

# SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA, BUAP.**

**PUEBLA, PUEBLA, 14-18 DE OCTUBRE DE 2018**

## XXXI Congreso Nacional de la S.P.M.

## PATROCINADORES



Proyecto 293232 apoyado por CONACYT.

## COMITÉ ORGANIZADOR

José Bonilla Cruz | CIMAV-Monterrey, Nuevo León

Judith Percino Zacarías | BUAP, Puebla

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

## COMITÉ LOCAL

Margarita Cerón Rivera | Instituto de Ciencias, BUAP

Enrique Pérez Gutiérrez | Instituto de Ciencias, BUAP

Plácido Zaca Morán | Instituto de Ciencias, BUAP

Juan Pablo Padilla Martínez | Instituto de Ciencias, BUAP

Delia López Velázquez | Facultad de Ciencias Químicas, BUAP

Diego Solís Ibarra | Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

José Juan Gervacio Arciniaga | Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, BUAP

## MENSAJE DE BIENVENIDA

Estimados participantes, sean bienvenidos al **XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México (SPM)**. En esta histórica y moderna ciudad fundada en 1531, conocida como Puebla de los Ángeles, 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 España, Estados Unidos, Corea, China y Brasil. Asimismo, contamos con **90 contribuciones orales**, de las cuales 10 son pláticas invitadas. Todas ellas, impartidas por reconocidos expertos en el área de la ciencia, y la tecnología de polímeros de México. Además de **102 exposiciones en cartel** y **más de 200 participantes inscritos**.

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

- 1.- **Síntesis de Polímeros.**
- 2.- **Aplicaciones Avanzadas de Polímeros.**
- 3.- **Híbridos orgánicos/inorgánicos & Nanotecnología.**
- 4.- **Reología y Procesamiento de polímeros.**
- 5.- **Ingeniería de Reacciones de Polimerización.**
- 6.- **Biomateriales Poliméricos**
- 7.- **Superficies e Interfaces Poliméricas**

Por otra parte, la inclusión de **eventos culturales (orquesta sinfónica y coro sinfónico)**, 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 2019 en Veracruz, 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 BUAP y de nuestros patrocinadores: El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), las empresas proveedoras de equipo científico: TA Instruments (Waters), Anton Parr de México y Tecnolab. Este es un claro ejemplo que el trabajo en conjunto de manera sincrónica, fructificará en un Congreso Nacional que, sin duda, será referente a nivel nacional.

Sean pues bienvenidos nuevamente al **XXXI 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



### **Dr. Julio San Román Del Barrio**

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
(CSIC), España

*"Template networks of biodegradable polymer  
systems by electrospinning"*



### **Dr. Francisco del Monte**

Instituto de Ciencia de Materiales  
de Madrid-CSIC, España

*"Deep Eutectic Solvents in Polymerizations:  
A Greener Alternative to Conventional Syntheses"*



### **Dr. Anjun Qin**

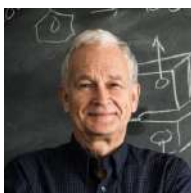
South China University of Technology, China  
*"Alkyne-based polymerization"*



### **Dr. Dong June Ahn**

Korea University, Korea

*"Interface augmentation of bioconjugate  
p-molecules and macromolecules"*



### **Dr. Chris W. Macosko**

University of Minnesota, USA

*"The role of processing and interfacial reaction  
on polymer/polymer adhesion"*



### **Dr. Jose Carlos Pinto**

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil  
*"Production of core-shell polymer particles through  
combined emulsion and suspension polymerizations  
for preparation of biocatalysts"*

PROGRAMA GENERAL

Sunday	Monday October 15th	Tuesday October 16th	Wednesday October 17th	Thursday October 18th
	REGISTRATION 8:00-9:30	REGISTRATION 8:00-9:30	REGISTRATION 8:00-9:30	
	Opening Ceremony 9:00-9:30 Plenary 1. Julio San Román 9:40-10:40 "Template networks of Biodegradable Polymer systems by electrospinning"	Plenary 3. Anjum Olin 9:40-10:40 "Allylic based polymerization"	Plenary 5. Chris Macosko. 9:40-10:40 "The Role of Processing and Interfacial Reaction on Polymer/Polymer Adhesion"	
(11:00-11:30)	Room 1 BIO ID 108	Room 1 BIO ID 180	Room 1 BIO ID 188	Room 1 S81 ID 175
(11:30-11:50)	Room 2 H&N ID 46	Room 2 H&N ID 137	Room 2 BIO ID 21	Room 2 AAP ID 79
(11:50-12:10)	Room 3 H&N ID 116	Room 3 H&N ID 112	Room 3 BIO ID 29	Room 3 AAP ID 99
(12:10-12:30)	Room 1 BIO ID 163	Room 1 BIO ID 69	Room 1 BIO ID 11	Room 1 S81 ID 150
(12:30-12:50)	Room 2 H&N ID 58	Room 2 H&N ID 47	Room 2 BIO ID 62	Room 2 S81 ID 119
	Lunch/Bufferet 13:00-14:50	Lunch/Bufferet 13:00-14:50	Lunch/Bufferet & SPM Meeting 13:00-14:50	Room 3 S81 ID 52
REGISTRATION 15:00-18:00	Plenary 2. Francisco del Monte. 15:00-16:00 "Tree-Fulcrite Substrates in Polymerizations: A Greener Alternative to Conventional Syntheses"	Plenary 4. Dong June Ahn. 15:00-16:00 "Inter face Augmentation of Biocompatible P-Molecules and Macromolecules"		Room 3 S81 ID 52
(16:20-16:50)	Room 1 BIO ID 113	Room 1 BIO ID 176	Room 1 AAP ID 91	Room 3 R&P ID 88
(16:50-17:10)	Room 2 H&N ID 64	Room 2 AAP ID 110	Room 2 BIO ID 21	Room 3 R&P ID 139
(17:10-17:30)	Room 3 H&N ID 154	Room 3 SYN ID 170	Room 3 R&P ID 172	Room 3 R&P ID 185
(17:30-17:50)	Room 1 BIO ID 165	Room 1 H&N ID 65	Room 1 BIO ID 29	Room 3 R&P ID 72
(17:50-18:10)	Room 2 H&N ID 169	Room 2 SYN ID 177	Room 2 AAP ID 67	Room 3 R&P ID 53
>Welcome cocktail 18:20-20:00	Room 3 BIO ID 125	Room 3 H&N ID 66	Room 3 AAP ID 76	Room 3 R&P ID 2
	Room 1 BIO ID 137	Room 1 H&N ID 68	Room 1 AAP ID 42	Room 3 R&P ID 2
	Cultural Symphonic Orchestra (BUAP) 18:30-20:00	Symphonic Choir (BUAP) 18:30-20:00	Poster Presentation 15:00-17:30 & Coffee Break	Room 3 R&P ID 2
	Advanced Applications of Polymers (Aplicaciones avanzadas de polímeros)	Organic/Inorganic-Hybrid & Nanomaterials (Híbridos orgánicos/inorgánicos y nanomateriales)	Networking & Break 17:30-19:20	Room 3 R&P ID 2
	Polymer Reaction Engineering (Ingeniería de reacción de polímeros)	Polymer Rheology and Processing (Reología de polímeros y procesamiento)	Banquet & Dancing 19:30-24:00	Room 3 R&P ID 2
	Polymer Surfaces & Interfaces (Superficies poliméricas e interfaces)	Polymer Synthesis (Síntesis de polímeros)		Room 3 R&P ID 2
	Polymer Composites (Biomateriales poliméricos)			Room 3 R&P ID 2

**Lunes 15 de octubre 2018**

9:00- 9:30 Opening Ceremony

9:40-10:40

 Plenary 1: **Julio San Román**
**Template networks of biodegradable polymer systems by electrospinning**

Coffee Break (20 min)

	ROOM 1	ROOM 2	ROOM 3
11:00 - 11:30	<b>BIO ID 108:</b> Nanogeles PEGilados sensibles a estímulos como acarreadores de agentes quimioterapéuticos contra el cáncer <b>Ángel Licea-Claverie (INVITADO)</b>	<b>H&amp;N ID 1:</b> High resistant and low-friction hybrid powder coatings from functionalized nanoparticles with tunable coverage density <b>José Bonilla Cruz (INVITADO)</b>	<b>SYN ID 195:</b> Controlled polymerization of dimethylamino ethyl methacrylate and synthesis of quasi-block copolymers. Study of thermo-induced self-assembly behavior of water solutions <b>Ramiro Guerrero Santos (INVITADO)</b>
11:30 - 11:50	<b>BIO ID 134:</b> Síntesis y caracterización de un hidrogel biocompatible base inulina <b>Ángel R. Hernández-Martínez</b>	<b>H&amp;N ID 46:</b> Caracterización del grado de oxidación y grupos funcionales de un grafeno comercial <b>Claudia Alejandra Castañeda Carreño</b>	<b>SYN ID 9:</b> Thermo-reversible PCL-based supramolecular polyurethanes with self-healing and shape memory behavior <b>Ángel Marcos-Fernández</b>
11:50 - 12:10	<b>BIO ID 118:</b> Hidrogeles nanocompuestos electroconductores para aplicaciones biomédicas <b>Teresa del Castillo Castro</b>	<b>H&amp;N ID 116:</b> Modulación de la densidad de injerto en grafeno oxidado y su efecto en las propiedades mecánicas de una poliamida <b>Edgar Homero Ramírez Soria</b>	<b>SYN ID 27:</b> Efecto de la concentración del agente dopante en la poliamida. Estudio en el proceso de la conducción <b>David Contreras López</b>
12:10 - 12:30	<b>BIO ID 163:</b> Systematic study of macrodiols and poly(ester-urethanes) derived from $\alpha, \omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCLOH) with different ether $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m$ groups. <b>José Eduardo Báez García</b>	<b>H&amp;N ID 103:</b> Estrategias de dispersión y compatibilización en nanocompuestos de polietileno/nanofibras de carbono obtenidos mediante moldeo rotacional <b>Zenen Zepeda Rodríguez</b>	<b>SYN ID 85:</b> Estudio del efecto de polímeros aminados sintetizados por plasma sobre la diferenciación neuronal <b>Estephanny Jocelyn Alvarado Muñoz</b>
12:30 - 12:50	<b>BIO ID 83:</b> Síntesis y caracterización de micro y nanofibras de celulosa para la remoción de plomo en solución acuosa <b>Elizabeth Hernández Francisco</b>	<b>H&amp;N ID 58:</b> Modificación covalente de óxido de grafeno con polianilina para aplicaciones en energía <b>Diana Morales-Acosta</b>	<b>PRE ID 36:</b> ¿Cómo afecta el peso molecular de PEGMA en la copolimerización con monómeros conteniendo grupos amino? <b>María Priscila Quíñonez Angulo</b>

13:00- 14:50 Lunch/Bufferet

15:00-16:00

 Plenary 2. **Francisco del Monte**
**Deep eutectic solvents in polymerizations: A greener alternative to conventional syntheses**

Coffee Break (20 min)

	ROOM 1	ROOM 2	ROOM 3
16:20 - 16:50	<b>BIO ID 113:</b> Amino acid-modified poly(ester-urethane)s based on PCL for controlled release of drugs <b>Antonio Martínez-Richa (INVITADO)</b>	<b>H&amp;N ID 61:</b> Obtención y caracterización de un material compuesto PCL/MWCNT/HA mediante impresión 3D <b>Areli Marien Salgado Delgado</b>	<b>PRE ID 167:</b> Comparación de modelos para la polimerización en emulsión controlada por nitróxidos <b>Enrique Saldivar Guerra (INVITADO)</b>
16:50 - 17:10	<b>BIO ID 165:</b> Biosorbentes de metales pesados: Celulosa y nanocelulosa de Opuntia Ficus Indica <b>Tania Lara-Ceniceros</b>	<b>H&amp;N ID 154:</b> Funcionalización de polipropileno con un grupo pireno para la preparación de nanocompuestos laminares análogos al grafeno <b>Sofía Vázquez-Rodríguez</b>	<b>SYN ID 170:</b> Nuevo monómero heterofuncional polimerizable por radicales libres y vía oxidativa <b>E. Armando Zaragoza-Contreras</b>
17:10 - 17:30	<b>BIO ID 169:</b> Polimerización por apertura de anillo de líquidos eutécticos en emulsiones gel: nanocompositos biodegradables para ingeniería de tejidos <b>Josué David Mota-Morales (INVITADO)</b>	<b>H&amp;N ID 65:</b> Caracterización de películas PVA/Qui/Glu con cargas conductoras PPy/NTC <b>Alfredo Olarte Paredes</b>	<b>SYN ID 7:</b> Nanoactivadores de metalaluminóxanos estabilizados con alquilsiloxanos <b>Odilia Perez Camacho</b>
17:30 - 17:50	<b>BIO ID 125:</b> Obtención de nanopartículas de quitosano para encapsulación de activos terapéuticos: efecto del agente de entrecruzamiento sobre el tamaño y estabilidad de las partículas <b>René Dario Peralta Rodríguez</b>	<b>H&amp;N ID 66:</b> Obtención y caracterización de aerogeles compuestos a base de sílice por proceso sol-gel utilizando nanotubos de carbono, negro de humo y polipirrol <b>René Salgado Delgado</b>	<b>SYN ID 10:</b> Methylaluminoxane – A commercially useful inorganic polymer – Forty years on! <b>Scott Collins</b>
17:50 - 18:10	<b>BIO ID 137:</b> Sistema de micelas poliméricas en un hidrogel termosensible para uso biomédico <b>Teresa D. Carrillo-Castillo</b>	<b>H&amp;N ID 68:</b> Obtención de ceras a partir de PEBD degradado en presencia de zeolita <b>Ma. Guadalupe Sánchez</b>	<b>SYN ID 142:</b> Síntesis de fluoropolímeros aromáticos 3D nanoestructurados tipo escalera <b>Lilian I. Olvera</b>

18:30- 20:00 Cultural Symphonic Orchestra

**Martes 16 de octubre 2018**

9:40-10:40 Plenary 3: Anjun Qin Alkyne-based polymerization* Coffee Break (20 min)			
	ROOM 1	ROOM 2	ROOM 3
11:00 - 11:30	<b>BIO ID 180:</b> Properties of biomaterials based on polyurethanes containing copper Juan Valerio Cauich Rodríguez (INVITADO)	<b>H&amp;N ID 80:</b> Estudio de la obtención de bio-hidrocarburos a partir de aceite vegetal o biodiesel y catalizador heterogéneo Graciela Arias García	<b>SYN ID 127:</b> Polímeros núcleo/coraza de PHEMA/PMMA obtenidos mediante polimerización en heterofase semicontinua Jorge E. Puig
11:30 - 11:50	<b>BIO ID 159:</b> Síntesis por plasma de nanopartículas de polianilina y estudio de su interacción con células beta pancreáticas, islotes pancreáticos y cardiomiocitos Luis Angel Miguel Alavez	<b>H&amp;N ID 17:</b> Forcespinning®: una técnica alternativa para producir materiales antibacterianos a base de poli(ácido D,L-láctico) / óxido de zinc Graciela Morales	<b>SYN ID 87:</b> Caracterización de MMAO-12 soportado en PSMA de peso molecular controlado para la polimerización por coordinación de etileno Eduardo Cardozo-Villalba
11:50 - 12:10	<b>BIO ID 182:</b> Preparación de membranas microporosas de celulosa a partir solución acuosa de hidróxido de sodio/urea Rodybeth Cruz-Medina	<b>H&amp;N ID 112:</b> Tenacidad de resinas epoxídicas modificadas con elastómero nanoestructurado José Antonio Arcos-Casarrubias	<b>PRE ID 4:</b> Monitoreo por espectrometría Raman en línea de la copolimerización de etileno en presencia de nanopartículas para la obtención de materiales innovadores Ramiro Infante-Martínez
12:10 - 12:30	<b>BIO ID 69:</b> Estudio de los biopolímeros a base de los desechos de la cascarilla de cebada y del reciclado de polietileno de alta densidad en las propiedades físico mecánicas J. Sergio Hernandez V.	<b>H&amp;N ID 136:</b> Síntesis de nanopartículas metálicas Au/Cu por biosíntesis usando flavonoides y auronos como agente reductor Angel R. Hernandez-Martinez	<b>SYN ID 15:</b> Preparación de nanopartículas del copolímero poli(metacrilato de metil-co-ácido metacrílico) por polimerización en heterofase en semicontinuo y su cargado con ácido acetilsalicílico Francisco Javier Enriquez Medrano
12:30 - 12:50	<b>BIO ID 121:</b> Electrohilado multiaguja de PLC-biovidrio/quitosan ZnO como material para propósitos biomédicos Gethzemani Mayeli Estrada Villegas	<b>H&amp;N ID 47:</b> Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos para su uso como sistemas de carga y liberación de fármacos Héctor Iván Meléndez-Ortiz	<b>SYN ID 106:</b> Estructura-propiedad en oligómeros derivados de poliésteres alifáticos: Efecto de grupos lineales y ramificados José Eduardo Báez García
13:00- 14:50 Lunch/Buffer			
15:00-16:00 Plenary 4. Dong June Ahn Interface augmentation of bioconjugate p-molecules and macromolecules Coffee Break (20 min)			
	ROOM 1	ROOM 2	ROOM 3
16:20 - 16:50	<b>BIO ID 176:</b> Physicochemical characterization of several types of naturally colored cotton fibers from Peru J. M. Cervantes-Uc (INVITADO)	<b>AAP ID 110:</b> Comparación morfológica de películas emisoras en dispositivos emisores de luz orgánicos (OLEDs). Preparación por evaporación a vacío y en solución; correlación estructura-interacción supramolecular M. Judith Percino (INVITADO)	<b>SYN ID 141:</b> Copolímeros en bloques de PCL y PEOx injertados sobre diacetato de celulosa: síntesis y caracterización estructural, térmica y de cristalinidad Humberto Vázquez-Torres
16:50 - 17:10	<b>BIO ID 56:</b> Fibras naturales, derivadas de desechos de la industria mexicana, como agentes retardantes al fuego en biocompuestos de almidón Guadalupe Sanchez Olivares	<b>AAP ID 20:</b> Remoción de Arsénico (V) presente en agua sintética mediante el uso de copolímeros entrecruzados como adsorbentes Judith Cardoso	<b>SYN ID 145:</b> Synthesis and characterization of novel hydrogel made from polysaccharides for lead adsorption Gustavo Andres Molina Labastida
17:10 - 17:30	<b>BIO ID 117:</b> Fibra de bagazo de caña tratada con explosión de vapor y modificación químicamente con anhídrido maleico y su influencia en composites de poli ácido láctico Francisco Javier Moscoso Sánchez	<b>AAP ID 28:</b> Evaluación de un fertilizante fosfórico microencapsulado con cera de candelilla Luis Alberto Martínez Rodríguez	<b>SYN ID 164:</b> Efecto de las condiciones de operación de un sistema de polimerización en solución para el desarrollo de nuevos precursores de fibras de carbon Daniel Alcalá Sánchez
17:30 - 17:50	<b>BIO ID 153:</b> Efecto del acetato de celulosa en las propiedades mecánicas del almidón de maíz termoplástico moldeado por extrusión-inyección Ángel Hernández	<b>AAP ID 34:</b> Síntesis de poli(3-hexiltiofeno) regiorregulares y su aplicación en celdas solares orgánicas Miriam Rangel	<b>SYN ID 35:</b> Desarrollo de polímeros derivados de 3,4-dihexiltiofeno y dietopirrolpirrol para celdas solares poliméricas Marisol Guizado Rodríguez
17:50 - 18:10	<b>BIO ID 161:</b> Evaluación de la corrosión de magnesio para aplicaciones médicas: Estudio de la interfase de superficies modificadas con fosfatos y películas biopoliméricas Norma García-Navarro	<b>AAP ID 42:</b> Efecto de entrecruzamiento vía tratamiento térmico de poly (oxiindole bifeniileno), para retrasar la plastificación Jesus Ortiz	<b>SYN ID 149:</b> Síntesis de poliferrocenilsilanos como potenciales sensores de fluoruro Armando Ramírez-Monroy
18:10 – 18:30 Group Photo			
18:30 – 20:00 Cultural Folkloric Ballet			



**Miércoles 17 de octubre 2018**

9:40-10:40

 Plenary 5: **Chris Macosko**
**The role of processing and interfacial reaction on polymer/polymer adhesion**

Coffee Break (20 min)

	ROOM 1	ROOM 2	ROOM 3
11:00 - 11:30	<b>BIO ID 188:</b> Estudio de biomateriales híbridos clase I de PLA/biovidrio para ingeniería de tejidos <b>Ricardo Vera Graziano (INVITADO)</b>	<b>AAP ID 91:</b> Influencia de la matriz polimérica sobre las propiedades de emisión de compuestos orgánicos fluorescentes en OLEDs de una sola capa <b>Enrique Pérez-Gutiérrez (INVITADO)</b>	<b>R&amp;P ID 88:</b> Producción y caracterización de un elastomero termoplástico mediante rotomoldeo <b>Roberto Carlos Vazquez Fletes (INVITADO)</b>
11:30 - 11:50	<b>BIO ID 24:</b> Tratamiento de aguas residuales: membranas de biopolímero <b>Judith Cardoso Martínez</b>	<b>AAP ID 38:</b> Desarrollo de copolímeros con estructura donador-aceptor vía arilación directa para celdas solares orgánicas <b>Marisol Güizado Rodríguez</b>	<b>R&amp;P ID 172:</b> Predictions for Boger fluids and contraction flow under various configurations and aspect ratios <b>J. Esteban López-Aguilar</b>
11:50 - 12:10	<b>BIO ID 29:</b> Efecto del almidón termoplástico (ATP) en las propiedades mecánicas y de barreras de películas de EVOH/ ATP <b>Margarita Mondragón Chaparro</b>	<b>AAP ID 49:</b> Remoción de Cromo (VI) presente en aguas sintéticas utilizando resinas de impresión molecular como adsorbentes <b>Judith Cardoso</b>	<b>R&amp;P ID 12:</b> Mediciones viscosimétricas de la carboximetilcelulosa a diferentes temperaturas y pHs <b>Gabriela Escobar Vásquez</b>
12:10 - 12:30	<b>BIO ID 11:</b> Compositos de poli ácido láctico reforzado con fibra celulósica de henequén modificada químicamente con polietilenglicol <b>Francisco Javier Moscoso Sánchez</b>	<b>AAP ID 67:</b> Caracterización fotoelectroquímica del polímero semiconductor con base en [4,7-di-(tiofeno-2-il)-benzo-[c]-1,2,5-tiadiazol (DTBTD) <b>Luz María Lazo Jiménez</b>	<b>R&amp;P ID 98:</b> Estudio experimental comparativo de la dinámica de flujo en contracción/expansión en geometrías axisimétrica y cuadrada de fluidos complejos <b>Mariano Pérez Camacho</b>
12:30 - 12:50	<b>BIO ID 62:</b> Filtrado de variables críticas para el diseño de procesos de termoformados y evaluación de una lámina de termoformado para el mejor prospecto <b>René Salgado Delgado</b>	<b>AAP ID 76:</b> Preparation of flexible, conductive cellulose-conjugated polythiophenes composite materials as electrodes for pseudocapacitors <b>Francisco José González</b>	<b>R&amp;P ID 40:</b> Obtención de copolímeros asociativos multibloques mediante la técnica RAFT <b>Claude St Thomas</b>

