corresponding author) email: alberto.soto0803@gmail.com

a) Employee of General Motors Mexico, Industria Minera street, Sta Ana Tlapaltitlan, PC: 50160 Toluca de Lerdo, Mexico.

b) CIATEQ A.C, Industry Circuit west Lot 11, Block 3 Nu. 11, Industrial Park Ex Hacienda Doña Rosa, PC: 52004, Lerma de Villada, Mexico

Department: Postgraduate and Master's Degree department  
University or Organization: CIATEQ A.C, Centro de Tecnología Avanzada  
City: Lerma de Villada  
Postal Code: 52004  
State/province: State of Mexico  
Country: Mexico  
Corresponding Author: Alberto Soto Pineda, alberto.soto0803@gmail.com.

### Abstract:

The mold design for plastic injection is process based on practice experience develop for the technicians, and some final tool's adjustments with the help of mold injection's try outs to accomplish the injection required for the parts to be molded.

This work proposes a methodology to calculate the values of ratio and length for each channel in the cold runner system for family molds, as a strategy to reduce the time required for the design team and mold creation for the adjustment of the cold runner in family molds

The methodology propose is divided in four phases and resolves for 3 polymeric materials (LDPE, ABS & PP).

The results obtain show the values for the cold runner that allows the filling of the different cavities even when one of cavities have twice the volume of the other one, the data show an error of 0.05% between the theoretical calculus and software simulation filling time results, also the increase of volume due to the cold runner proposal is 10% in the majority of the samples.

**Keywords:** cavities, family mold, multicavity mold, cold runner ratio, cold runner length

### 1. Introduction.

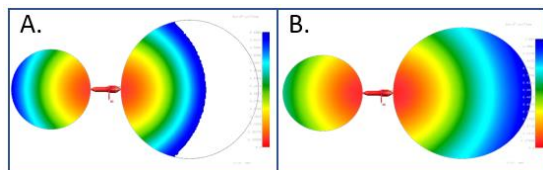
The plastic injection molds allow the creation of any diversity of plastic parts, based on the plastic part function will be defined the materials for his creation. The family molds also known as multicavity molds allow the creation of different plastic parts designs with different volumes in one shot of the injection process, based on research across articles, books, patents and supplier information didn't found a method to calculate or find the proper length and ratio on cold runners full round type, the mold designer and the plastic injection engineer have to define the length and ratio on the floor and after

several try outs the length and ratio for the family mold is the correct one.

The cold runner and cold runner's channels have a significant influence on part, based on articles and books of injection molding, the full round channel is the most recommended channel, due to the shape it has the lowest pressure drop over the same volume of material, for the purposes of this document will be the only channel to be evaluated.

Based on Power Law fluid model the cold runner design and parameters are bounded with the

pressure, material characteristics and filling time (velocity and time). Fig. 1 show the plastic cavity filling simulation for 2 cavities in one mold.



**Figure 1.** Plastic Cavity Filling Simulation – Multicavity mold (2 cavities)

The patent of S. Hettinga [1] refers to an apparatus and method for sequentially molding, the central processing unit opens de gates sequentially, with each discrete mold cavity being filled according to its own set of injection parameters, with this method is feasible the creation of several plastic articles with only one mold unit. Another patent belongs to H. Ohno et al. [2] the method uses different steps: dividing a molten resin material into a plurality of portions, density distribution adjustment and the molten resin's filling, this method includes both types of runners, hot runner and cold runner, the technology divide the resin from the hot runner to several cold runners all performed in one mold. The H. Ohno et al. [2] method requires to adjust the pressure and velocity of the resin in the cold runner channels and for the hot runner the adjustments involved the heating (management of temperature), with those cold and hot runners the resin volumetric flow allows a better filling without short shot or weld marks due to the density improvement, the management of temperatures becomes difficult on this technology.

For the multicavity-mold design, P. P. Brown et al. [3] provide a mold design with simultaneously filling and adjustable cold runner's channel for ridged-wall plastic products, the core and cavity have different positions to increase the channel size, when the resin is injected approximately simultaneously into the mold cavities the resin material flows and at least two mold cavities will be completely filled. In 2002 W. Hu et al. [4] published a method to improve the mold design for multi-cavity molds, the method named ICLDS (Intelligent Cavity Layout Design System for Injection Moulds) consider 8 elements or subsystems: mould type, number of cavities, cavity layout, runner system, ejector system, cooling system, venting and mounting mechanism; the ICLDS method is intended

to assist mould designers in cavity layout design at concept design stage. Subsequently with the articles of M. L. H. Low et al. [5] and V. Kumar et al. [6] more methodologies for multicavity mold design are available, M. L. H. Low et al. develop a design tree with 4 main considerations (cavity layout design, mould base design, cooling design and runner design) in the first level and secondary component's considerations on the second level.

Otherwise V. Kumar et al. proposed a system that enables mold designers to generate cavity layout design automatically from CAD (Computer aided design) file of the part with little information provided manually, the system consists of three modules: determination of number of cavities, selection of layout pattern and placement of cavities in the die-base; the output of the algorithm is the optimal number of cavities, the program depends on database of diecasting machines, resin materials and mold design knowledge.

M. L. H. Low et al. explain the difference between balanced and unbalanced multi-cavity molds, the main difference is on the filling time; on balanced multicavity molds the filling time is uniform otherwise the unbalanced multicavity molds the filling of cavities works with sequential nozzles and the definition for cold runners dimensions is complex, if the cold runners dimensions are not correct the moulded parts will have defects like short shot or flashes . The article of K. S. Lee et al. [7] shows an study with the usage of Finite element method and neural abductive networks to selected the optimal runner system parameters to minimize the warp of an injection mould, once the runner and gate are development, the network can be used to accurately predict the warp of the plastic part, the study consider a full round gate of ABS with diameters between 2.1 - 3.9mm and length of 50mm.