13:00- 14:50

Lunch/Bufferet &amp; SPM Meeting

15:00- 17:30

Poster Presentation &amp; Coffee Break

17:30- 19:20

Networking &amp; Break

19:30 - 24:00

Banquet &amp; Dancing

## Jueves 18 de octubre 2018

	ROOM 1	ROOM 2	ROOM 3
9:30 - 10:00	<p><b>S&amp;I ID 175:</b> Análisis por XPS en la modificación superficial y recubrimiento de quitosana en polímeros reciclados con fibras naturales utilizados en la remoción de cromo</p> <p><b>Milton Vazquez Lepe (INVITADO)</b></p>	<p><b>AAP ID 79:</b> Revisiting the Flory-Rehner equation</p> <p><b>Francisco Lopez-Serrano</b></p>	<p><b>R&amp;P ID 139:</b> Aceite de jojoba (<i>simmondsia chinensis</i>) como plastificante natural para el procesamiento de elastómeros (EPDM)</p> <p><b>René Dario Peralta Rodríguez</b></p>
10:00 - 10:20	<p><b>S&amp;I ID 109:</b> Polimerización por transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación (RAFT) de metacrilatos de oligoetilenglicol (OEGMAs) para la modificación superficial controlada de películas de silicona</p> <p><b>Kathleen Abigail Montoya Villegas</b></p>	<p><b>AAP ID 99:</b> Propiedades físico-mecánicas de mezclas compatibilizadas de poli(ácido láctico)/polietileno producidas por moldeo rotacional</p> <p><b>Eduardo Ruiz Silva</b></p>	<p><b>R&amp;P ID 185:</b> Desarrollo y estudio de mezclas ternarias base PLA con potencial aplicación biomédica</p> <p><b>Luis Solorio</b></p>
10:20 - 10:40	<p><b>S&amp;I ID 150:</b> Materiales porosos magnéticos de poli(acrilamida) sintetizados a partir de emulsiones altamente concentradas formuladas con líquidos eutécticos no polares con alta capacidad de adsorción del colorante azul de metileno</p> <p><b>María Guadalupe Pérez García</b></p>	<p><b>Thesis SPM BS:</b> Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornén dicarboximidas sulfonadas para membranas de intercambio protónico</p> <p><b>Madaí Tinoco Labastida</b></p>	<p><b>R&amp;P ID 72:</b> Incorporation of a rheological synergist to eliminate sagging of a coating based on unsaturated polyester resin</p> <p><b>Erick Espiridión-Galindo</b></p>
10:40 - 11:00	<p><b>S&amp;I ID 119:</b> Modificación superficial mediante el proceso de cristalización inducida controlada en tubería de policarbonato</p> <p><b>Italo Martínez Ponce</b></p>	<p><b>Thesis SPM MSc:</b> Termorresistividad en materiales compuestos poliméricos a base de nanotubos de carbono de pared múltiple</p> <p><b>Marco Antonio Cen Puc</b></p>	<p><b>R&amp;P ID 53:</b> Incorporación de aditivos poliméricos reactivos basados en GMA y GMA/MMA para reforzar las propiedades térmicas y mecánicas de PLA</p> <p><b>Eduardo Martínez-Mercado</b></p>
11:00 - 11:20	<p><b>S&amp;I ID 52:</b> Estudio de la velocidad de envejecimiento en membranas de poli(oxiindole bifenilileno) a través del entrecruzamiento y descomposición térmica simultánea de grupos laterales</p> <p><b>Hugo Hernández Martínez</b></p>	<p><b>Thesis SPM PhD:</b> Polihidroxialquilación no estequiométrica de alfa-dicetonas con compuestos aromáticos catalizada por superácidos</p> <p><b>Olivia Hernandez Cruz</b></p>	<p><b>R&amp;P ID 2:</b> Polielectrolitos asociativos multibloques obtenidos mediante la técnica RAFT a temperatura ambiente</p> <p><b>Enrique Javier Jiménez-Regalado</b></p>

Coffee Break (20 min)

11:40-12:40

Plenary 6. **Jose Carlos Pinto**

**Production of core-shell polymer particles through combined emulsion and suspension polymerizations for preparation of biocatalysts**

12:40- 13:00

**CLOSING CEREMONY**

## Tabla de contenido

Síntesis, caracterización y propiedades reológicas de copolímeros asociativos multibloques mediante la técnica RAFT.....	5
Síntesis y caracterización de polímeros termoasociativos en bloques obtenidos por polimerización redox en solución .....	10
Nanoactivadores de metilaluminoxanos estabilizados con alquilsiloxanos .....	14
Nanocatalizadores de aluminoxano para la activación de aluminohidruros de zirconocenos en la polimerización de olefinas .....	20
Methylaluminoxane – A Commercially Useful Inorganic Polymer – Forty Years On!.....	26
Compositos de poli ácido láctico reforzado con fibra celulósica de henequén modificada químicamente con polietilenglicol.....	31
Mediciones Viscosimétricas de la Carboximetilcelulosa a Diferentes Temperaturas y pHs.....	36
Determinación de las propiedades reológicas en dispersiones de hidrogeles de quitosana/xantana .....	39
Preparación de nanopartículas del copolímero poli(metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico) por polimerización en heterofase en semicontinuo y su cargado con ácido acetilsalicílico .....	43
Forcespinning®: una técnica alternativa para producir materiales antibacterianos a base de poli(ácido D,L- láctico) / óxido de zinc .....	49
Electrospinning coaxial para el desarrollo de membranas nanoestructuradas ABS/PAN-nano-ZnO .....	55
Remoción de Arsénico (V) presente en agua sintética mediante el uso de copolímeros entrecruzados como adsorbentes.....	61
Evaluación de las perlas de quitosano como soporte para inmovilizar a la enzima inulinasa de Aspergillus niger.....	67
Tratamiento de aguas residuales: membranas de biopolímero .....	73
Síntesis de hidróxidos de níquel utilizando hidrogeles de acrilamida-ácido crotonico .....	78
Obtención de ácido láctico a partir de la fermentación de los residuos de la piña (Ananas comosus) .....	82
Efecto de la concentración del agente dopante en la poliamida. Estudio en el proceso de la conducción .....	87
Efecto del contenido de almidón termoplástico (ATP) sobre las propiedades mecánicas y de barreras de películas de EVOH/ ATP biodegradables.....	92
Espumado de mezclas Polietileno-Poliestireno: Efecto de la relación de viscosidad .....	98

Análisis térmico del espumado de polietileno por moldeo rotacional .....	104
Caracterización de materiales óxidos a temperatura alta (>1000 °C) .....	109
Estudio de la cinética de copolimerización por coordinación de etileno y 1-hexeno mediante espectroscopía RAMAN en tiempo real .....	114
Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos para su uso como sistemas de carga y liberación de fármacos .....	119
Funcionalización covalente de nanotubos de carbono de pared simple mediante nitrenos y la polimerización in situ de Nylon 6-SWCNT.....	125
Remoción de Cromo (VI) presente en aguas sintéticas utilizando resinas de impresión molecular como adsorbentes.....	131
Estudio de la velocidad de envejecimiento en membranas de poli(oxiindole bifenilileno) a través del entrecruzamiento y descomposición térmica simultánea de grupos laterales .....	137
Incorporación de Aditivos Poliméricos Reactivos Basados en GMA y GMA/MMA para Reforzar las Propiedades Térmicas y Mecánicas de PLA” .....	140
Fibras naturales, derivadas de desechos de la industria mexicana, como agentes retardantes al fuego en biocompuestos de almidón.....	147
Preparación y caracterización del copolímero estireno-co-acrilato de butilo para el desarrollo de membranas polielectrolíticas .....	153
Diseño y construcción de un equipo de micro-tensión para películas poliméricas.....	157
Estudio y caracterización de películas y nano fibras de PVA/PEDOT-PSS/GO para aplicación en baterías.....	162
Estudio y caracterización mecánica de materiales compuestos de ceniza de caña de azúcar/ resina epóxica .....	166
Evaluación mecánica y térmica de un material compuesto a base de resina epóxica-bagazo de caña .....	170
Caracterización de películas PVA/Qui/Glu con cargas conductoras PPY/NTC.....	175
Obtención y caracterización de aerogeles compuestos a base de sílice por proceso sol-gel utilizando Nanotubos de Carbón, Negro de Humo y Polipirrol .....	181
Obtención de ceras a partir de PEBD degradado en presencia de zeolita.....	186
Síntesis y caracterización de poliésteres-uretanos entrecruzados .....	190
Nanocápsulas de PLGA para almacenamiento y transporte de proteínas .....	195
Incorporation of a rheological synergist to eliminate sagging of a coating based on unsaturated polyester resin.....	201
Mecanosíntesis y caracterización del compuesto p-fenilenbis(ftalimida).....	206

Flexible and conductive cellulose-polythiophenes composite materials as electrodes for pseudocapacitors .....	210
Mecanosíntesis de una diimida diácida y su aplicación en nanotecnología .....	214
Revisiting the Flory-Rehner equation.....	219
Estudio de la obtención de bio-hidrocarburos a partir de aceite vegetal o biodiesel y catalizador heterogéneo.....	224
Síntesis y caracterización de micro y nanofibras de celulosa para la remoción de plomo en solución acuosa .....	228
Síntesis de una Diimida-Diácida empleada para la formación de nanopartículas de oro (NP's Au) .....	233
Caracterización de MMAO-12 soportado en PSMA de peso molecular controlado para la polimerización por coordinación de etileno .....	239
Producción y caracterización de un elastómero termoplástico mediante rotomoldeo .....	244
Estudio experimental comparativo de la dinámica de flujo en contracción/expansión en geometrías axisimétrica y cuadrada de fluidos complejos .....	249
Propiedades físico-mecánicas de mezclas compatibilizadas de poli(ácido láctico)/polietileno producidas por moldeo rotacional.....	266
Aplicación de la Red Artificial Radial (RANN) en el control de calidad de las piezas obtenidas por el proceso de inyección de plástico .....	272
¿Puede afectar un grupo terminal la cristalinidad de un polímero? El caso de la poli(ε-caprolactona) con sustituyentes derivados de productos naturales .....	276
Tenacidad de resinas epoxídicas con elastómero nano-estructurado .....	284
Fibras celulósicas de bagazo de caña tratada con explosión de vapor y modificada química con anhídrido maleico, su influencia en las propiedades mecánicas en compositos procesados con poli ácido láctico.....	290
Modificación superficial mediante el proceso de cristalización inducida controlada en tubería de policarbonato .....	295
Obtención de hidrogel de quitosano modificado con ácido acrílico y entrecruzado con vinilpirrolidona.....	299
Green synthesis of PVP-AuNPs and their use for catalytic reduction of nitrocompounds.....	305
Efecto de la degradación de Poli (vinilpirrolidona) en presencia de surfactante y ceniza volante: Caracterización por FTIR y TGA.....	309
Optimización del proceso de síntesis de almidón dialdehído y su uso como entrecruzante en hidrogeles base quitosano .....	314
Interfacial and foaming properties of conjugated glycosylated: β-lactoglobulin more Dextran....	318

Sistema de micelas poliméricas en un hidrogel termosensible para uso biomédico .....	325
Síntesis y caracterización de nanopartículas de poli(metacrilato de etilo) mediante polimerización semicontinua en heterofase .....	330
Estudio de la modificación superficial de policarbonato para aumentar la hidrofobicidad .....	335
Nanosilica as anticonvulsant drug delivery system: the effect of particle size on the in vitro release kinetics .....	340
Síntesis de poliferrocenilsilanos como potenciales sensores de fluoruro .....	345
Estimation of Reactivity Ratios in the RAFT Copolymerization of Styrene and Glycidyl Methacrylate .....	350
Funcionalización de polipropileno con un grupo pireno para la preparación de nanocompósitos laminares análogos al grafeno .....	356
Modelación Matemática Vía Radiales Libres de Copolimerización y Terpolimerización en Solución de un Polímero Precursor de Fibras de Carbón .....	361
Systematic study of macrodiols and poly(ester-urethanes) derived from $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCLOH) with different ether $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m$ groups. Synthesis and characterization .....	367
Efecto de las condiciones de operación de un sistema de polimerización en solución para el desarrollo de nuevos precursores de fibras de carbón.....	373
Nuevo monómero heterofuncional polimerizable por radicales libres y vía oxidativa .....	37
Predictions for Boger fluids and contraction flow under various configurations and aspect ratios .....	384
Síntesis enzimática y Caracterización fisicoquímica de copolímeros de Poly(L-lactido-co-glicólido) obtenidos por polimerización por apertura de anillo .....	390
Preparación de membranas microporosas de celulosa a partir solución acuosa de hidróxido de sodio/urea .....	396
Desarrollo y estudio de mezclas poliméricas ternarias base PLA con aplicación biomédica.....	400
Obtención y caracterización de biomembranas a partir de Opuntia Ficus Indica: Una nueva generación en Tecnología verde .....	404
Caracterización mecánica de polímeros termoestables a base de aceites naturales reforzados con fibra de vidrio. ....	408
Comparación de las propiedades mecánicas de probetas de polipropileno obtenidas por inyección .....	412

## **Síntesis, caracterización y propiedades reológicas de copolímeros asociativos multibloques mediante la técnica RAFT**

Enrique J. Jiménez-Regalado\*, Cesar N. Muñoz López.

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140, Col San Jose de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila, México.  
e-mail: enrique.jimenez@ciqa.edu.mx

**Resumen:** En este trabajo de investigación se sintetizaron diferentes polielectrolitos asociativos en solución mediante la técnica de polimerización adición fragmentación reversible con transferencia de cadena (RAFT). La síntesis de los polielectrolitos se realizó utilizando dos monómeros con características hidrófilas y un tercer monómero hidrófobo, para formar los bloques hidrófilos se utilizó el acrilato de etilo (AE) y el ácido acrílico (AA) y para los bloques hidrófobos se usó el lauril acrilato (LA), se utilizó un agente de transferencia tipo RAFT simétrico, el S,S'-Bis (R,R'-dimetil-R-ácido acético)-tritiocarbonato, además de un par de iniciadores redox, el tert-butil hidroperóxido (TBHP) y el L-ácido ascórbico (AcAs) y el 1,4-Dioxano como disolvente a una temperatura de 25 °C. Se obtuvieron 4 polielectrolitos con diferente número de bloques (1, 3, 5 y 7). Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Reología en estado estacionario en función de la concentración y del número de bloques en la cadena polimérica.

### **Introducción.**

Los polímeros hidrosolubles asociativos son polímeros solubles en agua, con pequeñas porciones de bloques hidrófobos (1-5% mol) en su cadena polimérica, que les confiere el carácter de tipo asociativo [1]. Estos materiales son de carácter anfífilo, es decir, están constituidos por dos regiones: una parte hidrófila que está formada por una cadena polimérica y otra formada por grupos hidrófobos distribuidos en los extremos a lo largo de la cadena polimérica [2]. Estos grupos en solución acuosa y en función de la concentración, forman agrupaciones a través de asociaciones de tipo intramoleculares, es decir, interacciones de los grupos hidrófobos de una misma cadena polimérica, así como intermoleculares, estas son interacciones de los grupos hidrófobos de diferentes cadenas poliméricas. Estas asociaciones forman redes tridimensionales logrando un aumento en la viscosidad de la solución [3]. Los polímeros hidrosolubles asociativos se clasifican de acuerdo a la naturaleza química de los grupos hidrófobos y el esqueleto hidrosoluble, arquitectura (localización de los grupos hidrófobos), origen y síntesis. En cuanto a la localización de los grupos hidrófobos, estos se clasifican en tres tipos: polímeros telequéricos [4], multiunión [5] y combinados [6].

Los polielectrolitos son polímeros que pueden disociarse en especies cargadas en agua (forman el ion hidronio). Particularmente estos polímeros son insolubles en agua a bajo pH, y se solubilizan al aumentar su grado de ionización [7].

### **Polimerización radicalica por adición-fragmentación con transferencia de cadenas (RAFT).**

La polimerización radicalica por adición-fragmentación con transferencia de cadenas RAFT fue reportada por primera vez por Rizzardo y col en 1998. A partir de esta técnica se puede obtener, un control sobre la composición, peso molecular, arquitectura y polidispersidad, compatible a las condiciones de reacción (solución acuosa, emulsión, suspensión) así como a un intervalo de temperaturas desde los 20 °C hasta los 150°C [8]. Una característica importante de la técnica es su versatilidad y su uso en un amplio rango de temperaturas. Una vertiente de esta técnica es el proceso de polimerización utilizando catalizadores REDOX. Martin y col en 2015 demostraron que es posible preparar copolímeros multibloque vía RAFT a temperatura de 25°C mediante la utilización de un par de iniciador redox, el tert-butil hidroperóxido y el ácido ascórbico, lo que permitió obtener copolímeros multibloque (hasta 8 bloques), con aproximadamente 100% de conversión con un tiempo de reacción de 24 horas y con polidispersidades <1.3 [9].

En este trabajo, se reporta la preparación de diferentes polielectrolitos mediante la técnica RAFT. Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente usando catalizadores REDOX. Los polielectrolitos obtenidos en las distintas etapas fueron caracterizados por GPC, RMN y reología.

**Parte experimental.**

**Síntesis de los polielectrolitos hidrosolubles asociativos**

**Síntesis del polielectrolito P(EA-co-AA) (RF).** Se sintetizó el macroagente formado el acrilato de etilo (EA) y el ácido acrílico (AA). En un reactor enchaquetado de vidrio de 500 mL se colocó EA, AA, el agente RAFT simétrico (el S,S'-Bis (R,R'-dimetil-R-ácido acético)-tritiocarbonato, TTC) [10], tert-butil hidroperóxido (TBHP) y 1,4-Dioxano. La mezcla se homogeniza y se desgasifica con argón por 15 min. Se inicia la reacción agregando ácido ascórbico (AcAs). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C, por 24 h. La recuperación del polielectrolito se realizó precipitando en éter etílico anhidro, realizando tres lavados del material con el mismo disolvente. El material fue secado en una estufa de vacío a una temperatura de 50 °C. La conversión fue determinada por gravimetría y caracterizado por GPC.

**Síntesis del P((EA-co-AA)-b-LA-b-(EA-co-AA)) (RF1).**

En un reactor enchaquetado de vidrio de 500 mL se colocó el RF, lauril acrilato (LA), TBHP y 1,4-Dioxano. La mezcla se desgasifica con argón por 15 min. Se inicia la reacción agregando ácido ascórbico (AcAs). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C, por 24 h. La recuperación del polielectrolito se realizó precipitando en éter etílico anhidro, realizando tres lavados del material con el mismo disolvente. El material fue secado en una estufa de vacío a una temperatura de 50 °C. La conversión fue determinada por gravimetría y caracterizado por GPC.

**Síntesis del P((EA-co-AA)-b-LA-b-(EA-co-AA)-b-LA-b-(EA-co-AA)) (RF3).**

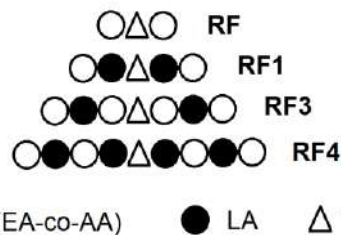
En un reactor enchaquetado de vidrio de 500 mL se colocó el RF1, AA, AE, TBHP y 1,4-Dioxano. La mezcla se desgasifica con argón por 15 min. Se inicia la reacción agregando ácido ascórbico (AcAs). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C, por 24 h. La recuperación del polielectrolito se realizó precipitando en éter etílico anhidro, realizando tres lavados del material con el mismo disolvente. El material fue secado en una estufa de vacío a una temperatura de 50 °C. La conversión fue determinada por gravimetría y caracterizado por GPC.

**Síntesis del P((EA-co-AA)-b-LA-b-(EA-co-AA)-b-LA-b-(EA-co-AA)-b-LA-b-(EA-co-AA)) (RF4).**

En un reactor enchaquetado de vidrio de 500 mL se colocó el RF3,

LA, TBHP y 1,4-Dioxano. La mezcla se desgasifica con argón por 15 min. Se inicia la reacción agregando ácido ascórbico (AcAs). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C, por 24 h. La recuperación del polielectrolito se realizó precipitando en éter etílico anhidro, realizando tres lavados del material con el mismo disolvente. El material fue secado en una estufa de vacío a una temperatura de 50 °C. La conversión fue determinada por gravimetría y caracterizado por GPC.

En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de las estructuras finales a obtener en cada etapa de los polielectrolitos.



**Figura 1.** Representación esquemática de las estructuras finales de los polielectrolitos sintetizados.

**Preparación de las muestras para GPC**

Las muestras se prepararon con 1 mg de polielectrolito y 1 mL de THF anhidro previamente destilado y seco. Las muestras se modificaron metilando los grupos ácido de la estructura polimérica mediante el uso de un agente metilante (trimetilsilildiazometano) agregando gotas de éste a la solución, con agitación magnética constante, concluida la etapa de metilación, la muestra se hizo pasar por un filtro de 0.2 µm y se colocó en el vial de vidrio con volumen de 2 mL para muestras de GPC.

**Resultados y discusión.**

Los resultados de las polimerizaciones se presentan en la Tabla 1. Como se puede observar, se obtuvieron altas conversiones en cada una de las etapas (>80%). Los polielectrolitos presentan distribución de pesos moleculares estrechas (≤ 1.45). Estos resultados indican cierto control ejercido por la funcionalidad RAFT en los procesos de polimerización.

**Tabla 1.** Pesos moleculares, Dispersidad (D) y conversión (%) de los cuatro polielectrolitos sintetizados.



Polielectrolito	Mn teórico (g/mol)	Mn exp. (g/mol)	$\bar{D}$	% Conversión
RF	25,000	24,300	1.24	87%
RF1	30,000	24,900	1.31	82%
RF3	55,000	28,300	1.43	85%
RF4	60,000	32,200	1.42	84%

No obstante, en los pesos moleculares en número obtenidos en las extensiones de cadena (1, 2 y 3) presentan algunas inconsistencias. Éstas pueden ser atribuidas a diferentes factores como podrían ser: 1) las condiciones de caracterización usando constantes alfa y k de poliestireno, 2) posible degradación de la funcionalidad durante el proceso de metilación. Anteriormente se reportó el efecto del agente metilante sobre la funcionalidad RAFT.

En un trabajo de tesis de licenciatura desarrollado en nuestro laboratorio, se demostró el efecto del agente metilante sobre la funcionalidad RAFT de polímeros de ácido acrílico [11]. En el caso de los agentes de transferencia simétricos, se rompe el grupo tiocarbonilo y se genera un hombro correspondiente a polímeros de más bajo peso molecular, lo cual afecta considerablemente el peso molecular final [21].

En la Figura 2 se presentan los espectros de cada uno de los polielectrolitos. La Figura 2a representa la estructura del macroagente P(AA-co-EA) y se puede observar la presencia del protón de los grupos ácidos a un desplazamiento químico ( $\delta$ ) = 12.3 ppm. Los picos detectados a  $\delta$  de 7.9 y 2.8 ppm están atribuido a trazas de solventes (DMF utilizado para solubilizar el ácido ascórbico). El metileno del acrilato de etilo se observa a un  $\delta$  de 4 ppm. Por su parte el metino del poli ácido acrílico aparece a un  $\delta$  = 2.2 ppm. Mientras que los metilos y metilenos de la cadena polimérica aparecen a un  $\delta$  = 1.8 y 1.1 ppm. En cuanto a las Figuras 2b, 8c y 2d representativas de los polielectrolitos tri, penta y hepta bloques, se pueden observar la presencia de desplazamientos químicos casi similares al macroagente. Se observan todos los picos mencionados anteriormente y características de P(AA-co-EA). El metilo del lauril acrilato se detecta a un  $\delta$  = 0.8 ppm. Ese nuevo pico confirma la inserción del segmento (o bloque) de lauril acrilato a las cadenas poliméricas y justifica nuestro enunciado sobre la síntesis de polielectrolitos hidrosolubles multibloques asociativos.

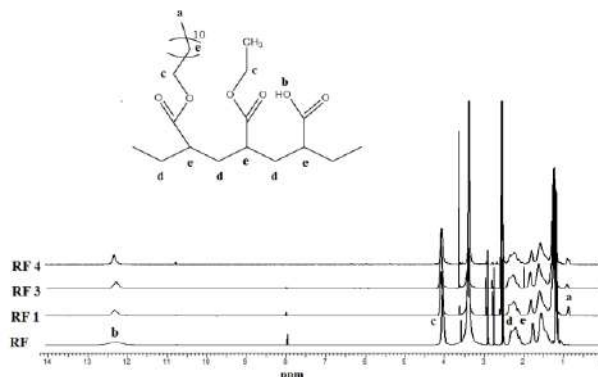


Figura 2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los (co)polímeros multibloques asociativos. DMSO- $d_6$  como disolvente.

#### Estudio reológico de los polielectrolitos sintetizados: Propiedades reológicas de los polímeros hidrosolubles asociativos en solución acuosa.

El objetivo más importante de este estudio es la determinación de cada polímero del rango de concentración que corresponde al rango espesante del polímero estudiado. Esta información juega un papel importante en el comportamiento reológico del polímero ya que está asociado a las interacciones hidrófobas en el sistema.

Considerando la concentración de polímero (C), existen dos interacciones posibles: cuando la concentración del polímero es menor que la concentración de agregación crítica ( $C^*$ ), las interacciones intramoleculares están presentes solo dentro de la estructura macromolecular, mientras que cuando la concentración del polímero es mayor que  $C^*$ , se promueven interacciones intermoleculares que corresponden a interacciones entre un segmento hidrófobo de una macromolécula con una macromolécula vecina que conduce a un aumento de la viscosidad. Antes de un análisis adicional de los resultados antes mencionados, es útil recordar las principales características del comportamiento reológico de los polímeros no modificados (homopolímeros) en solución. En general, las propiedades dinámicas de las cadenas poliméricas diluidas lineales se caracterizan por cuatro regímenes de concentración.

(i) El régimen diluido  $C < C^*$  donde  $C^*$  es la concentración crítica de recubrimiento, para la cual la viscosidad extrapolada a velocidades de corte cero es del orden del disolvente.

(ii) El régimen semi-diluido no entrelazado  $C^* < C < C_e$ , donde  $C_e$  representa la concentración a la cual las uniones se vuelven elásticamente efectivas. En este

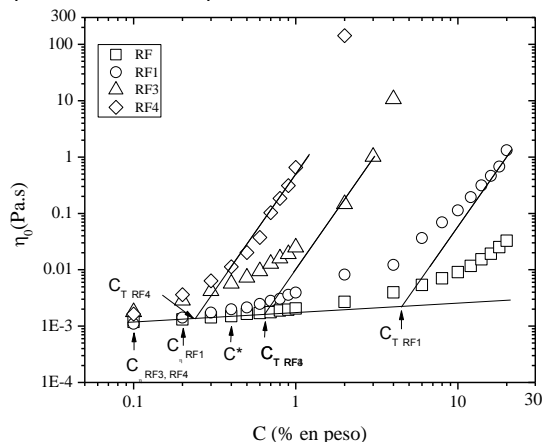
régimen, la viscosidad aumenta moderadamente. Tenga en cuenta que la relación de  $C_e / C^*$  es generalmente del orden de 5 - 10.

(iii) El régimen semi-diluido entrelazado  $C_e < C < C^{**}$ . Las propiedades de viscosidad se describen mediante el modelo de reptación y la viscosidad sigue una ley de potencia de la concentración de polímero con un exponente cercano a 4.

(iv) El régimen concentrado comienza más allá de  $C^{**}$ ; el modelo de reptación aún se mantiene, pero el comportamiento de escalamiento se vuelve diferente.

En la Figura 3 se presentan las viscosidades a esfuerzos de corte cero ( $\eta_0$ ) en función de la concentración de polímero ( $C$ ) de los polímeros obtenidos en cada una de las cuatro etapas. Para el caso del polielectrolito RF obtenido en la etapa 1, se tiene que la  $C^*$  se presenta a una concentración de 0.4 % en peso, es decir a valores menores de éste, el polielectrolito se encuentra en el régimen diluido, en esta región las cadenas están aisladas unas de otras, la viscosidad es del orden del disolvente, por arriba de esta concentración, el polímero se encuentra en el régimen semi-diluido no entrelazado, es decir las cadenas de polímero comienzan a tocarse, pero sin entrelazarse, la viscosidad aumenta un poco más fuerte, a las concentraciones de polímero estudiadas no fue posible encontrar el régimen semi-diluido entrelazado ( $C_e$ ) que es donde las cadenas comienzan a entrelazarse, debido a que no se encontró la pendiente de 4 para los valores reportados en esta muestra, este valor posiblemente se encuentre a concentraciones de polímero más elevadas (no medidas en este estudio). Para el caso del polielectrolito RF1 obtenido en la etapa 2 se observa que  $C_\eta$  (este valor se determina cuando la viscosidad es superior al del polímero usado como blanco, en este caso es el polielectrolito RF obtenido en la etapa 1) se encuentra a una concentración de polímero de 0.2 % en peso. Para este polímero si fue posible obtener la pendiente de 4 con los valores obtenidos por lo que se pudo determinar el valor de  $C_T$  (para el caso de polímeros que contienen grupos hidrófobos se utiliza  $C_T$  para diferenciarlos de los polímeros que no contienen estos grupos en la cual se utiliza  $C_e$ , pero en ambos casos es para determinar la concentración a la cual comienza el régimen semi-diluido entrelazado). Por lo que el régimen semi-diluido no entrelazado de este polímero se extiende hasta un valor de aproximadamente 4 % en peso que es el valor

de  $C_T$  y después de este valor comienza el régimen semi-diluido entrelazado donde la viscosidad se incrementa linealmente con un valor cercano a 4. Para este polímero no fue posible determina el régimen concentrado. Para el caso del polímero RF3 obtenido en la etapa 3, se tiene que  $C_\eta$  se encuentra a una concentración de polímero de 0.1 % en peso, es decir que para este polielectrolito el régimen diluido se encuentra por debajo de este valor, el valor de  $C_T$  para este polímero fue de aproximadamente de 0.65 % en peso. Para este polímero si fue posible determinar el régimen concentrado ( $C^{**}$ ) el cual se encuentra a valores superiores a 2 % en peso. Finalmente para el polímero RF4 obtenido en la cuarta etapa, el valor de  $C_\eta$  se encuentra a una concentración de polímero de 0.1 % en peso igual que el polímero RF3 de la etapa 3, el valor de  $C_T$  para este polímero fue de aproximadamente de 0.25 % en peso, y el valor del régimen concentrado se encuentra a valores superiores a 1 % en peso.



**Figura 3.** Regímenes de concentración de los polielectrolitos RF, RF1, RF3, RF4.

**Conclusiones.**

La polimerización vía RAFT a través de un agente de transferencia de tipo tritiocarbonato simétrico, permitió la síntesis de polielectrolitos asociativos a partir AA, AE y LAde. Se obtuvo un polielectrolito final multibloque (7 bloques) vía RAFT utilizando un par de iniciadores redox (TBHP/AcAs) a temperatura de 25 °C. El estudio reológico revela el fuerte aumento de la viscosidad a medida que se va aumentando la cantidad de bloques hidrófobos en la cadena, además de que se logró obtener los regímenes de concentración de los diferentes polielectrolitos sintetizados.

**Agradecimientos.**

Los autores agradecen a CONACYT por el soporte financiero de este trabajo a través de los proyectos número 255052 y 267962.

**Referencias.**

- [1] Volpert, E.; Selb, J.; Candau, F. *Macromolecules*, **1996**, 29 (5), 1452–1463.
- [2] Jiménez-Regalado, E. J.; Selb, J.; Cadau, F. *Macromolecules*, **1999**, 32, 8580-8588.
- [3] González-Coronel, V. J.; Jiménez-Regalado, E. J. *Polym. Bull.*, **2009**, 62 (6), 727–736.
- [4] Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W.; François, J. *Macromolecules*. **1996**, 29: 2229-2243.
- [5] Maechling-Strasser, C.; Clouet, F.; François, J. *Polymer*, **1992**, 33: 1021-1025.
- [6] Lara, A.C.; Rivera, C.; Jiménez, E. *Polym. Bull.*, **2007**, 58: 425 - 433.
- [7] Schanze, K. S.; Shelton, A. H. *Langmuir Perspective* **2009**, 25(24), 13698–1370.
- [8] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. PT.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, 31, 5559-5562
- [9] Martin, L., Gody, G., Perrier, S. *Polym. Chem*, **2015**, 6, 4875-4886.
- [10] Lai, J.T., Filla, D., Shea, R. *Macromolecules* 2002, 35, 6754-6756.
- [11] Liliana López Pérez, Tesis de licenciatura “Efecto del agente metilante (Trimetilsilil Diazometano) sobre la funcionalidad RAFT de los polímeros hidrosolubles” 2017.

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS TERMOASOCIATIVOS EN BLOQUES OBTENIDOS POR POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN REDOX

Sergio E. Díaz-Silvestre <sup>a\*</sup>, Enrique J. Jiménez-Regalado <sup>b</sup>.

a, b Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Herosillo #140, 25253 Saltillo, Coahuila, México.

\*sdshigh@hotmail.com

**Resumen:** En este trabajo se sintetizaron polímeros hidrosolubles termo-asociativos en bloques con diferente microestructura a fin de obtener un polímero multiunión en bloques con 0, 1, 2 y 3 bloques termo-asociativos, se utilizó como monómeros Acrilamida y *N*-isopropilacrilamida usando la polimerización de adición fragmentación reversible con transferencia de cadenas (RAFT), utilizando un par de iniciadores redox el Terbutil Hidroperóxido (TBHP) y el Ácido Ascórbico (AsAc). Las reacciones de polimerización se realizaron a 25 °C usando el S,S'-Bis (R,R'-dimetil-R-ácido acético)-tritiocarbonato como agente de transferencia RAFT. Se estudió el comportamiento reológico en estado estacionario realizando seis barridos a diferentes temperaturas (25 a 70 °C) y concentraciones de 1 a 20% en peso para cada uno de los polímeros sintetizados, para determinar el efecto del número de bloques sobre las propiedades espesantes finales en solución acuosa, así como el efecto de la temperatura para cada polímero hidrosoluble termo-asociativo sintetizado. Además se realizaron estudios de RMN <sup>1</sup>H y UV-visible.

Palabras clave: Redox, RAFT, Termo-asociativos, Polímeros hidrosolubles, Bloques.

### Introducción.

Los polímeros asociativos (PA) son macromoléculas compuestas por un esqueleto hidrófilo y grupos hidrófobos repartidos a ambos extremos de la cadena principal (telequélidos) y/o a lo largo del esqueleto (tipo combinado y multiuniones) <sup>[1]</sup>. Es decir, son una clase de sistemas complejos con características anfífilas. Básicamente estas macromoléculas están constituidas por una cadena lineal precursora con propiedades afines al disolvente (hidrofilico) y grupos químicos con poca o nula afinidad al disolvente (hidrófobos) <sup>[2-3]</sup>. Esta característica permite la formación de agregados tipo micelas al estar en solución acuosa. Tal particularidad es de gran interés debido a una variedad de aplicaciones industriales, tales como agentes espesantes de soluciones y suspensiones acuosas: en el área de pinturas, cosmetología y aplicaciones biomédicas <sup>[4]</sup>.

Al incrementar la cantidad de PA presente en el medio, se va formando una red compleja de agregados, caracterizado por un aumento súbito en la viscosidad del medio. La solución que está en régimen diluido pasa al semi-diluido cuando las cadenas de PA están dispersas en el medio aisladas de toda interacción con otras cadenas. La distancia entre cadenas se reduce cuando aumenta la cantidad de polímero, formando agregados. Mientras tanto, en el régimen semi-diluido la concentración propicia el entrecruzamiento entre otros agregados, elevando

considerablemente la viscosidad en comparación con el régimen diluido. El grado de incremento en la viscosidad es característico del tipo y peso molecular del polímero asociativo <sup>[5]</sup>. Algunos estudios han realizado pruebas con copolímeros de acrilamida y NIPAM variando las cantidades de los monómeros <sup>[6]</sup>.

En los últimos años ha emergido uno de los métodos más importantes por su versatilidad, la polimerización radicalica de adición fragmentación reversible con transferencia de cadena (RAFT), ya que permite obtener polímeros bien definidos con una variedad de arquitecturas como tipo bloque, injerto, etc. <sup>[7]</sup>. La obtención de polímeros asociativos en bloques se ha estudiado con monómeros derivados de acrilamida <sup>[8]</sup>, esto ha llevado al estudio de nuevas técnicas para la obtención de copolímeros, dentro de las cuales la polimerización redox de acuerdo a Martín y colaboradores han trabajado en la polimerización de acrilamidas y acrilatos obteniendo conversiones altas y estructuras multibloque <sup>[9]</sup>.

Es por ello que en este trabajo se plantea sintetizar polímeros termo-asociativos mediante polimerización RAFT en solución usando iniciadores tipo redox como lo son el par TBHP/AsAc, y el S,S'-Bis (R,R'-dimetil-R-ácido acético)-tritiocarbonato como agente de transferencia de cadena RAFT en acrilamidas para obtener estructuras multibloque de tipo multiunión.

## Parte experimental.

**Materiales.** Acrilamida (AM) (99.9%), *N*-isopropilacrilamida (NIPAM) (97%), hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) (70%), ácido ascórbico (AsAc) (99%), sulfato ácido de tetrabutil amonio (97%), disulfuro de carbono (99.9%), hidróxido de sodio ( $\geq 98\%$ ), ácido clorhídrico (37%) y óxido de Deuterio (99.9%), fueron de Aldrich, metanol (99%) y éter etílico anhidro (99%) de Jalmek, *n*-Hexano (95%) de Fermont, acetona (99.8%) de J. T. Baker y cloroformo (99%) de Riedel-deHaen.

## Síntesis de los polímeros hidrosolubles termo-asociativos.

La síntesis del agente de transferencia se llevó a cabo siguiendo el procedimiento propuesto por Lai<sup>[10]</sup>. Para la síntesis de los polímeros hidrosolubles termo-asociativos se realizó una serie de cuatro etapas:

En la primera etapa se polimerizó acrilamida (AM) para formar el primer bloque, usando como disolvente agua destilada, agente de transferencia y como iniciadores el par TBHP/AsAc. En un vaso de precipitados se disolvió el monómero, el iniciador y el agente de transferencia en el solvente mediante agitación magnética. Posteriormente, la solución se colocó en un reactor con desgasificación de nitrógeno durante 20 minutos. Al término de la desgasificación se agregó el iniciador redox AsAc a 25 °C durante 8 horas. Para la recuperación del polímero, se realizaron tres lavados con metanol. El polímero recuperado se secó en una estufa al vacío a 60 °C por 24 horas.

En la segunda etapa se disolvió el monómero NIPAM, el iniciador TBHP y el polímero obtenido de la primera etapa. Se realizó el mismo tiempo de desgasificación e igual polimerización y se mantuvieron las condiciones de reacción igual que en la primera etapa. Para la recuperación del polímero dada su dificultad, se separó agua de la muestra en un liofilizador con previa congelación, dejando la muestra de 24 a 48 horas para después continuar con lavados en metanol, el polímero recuperado se secó en una estufa a vacío a 60 °C por 24 horas.

En la tercera etapa se disolvió el monómero AM, el iniciador TBHP y el polímero obtenido de la segunda etapa, la polimerización se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la primera etapa y la recuperación de polímero se realizó de la misma manera que en la etapa anterior. Finalmente, en la cuarta etapa se disolvió el monómero NIPAM, el

iniciador TBHP y el polímero obtenido de la tercera etapa, la polimerización se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la primera etapa y la recuperación del polímero se realizó de la misma manera que en la etapa anterior.

**Instrumentación.** El análisis por resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H RMN) se llevó a cabo en un espectrómetro FT-NMR Bruker Avance de 500 MHz. Para el estudio reológico se utilizó un reómetro rotacional MCR 501 (usando la geometría doble gap o cono plano de 50 mm y 2° dependiendo de la viscosidad de la muestra) acoplado a un baño de calentamiento marca Julabo F 25. Por último, para determinar el punto de turbidez o LCST se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC acoplado a un baño de calentamiento Polyscience PD07R-20-A11B.

El estudio reológico se llevó a cabo haciendo un barrido de concentraciones para cada polímero, desde 0.1 % hasta 20% en peso para cada polímero obtenido, estos barridos también se realizaron variando la temperatura desde 25 a 70 °C y así poder obtener el comportamiento en función de la temperatura. Las muestras se prepararon disolviendo una cantidad de muestra en agua y colocándolas en agitación por 24 horas y un reposo posterior de 24 horas antes de la medición.

## Resultados y discusión.

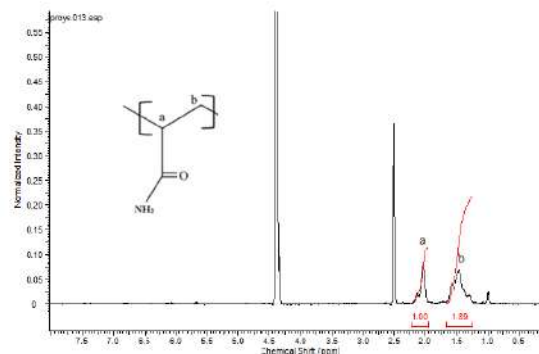
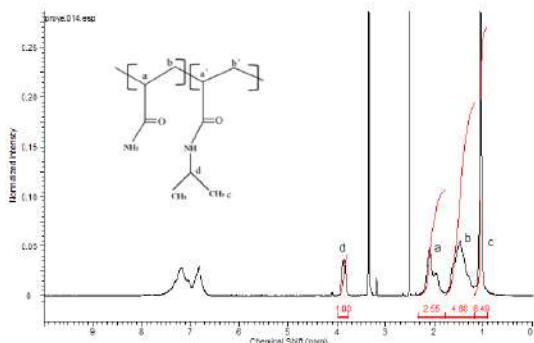


Figura 1. Espectro de <sup>1</sup>H RMN del polímero (PAM) en D<sub>2</sub>O.

La Figura 1 muestra el espectro de <sup>1</sup>H RMN para el polímero (PAM) denominado R1 en el que se observan las señales de los protones de la cadena principal, la señal representada por la letra “a” corresponde al grupo metino y se ubica entre el rango de 2-2.24 ppm y la señal representada por la letra “b”

corresponde al grupo metileno ubicada entre 1.7-1.25 ppm. La prueba fue realizada con supresión de agua.



**Figura 2.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN del polímero tribloque (PAM-*b*-PNIPAM-*b*-PAM) en D<sub>2</sub>O.

La Figura 2 representa el espectro de <sup>1</sup>H RMN para el polímero (PAM-*b*-PNIPAM-*b*-PAM) denominado R2. En el espectro se observan las señales de los protones de la cadena principal, la señal representada por la letra “a” corresponde al grupo metino y se ubica entre 1.8-2.3 ppm y la señal representada por la letra “b” corresponde al grupo metileno ubicada en 1.2-1.7 ppm, la señal asignada por la letra “c” representa los protones de los grupos metilo pertenecientes a NIPAM que se ubica entre 0.9-1.1 ppm, por último la señal asignada con la letra “d” identifica al protón del grupo metino perteneciente a NIPAM ubicada en 3.7-4 ppm.

Los espectros de <sup>1</sup>H RMN para los polímeros R3 y R4 presentaron un comportamiento similar que evidencia la integración de los monómeros en la cadena.

### Determinación del peso molecular.

**Tabla 1.** Pesos moleculares teóricos y reales de los polímeros R1 al R4.

Polímero	<i>M<sub>w</sub></i> teórico (g/mol)	<i>M<sub>w</sub></i> experimental (g/mol)
R1	8,000	4,100
R2	16,000	21,500
R3	24,000	26,100
R4	32,000	30,800

La determinación del peso molecular se realizó por reología. La preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera: se prepararon diluciones de 0.8

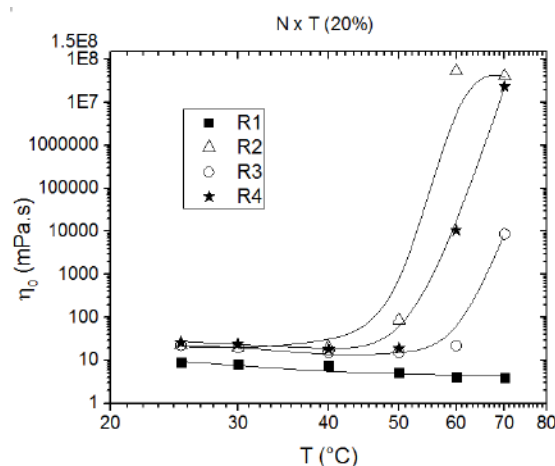
al 4 % en peso a partir de una solución madre al 4% en peso en la cual se utilizó una geometría doble gap. Los pesos moleculares de los polímeros sintetizados se presentan en la Tabla 1 donde se observa el incremento del peso molecular al aumentar el número de etapas.

### Determinación de la LCST

**Tabla 2.** LCST de los diferentes polímeros obtenidos en las últimas 3 etapas.

Polímero	R2	R3	R4
LCST	41.5	56	34

En la determinación de la LCST la literatura dice que físicamente cuando la solución acuosa del polímero se encuentra por debajo de su punto de turbidez es completamente traslúcida, mientras que al llegar a la LCST se vuelve blanca-lechosa, lo cual impide el paso del haz de luz del espectrofotómetro UV-Vis y por consecuencia el porcentaje de transmitancia (%T) disminuye. Diversos autores han descrito el comportamiento de la LCST de polímeros termosensibles de la siguiente manera: la incorporación de monómeros hidrófobos conduce a una disminución de la LCST debido a que los grupos hidrófobos disminuyen de manera significativa la afinidad del polímero por el solvente por su naturaleza apolar ( $LCST < T_{as}$ ), mientras que la incorporación de monómeros hidrófilos provocan un aumento de la LCST ( $LCST > T_{as}$ ).



**Figura 3.** Comportamiento de  $\eta_0$  en función de la Temperatura (°C) para los polímeros R1, R2, R3 y R4. A una concentración de polímero de 20 % en peso.

En la Figura 3 se representa la variación log-log de la viscosidad a esfuerzos de corte cero ( $\eta_0$ ) en función de la temperatura del polímero hidrosoluble termo-asociativo en las diferentes etapas R1, R2, R3 y R4 a una concentración de polímero de 20 % en peso. Se analizó el comportamiento viscoelástico de todos los copolímeros en función de la temperatura. Se pudo observar que en R1 disminuye la viscosidad a medida que aumenta la temperatura. En el caso de los polímeros de las etapas R2 y R4 (cuando se agregó el grupo hidrófobo) presentaron un incremento de la viscosidad cuando se aumentó la temperatura a 60 °C, mientras que el polímero R3 (cuando se agregó el bloque hidrófilo) sufrió tal incremento a 70 °C.

### Conclusiones.

La síntesis de los polímeros de acrilamida y NIPAM se obtuvieron usando el iniciador redox (TBHP-AsAc). Además el uso del S,S'-Bis (R,R'-dimetil-R-ácido acético)-tritiocarbonato permitió la obtención de los cuatro polímeros con la estructura deseada. Los pesos moleculares obtenidos fueron cercanos a los teóricos. La incorporación de los monómeros así como el crecimiento de cadena en cada etapa fue comprobada mediante 1H RMN y reología. La LCST aumentó con la incorporación del bloque hidrófilo, esto concordante con la literatura.

### Agradecimientos.

Los autores gradecen a CONACYT por el soporte financiero de este trabajo a través de los proyectos número 255052 y 267962.

### Referencias.

- [1] Robles-Avila, E.; Valdez-Covarrubias, M. A.; Gámez-Corrales, R. *Rev. Mex. ...* **2010**, *56* (2), 106–112.
- [2] González-Coronel, V. J.; Jiménez-Regalado, E. *J. Polym. Bull.* **2009**, *62* (6), 727–736.
- [3] Velazquez-garcia, A. I.; Cadenas-pliego, G.; Rivera-vallejo, C. C.; Jiménez-regalado, E. J. *Mod. Phys.* **2014**, *5*, 1387–1396.
- [4] Tripathi, A.; Tam, K. C.; McKinley, G. H. *Macromolecules* **2006**, *39* (5), 1981–1999.
- [5] Ringsdorf, H.; Venzmer, J.; Winnik, F. *Macromolecules* **1991**, *24* (7), 1678–1686.
- [6] Díaz-Silvestre, S. E.; St Thomas, C.; Rivera-Vallejo, C.; Cadenas-Pliego, G.; Pérez-Alvarez, M.; de León-Gómez, R. D.; Jiménez-Regalado,

- E. J. *Polym. Bull.* **2017**, *74* (10), 4009–4021.
- [7] Perrier, S. *Macromolecules* **2017**, *50* (19), 7433–7447.
- [8] Delgadillo Perez, K. Determinación de la LCST por Turbidimetría y Reología del Copolímero Tribloque Terosensible Poli (DAM-b-NIPAM-b-AM), Benemerita Universidad Autonoma de Puebla, 2014.
- [9] Martin, L.; Gody, G.; Perrier, S. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (27), 4875–4886.
- [10] Lai, J. T.; Filla, D.; Shea, R. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **2002**, *43* (2), 122–123.