Based on the handbook of D. V. Rosato et al. [8] in several mold designs when the multi-cavity molds have different gates the cold runner's design cannot be balanced, so the cold runner's dimensions required to be defined with iterations on virtual plastic simulation software to find the unbalanced cold runner for the mold, this assessment can be correlated with the paper of K. S. Lee et al.

V. Kumar et al. [9] method on Solidworks® software is an add-on named as Auto Die Caster that facilitates computer aided design of a multi-cavity mold casting die, the objective is to automate the process of deciding number of cavities, design of cavity layout and core and cavity creation for multi-cavity mold; the method applies for multi-cavity with the same cavity geometry, the system doesn't applies for multi-cavity molds with different cavity geometry and cold runner design. D. V. Rosato et al. share the formulas to calculate the number of cavities in the molds, but also explain that the number of cavities is defined by the client, due to the amount of parts required by him to be produced in a period.

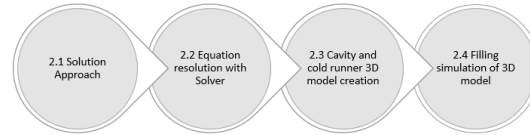
L. J. Lukis et al. [10] the Protomold company create a software that assist the client in the quote of the family mold, the user adds the geometries that required to be on the mold, selected design parameters like: material, delivery date, quantity of parts, less finish, etc. After the parameters selection the software with mold design knowledge database evaluate if it is feasible the mold creation with different geometries and deliver the quote without the consideration of actions in the mold due to the shapes or features from the cavity's geometries. Since 2016 the software is unavailable.

I. W. M. Chan et al. [11] focus the review on the understanding of the multi-cavity mold design's evolution, the articles and patents described talk about cavities with the same geometry and different geometry, the conclusions explain that the three future challenges are: modelling multiple mould design objectives and constrains, quantifying the fill balance performance of family mould cavity and runner layout design and the third one, the challenges in designing the problem-specific encoding system design for family molds and runner layouts (2011).

**2. Methods**

For this analysis will be consider a four family molds with two cavities, each cavity with a different volume. The four family molds will be analyzed for three different materials, the materials are: Low Density Polyethylene, Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) and polypropylene.

The methodology is divided in 4 steps as the Fig. 2 shows,



**Figure 2.** Four phases methodology for cold runner ratio and length

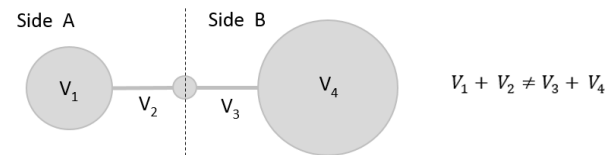
**2.1. SOLUTION APPROACH**

The objective of the cold runner is fill both cavities at the same time "t", if the cavities have different volume, each side of the family mold will have a different volume as the Fig. 3 shows, in order to fill both cavities at the same time the fluid velocity will be different in each side, the cold runner channel's velocity is named as volumetric flow rate and the formula is:

$$Q = \frac{V_{fluid\ volume}}{t}$$

If the volumetric flow rate is different means that the volume on each channel is different, the volume for each full round channel is defined as:

$$A_{Channel\ Area} \cdot L_{Channel\ length} = \pi \cdot r^2 \cdot L_C \quad (EC. 1)$$



**Figure 3.** The side A of the family mold have a different volume that the side B

Based on Fig. 3, the volume for the Side A (EC. 2) and Side B (EC. 3) will be:

$$V_1 + \pi \cdot r_{Channel\ A}^2 \cdot L_{Channel\ A} = V_{Side\ A}$$

$$\pi \cdot r_{Channel\ B}^2 \cdot L_{Channel\ B} + V_4 = V_{Side\ B}$$

For each side of the mold the volumetric flow rate:

$$Q_A = \frac{V_1 + \pi \cdot r_{Channel\ A}^2 \cdot L_{Channel\ A}}{t} \quad \text{and}$$

$$Q_B = \frac{V_4 + \pi \cdot r_{Channel\ B}^2 \cdot L_{Channel\ B}}{t}$$

Due to the ratio and length in both channels is unknow and the equations not are linear is required to use the no Newtonian formulas, with the usage of power law fluid model is feasible to describe the flow

rate at any time, and then find the ratio and length.  
Power Law fluid model:

$$Q(t) = \frac{\pi \cdot r^3}{\frac{1}{n} + 3} \cdot \left[ \frac{(P_0 - P_n) \cdot r}{2 \cdot m \cdot L} \right]^{\frac{1}{n}}$$

Isolate “Q” and simplify formula:

$$Q(t) = \pi \cdot r^3 \cdot \left( \frac{1+n}{1+3n} \right)^{\frac{n}{1+n}} \cdot \left( \frac{n}{1+n} \right) \cdot \left( \frac{P_0}{2 \cdot m} \right)^{\frac{1}{1+n}} \cdot \left( \frac{1}{t^{1+n}} \right)$$

The values of “m” and “n” are defined in tables of commercial polymers, for this paper the data was obtain from Z. Tadmor et al. [14] the parameters are showed on table 1.

**Table 1.** Table of commercial polymers

Polymer, Commercial Designation, Manufacturer	Temperature (K)	Shear rate range (s <sup>-1</sup> )	M (N·s <sup>n</sup> /m <sup>2</sup> )	n
Acrylonitrile butadiene styrene (ABS), AM-1000, Borg-Warner/GE Plastics®	443	100-5500	1.2 x 10 <sup>5</sup>	0.25
Low Density Polyethylene LDPE (MI =50), 1409, Chevron/Philips	473	300-3000	1.0 x 10 <sup>3</sup>	0.59
Polypropylene (PP), CD 460, Exxon Mobil Chemical®	453	100-4000	6.8 x 10 <sup>3</sup>	0.37

If we consider the injection pressure for the plastic the only unknown variable will be ratio and length.