## Nanoactivadores de metilaluminoxanos estabilizados con alquilsiloxanos

Yuli Alexia Cortés-Real<sup>1</sup>, Maricela García-Zamora<sup>2</sup>, Scott Collins<sup>3</sup>, Odilia Pérez-Camacho<sup>2\*</sup>

a)Facultad de Ciencias Químicas, Campus Coatzacoalcos, Universidad Veracruzana, Av. Universidad Km 7.5 Col. Santa Isabel, C.P. 96535, Coatzacoalcos, Ver.; b) Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna H. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, 25294, Coahuila; c) Department of Chemistry, University of Victoria, P.O. Box 3065, Victoria, BC V8W 3V6, CANADA; [odilia.perez@ciqa.edu.mx](mailto:odilia.perez@ciqa.edu.mx)

**Resumen:** Los sistemas catalíticos basados en metalocenos para la obtención de diferentes tipos de poliolefinas, requieren el uso de un activador potente, generalmente el metilaluminoxano (MAO), el cual es utilizado en altas concentraciones para garantizar la completa activación y estabilidad de la especie activa que lleve a la generación de altas actividades catalíticas. Debido a la naturaleza compleja del MAO y a su tendencia a formar agregados, se sabe que los sistemas muestran una constante desactivación y degradación de los pares iónicos, lo cual afecta la actividad en la polimerización. Por lo anterior, en este trabajo se estudió una mejora en el proceso de activación de los metalocenos, utilizando diferentes alquilsiloxanos como estabilizadores de las especies activas basadas en Metalocenos/MAO, específicamente el  $Cp_2ZrCl_2/MAO$ , complejo que ha mostrado alta actividad catalítica en la polimerización de etileno en solución. Se probaron dos tipos de alquilsiloxanos cíclicos y lineales, el octametilciclotetrasiloxano (OMTS) y el heptmetiltrisiloxano (HMTS), determinando su concentración y efecto como aditivos estabilizantes del sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$ . La estabilidad de las especies activas fue relacionada a la actividad catalítica y a la concentración de MAO requerida para su activación.

### Introducción.

El polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) es el polímero de mayor consumo entre las poliolefinas.<sup>1</sup> Su estructura casi lineal con pocas ramificaciones cortas, conduce a un mejor ordenamiento de sus cadenas, dando lugar a materiales de mayor densidad, con estructuras más cristalinas. Estas características le dan al HDPE mejores propiedades físico-mecánicas, como mejor resistencia a la tensión, módulo de flexión alto, lo que permite una gama amplia de usos.<sup>2</sup>

El HDPE de mejores características físico-mecánicas es producido con catalizadores de sitio único, como los metalocenos, los cuales requieren de un activador o co-catalizador, para formar el sistema catalítico activo.<sup>3</sup> El co-catalizador más utilizado para estos fines ha sido el metilaluminoxano (MAO) el cual es un compuesto que por su alta reactividad forma agregados moleculares, que disminuyen su área superficial y por lo tanto reducen su actividad en los sistemas, requiriendo de grandes excesos, en relación al metaloceno.<sup>4</sup> En una patente de Borealis,<sup>5</sup> se reportó el uso de sales de sodio y potasio (NaCl y KCl) en las soluciones de MAO, formando especies caltratos, donde el MAO fue estabilizado, posteriormente, Sangakoya y colaboradores reportaron un método para heterogenizar los sistemas catalíticos, a partir de la estabilización del MAO, utilizando polisiloxanos en diferentes

proporciones, evitando la aglomeración y gelificación ya que los grupos siloxanos tienden a solubilizar el MAO.<sup>6</sup> Tanto los caltratos metálicos de sodio y potasio, como los formados con los polisiloxanos mostraron ciertas características favorables para la heterogenización del sistema zirconoceno/MAO, sin embargo, los sistemas mostraron muy bajas actividades.

En el presente trabajo se estudió el uso de compuestos alquilsiloxanos como estabilizadores del MAO y del sistema catalítico  $Cp_2ZrCl_2/MAO$ , con la finalidad de mejorar el proceso de activación, evitando la agregación de las partículas de MAO. Los sistemas obtenidos se evaluaron en la polimerización de etileno a condiciones generalmente utilizadas para catalizadores basados en metalocenos.

### Parte experimental.

**Materiales.** El hexano, tolueno, e isooctano se utilizaron en grado anhidro de Sigma-Aldrich. 1,1,3,5,5-Heptametilsiloxano (HMTS) 97%, el Octametilciclotetrasiloxano, (OMCTS) 98%, MMAO solución en tolueno al 10% en peso, triisobutilaluminio (TIBA) 25 % en peso en tolueno y el  $Cp_2ZrCl_2$  también fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Se utilizó etileno grado C.P. 98.98 % y Ar UAP, de Infra.



**Instrumentación.** Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor Parr 5100 de 600 mL. Para medir el tamaño de partículas se utilizó un equipo de Dispersión de luz dinámica DLS (Dynamic Light Scattering) Microtrac Nanotracs Wave. Para determinar los pesos moleculares se utilizó un cromatógrafo de Permeación en Gel Alliance GPV 2000 A 140 °C a una velocidad de flujo de 1 mL/min, y un volumen de inyección de 219.5 µL.

Para determinar la densidad de masa aparente, el polímero seco se pesó en un tubo falcón de 15 ml (muestras pulverizadas) repitiendo tres veces el procedimiento para obtener un promedio de las densidades las cuales se reportaron en g/ml.

#### Preparación y análisis de las soluciones de alquilsiloxanos

Las soluciones de HMTS y OMCTS se analizaron por DLS a una sola concentración (3% en peso) del soporte polimérico en dos disolventes por separado (hexano e isooctano). Las soluciones se agitaron por al menos 24 horas manteniendo una temperatura de 25°C. Terminando el tiempo establecido se tomaron alícuotas de 2 ml para ser analizarlas por DLS a temperaturas de 25 y 70 °C en isooctano y a 50 °C en hexano.

#### Reacciones de polimerización de etileno

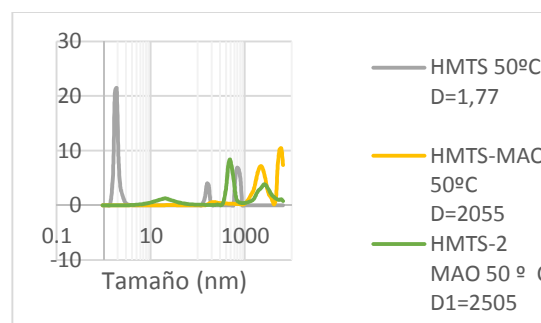
Previamente a cada polimerización, el reactor se curó calentando el vaso a 90 °C, a vacío durante 1 hora. Posteriormente se preparó una solución al 3 % en peso del aditivo alquilsiloxano (HMTS o OMCTS) en 97 ml de hexanos. Posteriormente se hicieron 3 ciclos de vacío- argón y el reactor se saturó a 42 psi de etileno, incrementando la temperatura del baño a 60 °C con agitación de 500 rpm, durante 30 minutos. Después se adicionó la cantidad correspondiente de MAO al 10% a una relación de Al/SiO = 900 (dependiendo de las pruebas) bajo atmósfera inerte, y la mezcla se saturó a la misma presión (42 psi de etileno) agitando a 500 rpm. La solución permaneció en estas condiciones durante 40 min, y luego se agregó 1mL de TIBA (como purificador) y se dejó actuar por otros 40 min. Aparte, en un Schlenk de 100 ml se disolvieron 0.3 mg de dicloruro de bis (ciclopentadienil) zirconio (IV) en 6 ml de tolueno, en atmosfera inerte, y el metaloceno se activó con la cantidad correspondiente de MMAO a relaciones Al/Zr entre 30-120, manteniendo la agitación durante 3 min. Después la solución del metaloceno activado se agregó al reactor de polimerización

previamente cargado con el correspondiente disolvente de polimerización, bajo corriente de etileno a 20 psi. Después de inyectar el catalizador se abrió la válvula de etileno, subiendo la temperatura a 70 °C, manteniendo una presión constante de 42 psi y una agitación de 500 rpm. El consumo de etileno fue registrado con un medidor de flujo, durante una hora de reacción, registrando los datos del consumo de etileno con un sistema de adquisición de datos. Al terminar el tiempo de polimerización, se suspendió la alimentación del etileno y la agitación para despresurizar al reactor, se disminuyó la temperatura a 25 °C y se adicionaron entre 7-12 ml de metanol acidificado (al 10% de ácido clorhídrico) para desactivar el catalizador y los compuestos de aluminio, agitando durante 30 minutos. Al término de este tiempo, el polímero se lavó tres veces con 200 ml de metanol con el fin de eliminar cualquier residuo de ácido, se agitó durante 15 minutos y se filtró. El lavado y filtrado del polímero se repitió tres veces. Por último, el polímero se dejó secar por 6 horas a 60 °C.

#### Resultados y discusión.

Los resultados se presentan y discuten iniciando con el análisis por DLS de las soluciones de alquilsiloxanos con y sin MAO en hexanos a diferentes temperaturas, tratando de simular las condiciones de las polimerizaciones de etileno, al que serán sometidos los siloxanos, al ser utilizados como estabilizadores de los sistemas catalíticos.

La figura 1 muestra las distribuciones de tamaños de partículas de la solución del HMTS a 50 °C, (curva gris) con diámetros promedio de partículas de 1.77 nm.



D= Diámetro de la partícula (nm) HMTS-2 MAO= Solución con tratamiento en frío (-30 °C por 7 días)

**Figura 1.** Tamaño promedio de partículas de las soluciones de HMTS al 3% en peso en hexanos obtenidas por DLS a 50 °C, con y sin adición de MMAO-12.

Las curvas en amarillo y verde corresponden a la distribución de partículas formadas de esta misma solución con la adición de MMAO, a una relación Al/SiO= 900, donde se puede observar que el tamaño promedio de partícula se incrementa hasta 2055 nm y posteriormente, después de siete días de enfriamiento a -30 °C, muestra un tamaño promedio de 2505 nm

De acuerdo a los resultados observados en hexanos, se estableció utilizar estas condiciones para las reacciones de polimerización, utilizando el aditivo HMTS al 3% en peso en hexanos.

**Polimerizaciones de etileno con el sistema catalítico HMTS/MAO/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO**

Las soluciones al 3 % de HMTS en hexano fueron utilizadas para la polimerización de etileno, variando las condiciones de estabilización del MMAO, aplicando primeramente calentamiento a 80 °C, para favorecer la interacción de los grupos siloxanos y el Al, y posteriormente enfriando las soluciones a -30 °C con la finalidad de contraer las partículas y hacerlas más densas. El zirconoceno fue previamente activado en un Schlenk, con pequeñas cantidades adicionales de MAO, a muy bajas relaciones Al/Zr desde 30, 60 y 120 equivalentes de exceso de aluminio, y posteriormente adicionado al reactor que contenía el caltrato o partículas dispersas de HMTS/MAO. Cabe señalar que con los resultados de los experimentos de polimerización se estableció el método de tratamiento de las partículas de HMTS/MAO, con la finalidad de generar mayor actividad catalítica y mejor dispersión del MMAO.

La tabla 1 muestra los resultados de las polimerizaciones de etileno llevadas a cabo con el MAO previamente estabilizado en el alquilsiloxano (HMTS) formando el “caltrato” o partículas de HMTS/MAO, similares a las reportadas por Sangakoya.<sup>6</sup> Los resultados de los tratamientos de las soluciones se relacionaron tanto a la actividad catalítica, como a la densidad de masa aparente de los polietilenos producidos.

Se puede observar que la mayor actividad catalítica y densidad de masa aparente del polietileno, se obtuvo con el experimento H-2, donde se utilizó una relación siloxano/MAO de 9, con un tratamiento a 70 °C de la solución HMTS/MAO por cuatro horas, y posteriormente enfriamiento a -30 °C por siete días. En el experimento H-2 el zirconoceno fue previamente activado a una relación Al/Zr de 30, la cual es muy baja en comparación con las utilizadas

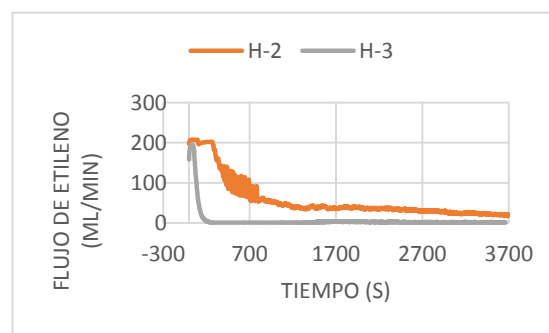
en este tipo de polimerizaciones reportadas (Al/Zr entre 2000 - 10000). Es importante mencionar que las actividades cercanas a los 3000 Kg PE/mol Cat h, se consideran adecuadas para su uso a mayor escala. Así mismo, las densidades de masa mayores de 0.3 g/ml son consideradas propias de sistemas de polimerización en fase heterogénea.

**Tabla 1.** Resultados de las reacciones de polimerización de etileno con HMTS/MAO y Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

Exp	Al/Zr	Tratamiento HMTS/MMAO	PE (gr)	Actividad KgPE/mol Zr h	BD g/cc
H-1	30	-	7.7	748	0.31
H-2	30	-30 °C (7 días)	27.4	2667	0.34
H-3	30	Caltrato 0.5 g	0.7	70	0.10
H-4	30	Caltrato 1 g	1.7	164	0.33
H-5	30	80 °C(2h)	12.0	1170	0.20
H-6	30	80 °C(2h)	8.5	831	0.08
H-7	30	70 °C y -30 °C (12h)	1.5	151	0.9
H-8	60	70 °C y -30 °C (12h)	1.0	100	0.84
H-9	120	80 °C(2h)	18.5	1801	0.23
H-10	120	-	10.2	995	0.09
H-11	120	-30 °C (7 días)	1.6	153	0.39
H-12	30	-30 °C (12 h)	2.0	196	0.12
H-13	30	-30 °C (7 días)	2.1	206	0.11
H-14	120	80 °C (2 h)	7.3	714	0.11
H-15	120	-	6.8	658	

MAO/Si = 9 (Excepto H-3 y H-4 MAO/Si = 6), Mol Zr = 1.026 x 10<sup>-5</sup>, MMAO (0.3 ml), solución HMTS al 3% en peso de hexano (150 ml Hexano).

En la figura 2 se muestran las curvas del consumo de etileno para algunas las polimerizaciones realizadas con HMTS/MAO, con y sin tratamiento previo (enfriamiento o calentamiento).

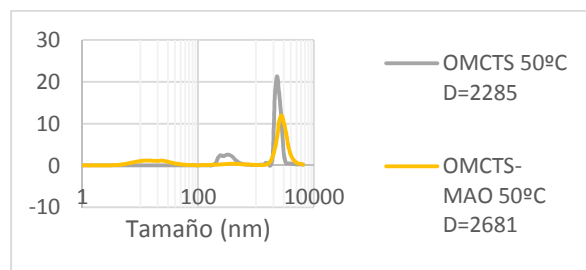


**Figura 2.** Consumo de etileno en polimerizaciones en presencia de Heptametiltrisiloxano (HMTS/MAO).

Las curvas muestran un comportamiento cinético normalmente observado para sistemas basados en metallocenos, donde los sistemas más activos muestran altas velocidades de iniciación (es decir, consumo alto de etileno desde los primeros segundos de reacción). El área bajo la curva es proporcional a la actividad catalítica determinada con el peso del polímero obtenido.

Cabe señalar que la mayoría de los experimentos pudieron ser reproducidos en cuanto a sus valores de actividad final, sin embargo, las curvas cinéticas de consumo de etileno mostraron diferencias en la etapa de iniciación. Lo anterior puede ser debido a la aglomeración de las partículas, con base a los diferentes tipos de tamaño promedio observados por DLS (Fig. 1).

Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos con los sistemas estabilizados con HMTS, para el caso del octametilclotetrasiloxano (OMCTS) también se prepararon soluciones al 3 % en peso del siloxano. En la figura 3 se presentan las gráficas de DLS de las soluciones de OMCTS, con y sin MMAO a 50 °C.



**Figura 3.** Tamaño promedio de partículas de las soluciones de OMCTS al 3% en peso en hexanos obtenidas por DLS a 50 °C, con y sin adición de MMAO.

Al igual que con el alquilsiloxano anterior, los tamaños se midieron a dos temperaturas (25 °C y 50 °C), y posteriormente se determinó su cambio con ésta misma técnica (DLS), al adicionar MAO a las mismas soluciones en una relación Si/Al de 900. En la primera medición a 25 °C, cuyas gráficas no se muestran en la figura 3, el tamaño de partícula disminuyó sólo un 10.88% de 1573 nm a 1413 nm, con la adición del MAO. Al aumentar la temperatura a 50 °C, el tamaño promedio de las partículas aumentó un 45.5 % aproximadamente, con respecto a la primera medición sin MAO de 2285 nm, a 2681 nm con MAO (Fig. 3). También se observó que a mayor temperatura las partículas aumentaron de tamaño, donde en este caso, se considera que la

interacción de las moléculas del OMCTS con el MAO, se favorece a estas condiciones generando agregados de mayor tamaño. La comparación de la distribución de tamaños se muestra en la figura 3. De acuerdo a las observaciones anteriores el OMCTS también se utilizó al 3% en peso para las reacciones de polimerización.

**Polimerizaciones de etileno con el sistema catalítico OMCTS/MAO/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO**

Las polimerizaciones de etileno, realizadas con el caltrato del OMCTS/MAO se presentan en la tabla 2. Las condiciones de polimerización y tratamiento previo de las soluciones del caltrato, se establecieron de acuerdo a lo observado con el sistema anterior de HMTS/MAO, utilizando una relación de OMCTS/MAO de 9, con la activación del zirconoceno a relaciones Al/Zr de 30.

**Tabla 2.** Resultados de las reacciones de polimerización de etileno con OMCTS/MAO y Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

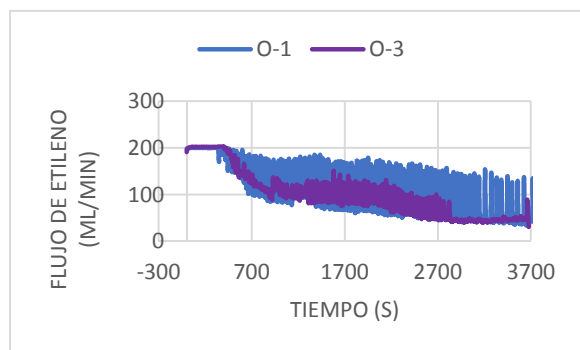
Exp.	Al/Zr	Si/MAO	Tratamiento	PE (gr)	Actividad	BD g/cc
					KgPE/mol Zr h	
O-1	30	9	70 °C (4 h)	10.9	1061	0.16
O-3	30	9	70 °C (4 h) y -30 °C (12h)	18.0	1747	0.20

Mol Zr 1.026 x 10<sup>-5</sup>, MMAO (0.3 ml), solución HMTS al 3% en peso de hexano (150 ml Hexano).

Para este sistema, también se aplicaron los mismos métodos de tratamiento térmico y de enfriamiento a -30 °C, al caltrato de OMCTS/MAO. Cuando el caltrato se estabilizó a una temperatura de 70 °C por 4 horas, y posteriormente se adicionó el zirconoceno activado con MAO (Exp. O-1, Tabla 2) el sistema mostró moderada actividad de 1000 Kg PE/mol Zr h. Posteriormente, el tratamiento de las soluciones con frío a -30 °C mostró efectos favorables en la estabilización del sistema, incrementando la actividad hasta 1747 Kg PE/mol Zr h, así como la densidad de masa aparente del polímero producido (BD = 0.2 g/ml).

En la figura 4 se comparan los perfiles de las curvas del consumo de etileno de los experimentos O-1 y O-3, las cuales muestran un comportamiento cinético similar, a pesar de observar alto grado de fluctuación en el consumo, probablemente debido a la continua variación de las partículas de OMCTS/MAO en el sistema. Sin embargo, ambas

curvas muestran alta velocidad de iniciación y una tendencia similar en la estabilidad del consumo de etileno a lo largo de la reacción, lo que indica una desactivación paulatina del sistema catalítico, normalmente observado para este tipo de polimerizaciones.



**Figura 4.** Consumo de etileno en las polimerizaciones en presencia de (OMCTS/MAO).

En la tabla 3 se muestran los resultados de los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y en peso ( $M_w$ ) así como las distribuciones de las masas molares de los PEs obtenidos de algunos experimentos seleccionados para cada uno de los sistemas estabilizadores.

**Tabla 3.** Masas molares de los polímeros obtenidos con con HMTS/MAO y OMCTS/MAO utilizando el  $Cp_2ZrCl_2$  en ambos sistemas

Exp	$M_n$ g/mol	$M_w$ g/mol	PD $M_w/M_n$
O-1	15056	38976	2.59
O-3	18814	60207	3.2
H-1	55138	135581	2.46
H-2	35258	82334	2.34
H-5	27107	70011	2.58
H-6	22819	57958	2.54
H-7	25712	101287	3.94
H-9	26636	63693	2.4

Los PE sintetizados en presencia del HMTS/MAO mostraron los más altos pesos moleculares promedio entre 60,000 y 130,000 g/mol, lo cual indica una alta estabilidad catalítica de éstos sistemas. Por otro lado, para el OMCTS/MAO los pesos moleculares promedio en peso se observaron por abajo de 60,000 g/mol, lo cual sugiere una menor estabilización que la obtenida con el sistema HMTS/MAO. En el caso de la distribución de pesos moleculares los polímeros en presencia de HMTS y OMCTS presentaron un PD entre 2 y 3, característica de sistemas basados en metallocenos.

### Conclusiones.

La estabilización del sistema catalítico  $Cp_2ZrCl_2$ /MAO con alquilsiloxanos mediante la formación previa de especies tipo caltratos HMTS/MAO, OMCTS/MAO respectivamente, mostraron actividades catalíticas favorables a concentraciones del 3% en peso de los compuestos siloxanos en hexanos. De los estudios realizados se determinó que el HMTS/MAO generó especies catalíticas más estables, para el sistema  $Cp_2ZrCl_2$ /MAO, alcanzando actividades de hasta 2600 KgPE/molZr.h, comparables a las actividades reportadas para sistemas catalíticos comerciales (3000 Kg PE/molCat'h), mientras que la densidad de masa aparente (BD) en la mayoría de los experimentos se determinó en un rango de 0.1-0.3 g/cc.

### Agradecimientos.

Al proyecto Fronteras de las Ciencias FC-2016-1533, por el apoyo para los estudiantes. Al Dr. Víctor Comparán Padilla, por la instalación de los reactores, a Beatriz Reyes Vielma y Guadalupe Méndez, por su apoyo en la caracterización de los polímeros.

### Referencias.

- (1)a) Desharun, C.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 522–528 b) Dos Santos, J. H. Z.; Da Rosa, M. B.; Krug, C.; Stedile, F. C.; Haag, M. C.; Dupont, J.; De Camargo Forte, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1987–1996.
- (2) Grigoriadou, I.; Paraskevopoulos, K. M.; Chrissafis, K.; Pavlidou, E.; Stamkopoulos, T.-G.; Bikiaris, D. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 151–163.
- (3) Kaminsky, W.; Winkelbach, H. *Top. Catal.* **1999**, *7*, 61–67.

- (4) Kaminsky, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3289–3297.
- (5) S.A. Sangokoya “Liquid clathrate aluminoxane compositions as co-catalysts with transition metal catalyst compounds” US Patent 5,922,631.
- (6) E. Pertti, J. Severn, D. Peter, R. Soile, M. Marja, H. Anu-Leena “Process for the preparation of an unsupported, solid metallocene catalyst system and its use in polymerization of olefins” European Patent EP 2 186 832 A1, **2008**.