**2.1.1. Objective Function - Restrictions**

To find the solution for the correct length and ratio for each channel, is required to consider sum if the two volumes with the minimum fill time:

*Min (t) for V<sub>Side A</sub> + V<sub>Side B</sub>*

Subject to:

0 ≤ L<sub>Channel A</sub> ≤ 20  
0 ≤ L<sub>Channel B</sub> ≤ 20

0.5 ≤ r<sub>Channel A</sub> ≤ 10

0.5 ≤ r<sub>Channel B</sub> ≤ 10

t<sub>Side A</sub> = t<sub>Side B</sub>

V<sub>1</sub> + V<sub>Channel A</sub> ≠ V<sub>Channel B</sub> + V<sub>4</sub>

Assumptions:

Negative values and results are not allowed

The length for the channels hasn't be bigger than 2 inches.

The 2 inches are the standard value of metal clearance after the cross-sectional area of the cavity, if the channel increase more than 20mm the mold size increase.

If the ratio is small than 0.5mm is not available tools to remove the material in the metal.

If the ratio is bigger than 10mm the channel will be waste of material per shot.

**2.2. EQUATION RESOLUTION WITH SOLVER**

With the restrictions from the objective function is required the usage of numerical methods to find the values for the ratio and length.

Windows excel offers a tool named “solver” this numerical tool works with set theory and conditionals, after load all the objective function's restrictions on the spreadsheet is feasible to obtain the length, ratios and filling time for the cold runner channels.

In the table 2 are showed the different results for each pair of cavities, the volumes where chose randomly to identify the confidence of the method.

**Table 2.** Values of ratio and length for each channel and percentage of volume increase

Material	V1 [mm <sup>3</sup> ]	V4 [mm <sup>3</sup> ]	R1 [mm]	C1 [mm]	R2 [mm]	C2 [mm]	Filling time		Total volume	% of volume's increase
							t1 - t2 [sec.]	t3 - t4 [sec.]		
LDPE	400	800	2.492	10.0008	2.5	10	0.506	0.506	1591.53	24.60
LDPE	3000	3500	3.4998	10	3.5	10	0.512	0.512	7269.69	10.59
LDPE	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.586	0.586	85287.83	6.20
LDPE	35000	70000	6.3	20	7	15	0.891	0.891	109963.72	4.51
ABS	400	800	2.49	10.0008	2.5	10	0.26	0.26	1591.53	24.60
ABS	3000	3500	2.891	10	3	10	0.4735	0.4735	7045.37	7.74
ABS	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.3	0.3	85287.21	6.20
ABS	35000	70000	7	15.002	7	15	0.4563	0.4563	109618.41	4.21
PP	400	800	2.492	10.00076	2.5	10	0.3643	0.3643	1591.53	24.60
PP	3000	3500	2.891	10	3	10	0.666	0.666	7045.38	7.74
PP	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.422	0.422	85287.83	6.20
PP	35000	70000	7	15.002	7	15	0.6417	0.6417	109618.41	4.21

**2.3. CAVITY AND COLD RUNNER 3D MODEL CREATION**



To evaluate the theoretical results obtained with excel solver, es required to create the 3D models of the cavities with his cold runner channels. The 3D models were made on Unigraphics NX 10, in the Fig. 4 are showed the four different layouts with the required volumes.

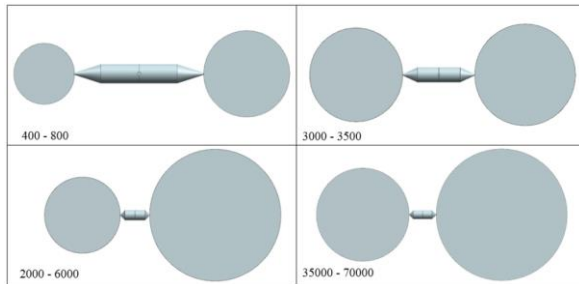


Figure 4. Layouts with ratio and length based on theoretical results

### 2.4. FILLING SIMULATION OF 3D MODELS

The filling simulation was made with Moldex 3D from Unigraphics NX 10, the input information for pre-processing is:

- Material
- Filling time
- Maximum pressure
- 3D model

In the table 3 the simulation results show that the theoretical results could be considering to filling the cavities with different volumes at the same time.

Table 3. Theoretical filling time vs 3D Moldex simulation filling time

Material	V1 (mm <sup>3</sup> )	V4 (mm <sup>3</sup> )	R1 (mm)	C1 (mm)	R2 (mm)	C2 (mm)	Filling time		Filling time with 3D Moldex	
							t1 - t2 [sec.]	t3 - t4 [sec.]	V1 [sec.]	V4 [sec.]
LDPE	400	800	2.492	10.0008	2.5	10	0.506	0.506	0.4225	0.4971
LDPE	3000	3500	3.4998	10	3.5	10	0.512	0.512	0.475	0.5
LDPE	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.386	0.386	0.4768	0.5797
LDPE	35000	70000	6.5	20	7	15	0.891	0.891	0.7554	0.8739
ABS	400	800	2.49	10.0008	2.5	10	0.26	0.26	0.2396	0.2528
ABS	3000	3500	2.891	10	3	10	0.4735	0.4735	0.4338	0.4567
ABS	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.3	0.3	0.2915	0.2946
ABS	35000	70000	7	15.002	7	15	0.4563	0.4563	0.3627	0.4534
PP	400	800	2.492	10.00076	2.5	10	0.3643	0.3643	0.3009	0.354
PP	3000	3500	2.891	10	3	10	0.666	0.666	0.6258	0.6567
PP	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.422	0.422	0.3681	0.4124
PP	35000	70000	7	15.002	7	15	0.6417	0.6417	0.5037	0.6296

### 3. Results

With the usage of the power law and commercial polymers parameters in the solution approach step for full round channel is feasible the identification of the unknown variables to find the measures for channel's ratio and length, due to the amount of

unknown variables, the solution required the usage of an numerical method, for this paper the numerical method is embedded on the excel solver with the restriction's definition (objective function) and with the values obtained on this step could create the 3D virtual models and finally run the plastic filling simulation and analyzed the filling time results.

The table 2 results show that if the cavity volume increase, the channel's ratio and length also have an increment, the increment is minor than 2.5 inches, so the increment doesn't affect the size of the mold and it's under the common cold runner boundaries. The difference on each side is the flow rate, if one side have a bigger volume the other side required to have a major flow rate to balance the volume and accomplish the same filling time.

The table 2 results also show the percentage of material's increment due to the cold runner channel's volume, the amount of the channel volume is lower than the 10% of the total volume to be filled in the mold. The plastic material used as cold runner could be re-grind and return into the injection molding process.

The table 3 results show the comparison between the filling time calculated with the power law and the filling time obtain with the 3D Moldex simulations. The average difference for the small cavity's filling is less than 30% and for the bigger cavity's filling is less than 4%, so the iterations for the correct ratio and length values could be reduce and optimize the time spend on working in the mold injection.

Base on the hand books, patents and articles the injection mold designers didn't have a tool to define the correct ratio and length of the runner, the literature explains the concepts but for the cold runner channel measures is required to work software of plastic injection simulation and made several iterations to found the correct cold runner measures, the methodology described on this paper the iterations will be reduce and the process will be optimum.

### 4. Discussion

The proposed method allows reduce mold design iterations during the machining of the cold runner

system, the measures of radio and length for the channels can be used for the first simulation of cavities' filling and with the results work on the fine tuning as the mold requires or family parts require.

Based on the data show on this paper is the volume of the cavity increase 100% or 200% the size of the channel does not require to increase at the same ratio. The results on table 3 show that the channel requires different size even for the same pair of cavity's volumes according to material that will be injected in the mold, the difference obeys the flow rate for each plastic.

From table 3 the results show that the ABS material has the better flow rate, because at the same

channel's size will be filled at minor time, the PP and LDPE have a minor flow rate than the ABS.

### Acknowledgments.

This work would not have been possible without the scholarship from General Motors Mexico and COMECYT, research was partially supported by CIATEQ Toluca.

I have to express my appreciation to Dr. Angelica E. Bonilla for sharing their pearls of wisdom with me during the course of this research.

### References.

- [1] Hettinga S., June 1998, Apparatus for family mold sequential molding. US Patent 5773038.
- [2] Ohno H., Sano S., Tochigi., October 2017, Method of multicavity injection molding and mold. US Patent 2017/0282427.
- [3] Brown P.P., Sorensen J.O., January 1999, Balanced multi-cavity injection molding of ridged-wall plastic products. US Patent 5858286.
- [4] Hu W., Masood S., An intelligent cavity layout design system for injection moulds. International Journal of CAD/CAM. 2002, [https://www.researchgate.net/publication/228393948\\_An\\_intelligent\\_cavity\\_layout\\_design\\_system\\_for\\_injection\\_moulds](https://www.researchgate.net/publication/228393948_An_intelligent_cavity_layout_design_system_for_injection_moulds)
- [5] Low M.L.H., Lee K.S., A Parametric-controlled cavity layout design system for a plastic injection mold. The international Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2003. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-002-1397-9>
- [6] Kumar V., Madan J., System for computer aided cavity layout design for diecasting dies. NAMRI/SME. 2011. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00207543.2012.659352>
- [7] Lee K. S., Lin J. C., Design of the runner and gating system parameters for a multi-cavity injection mould using FEM and neural network. The international Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2004. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-004-2287-0>
- [8] Rosato D.V.; Rosato D. V.; Rosato M. G.; Injection Molding Handbook; Springer Science and Business Media, New York, 2000.
- [9] Kumar V., Madan J., Gupta P., A system for design multicavity die casting dies from part product model. The international Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2012. <https://www.semanticscholar.org/paper/Computer-Aided-System-for-Multi-Cavity-Die-Casting-Kumar-Madan/3ce64572ccf961f6abe840ef807570c564bc9e1c>
- [10] Lukis L.J., Walls Manning C., Kubicek M.R., October 2006, Family mold. US Patent 7123986.
- [11] Chan I. W. M.; Pinfold M.; Kwong C. K.; A review of research, commercial software packages and patents on family mould layout design automatization and optimisation. The international Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2011. <http://ira.lib.polyu.edu.hk/handle/10397/21226>

---

[12] Kazmer D. O.; Injection Mold Design Engineering; Hanser Publications, Cincinnati, 2016.

[13] Beaumont J. P.; Runner and Gating design handbook. Hanser Publications, Cincinnati, 2007.

[14] Tadmor Z.; Gogos C. G.; Principles of polymer procesing. Wiley, New Jersey, 2006.

## Annexed

Table 2

Material	V1 [mm <sup>3</sup> ]	V4 [mm <sup>3</sup> ]	R1 [mm]	C1 [mm]	R2 [mm]	C2 [mm]	Filling time		Total volume	% of volume's increase
							t1 – t2 [sec.]	t3 – t4 [sec.]		
LDPE	400	800	2.492	10.0008	2.5	10	0.506	0.506	1591.53	24.60
LDPE	3000	3500	3.4998	10	3.5	10	0.512	0.512	7269.69	10.59
LDPE	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.586	0.586	85287.83	6.20
LDPE	35000	70000	6.5	20	7	15	0.891	0.891	109963.72	4.51
ABS	400	800	2.49	10.0008	2.5	10	0.26	0.26	1591.53	24.60
ABS	3000	3500	2.891	10	3	10	0.4735	0.4735	7045.37	7.74
ABS	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.3	0.3	85287.21	6.20
ABS	35000	70000	7	15.002	7	15	0.4563	0.4563	109618.41	4.21
PP	400	800	2.492	10.00076	2.5	10	0.3643	0.3643	1591.53	24.60
PP	3000	3500	2.891	10	3	10	0.666	0.666	7045.38	7.74
PP	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.422	0.422	85287.83	6.20
PP	35000	70000	7	15.002	7	15	0.6417	0.6417	109618.41	4.21