## Nanocatalizadores de aluminoxano para la activación de aluminohidruros de zirconocenos en la polimerización de olefinas

Marisol Gálvez-de Jesús<sup>a</sup>, Eduardo Cardozo-Villalba<sup>b,c</sup>, Maricela García-Zamora<sup>b</sup>, Carlos Guerrero-Sánchez<sup>d</sup>, Odilia Pérez-Camacho<sup>b\*</sup>

a) Facultad de Ciencias Químicas, Campus Coatzacoalcos, Universidad Veracruzana, Av. Universidad Km 7.5 Col. Santa Isabel, C.P. 96535, Coatzacoalcos, Ver; b) Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna H. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, 25294, Coahuila; c) Laboratorio de Organometálicos, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Mérida, Venezuela; d) Laboratory of Organic and Macromolecular Chemistry and Jena Center for Soft Matter, Friedrich Schiller University Jena, 07743 Jena 07743, Germany. [odilia.perez@ciga.edu.mx](mailto:odilia.perez@ciga.edu.mx)

**Resumen:** Este trabajo trata sobre la estabilización del metilaluminoxano (MAO) en poli(alquilmacrilatos) de peso molecular controlado, específicamente el poli(estearilmacrilato) (PSMA) poliéster con sustituyente alquilo de dieciocho carbonos, el cual fue sintetizado mediante la técnica RAFT. Las partículas de MAO estabilizadas en PSMA fueron probadas en la polimerización de etileno utilizando el sistema *bis*-(*n*-butil-ciclopentadienil) zirconoceno ( $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ) a relaciones de Al/Zr muy bajas entre 30-60, los cuales sin la presencia del PSMA mostraron baja actividad en la polimerización de etileno en fase homogénea, bajo condiciones similares. Posteriormente se probó la estabilización del derivado aluminohidruro de zirconoceno ( $n\text{BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/\text{MAO}$ ) en el PSMA, y los resultados se compararon con las polimerizaciones de etileno llevadas a cabo con el zirconoceno ( $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ) estabilizado en PSMA bajo las mismas condiciones. En general las actividades catalíticas se incrementaron con la presencia del PSMA en una concentración de 5 mg/ml en el solvente de polimerización. Los polietilenos obtenidos fueron caracterizados por GPC, DSC y RMN.

### Introducción.

Por su bajo costo las poliolefinas (POs) son los polímeros de mayor consumo a nivel mundial, cuya demanda en comparación con otros tipos de termoplásticos como los poliestirenos, PVC, etc., constituyen el 60% de los plásticos que se producen en el mundo.<sup>1</sup> El bajo costo de estos polímeros, se debe principalmente a los procesos de producción a gran escala, los cuales son mucho más sencillos a nivel industrial, comparados con otros polímeros, como los de condensación (poliésteres, nylons).<sup>2</sup> De la producción global de POs, alrededor del 10% se obtienen con catalizadores tipo metalocenos<sup>3</sup> que producen polietilenos con propiedades especiales para aplicaciones biomédicas o para reemplazo de diferentes tipos de materiales.<sup>4</sup>

Los metalocenos requieren ser activados con exceso de metilaluminoxano (MAO) un co-catalizador muy potente pero caro de producir (*vía* hidrólisis de trimetilaluminio  $\text{AlMe}_3$ ).<sup>5</sup> La estructura del MAO es compleja y variable y el proceso de activación es poco claro, ya que se generan varios cationes activos los cuales son susceptibles de desactivación por degradación y formación de agregados. Las mejoras en el proceso de activación han tenido poco avance,<sup>6c,6d</sup> debido a la naturaleza compleja del

MAO, sin embargo, los últimos resultados basados en la caracterización de las especies activas por RMN, sugieren que podría haber un considerable avance en éste proceso, evitando la desactivación y degradación de los pares iónicos, así como su agregación, lo cual influye positivamente en el rendimiento de la polimerización.<sup>7-9</sup>

Mejorando el proceso de activación, la industria de las poliolefinas tendría considerables beneficios por la disminución del exceso requerido del MAO, lo que ha sido el principal obstáculo en la adopción de esta tecnología para obtener nuevos materiales o disminuir el costo de los ya existentes.

En esta propuesta se plantea la estabilización del MAO a nivel de nanopartículas, mediante el uso de aditivos poliméricos basados en polialquilmacrilatos (PnAMA). En disolventes inertes, los aditivos poliméricos formarán arreglos tipo micelas inversas, de lo cual ya se tienen evidencias preliminares, y algunos reportes de la literatura,<sup>10</sup> donde el MAO será estabilizado por su afinidad con los grupos hidrofílicos del núcleo, mediante un entrecruzamiento físico, y la parte hidrofóbica de las micelas serán miscibles con el disolvente orgánico (fase continua). Las partículas de MAO estabilizado en PSMA fueron probadas en la

polimerización de etileno utilizando zirconocenos y aluminohidruros de zirconocenos.

### Parte experimental.

**Materiales.** Los poliestearilmetacrilatos (PSMA) de diferentes masas moleculares fueron sintetizados vía RAFT en el Departamento de Química Macromolecular en la Universidad de Jena, Alemania. El Dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconoceno, Metilaluminoxano MMAO-12 7 % peso en tolueno y el Triisobutilaluminio TIBA 25 % peso (1M) en tolueno y  $\text{LiAlH}_4$  1M en dietiléter, son compuestos de Sigma-Aldrich. Los disolventes hexanos, heptano e isooctano grado anhídrido, de Sigma-Aldrich. Etileno C.P. 99.98 % Infra.

**Instrumentación.** Reactor Para de 600 ml, baño de ultrasonido Branson 2800 (240 W), SEC (Cromatógrafo de Permeación en Gel Alliance GPV 2000), DLS (Dynamic Light Scattering) Nanotracer Wave.

**Preparación de la solución de poli(estearilmetacrilato) y estabilización del MAO** Se utilizó poli(estearilmetacrilatos) a concentración de 5 mg/mL, disuelto en 15 mL de hexano, heptano, isooctano o hexano/heptano respectivamente en cada experimento. Las soluciones fueron colocadas en Schlenks de 100 mL, agitándose durante 8 horas con ayuda de un agitador magnético, para posteriormente ser caracterizadas por DLS a temperatura ambiente. Cada solución fue utilizada para pruebas de estabilización con MAO, la cantidad adicionada de MMAO-12 al 7% en peso en tolueno fue a una relación de 30 (Al/grupos ésteres), posteriormente la mezcla se agitó durante 3 días a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo necesario para que las partículas de PSMA interaccionaran con el MAO se procedió a filtrar cada solución a través de un filtro de membrana de teflón de 0.45  $\mu\text{m}$  y finalmente se determinó el tamaño de las partículas por DLS a 25°C, 50°C y 70°C con el fin de observar la influencia del disolvente y la temperatura en el tamaño y distribución de partículas.

**Síntesis del Aluminohidruro (*n*-BuCp) $_2$ ZrHAlH $_4$**  El complejo heterobimetálico aluminohidruro de zirconoceno, se sintetizó a partir de la reacción del (*n*-BuCp) $_2$ ZrCl $_2$  con 2.2 equivalentes de  $\text{LiAlH}_4$ , con base a lo reportado por Stephan y Etkin.<sup>11</sup> De acuerdo al método reportado, en un Schlenk de 100 mL con agitador magnético se pesaron 0.2 g (4.944

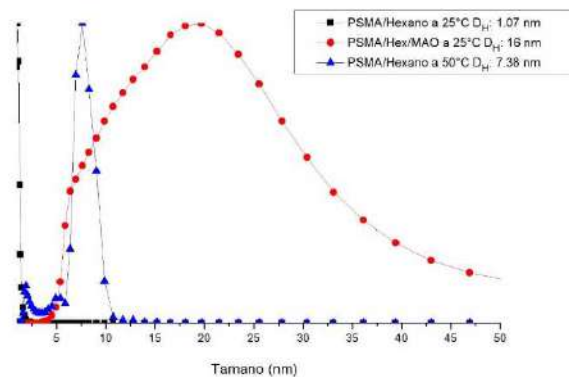
$\times 10^{-4}$  moles) de (*n*-BuCp) $_2$ ZrCl $_2$ , el cual se disolvió en 40 mL de éter etílico bajo atmósfera de argón y se adicionó lentamente 2.2 equivalentes de  $\text{LiAlH}_4$  1M (1.087 mL,  $1.0876 \times 10^{-3}$ ) a 0 °C (baño de hielo). Después de concluir la adición, la solución se dejó en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. Una vez concluido el tiempo de reacción, se observó la formación de un precipitado blanco, lo que se consideró como los subproductos de LiCl y  $\text{AlH}_3$ . La mezcla se filtró separando la solución del precipitado blanco. Con vacío, se extrajo el éter etílico del pre-catalizador (*n*-BuCp) $_2$ ZrHAlH $_4$  con la ayuda de una trampa sumergida en  $\text{N}_2$  líquido, quedando un sólido blanco, que corresponde al aluminohidruro de zirconoceno con un rendimiento cuantitativo. Finalmente, el precatalizador se disolvió en 60 mL de tolueno y se almacenó bajo atmósfera de Ar a -30 °C.

**Estabilización del MAO en solución de Poli(estearilmetacrilato) (PSMA) en el reactor y polimerización de etileno.** Después de la preparación y curado del reactor se disminuyó la temperatura a 40 °C y se adicionaron 140 mL de hexano, y 0.750 g de poli(estearilmetacrilato) disuelto en 10 mL de hexano, obteniendo un volumen final de 150 mL. La solución se agitó a 500 rpm y a 60 °C durante 30 minutos en atmósfera de Argón. Una vez transcurrido ese tiempo se adicionaron 0.7 mL de MAO a la solución contenida en el reactor y se dejó actuar durante 4 horas bajo las siguientes condiciones; 80 °C, 42 psi de Ar y 700 rpm. Posteriormente se adicionaron 2 mL de Triisobutilaluminio (TIBA, 1.0 M solución en tolueno), se disminuyó la temperatura del reactor a 70 °C y se dejó en atmósfera de etileno (presión establecida de 42 psi) con una agitación constante de 700 rpm, durante 30 min. Posteriormente se adicionó el sistema catalítico correspondiente, y la reacción se llevó a cabo a 70 °C, y 42 psi de etileno durante una hora. Al finalizar este tiempo se cerró la válvula de etileno, se despresurizó el sistema, y la temperatura se estableció a 40 °C. El catalizador remanente se desactivó agregando 20 ml de metanol acidificado (10% en peso HCl). El polímero se lavó tres veces con 100 ml de metanol, y se secó por 6 h a 50 °C.

## Resultados y discusión.

### Caracterización de las soluciones de PSMA5 y estabilización del MAO

Las soluciones de PSMA5 a concentraciones de 5 y 8 mg/mL en los diferentes disolventes (hexano, heptano e isooctano), fueron tratadas con MMAO al 7% en peso en tolueno a una relación Al/grupos ésteres de 30, adicionándolo lentamente y en agitación constante, con el fin de estabilizar las partículas de MMAO mediante la interacción con los grupos ésteres del PSMA5. En hexanos, la distribución de tamaños de partícula a una concentración de 5 mg/mL de PSMA5 ( $M_n$  55,100 g/mol,  $D_w$  1.11 y  $X_n$  163) mostró mayor uniformidad y tamaños ( $D_h$ ) entre 1 y 7 nm de acuerdo a la temperatura de medición, además de que se obtuvieron distribuciones de partículas monomodales (Fig. 1). En la mezcla de disolventes hexano/heptano se obtuvieron de igual manera distribuciones monomodales a 25 y 70 °C, y se observó que al aumentar la temperatura, el tamaño de partícula también aumenta, sin embargo el  $D_h$  fue menor que en hexanos.



**Figura 1.** Distribución de tamaños de partícula del PSMA5 a 25 °C (negro), 50 °C (azul) y PSMA5/MAO (rojo) en hexanos medidos por DLS.

### Polimerización de Etileno con el sistema (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO utilizando PSMA5 como estabilizador

Los poli(estearilmetacrilatos) PSMA5 ( $M_n$  = 55,110 g/mol), PSMA6 ( $M_n$  = 56,100 g/mol) y PSMA7 ( $M_n$  = 64,270 g/mol) tratados con MAO, fueron probados en la reacción de polimerización de etileno utilizando como catalizador el (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y MAO adicional como cocatalizador, a diferentes relaciones de Al/Zr.

Para las polimerizaciones, se realizaron pruebas preliminares utilizando tres disolventes alifáticos, dos de ellos utilizados generalmente en reacciones en slurry (hexano e isooctano), el tercer disolvente (heptano) y mezclas 2:1 (hexano-heptano) se usaron debido a que el heptano es menos afín al sistema catalítico, lo cual puede favorecer la polimerización en fase heterogénea. El MAO se estabilizó en los PSMA's de diferente masa molar, por separado, en el reactor de polimerización a concentraciones de 5 mg/mL, en 150 ml de disolvente total. Una vez obtenida la dispersión PSMA/MAO se adicionó el zirconoceno previamente activado con MAO (*n*-BuCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO), en un Schlenk, a una relación Al/Zr de 45 y 300 (Exp. 3). En la tabla 1 se muestran las condiciones de polimerización y los resultados de cada experimento (actividad catalítica y la densidad de masa aparente).

**Tabla 1.** Polimerizaciones de etileno con el sistema PSMA5/MAO/*n*-BuCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

Exp	Solvente	Rpm	Estabilizador ( $\frac{mg}{mL}$ )	PE (g)	A ( $\frac{kg PE}{mol Zr \cdot hr}$ )	BD ( $\frac{g}{mL}$ )
1	Hexano	500	PSMA5 (5)	3.4	464.0	0.09
2	Hexano	1000	PSMA5 (5)	10.5	1416.7	0.11
3 <sup>b</sup>	Hexano	1000	PSMA5 (5)	1.5	201.3	0.21
4	Hexano	500	PSMA5 (5)	8.6	1158.2	0.08
5	Isoocta	500	PSMA5 (5)	9.8	1320.8	0.11
6	Hex-Hept	500	PSMA5 (5)	7.4	1007.3	0.10
7	Hexano	800	PSMA5 (5)	19.0	2561.5	0.08
8	Hexano	800	PSMA5 (5)	18.8	2539.0	0.08
9	Hexano	800	BLANCO	10.3	1389.7	0.07

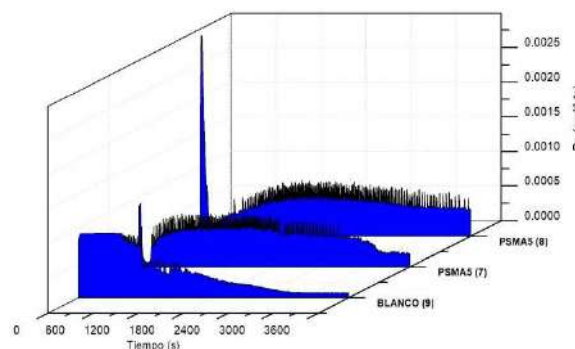
A = Actividad Catalítica (Kg PE/mol Zr•hr) // 150 mL de solvente // <sup>b</sup> = [Al/Zr]=300; // [Al/Zr]=45; // [Zr]=7.42E-06 mol; // Concentración PSMA = 5 mg/mL; Exp. 6 Hex-Hept (2:1) // TIBA "scavenger"; // T=70°C; // P<sub>c2</sub>=42 psi // t=1 hr

Cabe señalar que con el PSMA5 de masa ( $M_n$  = 55,110 g/mol) se estudió la velocidad de agitación a 500, 800 y 1000 rpm, parámetro importante de modificar, ya que el aditivo estabilizador (PSMA) cambia la viscosidad de las soluciones en las polimerizaciones. Una vez establecidas las condiciones de polimerización, éstos mismos parámetros fueron utilizados en los PSMA6 y PSMA7, para su comparación.



Como se mencionó anteriormente, de los resultados de DLS, se observó la influencia de la temperatura y la concentración del PSMA sobre el tamaño de la partícula, por lo cual se realizaron experimentos donde se estabilizó el sistema PSMA5/MAO a temperaturas de 80 °C durante 2, 4 y 5 horas, respectivamente, dentro del reactor, con una velocidad de agitación constante. El tratamiento a 80 °C durante 4 horas generó partículas más estables (PSMA5/MAO), cuyas polimerizaciones mostraron mayor actividad. Los experimentos 1 y 2 de la tabla 1 corresponden a los sistemas estabilizados a temperatura ambiente, y los experimentos 3-8 a los sistemas estabilizados con un pre-tratamiento a 80 °C por 4 h. A excepción del experimento 3, se puede observar que la actividad catalítica se incrementó considerablemente por efecto de la temperatura en el pre-tratamiento de las partículas de PSMA5/MAO. También se observó que con una velocidad de agitación de 800 rpm se obtuvieron actividades catalíticas superiores, comparando con los experimento 4, 5 y 6 lo que se atribuye a que el sistema logra tener mejor difusión del monómero en los sitios activos cerca de los 800 rpm. Las reacciones fueron comparadas con la polimerización llevada a cabo en fase homogénea (BLANCO, Exp 9), es decir sin la adición del estabilizador PSMA5/MAO, donde el experimento BLANCO mostró la más baja densidad de masa, esto es, una gran cantidad de partículas finas, lo cual se esperaba al ser este un sistema homogéneo, y al mismo tiempo mostró una menor actividad catalítica. En el experimento 3 llevado a cabo con una cantidad mayor de MAO (Al/Zr = 300) se observó una disminución considerable en la actividad del catalizador, donde se esperaba que el sistema fuese más activo (este experimento se repitió observando el mismo resultado). Lo anterior es indicio que la adición de PSMA5 estabiliza el sistema catalítico a muy bajas concentraciones de cocatalizador MAO, favoreciendo el consumo de etileno en la polimerización, y comparado con las reacciones en fase homogénea bajo las mismas condiciones. Las cinéticas de las reacciones fueron obtenidas a partir las curvas del consumo de etileno con respecto al tiempo, a través de un sistema de adquisición de datos, el cual registra el consumo de etileno en el tiempo determinado de reacción. En la figura 2 los experimentos 7 y 8 fueron comparados con el experimento 9 (BLANCO) a partir del flujo másico de etileno, como es de esperarse los tres

sistemas mostraron el comportamiento característico de un sistema metaloceno, sin embargo, en los primeros minutos de reacción, la polimerización del blanco, mostró mayor velocidad de iniciación, y aproximadamente a los 30 minutos actividad disminuyó considerablemente, mientras que los experimentos que contienen el PAMA5/MAO mostraron un periodo de inducción de la reacción, para posteriormente incrementar el consumo de etileno gradualmente hasta mantenerse constante.



**Figura 2.** Consumo de etileno durante la polimerización utilizando el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  con y sin PSMA5 como estabilizador.

**Polimerización de Etileno con el sistema catalítico  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAIH}_4/\text{MAO}$  utilizando PSMA como estabilizador.** Las polimerizaciones de etileno con el complejo heterobimetalico aluminohidruro de zirconoceno activado con MAO, se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de polimerización que el sistema tradicional  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  con la finalidad de comparar la actividad catalítica y las principales características del polietileno formado con el sistema heterobimetálico. El sistema aluminohidruro de zirconoceno  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAIH}_4/\text{MAO}$  fue heterogenizado con PSMA7/MAO (PSMA7 de 64,270 g/mol) aplicando el previo tratamiento térmico a 80 °C por 4 h, a diferentes condiciones de polimerización mostradas en la tabla 2. En la tabla 2 se puede ver que en general las actividades con el complejo aluminohidruro de zirconoceno fueron mucho más bajas que con el metaloceno (Tabla 1). El sistema mostró ser más susceptible a la presencia del PSMA7, que contiene grupos ésteres, lo que ocasionó una baja actividad, por tal razón, se procedió a incrementar al doble la concentración del catalizador mostrando una mejora en la actividad, pero, una

ligera disminución en la densidad de masa (Exp. 16), comparado con el Exp. 15.

El aumento en la concentración del zirconoceno origina una mayor cantidad de centros activos, lo que permite incrementar las especies propagantes y como resultado aumenta el consumo de monómero. Sin embargo, al observar disminución en la densidad de masa aparente, es posible que parte del sistema reaccione en fase homogénea.

**Tabla 2.** Polimerizaciones de etileno con el sistema PSMA7/MAO/(*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub> estabilizado previamente a 80 °C durante 4 horas

Exp	Estabilizador (mg/mL)	Zr (mol)	Al/Zr	PE (g)	A Kg PE/mol Zr•hr	BD ( $\frac{g}{mL}$ )
14	PSMA 7 (5)	7.42E-06	45	1.7	236.6	0.11
15	PSMA 7 (5)	7.42E-06	45	1.8	255.2	0.15
16	PSMA 7 (5)	1.48E-05	45	4.6	314.9	0.10
17	PSMA 7 (5)	1.48E-05	300	2.3	161.1	0.16
18	PSMA 7 (5)	1.48E-05	45	---	-	-
19	PSMA 7 (5)	1.48E-05	45	---	-	-
20	BLANCO	7.42E-06	45	7.8	1058.9	0.09

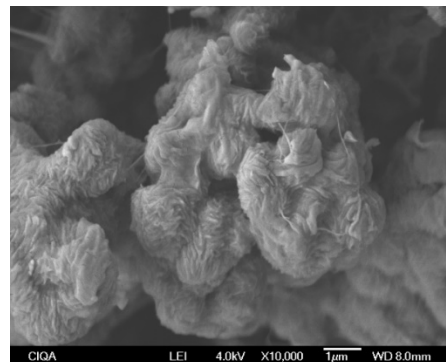
A = Actividad Catalítica (Kg PE/mol Zr•hr); // 150 mL de hexano; // Concentración PSMA = 5 mg/mL; // TIBA "scavenger"; // rpm = 700; // T=70°C; // P<sub>C2</sub>=42 psi // t=1 hr.

El peso molecular de los polietilenos obtenidos con los complejos zirconocenos y aluminohidruros de zirconocenos estabilizados o soportados en los PSMA, mostraron ser altos en los sistemas que presentaron alta actividad catalítica, es decir con el zirconoceno (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, entre 180,000 y 241,000 g/mol, y valores entre 60,000 y 85,000 g/mol para el (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub>, lo cual coincide con una mejor estabilización del zirconoceno clásico, donde el sistema aluminohidruro probablemente es desestabilizado por el exceso de grupos ésteres de los PSMA.

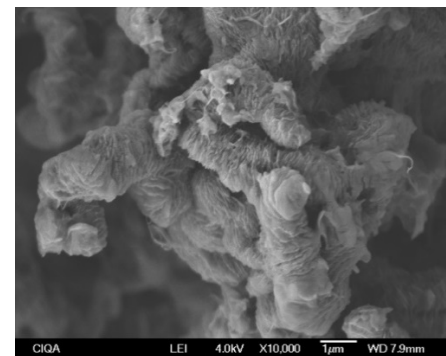
Aunque el complejo aluminohidruro de zirconoceno resultó ser menos activo en presencia del PSMA7, el polietileno obtenido mostró una morfología diferente a la observada en la polimerización en solución (Blanco). El análisis de la morfología se llevó a cabo por SEM (Figura 3) donde se pueden observar partículas más ordenadas, tipo gusano de hojuelas

empaquetadas, muy similares con ambos sistemas PSMA5/MAO/(*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y PSMA7/MAO/(*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub>. Cabe señalar que el análisis por DSC de todos los polietilenos sintetizados con ambos sistemas catalíticos mostró la temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) entre 132 – 136 °C, característica de HDPE.

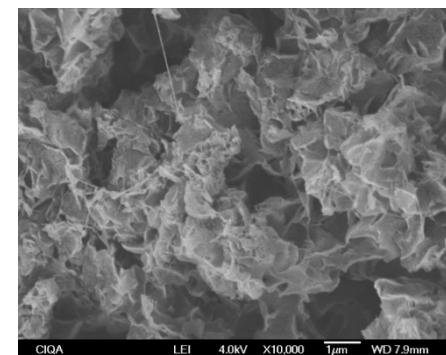
a)



b)



c)



**Figura 3.** Micrografías de SEM de los polietilenos obtenidos con los sistemas catalíticos a) (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/PSMA5 b) (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub>/MAO/PSMA7 y c) (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub>/MAO en fase homogénea. Todos a 10,000 aumentos.

### Conclusiones.

El metilaluminoxano (MAO) se estabilizó en soluciones de poli(estearilmetacrilatos) (PSMAs) de alto peso molecular (> 55,000 g/mol) en tamaños de partículas promedio de 20-60 nm, determinadas por DLS. La estabilización de las partículas de PSMA/MAO mostró mayor eficiencia con tratamientos a altas temperaturas (80 ° C).

La inmovilización de los metalocenos sobre soportes basados en PSMA/MAO, de peso moleculares mayores a 55,000 g/mol, formó sistemas catalíticos activos a la polimerización de etileno, utilizando muy bajas concentraciones de MAO adicional (Al/Zr = 45). El aluminohidruro de zirconoceno, (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub> (sistema heterobimetálico), se heterogenizó por primera vez en soportes poliméricos basados en PSMA/MAO, donde a bajas concentraciones de MAO como activador (Al/Zr = 45) mostró menor actividad catalítica a la polimerización de etileno, comparado con el metaloceno clásico (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO, heterogenizado a las mismas condiciones en partículas de PSMA/MAO.

El sistema (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO inmovilizado en PSMA5/MAO produjo polietileno con mejor morfología que el sistema heterobimetálico (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/MAO (menor cantidad de partículas finas), las cuales fueron analizadas por microscopía óptica y de SEM. Los análisis de SEM mostraron que ambos sistemas catalíticos inmovilizados en PSMAs/MAO formaron partículas de morfología tipo gusano.

### Agradecimientos.

Al proyecto Fronteras de las Ciencias FC-2016-1533, por el apoyo para los estudiantes. Al Dr. Víctor Comparán Padilla, por la instalación de los reactores, a Beatriz Reyes Vielma y Guadalupe Méndez, por su apoyo en la caracterización de los polímeros.

### Referencias.

(1) Plastics Industry Producers' Statistics Group, as compiled by Veris Consulting, LLC; ACC. <http://www.americanchemistry.com/Jobs/Economic-Statistics/Plastics-Statistics/Production-and-Sales-Data-by-Resin.pdf>; accessed 25 February 2015.

(2) M Tolinski "Plastics and Sustainability - Towards a Peaceful Coexistence between Bio-based and Fossil Fuel-based Plastics" 2012 by Scrivener Publishing LLC and John Wiley & Sons, Inc. Chapter 2, The Life Cycle of Plastics.

(3) About 3.2×10<sup>9</sup> lbs of PO products were produced using single-site catalysts in 2008: See I.V. Sedov, V.D. Makhaev, P.E. Matkovskii, *Catalysis in Industry* **2012**, 4, 129 and references therein.

(4) "Introduction to Polyolefins" in Polyolefin Reaction Engineering, 1<sup>st</sup> Ed., J. B. P. Soares and T. F. L. McKenna Eds., 2012 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Ch. 1, pp 1-13.

(5) Final Report Summary - MAO-ROBOTS (Methylaluminoxane (MAO) activators in the molecular polyolefin factory) ver [http://cordis.europa.eu/result/rcn/158002\\_en.html](http://cordis.europa.eu/result/rcn/158002_en.html) Sept. 2015.

(6) Recent comprehensive review: H.S. Zijlstra, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 19. Academic research: a) T.K. Trefz, M.A. Henderson, M. Wang, S. Collins, J.S. McIndoe, *Organometallics*, **2013**, 32, 3149.

(7) Atwood, J. L. in *Coordination Chemistry of Aluminum*, VCH Publishers, **1993**, pp. 197-224.

(8) a) Sangokoya, S. A. *US Patent 5,731,253* **1999**, 8 pp. b) Sangokoya, S. A. *US Patent 5,922,631* **1999**, 9 pp. c) E. P. Talsi, J. L. Eilertsen, M. Ystenes, and E. Rytter, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopic study of cationic intermediates in solvent and oil constituents of the catalytic systems Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/[CPh<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] and Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>/AlMe<sub>3</sub>/[CPh<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in benzene *J. Organomet. Chem.* **2003**, 677, 10 – 14.

(9) a) Sangokoya, S. A.; Goodall, B. L.; Simeral, L.S. *PCT Int. WO 03/082879* **2003** 54 pp. b) Luo, L.; Sangokoya, S. A.; Wu, X.; Diefenbach, S. P.; Kneale, B. *US Patent Appl. 09/0062492* **2009**, 19 pp.

(10) C.Bouilhac, E. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, R. Borsal, H. Cramil *Macromolecules* **2008**, 41, 7321-7329. a) Ventura, H. C. (2017). *Estabilización de metalocenos en sistemas poli(alquilmecrilatos)/MAO para la polimerización de etileno* (tesis maestría). CIQA, Saltillo, Coahuila.

(11) Etkin, N.; Hoskin, A. J.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11420–11424

## Methylaluminoxane – A Commercially Useful Inorganic Polymer – Forty Years On!

Scott Collins,<sup>\*a</sup> Harmen S. Zijlstra,<sup>a</sup> Mikko Linnolahti,<sup>b</sup> and J. Scott McIndoe<sup>a</sup>

a) Department of Chemistry, University of Victoria, 3800 Finnerty Rd., Victoria, BC Canada scottcollins@shaw.ca; b) Department of Chemistry, University of Eastern Finland, P. O. Box 111, FI-80101, Joensuu, Finland.

**Resumen:** La espectrometría de masas por ionización en electrospray (ESI-MS) ha sido utilizada para estudiar los pares iónicos formados a partir del metilaluminoxano (MAO) y donadores simples, incluyendo los complejos metallocenos en solución. Esta técnica de ionización suave permite la caracterización de ambos cationes y aniones formados *in situ* a partir del MAO, proporcionando información indirecta sobre la masa molar y la probable composición del MAO. Además, la técnica puede ser usada para estudiar procesos dinámicos tales como la oxidación y el envejecimiento del MAO, y la activación de catalizadores metallocenos. La ESI-MS también puede ser utilizada para monitorear las diferencias de masas molares durante la síntesis del MAO. De acuerdo con cálculos teóricos, ha surgido una imagen más clara de este polímero inorgánico – la cual es significativamente diferente a la imagen clásica originalmente prevista en cuanto a su estructura y función. En este trabajo se resumen los puntos principales de nuestras investigaciones acerca de la estructura del MAO.

**Abstract:** Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) has been used to study ion-pairs formed from methylaluminoxane (MAO) and simple donors, including metallocene complexes in solution. This soft ionization technique allows for characterization of both the cations and anions formed *in situ* from MAO, thus providing indirect information about the molar mass and probable composition of MAO itself. Moreover, the technique can be used to study dynamic processes such as MAO aging or oxidation, and metallocene catalyst activation. ESI-MS can be used to monitor molar mass changes during synthesis of MAO. In concert with theoretical calculations, a clearer picture of this mysterious inorganic polymer has emerged – which is significantly different than the classical picture originally envisaged as to its function. In this presentation, we will summarize the salient points of our investigations.

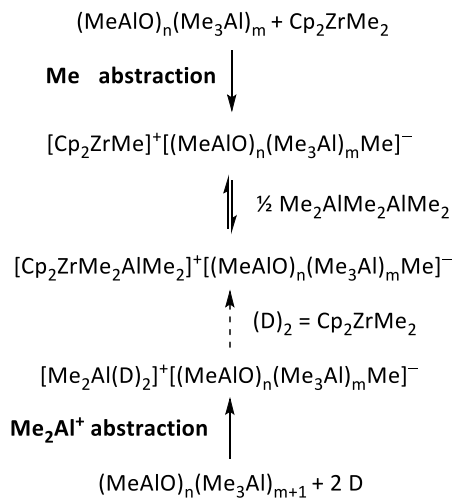
### Introduction.

Methylaluminoxane (MAO) is the activator of choice for single site polymerization catalysts in that it serves to scavenge impurities, while alkylating and activating suitable transition metal precursors.<sup>1</sup> MAO is prepared on a commercial scale by direct hydrolysis of trimethylaluminum ( $\text{Me}_3\text{Al}$ ), a highly exothermic reaction which is difficult to control so as to provide a consistent product.<sup>2</sup> In fact, it is difficult to reproduce this process at laboratory scale without access to specialized mixing equipment and continuous reactors.<sup>3</sup>

The properties of MAO, when measured, are known to be dependent on the method of synthesis and it is known that the efficacy of this material as a co-catalyst or activator is dependent on the production of higher MW aluminoxanes, as lower MW materials such as  $\text{R}_2\text{AlOAlR}_2$  are largely ineffective as activators of single site catalysts.<sup>4</sup> Also, the measured properties are time and temperature dependent, especially if stored at room temperature, where this material undergoes aging and eventual gelation.

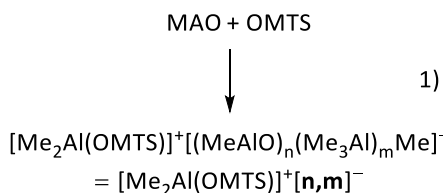
On the other hand there is no convenient method for monitoring the MW of MAO aside from cryoscopic measurements, which are demanding in terms of both reproducibility and accuracy.<sup>5</sup> Most spectroscopic techniques, aside from PGSE-NMR diffusion measurements,<sup>6</sup> are relatively insensitive to MW while scattering methods are complicated by the very similar refractive index of MAO compared with toluene, as well as an inherent sensitivity to higher MW components<sup>7</sup> or larger particles which may be present.<sup>8</sup>

According to classical ideas, MAO is considered to be a strong Lewis acid, capable of reacting with transition metal carbon bonds so as to heterolytically cleave them (in the case of a methyl group this is termed  $\text{Me}^-$  or methide abstraction) leading to ion-pairs (Scheme 1). In the last few years, an alternate mechanism for ion-pair formation has been identified, with support from both spectroscopic<sup>6,9</sup> and theoretical work.<sup>10,11</sup> This process involves abstraction of  $\text{Me}_2\text{Al}^+$  from a neutral MAO precursor by a donor, such as THF, or even  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  in the case of a zirconocene complex.



**Scheme 1 – Ionization Mechanisms involving MAO**

We recently reported that the ion-pairs formed from MAO and various donors can be characterized by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) in fluorobenzene (PhF) solution. We have shown a strong analogy between this technique and other methods such as NMR spectroscopy when it comes to activation of metallocene complexes.<sup>12</sup> Moreover, the reaction of bidentate donors such as octamethyltrisiloxane (OMTS) with MAO leads to the ion pairs in eqn. 1 where a common cation  $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{OMTS})]^+$  with  $m/z$  293 is partnered with MAO-based anions of the general formula shown.<sup>9,13</sup>



Since the anions  $[\mathbf{n,m}]^-$  formed can be characterized in negative mode, this technique provides indirect information about the MAO-based, neutral oligomers (hereinafter  $\mathbf{n,m}$ ) involved in forming ion-pairs. We have used this technique to study aging of MAO at room temperature,<sup>13</sup> chlorination of MAO,<sup>14</sup> and also oxidation of MAO upon exposure to  $\text{O}_2$ <sup>15</sup> where the anion distribution changes in response to these processes.

In this paper we discuss the mechanisms for ion-pair formation, using a variety of neutral donors and with reference to theoretical models for the anions and neutrals that are in the relevant size domain for MAO and the ion-pairs formed from it.<sup>13</sup> The neutrals were

located in a systematic grid search of the reactions of  $\text{Me}_3\text{Al}$  with water.<sup>16</sup>

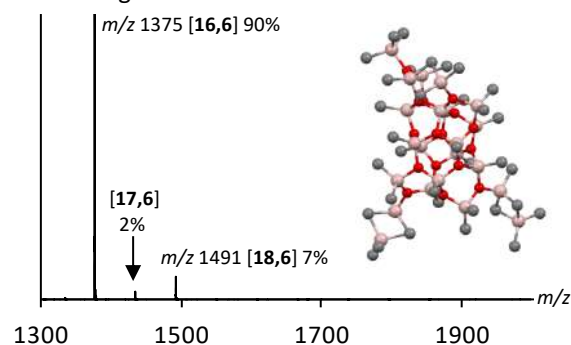
### Experimental.

**ESI-MS Experiments.** In a typical procedure, a stock solution (~3 mL) was prepared from MAO (0.75 mL of ~1.0 M) and the amount of a PhF solution of OMTS (0.5 mL of 0.015 M) needed to give an OMTS:MAO ratio of ~100:1. After mixing, the stock solution was further diluted with PhF so as to provide a final solution ca. 1.5 mM in Al. This solution was analyzed using a Micromass QTOF micro mass spectrometer via pumping it at ca. 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  through PTFE tubing (1/16" o.d., 0.005" i.d.) to the ESI-MS probe and source using a syringe pump. Capillary voltage was set at 2700 V with source and desolvation gas temperature at 85 °C and 185 °C, respectively with the desolvation gas flow at 400 L/h. MS/MS data were obtained on product ion spectra using argon as the collision gas and a voltage range of 2-100 V.

### Results and Discussion.

The major anion present in commercial MAO using OMTS or other donors, including metallocene complexes, in fluorobenzene (PhF) solution has  $m/z$  1375 (Figure 1).<sup>13</sup> Based on the formula shown in eqn. 1, as well as MS/MS studies, a proposed composition for this anion is  $[\mathbf{16,6}]^-$ . It can be seen from Figure 1, that the anion with  $m/z$  1375 comprises about 90% of the observable ions under these conditions, with lesser amounts of  $m/z$  1491 ( $[\mathbf{18,6}]^-$ , ca. 7%) and  $m/z$  1433 ( $[\mathbf{17,6}]^-$ , ca. 2%).

In theoretical work, we have studied the formation and stability of MAO structures formed by hydrolysis of  $\text{Me}_3\text{Al}$ .<sup>16</sup> The most stable cage in the real size domain of MAO1 also has  $n = 16$ ,  $m = 6$ . The most stable anion  $[\mathbf{16,6}]^-$  formed by  $\text{Me}^-$  abstraction is shown in Figure 1.



**Figure 1.** Structure of  $[(\text{MeAlO})_{16}(\text{Me}_3\text{Al})_6\text{Me}]^-$  with H-atoms omitted for clarity superimposed on an ESI MS spectrum of MAO + OMTS (Al:OMTS ca. 50:1 in PhF).

**Table 1.** Relative stabilities of  $(\text{MeAlO})_n(\text{Me}_3\text{Al})_m$ , where  $n=16-18$ , calculated by the M06-2X<sup>17</sup>/TZVP<sup>18</sup> method.

$n$	$m$	Formula	$\Delta(\Delta_rG)^a$	$\Delta(\Delta_rG) \times n$	$x_i$
16	0	Me <sub>16</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>16</sub>	0.1	1.6	0.000
16	1	Me <sub>19</sub> Al <sub>17</sub> O <sub>16</sub>	-1.4	-22.4	0.000
16	2	Me <sub>22</sub> Al <sub>18</sub> O <sub>16</sub>	-4.9	-78.4	0.000
16	3	Me <sub>25</sub> Al <sub>19</sub> O <sub>16</sub>	-5.4	-86.4	0.000
16	4	Me <sub>28</sub> Al <sub>20</sub> O <sub>16</sub>	-5.5	-88.0	0.000
<b>16</b>	<b>5</b>	<b>Me<sub>31</sub>Al<sub>21</sub>O<sub>16</sub></b>	<b>-7.4</b>	<b>-118.4</b>	<b>0.256</b>
<b>16</b>	<b>6</b>	<b>Me<sub>34</sub>Al<sub>22</sub>O<sub>16</sub></b>	<b>-7.5</b>	<b>-120.0</b>	<b>0.489</b>
16	7	Me <sub>37</sub> Al <sub>23</sub> O <sub>16</sub>	-3.7	-59.2	0.000
17	0	Me <sub>17</sub> Al <sub>17</sub> O <sub>17</sub>	4.0	68	0.000
17	1	Me <sub>20</sub> Al <sub>18</sub> O <sub>17</sub>	-1.9	-32.3	0.000
17	2	Me <sub>23</sub> Al <sub>19</sub> O <sub>17</sub>	-4.5	-76.5	0.000
17	3	Me <sub>26</sub> Al <sub>20</sub> O <sub>17</sub>	-4.6	-78.2	0.000
<b>17</b>	<b>4</b>	<b>Me<sub>29</sub>Al<sub>21</sub>O<sub>17</sub></b>	<b>-6.4</b>	<b>-108.8</b>	<b>0.005</b>
<b>17</b>	<b>5</b>	<b>Me<sub>32</sub>Al<sub>22</sub>O<sub>17</sub></b>	<b>-6.5</b>	<b>-110.5</b>	<b>0.011</b>
<b>17</b>	<b>6</b>	<b>Me<sub>35</sub>Al<sub>23</sub>O<sub>17</sub></b>	<b>-6.8</b>	<b>-115.6</b>	<b>0.083</b>
17	7	Me <sub>38</sub> Al <sub>24</sub> O <sub>17</sub>	-3.9	-66.3	0.000
18	0	Me <sub>18</sub> Al <sub>18</sub> O <sub>18</sub>	3.5	63	0.000
18	1	Me <sub>21</sub> Al <sub>19</sub> O <sub>18</sub>	-2.2	-39.6	0.000
18	2	Me <sub>24</sub> Al <sub>20</sub> O <sub>18</sub>	-4.2	-75.6	0.000
18	3	Me <sub>27</sub> Al <sub>21</sub> O <sub>18</sub>	-5.3	-95.4	0.000
<b>18</b>	<b>4</b>	<b>Me<sub>30</sub>Al<sub>22</sub>O<sub>18</sub></b>	<b>-6.1</b>	<b>-109.8</b>	<b>0.008</b>
<b>18</b>	<b>5</b>	<b>Me<sub>33</sub>Al<sub>23</sub>O<sub>18</sub></b>	<b>-5.9</b>	<b>-106.2</b>	<b>0.002</b>
<b>18</b>	<b>6</b>	<b>Me<sub>36</sub>Al<sub>24</sub>O<sub>18</sub></b>	<b>-6.5</b>	<b>-117</b>	<b>0.146</b>
18	7	Me <sub>39</sub> Al <sub>25</sub> O <sub>18</sub>	-4.4	-79.2	0.000

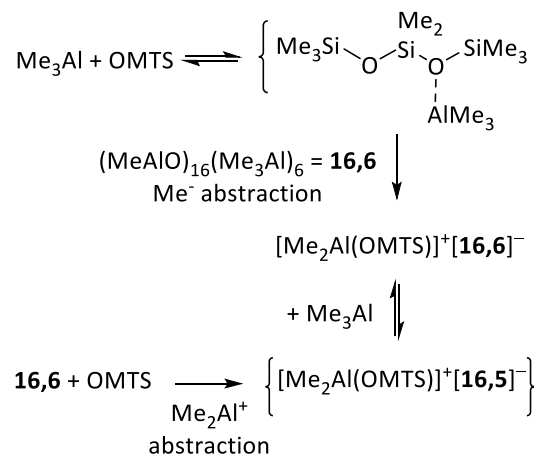
a.  $\Delta(\Delta_rG)$  (kJ mol<sup>-1</sup> n<sup>-1</sup>) is for the balanced reaction of Me<sub>3</sub>Al + H<sub>2</sub>O referenced to a common aluminoxane with  $n, m = 4, 4$ . These values have been corrected by a factor of  $\frac{1}{3}T\Delta S$  as recommended for condensed phase.<sup>19</sup>

Shown in Table 1 are the relative stabilities of neutral cages with  $n = 16-18$  for values of  $m$  corresponding to energy minima. Through the use of the Boltzmann distribution and the actual differences in free energy ( $\Delta(\Delta_rG) \times n$ ), the mole fractions of each neutral ( $x_i$ ) were calculated. It can be seen the neutrals **16,5** and **16,6** have comparable stability, and comprise about  $\frac{1}{3}$  of the mixture, while neutrals with  $n = 18$ , and  $m = 4-6$  are present at ca. 15% abundance, and  $n = 17$  with  $m = 4-6$  comprising the balance with  $\sim 10$  mol%.

While this is in agreement with the relative anion intensities (Figure 1), it should be recognized that none of these neutrals could form an anion with  $m = 6$  by the process of Me<sub>2</sub>Al<sup>+</sup> abstraction, as none of them have the correct value of  $m = 7$ !

In fact, for  $n = 16-18$ , the structures with  $m = 7$  are 40-60 kJ mol<sup>-1</sup> higher in energy than the most stable structures. Moreover, ionization potentials  $\Delta E_{IP}$  for Me<sub>2</sub>Al<sup>+</sup> abstraction predict that **17,7** and **18,7** should be the most reactive species for this process ( $\Delta\Delta E_{IP} > 40$  kJ mol<sup>-1</sup> with respect to **16,6**) while **18,6** is the most reactive towards Me<sup>-</sup> abstraction (by ca. 20-40 kJ mol<sup>-1</sup>). This really begs the question as to how a neutral donor like OMTS, which lacks any donor

methyl groups, forms ion-pairs of the type shown in eqn. 1?



**Scheme 2 – Different Mechanisms for Ion-pair Formation**

There are several plausible explanations: 1) The neutrals located by theory do not correspond to the species undergoing ionization, or their relative stability/reactivity is poorly estimated. 2) OMTS binds reversibly to Me<sub>3</sub>Al which is abundant in MAO solutions, and it is the resulting adduct(s) which are reactive to ionization by the process of Me<sup>-</sup> abstraction (Scheme 2) and/or 3) the ionization does involve Me<sub>2</sub>Al<sup>+</sup> abstraction from e.g. **16,6** but the resulting anion [**16,5**]<sup>-</sup> binds Me<sub>3</sub>Al strongly such that we detect only the observed anion [**16,6**]<sup>-</sup>.

We admit that the first possibility is entirely real. For molecules of this size, the number of isomers is essentially infinite and there is no guarantee that our grid search has located the global minimum. Further, ESI MS does not detect the most stable species present, only those which can readily ionize – so that at most we are looking at 1-2 mol% of MAO based on NMR studies of activator content. Finally, relative ion intensities in ESI MS are dependent on many factors having little to do with stability. Nevertheless, ESI MS intensities do track with stability of the corresponding neutrals suggesting that their reactivity towards ionization is similar. Calculated  $\Delta E_{IP}$  neglect ion-pairing which will be important in condensed phase and in solvents like PhF which are moderately polar.

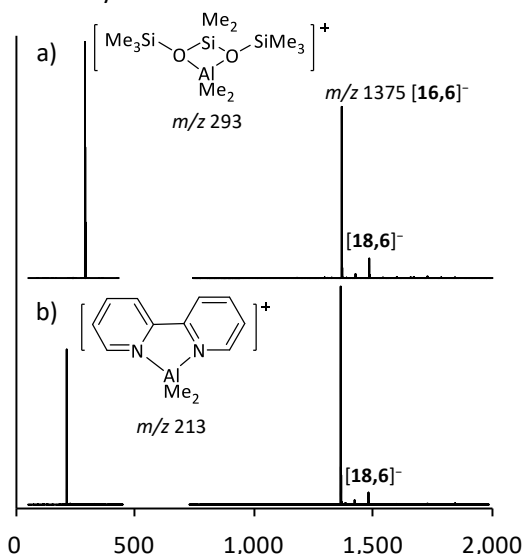
The second explanation (Scheme 2, top) is interesting in the sense that the observed anion distributions are not very sensitive to donor strength. In Figure 2, are depicted the ESI MS spectra of MAO + OMTS, and MAO + bipy where these two chelating bases differ

by 6 orders of magnitude in Brønsted base strength!<sup>20</sup>

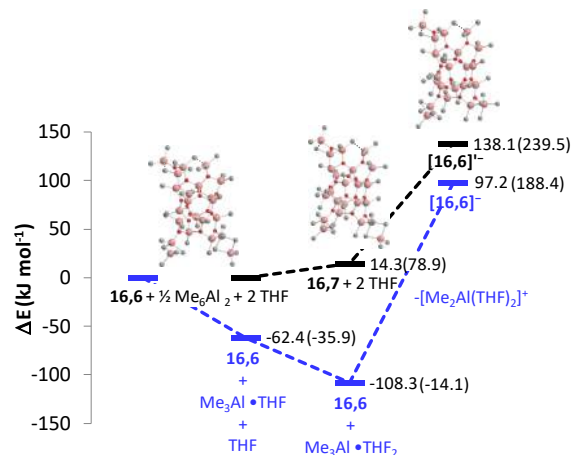
This does not make much sense unless the base strength of these donors has been leveled, e.g. by prior binding to Me<sub>3</sub>Al. Bipy, in particular, forms stable mono- and bis-Me<sub>3</sub>Al adducts which have been spectroscopically characterized.<sup>21</sup> In fact, bipy (or OMTS) and excess Me<sub>3</sub>Al can be reacted with one another to form these adducts and then added to MAO; the resulting ESI MS spectra are indistinguishable from those formed on direct addition of bipy to MAO.

Calculations show that reaction of a THF-AlMe<sub>3</sub> adduct (as a model for OMTS) with **16,6** by Me<sup>-</sup> abstraction will be favoured over Me<sub>2</sub>Al<sup>+</sup> abstraction from **16,7** by 40-50 kJ mol<sup>-1</sup> (Figure 3). In this case, the structure of the resulting anions is different with the former process leading to the most stable anion.