Table 3

Material	V1 [mm <sup>3</sup> ]	V4 [mm <sup>3</sup> ]	R1 [mm]	C1 [mm]	R2 [mm]	C2 [mm]	Filling time		Filling time with 3D Moldex	
							t1 – t2 [sec.]	t3 – t4 [sec.]	V1 [sec.]	V4 [sec.]
LDPE	400	800	2.492	10.0008	2.5	10	0.506	0.506	0.4225	0.4971
LDPE	3000	3500	3.4998	10	3.5	10	0.512	0.512	0.475	0.5
LDPE	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.586	0.586	0.4768	0.5797
LDPE	35000	70000	6.5	20	7	15	0.891	0.891	0.7554	0.8739
ABS	400	800	2.49	10.0008	2.5	10	0.26	0.26	0.2396	0.2528
ABS	3000	3500	2.891	10	3	10	0.4735	0.4735	0.4338	0.4567
ABS	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.3	0.3	0.2915	0.2946
ABS	35000	70000	7	15.002	7	15	0.4563	0.4563	0.3627	0.4534
PP	400	800	2.492	10.00076	2.5	10	0.3643	0.3643	0.3009	0.354
PP	3000	3500	2.891	10	3	10	0.666	0.666	0.6238	0.6567
PP	20000	60000	7.48	15.002	7.5	15	0.422	0.422	0.3681	0.4124
PP	35000	70000	7	15.002	7	15	0.6417	0.6417	0.5037	0.6296



## **Evaluación electroquímica y morfológica de membranas de quitosano electroespreado sobre magnesio y evaluadas en un SBF Kokubo**

Deni E. Gaytán-Macías<sup>a\*</sup>, José Luis Ramírez-Reyes<sup>b</sup>, Gonzalo Galicia-Aguilar<sup>b</sup>, Julio César Tinoco-Magaña<sup>c</sup>, Andrea Guadalupe Martínez-López<sup>c</sup>, Luis Zamora Peredo<sup>c</sup>, Guillermina González-Mancera<sup>d</sup>

a) Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Veracruzana, CP 94294 denimacias\_97@outlook.com; b) Instituto de Ingeniería. Universidad Veracruzana. CP 94294; c) MICRONA. Universidad Veracruzana. CP 94294; d) Laboratorio MEB, Facultad de Química. UNAM. CP 04510.

**Resumen:** El magnesio es esencial para las reacciones metabólicas del cuerpo humano y es conocido por su biocompatibilidad, sus propiedades mecánicas y físicas son similares al hueso humano, por ello es considerado con alto potencial en aplicaciones biomédicas como implantes temporales y reabsorbibles [1]. Por medio de modificaciones superficiales se puede controlar la alta tendencia a la corrosión que tiene el Mg, como membranas biodegradables que impidan el paso de iones cloruros presentes en el organismo humano. Para preparar la membrana se emplean soluciones de quitosano modificada con gretina y/o glutaraldehído y mediante el método de electroespreado que produce esferas a escala micro y nanométricas se aplican para recubrir el Mg [2]. Para simular las condiciones del fluido corporal se preparó la solución fisiológica Kokubo [3]. El estudio se enfoca en evaluar la tasa de corrosión del magnesio con un recubrimiento hecho de una membrana electroespreada de quitosano, con mediciones electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y resistencia de polarización lineal (LPR) con un potenciostato sobre las muestras de Mg desnudo y recubierto con las membranas, evaluando el proceso de degradación y protección anticorrosiva de la membrana en un medio fisiológico simulado de Kokubo a 37°Cy hasta por 30 días de exposición.

### **Introducción.**

El magnesio es un elemento esencial para las reacciones metabólicas en el cuerpo humano y es conocido por su buena biocompatibilidad, buenas propiedades mecánicas (muy cercanas al hueso humano) y es considerado como un material biodegradable con potencial en aplicaciones biomédicas para el caso de la osteosíntesis, que es un proceso de intervención de las fracturas o fisuras [4]. Su alta actividad electroquímica hace necesaria la modificación superficial con el fin de disminuir las velocidades de corrosión y con ello prolongar sus propiedades mecánicas necesarias durante todo el tiempo de la recuperación del tejido óseo.

Las membranas de Quitosano tienen excelentes propiedades, como la actividad antimicrobiana, biocompatibilidad, buena bioadhesividad, no es tóxico, optimiza la cicatrización de heridas, la formación del hueso, así como vehículo y/o liberador de fármacos y son muy eficientes en la regeneración ósea guiada [5]. La biodegradabilidad es una propiedad buscada en estos materiales, sin embargo, el quitosano puro tiene bajas propiedades mecánicas por su fragilidad, es soluble solo en medios ácidos y pierde su actividad antibacteriana a pH > 6.5. Para

superar estos inconvenientes, el método más eficiente es mezclarlo con otros polímeros para proveerlo de fluidez como la gretina [6] que además de cumplir su función de aditivo potencia la propiedad antimicrobiana del quitosano en forma de película flexible [7]. Existen muchas formas de producir estas membranas, un ejemplo es producirlas por la técnica de electroespray que genera películas con propiedades como porosidad, microporosidad, gran área superficial y biodegradables, por esta técnica se pueden obtener micro y nanopartículas a partir de un polímero en solución con un disolvente conductor [8].

La primera aparición de esta técnica fue reportada por Nollet desde el siglo XVII, cuando observó que "una persona, electrificada por la conexión a un generador de alto voltaje, no sangraría normalmente si se cortara; la sangre saldría de la herida en forma de gotas". Después de eso, Rayleigh definió un límite en la carga transportada por una gota en 1882, Zeleny informó sobre varios modos de funcionamiento de electroespray durante 1914, y Taylor determinó la forma del cono formado por el fluido en la punta capilar en un campo eléctrico en 1964. El uso generalizado de las electrosprays

comenzó después de que Dole lo introdujo como un método para generar iones en fase gaseosa para el análisis de espectrometría de masas en 1968 [9].