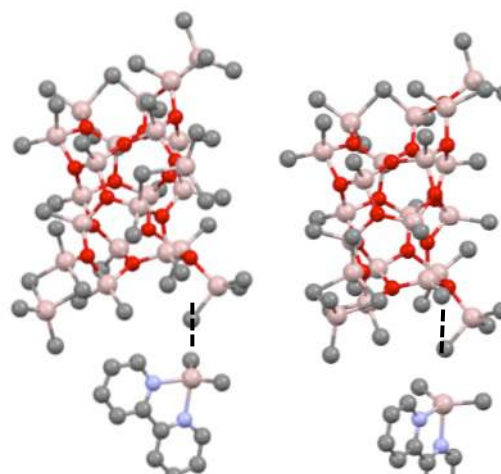
On the other hand, chelated ion pairs are directly formed from bipy, and either **16,7** or **16,6** by Me<sub>2</sub>Al<sup>+</sup> abstraction at basal Al<sub>2</sub>Me<sub>5</sub> sites (Figure 4)! In the case of **16,6** the processes are exoergonic by about 39-42 kJ mol<sup>-1</sup> leading to contact ion-pairs. Reaction of **16,7** at these two sites is exoergonic by -45 to -78 kJ mol<sup>-1</sup> but the higher reactivity of this precursor will be almost entirely offset by its lower stability. In essence, **16,7** will contribute about 60 ppm towards ionization by this mechanism.



**Figure 2.** a) Left, positive ion ESI MS of [Me<sub>2</sub>Al(OMTS)]<sup>+</sup> [(MeAlO)<sub>16</sub>(Me<sub>3</sub>Al)<sub>6</sub>Me]; Right, negative ion ESI MS (Al:OMTS 100:1 in PhF). b) Left, positive ion ESI MS of [Me<sub>2</sub>Al(bipy)]<sup>+</sup> [(MeAlO)<sub>16</sub>(Me<sub>3</sub>Al)<sub>6</sub>Me]; Right, negative ion ESI MS (Al:bipy 100:1 in PhF).



**Figure 3.** Calculated energy differences for ionization by Me<sup>-</sup> abstraction (blue) vs. Me<sub>2</sub>Al<sup>+</sup> abstraction (black) involving **16,6** and Me<sub>3</sub>Al + 2 THF. Free energy differences are given in parentheses.



**Figure 4.** Chelated ion-pairs formed from **16,7** (left) and **16,6** (right) + bipy. The shortest contacts between anion and cation are shown with a dashed line with distances of 3.13 and 3.08 Å, respectively

On that basis, the 3<sup>rd</sup> explanation can also not be excluded. Anion [16,6]<sup>-</sup> is prone to loss of two Me<sub>3</sub>Al moieties at lowest collision energies during MS/MS experiments, and 1-2 losses at higher cone voltages, certainly suggesting that the 1<sup>st</sup> Me<sub>3</sub>Al is reversibly bound. Though a systematic study of binding energies has not been performed, the binding of Me<sub>3</sub>Al to the [16,5]<sup>-</sup> anion is certainly of comparable strength to the binding of Me<sub>3</sub>Al to [Cp<sub>2</sub>ZrMe]<sup>+</sup> for which the equilibrium constant is known (K = 2.12 × 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> at 40 °C in benzene).<sup>22</sup>

### Conclusions.

ESI MS is a very useful adjunct to the arsenal of spectroscopic methods for characterization of MAO.

However, these initial studies have provoked more mechanistic questions than they address, especially as to the structure of MAO and fundamental mechanisms for ion-pair formation. The results to date can be interpreted in terms of  $\text{Me}^-$  donation to the most stable precursors from a  $\text{Me}_3\text{Al}$  adduct, or alternately direct  $\text{Me}_2\text{Al}^+$  abstraction from the most stable precursor by the donor, followed by binding of  $\text{Me}_3\text{Al}$  to the resulting anion.

### Acknowledgements.

We thank NOVA Chemicals' Centre for Applied Research for financial support. We thank Albemarle Corp. for a kind donation of MAO, and Dr. Bill Beard for helpful discussions. J.S.M. thanks NSERC (Strategic Project Grant #478998-15) for operational funding and CFI, BCKDF, and the University of Victoria for infrastructural support. S.C. acknowledges support for a Visiting Scientist position from the University of Victoria. M.L. acknowledges grants from the 7<sup>th</sup> Framework Programme of the European Commission (246274), the Academy of Finland (251448), and of computer capacity from the Finnish Grid & Cloud Infrastructure (urn:nbn:fi:research-infras 2016072533).

### References.

- H. S. Zijlstra, S. Harder, Methylalumoxane – History, Production, Properties, and Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 19-43 and references therein.
- D. B. Malpass, Commercially Available Metal Alkyls and Their Use in Polyolefin Catalysts in *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*, R. Hoff, R. T. Mathers, Ed. John Wiley & Sons, Inc. **2010**, p. 1-28.
- J. K. Roberg, E. A. Burt, High Yield Aluminoxane Synthesis Process *U.S. Patent 5,663,394*, **1997**, 12 pp.
- W. Kaminsky, Discovery of Methylalumoxane as Cocatalyst for Olefin Polymerization, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 3289–3297 and references therein.
- D. W. Imhoff, L.S. Simeral, D. R. Blevins, W. R. Beard, Progress in Methylaluminoxane (MAO) Characterization, *ACS Symp. Ser.* **2000**, *749*, 177-191.
- F. Ghiotto, C. Pateraki, J. Tanskanen, J. R. Severn, N. Luehmann A. Kusmin, J. Stellbrink, M. Linnolahti, M. Bochmann, Probing the Structure of Methylalumoxane (MAO) by a Combined Chemical, Spectroscopic, Neutron Scattering, and Computational Approach, *Organometallics*, **2013**, *32*, 3354–3362 and references therein.
- J. Stellbrink, A. Niu, J. Allgaier, D. Richter, B. W. Koenig, R. Hartmann, G. W. Coates, L. J. Fetters, Analysis of Polymeric Methylaluminoxane (MAO) via Small Angle Neutron Scattering, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 4972–4981.
- H. S. Zijlstra, M. C. A. Stuart, S. Harder, Structural Investigation of Methylalumoxane Using Transmission Electron Microscopy, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 5116–5119.
- T. K. Trefz, M. A. Henderson, M. Wang, S. Collins, J. S. McIndoe, Mass Spectrometric Characterization of Methylaluminoxane *Organometallics*, **2013**, *32*, 3149-3152.
- J. T. Hirvi, M. Bochmann, J.R. Severn, M. Linnolahti, Formation of Octameric Methylaluminoxanes by Hydrolysis of Trimethylaluminum and the Mechanisms of Catalyst Activation in Single-Site  $\alpha$ -Olefin Polymerization Catalysis *Chem. Phys. Chem.* **2014**, *15*, 2732-2742.
- M. S. Kuklin, J.T. Hirvi, M. Bochmann, M. Linnolahti, Toward Controlling the Metallocene/Methylaluminoxane-Catalyzed Olefin Polymerization Process by a Computational Approach *Organometallics* **2015**, *34*, 3586–3597.
- T. K. Trefz, M. A. Henderson, M. Linnolahti, S. Collins, J. S. McIndoe, Mass Spectrometric Characterization of Methylaluminoxane-Activated Metallocene Complexes *Chemistry - A European Journal*, **2015**, *21*, 2980-2991.
- H. S. Zijlstra, M. Linnolahti, S. Collins, J. S. McIndoe, Additive and Aging Effects on Methylaluminoxane Oligomers, *Organometallics*, **2017**, *36*, 1803–1809.
- S. Collins, M. Linnolahti, M. G. Zamora, H. S. Zijlstra, M. T. R. Hernández, O. Perez-Camacho, Activation of  $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2$  (X = Me, Cl) by Methylaluminoxane As Studied by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Relationship to Polymerization Catalysis, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 8871-8884.
- H. S. Zijlstra, S. Collins, J. S. McIndoe, Oxidation of Methylaluminoxane Oligomers, *Chem. Eur. J.* **2018** *24*, 5506-5512.
- M. Linnolahti, S. Collins, Formation, Structure, and Composition of Methylaluminoxane, *ChemPhysChem.* **2017**, *18*, 3369-3374.
- Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- S. Tobisch, T. Ziegler, Catalytic Oligomerization of Ethylene to Higher Linear  $\alpha$ -Olefins Promoted by the Cationic Group 4  $[(\eta^5\text{-Cp}-(\text{CMe}_2\text{-bridge})\text{-Ph})\text{M}^{\text{II}}(\text{ethylene})_2]^+$  (M = Ti, Zr, Hf) Active Catalysts: A Density Functional Investigation of the Influence of the Metal on the Catalytic Activity and Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9059–9071.
- B. D. Shepherd, Siloxane Basicity toward Strong Acid in Nonpolar Solution *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5581-5583.
- S. Hasenzahl, W. Kaim, T. Stahl, Charge and electron transfer from metal-to-carbon bonds of main group organometallics MR, (M =Al, Ga, Zn) to aromatic N-heterocycles: colored precursor compounds and radical complex formation, *Inorg.Chim. Acta* **1994**, *225*, 23-34 and references therein.
- J. M. Camara, R. A. Petros, J. R. Norton, Zirconium-Catalyzed Carboalumination of  $\alpha$ -Olefins and Chain Growth of Aluminum Alkyls: Kinetics and Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5263–5273.



## **Compositos de poli ácido láctico reforzado con fibra celulósica de henequén modificada químicamente con polietilenglicol**

Francisco Javier Moscoso Sánchez<sup>1</sup>, Abraham Gabriel Alvarado<sup>2</sup>, Rosaura Hernández-Montelongo<sup>2</sup>, Liliana Martínez Chávez<sup>2</sup>, Victor Vladimir Almicar Escamilla-Fernández<sup>3</sup>, Jorge Flores Mejía<sup>1</sup>, Gonzalo Canche Escamilla<sup>4</sup>

1 Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blv. Marcelino García Barragán # 1421, Col. Olímpica, Cp. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

2 Departamento de Ingeniería mecánica, electrónica y Fármaco biología del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blv. Marcelino García Barragán # 1421, Col. Olímpica, Cp. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

3 Departamento de Ciencias Tecnológicas, Centro Universitario de la Ciénega, Av. Universidad # 1115, Col. Lindavista, P.O. Box zip code 47820, Ocotlán, Jalisco. México.

4 Unidad Académica de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43 No. 130 x 32 y 34, Chuburná de Hidalgo; CP 97205, Mérida, Yucatán, México.

Francisco Moscoso: francisco.moscoso@academicos.udg.mx

### **Resumen**

Fibras celulósicas de henequén se sometieron a pretratamiento ácido/base y explosión de vapor. Posteriormente fueron modificadas mediante una reacción para impregnar la superficie con poli etilenglicol (PEG). La fibra modificada se mezcló con poliácido láctico (PLA) para mejorar el comportamiento termoplástico en los materiales compuestos producidos. La caracterización de la fibra de henequén fue realizada mediante Espectroscopia de Infrarroja con Transformada de Fourier mostró que los grupos funcionales hidroxilo, metilo y éter aumentaban mediante la explosión de vapor de la fibra. El tratamiento de explosión de vapor fue efectivo para promover la reacción de PEG con henequén celulosa. Los estudios morfológicos de superficie con SEM revelaron un cambio en la fibra durante la explosión de vapor y modificada con PEG. Las fibras de henequén tratadas y sin tratar se combinaron por mezcla en estado fundido y las piezas se prepararon por moldeo por compresión en caliente. Se investigó la composición química, la morfología y las propiedades mecánicas..

### **Introducción.**

El creciente uso de biopolímeros puede abrir por completo nuevas generaciones de materiales con nuevas características en comparación con los plásticos tradicionales derivados del petróleo. Existe una amplia gama de biopolímeros naturales como la celulosa y el almidón los cuales están disponibles para su aplicación. El poliácido láctico (PLA) es el primer polímero producido a partir de poliéster alifático termoplástico derivado de recursos renovables, de productos tales como almidón de maíz (en los Estados Unidos), tapioca (raíces, o almidón principalmente en Asia) o caña de azúcar (en el resto de mundo). Se pueden biodegradar bajo ciertas condiciones, como la presencia de oxígeno, y es difícil de reciclar. Existe un especial interés en el PLA, reforzado con fibras naturales para producir materiales compuestos de bajo costo, altas propiedades específicas, y el procesamiento no abrasivo. Empleando fibras naturales como fibra de agave, henequén o sisal. Esta

combinación de fibra con biopolímeros tiene el potencial de generar materiales con propiedades mecánicas mejoradas totalmente derivados de los recursos naturales renovables [1]. Las fibras naturales se pueden agrupar en estopa (yute, lino, cáñamo, mesta), hoja (piña, sisal, henequén, pino), y las semillas o fibras de frutas (coco, algodón, palma de aceite). La celulosa es el principal componente de las fibras naturales, siendo la unidad elemental de una macromolécula de celulosa la anhidro-D-glucosa, que contiene tres grupos hidroxilo (OH) los cuales le confieren un carácter altamente hidrofílico el cual genera una baja compatibilidad con las matrices poliméricas o biopoliméricas hidrofóbicas como es el caso del PLA [2]. El henequén (*Agave fourcroydes*) es un pariente cercano de la planta de sisal. Sus fibras son comúnmente utilizadas en la fabricación de productos textiles. Fue utilizado por los Mayas (en el antiguo México) para hacer cuerdas, hamacas, ropa y alfombras. Hoy en día el henequén para la industria se concentra en las regiones tropicales de África,

América Central y del Sur, y Asia. El henequén contiene 60% de celulosa, 25% hemicelulosa, lignina a 8% y 2% de ceras. Las fibras de henequén tienen una alta tenacidad relativa que la hace adecuada como refuerzo para polímeros. La ya mencionada incompatibilidad fibra-polímero genera bajas propiedades de los materiales resultantes por lo cual es necesario realizar modificaciones o tratamientos que permiten incrementar la adhesión entre ambas fases [3]. Dos importantes tratamientos son la modificación química y la explosión con vapor (steam explosion) los cuales son descritos a continuación. El tratamiento químico consiste en la modificación funcional de la celulosa sin la desintegración de las fibras. Se usa el entrelazamiento químico en la celulosa en condiciones ácidas o alcalinas, el cual es uno de los métodos más utilizados para mejorar la estabilidad dimensional de fibras nativas [4]. Por otra parte el método de explosión con vapor es un proceso donde la celulosa es sometida un tratamiento con vapor a alta presión y temperatura, el cual penetra en el espacio intermedio de las fibras y posteriormente liberar dicha presión de forma repentina ocasionando una rotura efectiva de las fibras que da lugar a una extensa descomposición en fibras mucho más finas obteniendo relaciones de aspecto (largo/diámetro) mayores lo que puede dar lugar a mejores propiedades mecánicas al ser incluidas en una matriz polimérica [5]. En la explosión con vapor, las temperaturas que alcanza el vapor es entre 180°C a 240 °C y bajo presión entre 1 a 3.5 MPa, seguido de una descompresión súbita o explosiva lo que resulta en una ruptura de la estructura rígida de las fibras. Dependiendo del tiempo de residencia y la temperatura, la explosión con vapor puede dar lugar a distintos resultados, por ejemplo, desde pequeñas grietas en la estructura de las fibras o hasta su desfibrilación total. En cuanto a su aplicación para la producción de composites el tratamiento por explosión con vapor permite modificar la superficie de las fibras, haciéndola más “rugosa” y consecuentemente incrementando el anclaje mecánico con la matriz polimérica dando lugar a un incremento en propiedades mecánicas así como una mayor accesibilidad de los grupos OH incrementando la posibilidad de modificación química [1]. El objetivo de este trabajo es incluir modificaciones físicas y químicas en las fibras y mezclarlas con PLA a diferentes composiciones, para obtener biocompositos que presenten mejoras morfológicas y

de adhesión fibra-polímero y consecuentemente sus propiedades mecánicas.

### **Materiales.**

El poliláctico láctico (PLA) empleado como matriz polimérica. Proveedor NatureWorks, conocido como “Ingeo™ Biopolymer 2003D”, para extrusión de lámina y termoformado, con propiedades de 1.25 g/cm<sup>3</sup>, 2.5 cp y 169 °C. El reactivo que se empleó para el tratamiento químico de la celulosa fue el Polietilenglicol 400 (PEG) de la marca SIGMA-ALDRICH – Fluka analytical y gauda destilla de selectron México. La celulosa de henequén fue tratada dos veces mediante explosión con vapor. El procedimiento fue el siguiente, la celulosa de henequén se introdujo en un recipiente, el cual se cerró. Posteriormente se generó vapor a 10 psi, y se pasó al depósito donde está la celulosa y se dejó reposar por 5 minutos a presión constante de vapor. A continuación se abre súbitamente la válvula que se encuentra en la parte inferior del depósito, creando un cambio de presión y expulsando violentamente la celulosa hacia un recipiente que se encuentra en la parte inferior del equipo. La reacción de celulosa con PEG se llevó a cabo, pesando una cantidad en gramos de celulosa tratada con vapor. Posteriormente se llevó la celulosa a una bandeja de aluminio, la cual se metió a un horno al vacío, donde se secó a 105°C por 24 horas para eliminar la humedad. Pasado este tiempo, se volvió a pesar obteniendo en base seca los gramos de celulosa. Una vez obtenido el peso constante en gramos de celulosa se vertió en un vaso de precipitado que contenía una solución con 50% PEG 400 y 50% agua destilada en peso hasta alcanzar un litro. Posteriormente la celulosa base seca en relación masa 1: 1 respecto a la solución PEG/agua, fue filtrada obteniendo la masa húmeda, la cual, se tapó con papel aluminio, y se dejó reposar un día a temperatura ambiente. Concluido este tiempo, la masa húmeda de celulosa solución de PEG y agua fue llevada al horno a una temperatura de 150°C por 2 horas para llevar a cabo el curado. A continuación la celulosa con PEG fue depositada en un vaso de precipitado y le fue vertida agua destilada, y agitada por dos horas para retirar el PEG residual. Este procedimiento se realizó tres veces retirando el agua y agregando nueva. Una vez retirado la mayor cantidad de PEG residual, la celulosa fue llevada a secar a 105°C por dos días hasta obtener peso constante de celulosa modificada. Para identificar las

muestras abreviamos de la siguiente forma: celulosa con dobles explosión de vapor sin tratamiento con PEG (CEST) y celulosa con dobles explosión de vapor con tratamiento con PEG (CETQ).

### Resultados y discusión.

#### Morfología de la celulosa de henequén.

Las figuras 1 A), B), presentan las microfotografías de celulosa de henequén con y sin tratamiento por medio de explosión con vapor. En la microfotografía de la figura 1 A) se presenta la celulosa de henequén no tratada, en esta, se puede observar una superficie de fibras lisas con pequeñas ondulaciones en la parte del parenquímica. En la microfotografía de la figura 5 B) fibras de henequén tratadas dos veces con vapor. Se presenta ruptura y desfibrilación de la fibra debido a la acción del vapor. Las fibras se observan rugosas, lo cual, pudiera favorecer el anclaje de las fibras en la matriz polimérica de acuerdo con Kontrakt, & Stelte. [6]

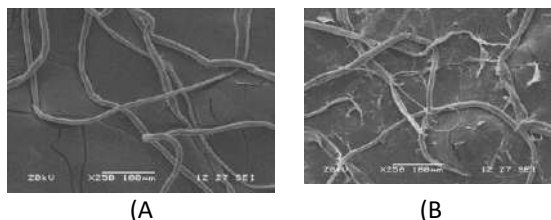


Figura 1. Microfotografías de Celulosa de henequén (A Sin tratamiento, B con explosión de vapor).

En la microfotografía de la figura 2A se observa la fibra de celulosa de henequén sin tratamiento químico con doble explosión con vapor, las cuales presentan longitudes de fibra cercanas a 300  $\mu\text{m}$  o mayores. En la microfotografía de la figura 2B se observan mayor cantidad de fibras con longitudes promedio de 150  $\mu\text{m}$ . Esta reducción de tamaño, puede ser provocado por la agitación mecánica de la solución de PEG/agua /fibras de celulosa de henequén y al tratamiento termo químico de curado. Esto favorece, que las fibras se quiebren en tamaños pequeños, se compacten en los espacios y aumente su densidad. En acuerdo con Espetia, [7] concluye, que las fibras de celulosa del bagazo de caña de azúcar, reducen su tamaño cuando son tratadas mediante tratamiento mecánico y químico para obtener nano celulosa las cual se mezclan en una matriz polimérica de PE o PP como reforzante.

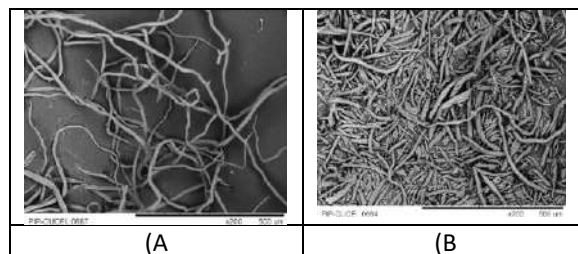


Figura 2. Microfotografías de celulosa de henequén con doble explosión con vapor. (A sin tratamiento químico, B con tratamiento químico con PEG).

#### Morfología de materiales compuestos – CEST & CETQ

En la figura 3A se reportan microfotografía de la matriz polimérica con una morfología superficial casi lisa en la ruptura a la tracción. Las microfotografías B), D) & F) muestran el corte transversal de la ruptura del material denominado CEST, La figura 3 B, D y F presenta las microfotografías de 5, 10 y 15% de compositos con fibra tratada con vapor. En estas, se muestran las superficies de fallas a la tracción de materiales compuestos que contiene fibras de celulosa de henequén sin modificar. La presencia de cavidades es claramente visible en las figuras, y algunas de las fibras, que se pueden ver, son relativamente libre del material polimérico. Esto indica que el nivel de adhesión entre las fibras y la matriz es pobre, y cuando se aplica la tensión hace que las fibras sean sacadas de la matriz de PLA fácilmente, dejando cavidades remanentes. Las microfotografías de los materiales compuestos que contienen fibras de celulosa de henequén tratadas con vapor y modificadas se presentan en la figura 3 C, E y G. Estas microfotografías muestran fibras rotas cortas que se proyectan fuera de la matriz de PLA. Esto indica que el grado de adhesión entre las fibras y la matriz PLA se ha mejorado en gran medida, y cuando se aplica la tensión, las fibras se rompió y no salió totalmente de la matriz. Aquí podemos ver la presencia de partículas de epoxi unidos a la superficie de la fibra y no hay cavidades considerables, lo que indica una buena adhesión interfacial [8]

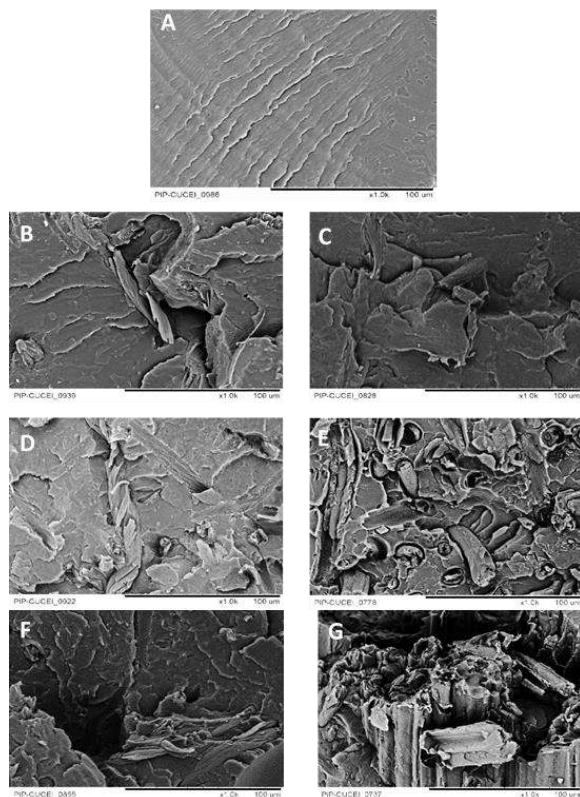


Figura 3. Micrografías de materiales compuestos.