El presente trabajo se enfoca en evaluar la tasa de corrosión del magnesio con un recubrimiento hecho de una membrana electroespreada de quitosano modificada con grenetina y/o glutaraldehído, utilizando las técnicas electroquímicas como son la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y resistencia de polarización lineal (LPR) aplicadas con un potencióstato a las muestras de Mg desnudo y recubierto con las membranas, para evaluar el proceso de degradación de la membrana y la protección anticorrosiva aportada al magnesio estructural por medio del tratamiento de modificación superficial en una solución de Kokubo como medio fisiológico simulado a 37°C temperatura corporal.

### Parte experimental.

**Materiales.** Se utilizaron discos de Mg de un centímetro de diámetro y 3 mm de espesor. Se desbastaron hasta la lija 600 y se le hizo un lavado ultrasónico junto con un desbaste químico con etanol y ácido acético.

La Solución Fisiológica Kokubo se prepara de acuerdo con la metodología de Tadashi Kokubo [10] utilizando los reactivos de la Tabla 1.

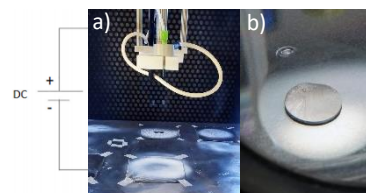
**Tabla 1.** Componentes, cantidades y orden de adición para preparar solución Kokubo

Orden	Reactivo	Cantidad
#1	NaCl	7.996 g
#2	NaHCO <sub>3</sub>	0.350 g
#3	KCl	0.224 g
#4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.1764 g
#5	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.305 g
#6	1 kmol/m <sup>3</sup> HCl	40 cm <sup>3</sup>
#7	CaCl <sub>2</sub>	0.278 g
#8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.071 g
#9	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6.057 g
#10	1 kmol/m <sup>3</sup> HCl	Ajuste del pH

Para la formación de la membrana se prepararon soluciones de quitosano al 1.5% de concentración diluida de una mezcla de ácido acético y agua destilada en una proporción de 9:1 mezclando todo a una temperatura de 60 ± 5 °C hasta disolver. Para comparar con quitosano modificado con grenetina y/o glutaraldehído se realizó añadiendo grenetina al 2% en la solución junto con el quitosano, la modificación con glutaraldehído se hace después de

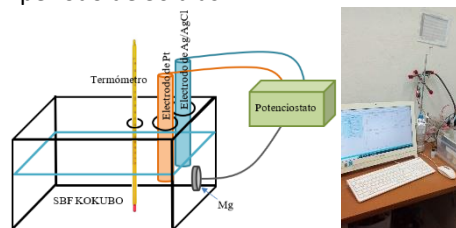
la formación de la membrana colocando una gota de esta sobre el recubrimiento dejándolo absorber y evaporarse.

Se procedió a realizar las membranas con el equipo de electrohilado y electroespreado Fluidnatek LE-100, colocando en una jeringa 3 ml de la solución de quitosano. Los parámetros de procesamiento fueron los siguientes: voltaje aplicado, -30 kV; caudal de la solución de alimentación, 0.3 mL / hr; distancia entre la boquilla y el sustrato, 10 cm; tiempo de depósito, 30 min.



**Figura 2.** a) Proceso de electroespreado sobre los discos de Mg, b) Membrana formada sobre el sustrato de Mg.

Ya listas las muestras con las membranas se preparó una celda electroquímica en una solución fisiológica corporal simulado Kokubo y utilizando una temperatura de 37 °C como lo muestra el arreglo de celda en la Figura 2a. Se llevó a cabo la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) utilizando un barrido de frecuencias de 10kHz a 0.01 Hz, con una amplitud de 10mV y 7 puntos por década de frecuencia y la resistencia de polarización lineal (LPR) donde se utilizó una polarización de ±20mV. Se realizó un seguimiento de la E<sub>corr</sub> con respecto al tiempo. Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potencióstato de la marca Bio-Logic, modelo SP-150 y mostrado en la Fig. 3b, donde la primera medición se realizó desde la primera hora de inmersión y posteriormente se evaluaron cada 24 hrs por un periodo de 30 días.



**Figura 2.** a) Configuración de la celda electroquímica, b) Evaluación electroquímica del sistema.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alto-bajo vacío, modelo SEM 6000 NEOSCOPE con un voltaje de 150 keV, para realizar los análisis morfológicos de las características superficiales de las membranas formadas después de la exposición.

### Resultados y discusión.

Los resultados de  $E_{corr}$  y de  $V_{corr}$  se muestran en la Fig. 3 y Fig. 4 respectivamente, donde podemos apreciar la misma tendencia para el Mg desnudo, Mg con la membrana de quitosano (Mg QB) y Mg con quitosano modificado con grenetina (Mg QB+GR) y glutaraldehído (Mg QB+GL), sin embargo, para el Mg con la membrana modificada con grenetina y glutaraldehído (Mg QB+GR+GL) se observa como el  $E_{corr}$  tiende a desplazarse a valores más positivos lo cual implica una ganancia energética que se traduce en estabilidad termodinámica para la reactividad de las especies involucradas en la interfase de los sistemas evaluados y la tendencia de  $V_{corr}$  es a decrecer lo cual implica que los sistemas metal-recubrimiento tienden a mejorar la resistencia contra la corrosividad del medio.

En el diagrama de Nyquist de Mg desnudo se observa claramente el proceso de corrosión que sufre el magnesio con resistencia de hasta 14 k $\Omega$  antes de la presencia del recubrimiento. En el caso del Mg recubierto con quitosano podemos ver un incremento en la resistencia de corrosión a excepción del día 30, donde disminuyó por la degradación total de la membrana y que expuso al metal, esto se puede corroborar en las Fig. 10 a y b con las imágenes de SEM donde se aprecia una morfología similar al Mg desnudo por la degradación de la membrana.

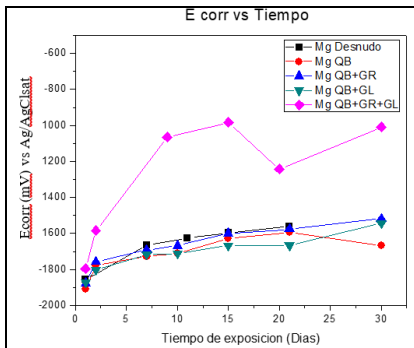


Figura 3.  $E_{corr}$  (mV) vs Ag/AgCl/sat a distintos tiempos de inmersión de Mg desnudo y el Mg con las membranas.

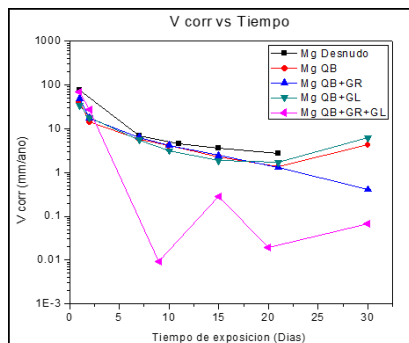


Figura 3.  $V_{corr}$  (mm/año) vs Ag/AgCl/sat a distintos tiempos de inmersión de Mg desnudo y el Mg con las membranas.

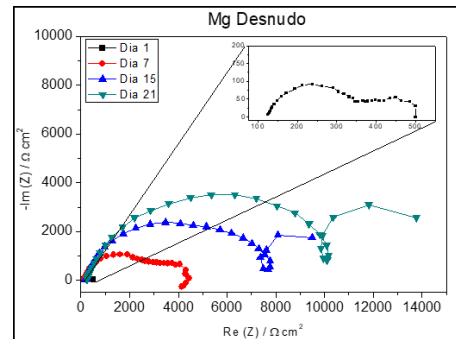


Figura 4. Diagramas de Nyquist del Mg desnudo.

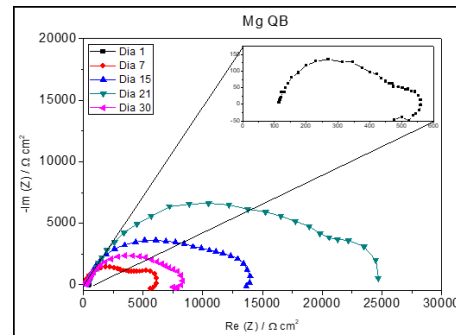


Figura 5. Diagramas de Nyquist del Mg recubierto con quitosano.

Para la membrana de quitosano modificada con grenetina mostrada en la Fig. 6, la resistencia a la corrosión se duplicó y no se observa degradación en la membrana, esto se puede observar también en las imágenes de SEM de la Fig. 10c donde se ven las microsferas de la membrana y se observan zonas en las que se comienza a descubrir el sustrato. El Mg con quitosano modificado con glutaraldehído que se muestra en la Fig. 7 se observa que la resistencia a la corrosión es similar al Mg desnudo y si se observa una degradación de la membrana en el día 30.

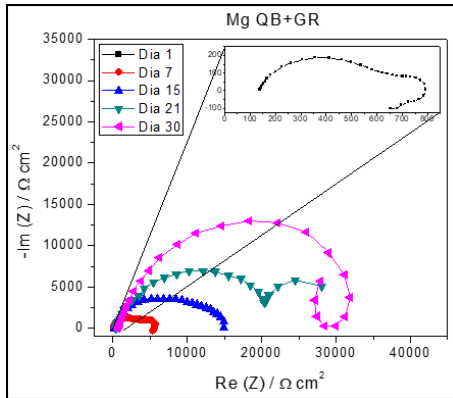


Figura 6. Diagramas de Nyquist del Mg recubierto con quitosano modificado con grenetina

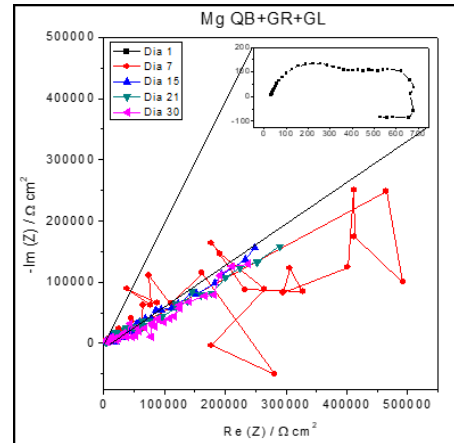


Figura 8. Diagramas de Nyquist del Mg recubierto con quitosano modificado con grenetina y glutaraldehído.

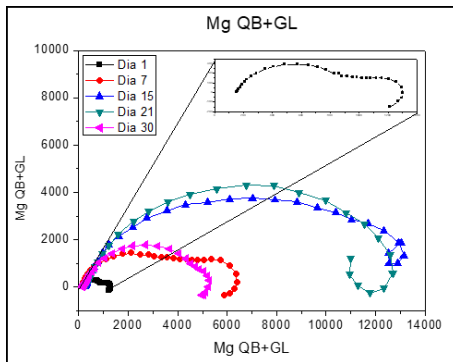


Figura 7. Diagramas de Nyquist Mg recubierto con quitosano modificado con glutaraldehído

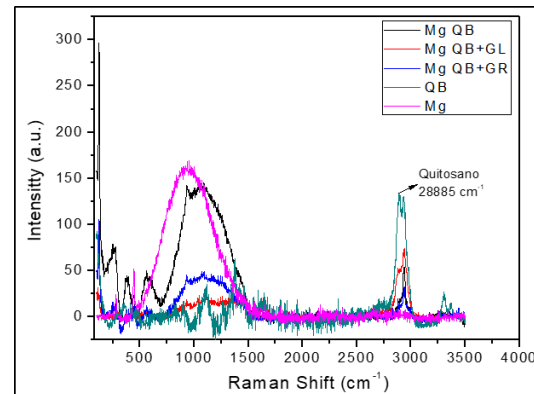


Figura 9. Espectros obtenidos por Raman del Mg desnudo, Mg recubierto con quitosano y las modificaciones con grenetina y glutaraldehído.

En la Fig. 8 se muestra el diagrama de Nyquist para el Mg recubierto de quitosano modificado con grenetina y glutaraldehído, se puede ver claramente que la resistencia a la corrosión es extremadamente grande en comparación de las otras membranas, el proceso de corrosión se vuelve más lento y la membrana dificulta la llegada de los iones cloruro al Mg. En la Fig. 10d, se puede corroborar lo anterior observando en la imagen de SEM la membrana prácticamente intacta, bien formada y lisa, sobre toda la superficie por la reacción de entrecruzamiento que produce el glutaraldehído con el quitosano, además de incrementar la resistencia mecánica y de flexibilidad que le da la grenetina.

En la Fig. 9 se muestra los espectros obtenidos de Raman de Mg desnudo, el quitosano y los diferentes sistemas Mg-membrana. En el diagrama se señala el pico de 28885  $\text{cm}^{-1}$  donde en la literatura se reporta que es el pico característico del quitosano [11].

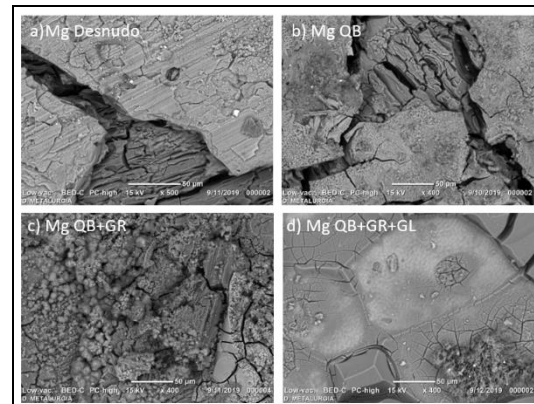


Figura 10. Imágenes obtenidas por SEM después de la exposición al medio agresivo del a) Mg desnudo, b) Mg con quitosano, c) Mg con quitosano modificado con grenetina y d) Mg modificado con grenetina y glutaraldehído.





### Conclusiones.

La membrana que menos se degradó y tuvo los mejores resultados con las velocidades de corrosión más bajas es la del sistema Mg-QB+GR+GL y se observa casi intacta en los resultados de SEM. Esto se atribuye al efecto sinérgico de los aditivos, la gretina sirve como un medio para que el quitosano tenga mayor resistencia ya que le brinda propiedades de viscosidad, flexibilidad y movilidad. El glutaraldehído sirve como agente reticulante entre las cadenas poliméricas del quitosano creando una mayor cohesión en la membrana, mejorando sus propiedades mecánicas y su resistencia para proteger el sustrato de Mg contra la corrosividad del medio.

Con los resultados de la evaluación electroquímica se comprobó que el quitosano con la gretina y glutaraldehído actuando en forma independiente, no alcanzan las propiedades de protección anticorrosiva y solamente actuando todo el sistema en conjunto se logra un efecto sinérgico.

El proceso de electro-espeado de las sustancias poliméricas es otro factor importante por la distribución homogénea y con mayor área cubriente que proporcionan las micro partículas.

### Agradecimientos.

Al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la FQ-UNAM, a la Facultad de Ciencias Químicas, al Instituto de Ingeniería y al Centro MICRONA de la Universidad Veracruzana Campus Veracruz por su apoyo en la realización de este trabajo de Investigación.

### Referencias.

- [1] N. Kirkland, N. Birbilis, M. Staiger, Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations, *Acta Biomater.* 61 (2012) 65–69. doi:10.1016/j.actbio.2011.11.014.
- [2] N. Ardila, Z. Ajji, M.C. Heuzey, A. Ajji, Chitosan electrospraying: Mapping of process stability and micro and nanoparticle formation, *J. Aerosol Sci.* 126 (2018) 85–98. doi:10.1016/j.jaerosci.2018.08.010.
- [3] T. Kokubo, Bioactive glass ceramics: properties and applications, *Biomaterials.* 12 (1991) 155–163. doi:10.1016/0142-9612(91)90194-F.
- [4] V.V. Goujon, Estudio electroquímico de Magnesio en medio fisiológico simulado ( Kokubo ) para su aplicación como biomaterial y uso de tratamientos de modificación superficial anticorrosivos, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [5] A. Paredes, O. Ortega, A. González, L. Bustillos, V. G., Análisis comparativo de la regeneración ósea obtenida con quitosano y plasma rico en fibrina, *Acta Odontol. Venez.* 52 (2014).
- [6] Y. Liu, S. Wang, W. Lan, Fabrication of antibacterial chitosan-PVA blended film using electrospray technique for food packaging applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 107 (2018) 848–854. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.09.044.
- [7] N.T.P. Nguyen, L.V.H. Nguyen, N.T. Thanh, V. Van Toi, T. Ngoc Quyen, P.A. Tran, H.M. David Wang, T.H. Nguyen, Stabilization of silver nanoparticles in chitosan and gelatin hydrogel and its applications, *Mater. Lett.* 248 (2019) 241–245. doi:10.1016/j.matlet.2019.03.103.
- [8] R.M.D. Soares, N.M. Siqueira, M.P. Prabhakaram, S. Ramakrishna, Electrospinning and electrospray of bio-based and natural polymers for biomaterials development, *Mater. Sci. Eng. C.* 92 (2018) 969–982. doi:10.1016/j.msec.2018.08.004.
- [9] S. Kavadiya, P. Biswas, Electrospray deposition of biomolecules: Applications, challenges, and recommendations, *J. Aerosol Sci.* 125 (2018) 182–207. doi:10.1016/j.jaerosci.2018.04.009.
- [10] D.R.P.J.D.B.J.Y. Wong, *Biomaterials: Principles and Practices*, 2012. <https://books.google.com/books?id=mE9iK9UibNAC&pgis=1> (accessed September 16, 2019).
- [11] A. Zajac, J. Hanuza, M. Wandas, L. Dymińska, Determination of N-acetylation degree in chitosan using Raman spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 134 (2015) 114–120. doi:10.1016/j.saa.2014.06.071.