En la figura 4 se muestran los espectros infrarrojos de la celulosa de henequén sin y con el tratamiento químico. Observamos los grupos funcionales característicos de la celulosa en el espectro (figura 4). Se puede observar que el hidrógeno unido -OH estiramiento se encuentra en  $3321\text{ cm}^{-1}$ , el CH estiramiento débil en  $2891\text{ cm}^{-1}$ , la  $-\text{CH}_2$  flexión sitúa en  $1417\text{ cm}^{-1}$ , y el CH flexión en  $1364\text{ cm}^{-1}$ , que representan picos característicos de la celulosa. El pico a  $1157\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con el C-O estiramiento. El C-H flexión y estiramiento a  $893\text{ cm}^{-1}$  indican la estructura amorfa de celulosa. Además, el pico a  $1634\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la flexión -OH de agua adsorbida, porque el agua adsorbida en las moléculas de celulosa es demasiado difícil de extraer por completo. Los materiales compuestos de celulosa, celulosa/ PEG presenta regiones de bandas semejantes. Esto es debido a que las bandas de absorción característicos del celulosa y celulosa/ PEG se encuentran en la misma regiones. Esto se puede explicar con base a que la celulosa sólo se combina con PEG por interacciones físicas sin la formación de nuevos grupos funcionales. [9]

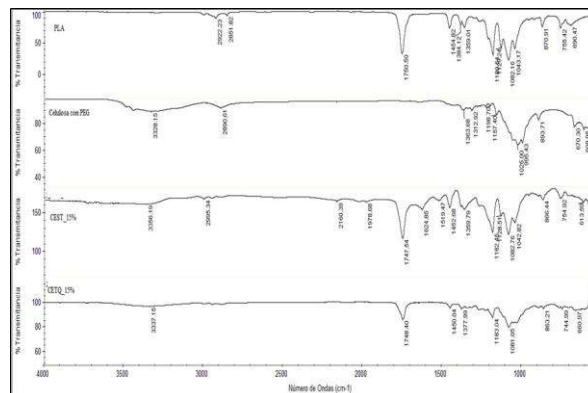


Figura 4. Espectros infrarrojos de PLA & CETQ.

Con respecto al módulo de tensión en la figura 5, se observó que entre mayor cantidad de celulosa añadida en la matriz polimérica, existe mayor rigidez del material y éste se incrementa aún más con la modificación química llegando a sobrepasar el módulo de tensión del PLA (900 MPa) contra el CETQ del 15% (969 MPa). Una de las razones por las que se pudo haber obtenido poca rigidez en los CEST fue el tener menor distribución de las fibras celulósicas en la matriz polimérica como se aprecia en las microfotografías (figuras 3 B, D y F).

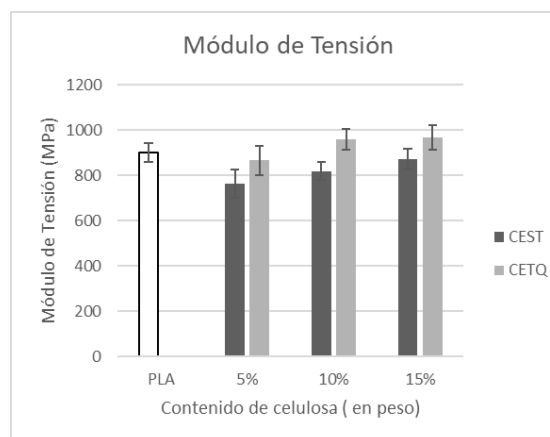


Figura 5. Módulo de Tensión CEST, CETQ & PLA.

En la tabla 1 se presentan los resultados en promedio obtenidos en las pruebas de tensión. Estos resultados muestran que la resistencia a la tensión de los biomateriales es inferior al PLA. Sin embargo, en el módulo de tensión los materiales compuestos tratados con PEG al 10 y 15% presentan módulos mayores que la matriz de PLA. Estos datos concuerdan con lo reportado en la literatura de reforzamiento de PLA con fibra de jute [10], donde existe una

congruencia semejante a los datos reportados de PLA y PLA reforzado [11].

**Tabla 1** Resultados de la resistencia y módulo de tensión.

Resistencia a la tensión (MPa)			
PLA	63.0		
	5%	10%	15%
<b>CEST</b>	51.6	49.9	50.4
<b>CETQ</b>	55.7	44.1	39.4
Módulo de Tensión (Mpa)			
PLA	900.8		
<b>CEST</b>	763.7	818.2	872.9
<b>CETQ</b>	867.0	960.0	969.0

### Conclusiones.

El tratamiento con explosión de vapor, provocó en la celulosa de henequén la ruptura de sus paredes celulares desfibrándola, por lo tanto, incremento su rugosidad. Lo cual, facilita el anclaje de la celulosa en la matriz polimérica. Esto se presenta en las microfotografías. La modificación química de la celulosa con poli (etilenglicol) 400, tuvo un efecto significativo en las pruebas mecánicas. Dándole una propiedad mecánica de mayor rigidez al material compuesto modificado en comparación de los materiales que no contenían la celulosa modificada químicamente con PEG. En el curado de la celulosa con PEG, los espectros de IR, indican que la celulosa y el PEG está añadidos por la atracción física de las cargas, esto facilitan el empaquetamiento en el material compuesto incrementando la densidad. En la resistencia a la tensión, los materiales compuestos sin y con tratamiento presentan menor resistencia que el PLA.

### Agradecimientos.

Al universidad de Guadalajara y al CICY.

### Referencias.

- Alam, A. K. M. M. et al. Thermo-Mechanical and Morphological Properties of Short Natural Fiber Reinforced Poly ( Lactic Acid ) *Biocomposite*, **2014**, 15, 1303–1309
- Sujaritjun, W., Uawongsuwan, P. & Pivsa-art, W. Mechanical property of surface modified natural fiber reinforced PLA. *Biocomposites*. **2013**, 34, 664–672.

- Alexander, B., Mishra, S. & Lampke, T. Plant Fibers as Reinforcement Green Composites. *Nat. Fibers, Biopolym. Biocomposites*. **2005**, 6,

- De Cuadro, P; Belt T; Kontturi K. S; Reza M; Kontturi E; Vuorinen T; Hughes M.. Cross-linking of cellulose and poly(ethylene glycol) with citric acid. *React and Funct polym*. **2015**, **90**, 21-24.

- Zhang, Y. B., Yu, F., Xu, G. & Song, A. Bioresource Technology A real explosion : The requirement of steam explosion pretreatment. *Bioresour. Technol*. **2012**, 121, 335–341

- Kontrakt, R., Report, R. K. & Stelte, W. Steam explosion for biomass pre-treatment. Energy & Climate Centre for Renewable Energy and Transport Section for Biomass. Danish Technology institute **2011**, 1-15.

- Espitia-Sibaja, H.M. Aislamiento de nanofibrillas de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos. Thesis Magister., Universidad Nacional de Colombia, 451, Bogota, Colombia, January, **2010**.

- Kumar, S. & Chandan, D. Thermomechanical properties of jute/bagasse hybrid fibre reinforced epoxy. *Thermoset composites*. **2009**, 4, 1455–1476.

- Qu, P., Gao, Y., Wu, G.-F. & Zhang, L. Nanocomposites of poly(lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils. *BioResour*. **2010**, 5, 1811–1823.

- Rajesh, G. & Ratna Prasad, A. V. Tensile Properties of Successive Alkali Treated Short Jute Fiber Reinforced PLA Composites. *Procedia Materials Science* **2014**, 5, 2188–2196.

- Gabrielsson, O. Manufacturing of PLA-based composites reinforced with cellulose fibers and fibrils. Thesis Magister, Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, **2013**.

## Mediciones Viscosimétricas de la Carboximetilcelulosa a Diferentes Temperaturas y pHs.

Gabriela Escobar Vásquez<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; 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:** En este trabajo se presenta resultados de mediciones viscosimétricas para determinar la viscosidad intrínseca de tres muestras de CMC (Carboximetilcelulosa) en disoluciones acuosas a diferentes temperaturas y pHs. A partir de las ecuaciones empíricas de Huggins, Kraemer, Martin y Maron-Reznik, se calcularon las correspondientes expresiones para cada condición. Se determinaron las constantes  $k_H$  (Huggins),  $k_K$  (Kraemer),  $k_M$  (Martin) y  $k_{M-R}$  (Maron-Reznik). De estas constantes se puede conocer la viscosidad intrínseca teniendo el dato para una medición de una disolución diluida de polímero. Se ha apreciado que estas constantes son bastante diferentes, lo que obliga a determinarlas previamente por no poderse aplicar una constante común.

### Introducción.

El peso molecular de los polímeros está relacionado con la viscosidad intrínseca, o índice de viscosidad límite, a través de la ecuación Mark-Houwink:  $[\eta] = k M^\alpha$ , 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.

Por otra parte, la viscosidad intrínseca de los polímeros puede ser calculada por viscosimetría de disoluciones de diferentes concentraciones haciendo uso de ecuaciones empíricas como las de Huggins (Huggins, 1942), Kraemer (Kraemer, 1938), Martin (Martin, 1942) y Maron-Reznik (Maron and Reznik, 1969). A partir de las correspondientes expresiones se pueden conocer las constantes  $k_H$  (Huggins),  $k_K$  (Kraemer),  $k_M$  (Martin) y  $k_{M-R}$  (Maron-Reznik). El conocimiento de estas constantes permite conocer la viscosidad intrínseca a partir de una sola medición. Los valores de estas constantes pueden depender del tipo polímero y solvente se este utilizando. En base a lo anterior, este trabajo se enfoca en la determinación la viscosidad intrínseca de tres muestras de Carboximetilcelulosa (por sus siglas en inglés CMC) en disoluciones acuosas a diferentes temperaturas y pHs, para conocer en que medida las diferentes constantes son diferentes para este polímero.

### Parte experimental.

**Materiales.** se han preparado disoluciones acuosas de diferentes concentraciones, utilizando solución buffer

pH 4 (citrato de sodio), solución buffer pH 10 (Borato) e hidróxido de potasio pH 13.5 como disolventes. Las concentraciones empleadas para las determinaciones fueron de 0.1, 0.16, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 g/dl.

**Instrumentación.** Las mediciones se hicieron en un viscosímetro Cannon-Fenske No. 200 y los tiempos de elución se midieron a 25, 30, 35, 40 y 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. Las mencionadas viscosidades están relacionadas con la viscosidad intrínseca o índice límite de viscosidad,  $[\eta]$ , a través de las expresiones

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (\text{Huggins})$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k_K [\eta]^2 c \quad (\text{Kraemer})$$

$$\ln \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \ln [\eta] + k_M [\eta] c \quad (\text{Martin})$$

$$\frac{\Delta}{c^2} = \left( \frac{[\eta]^2}{2} \right) + (k_{M-R} - 1/3) [\eta]^3 c$$

$$\Delta = \eta_{sp} - \ln \eta_{rel} \quad (\text{Maron-Reznik})$$

En las Tabla 1-4, se presentan los datos correspondientes a las temperaturas, viscosidades intrínsecas y las correspondientes constantes  $k_H$ ,  $k_K$ ,  $k_M$  y  $k_{M-R}$  para soluciones con pH 4, 10, 12 y 14.

**Tabla 1.** Viscosidades intrínsecas y pesos moleculares según las expresiones de Huggins, Kraemer, Martin y Maron-Reznik, para un pH 4.

T(°C)	Higgins		Kraemer		Martin		Maron-Reznik	
	$[\eta]$	$k_H$	$[\eta]$	$k_K$	$[\eta]$	$k_M$	$[\eta]$	$k_{M-R}$
25	1.89	2.02	2.64	0.04	2.61	0.50	2.54	0.57
30	1.81	1.92	2.44	0.03	2.41	0.53	2.34	0.60
35	1.49	2.70	2.14	-0.02	2.08	0.65	2.01	0.78
40	1.44	2.54	2.00	-0.04	1.94	0.68	1.87	0.82
45	1.22	3.32	1.77	-0.10	1.68	0.82	1.61	1.09

**Tabla 2.** Viscosidades intrínsecas y pesos moleculares según las expresiones de Huggins, Kraemer, Martin y Maron-Reznik, para un pH 10.

T(°C)	Higgins		Kraemer		Martin		Maron-Reznik	
	$[\eta]$	$k_H$	$[\eta]$	$k_K$	$[\eta]$	$k_M$	$[\eta]$	$k_{M-R}$
25	2.01	1.44	2.49	0.04	2.46	0.50	2.46	0.53
30	1.97	1.32	2.36	0.04	2.39	0.48	2.32	0.53
35	1.55	2.10	2.03	-0.03	1.95	0.66	1.95	0.73
40	1.44	2.30	1.91	-0.05	1.82	0.71	1.83	0.79
45	1.31	2.45	1.72	-0.09	1.65	0.78	1.62	0.93

**Tabla 3.** Viscosidades intrínsecas y pesos moleculares según las expresiones de Huggins, Kraemer, Martin y Maron-Reznik, para un pH 12.

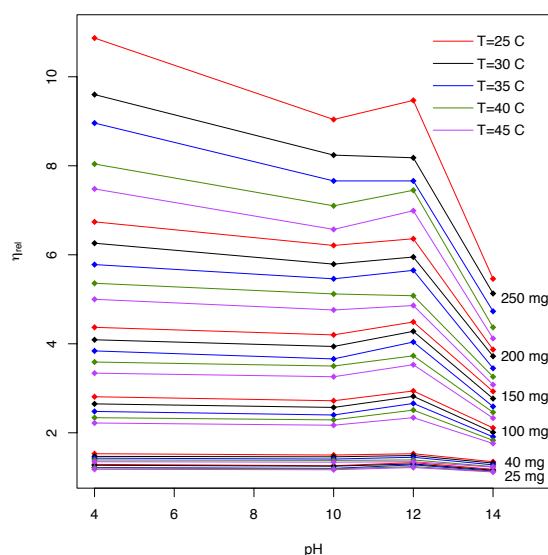
T(°C)	Higgins		Kraemer		Martin		Maron-Reznik	
	$[\eta]$	$k_H$	$[\eta]$	$k_K$	$[\eta]$	$k_M$	$[\eta]$	$k_{M-R}$
25	2.47	0.94	2.87	0.08	2.92	0.37	2.71	0.47
30	2.46	0.79	2.64	0.07	2.75	0.37	2.68	0.43
35	2.31	0.85	2.50	0.07	2.56	0.41	2.56	0.44
40	1.85	1.32	2.19	0.03	2.18	0.51	2.15	0.56
45	1.63	1.59	1.99	-0.005	1.95	0.60	1.93	0.65

**Tabla 4.** Viscosidades intrínsecas y pesos moleculares según las expresiones de Huggins, Kraemer, Martin y Maron-Reznik, para un pH 14.

T(°C)	Higgins		Kraemer		Martin		Maron-Reznik	
	$[\eta]$	$k_H$	$[\eta]$	$k_K$	$[\eta]$	$k_M$	$[\eta]$	$k_{M-R}$
25	1.63	1.02	1.81	0.03	1.80	0.51	1.79	0.54

30	1.46	1.21	1.64	-0.02	1.63	0.58	1.61	0.63
35	1.25	1.55	1.45	-0.07	1.39	0.73	1.41	0.77
40	1.11	1.81	1.30	-0.14	1.26	0.82	1.26	0.92
45	1.06	1.79	1.22	-0.17	1.19	0.83	1.18	0.97

La Figura 2 se muestra gráficamente la viscosidad relativa versus el pH, en esta figura se observa la estabilidad de la CMC en solución, entre pH 4 y pH 10 y una fuerte inestabilidad entre pH 10 y pH 14.



**Figura 2.** La figura muestra el comportamiento de la viscosidad relativa de la CMC en solución a diferentes pHs.

Conocida la viscosidad intrínseca, el peso molecular promedio en peso ha sido determinado a través de las ecuaciones de T. E. Eremeeva para la CMC en solución para pH 4 y pH 14.

La ecuación de Mark-Houwink

$$[\eta] = 2.24 \times 10^{-4} M_w^{0.83} dl g^{-1}$$

**Tabla 2.** Peso molecular promedio en peso según la ecuación de T. E. Eremeeva para un pH 4.

T(°C)	Huggins	Kraemer	Martin	Maron-Reznik
	$M_w$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
25	53 837.84	80 534.85	79 433.36	76 873.34

Y para un pH 14 la ecuación de Mark-Houwink

$$[\eta] = 5.37 \times 10^{-4} M_w^{0.73} dl g^{-1}$$

**Tabla 3.** Peso molecular promedio en peso según la ecuación de T. E. Eremeeva para un pH 14.

T(°C)	Huggins	Kraemer	Martin	Maron- Reznik
	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)
25	58 970.15	68 069.86	67 555.17	67 041.52

### Conclusiones.

Se determinaron las constantes  $k_H$  (Huggins),  $k_K$  (Kraemer),  $k_M$  (Martin) y  $k_{M-R}$  (Maron-Reznik). A partir de estas constantes se puede conocer la viscosidad intrínseca teniendo el dato para una medición de una disolución diluida de polímero. Se ha apreciado que estas constantes pueden ser bastante diferentes, lo que obliga a determinarlas previamente por no poderse aplicar una constante común.

En la gráfica de  $\eta_{rel}$  vs pH se observa que la solución que forma la CMC con el agua a pH=4, 10 y 14, se tiene una estabilidad en la geometría del polímero en un rango de pH=4-10. Sin embargo, los aumentos de temperatura provocan una pérdida de viscosidad. Las soluciones de CMC mantienen una viscosidad constante. Por encima de pH 10, la viscosidad disminuye notablemente.

El peso molecular medio en peso de las soluciones de CMC estudiadas oscilan entre 55000 y 95000, según se deduce de las mediciones de viscosidad intrínseca calculadas utilizando las expresiones de Huggins, Kraemer Martin y Maron-Reznik y las ecuaciones de T.E. Eremeeva (Eremeeva, 1998).

### Referencias.

Sun, S. F. Physical Chemistry of Macromolecules: Basic principles and issues, *2nd Edition*, Wiley: New York, **2004**.

Eremeeva, T. E.; Bykova, T.O. SEC of mono-carboxymethyl cellulose (CMC) in a wide range of pH; Mark-Houwink constants, *Carbohydrate Polymers*, **1998**, 36, 319-326.

Huggins, M.L. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 2716.

Kraemer, E.O. Molecular weights of celluloses, *Ind. Eng. Chem.*, **1938**, 30, 1200-1203.

Martin, A.F. Viscosity and particle shape in colloid solutions, *Abstr. 103<sup>rd</sup> Am Chem. Soc. Meeting*, **1942**.

Maron, S. H. and Reznik, R. B. A new method for determination of intrinsic viscosity, *J. of polymer science*, **1969**, 7, 309-324.

Mark, H. in *Der feste Körper*, Leipzig, Germany: Hirzel, **1938**, 65-104.



## **Determinación de las propiedades reológicas en dispersiones de hidrogeles de quitosana/xantana**

Juan Carlos Sánchez-Díaz<sup>a</sup>, Álvaro de Jesús Martínez-Gómez<sup>a</sup>, Luis Emilio Cruz-Barba<sup>a</sup>, Irian Morales-Hernández<sup>a\*</sup>, Agustín Martínez-Ruvalcaba<sup>a\*</sup>.

a) Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1421, 44430, Guadalajara, Jalisco, México. E-mail: agustin.martinez@academicos.udg.mx

**Resumen:** El objetivo de este trabajo es determinar el efecto de la temperatura y la concentración en las propiedades de flujo de algunas dispersiones de geles de quitosana-xantana, en particular sobre lo que se define como el “tiempo de espera”. El tiempo de espera lo definimos como el tiempo que pasa entre el momento en que se realiza la dispersión del gel en el medio acuoso y el tiempo del inicio de la prueba reológica. Los hidrogeles de quitosana/xantana fueron caracterizados reológicamente, y de los resultados obtenidos experimentalmente se observa que el módulo complejo ( $G^*$ ) es dependiente de la frecuencia, observando que siempre aumenta ligeramente con la velocidad de corte. Sabemos que  $G^*$  se obtiene de los módulos elásticos ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ) que se obtienen experimentalmente, para estos sistemas  $G'$  fue siempre mayor que  $G''$ . Lo anterior significa que la dispersión de una solución de quitosana con otra de xantana si forman un gel; en un hidrogel físico son mucho más importantes los efectos elásticos que los viscosos.

### **Introducción.**

La quitosana y la xantana ya sean en solución o como hidrogel son biopolímeros que presentan propiedades muy atractivas como biodegradabilidad, biocompatibilidad, bioadhesividad, resistencia mecánica y capacidad de hinchamiento, las cuales los hacen materiales atractivos en una gran variedad de aplicaciones.

El hecho de que las soluciones de quitosana o xantana puedan convertirse en un gel elástico, los convierte en materiales aptos para su empleo como medio para la liberación de medicamentos. Sin embargo, estos polímeros tienen diversos campos de aplicación no necesariamente médicos tales como en la industria alimenticia, la agrícola, tratamiento de aguas y la cosmética. Un análisis detallado de las propiedades reológicas en un hidrogel formado con estos materiales es importante para el establecimiento de relaciones que faciliten y guíen sus aplicaciones y procesamiento (Hernández et al., 2016).

En este trabajo se hace una investigación de las propiedades de flujo de algunas dispersiones de geles de quitosana-xantana a diferentes temperaturas, concentraciones y a distintos “tiempos de espera”. El objetivo principal fue obtener información del comportamiento del hidrogel para su posterior aplicación como material de base en la fabricación de

formulaciones novedosas utilizadas en la liberación de medicamentos.

Los métodos reológicos y mecánicos han sido usados para caracterizar geles ya que los polímeros naturales tienen características que varían con el origen de la materia prima y el método de extracción, es esencial contar con una prueba confiable para evaluar la fuerza del gel. Además, las mediciones pueden ser usadas para complementar la información de la estructura interna del gel obtenida mediante la aplicación de técnicas de caracterización estructural (Reyes-Ortega et al., 2012).

Geles fuertes y débiles pueden ser clasificados con precisión como tales en base a su comportamiento reológico. En el proceso de curado, muchos sistemas de biopolímeros muestran una  $G'$  creciente en función del tiempo, por días o semanas. Esto puede estar relacionado a varios factores incluyendo la pérdida de solvente. Sin embargo,  $G'$  tenderá eventualmente a decrecer con el tiempo, ya que el ataque microbiológico puede causar el rompimiento de la cadena estructural (Clark et al., 1987).

Se pueden preparar geles no covalentes y entrecruzados con mezclas de quitosana y otros polímeros tales como el carragenato o la xantana. Cuando dos polielectrolitos cargados opuestamente

son mezclados en solución acuosa, se forma un polielectrolito complejo debido a la atracción electrostática entre los polielectrolitos. Los complejos de polielectrolitos son materiales altamente hidrofílicos y forman sistemas bastante hinchados en medios acuosos.

Hay algunos trabajos sobre la reología de los sistemas de quitosana usados en el campo farmacéutico. El ejemplo más interesante es presentado por Bodek (2000). En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades reológicas de un hidrogel microcristalino de quitosana preparado por la adición de un hidrogel de metilcelulosa a una dispersión acuosa de quitosana.

Los resultados de las pruebas reológicas mostraron un sistema que puede ser pseudoplástico o plástico dependiendo en el tipo y el contenido de las sustancias farmacéuticas y de las interacciones entre el polímero y estas sustancias farmacéuticas.

### Parte experimental.

**Materiales.** La quitosana fue preparada a partir de quitina que se obtuvo de cáscaras de camarón. Fue producida por Kemestrie Inc. La muestra de quitosana tuvo un grado de acetilación (DA) del 28% y un peso molecular de  $8.2 \times 10^5$  g/mol. La xantana utilizada tiene un peso molecular de  $1 \times 10^6$  g/mol. Se utilizó ácido acético glacial para preparar las soluciones. En todos los casos se utilizó agua bidestilada.

Se prepararon 500 ml. de solución de quitosana al 0.65 % en un medio acuoso acidificado al 1%. Primeramente se mezclaron 5 ml. de ácido acético con 491.75 ml. de agua destilada. A continuación, se mezclaron 3.25 grs. de la muestra de quitosana en polvo usando un agitador de aspas hasta la completa disolución.

La solución de xantana (500 ml.) se preparó mezclando 3.25 grs. de xantana con 496.75 ml. de agua destilada usando un agitador de aspas hasta la disolución. A continuación, para la formación del hidrogel de quitosana-xantana, se mezclaron las dos soluciones arriba mencionadas durante 10 minutos con el agitador de aspas.

Una vez formado el hidrogel, se congeló durante 48 hrs. asegurando la total congelación, después se dividieron los 1000 ml. en tres partes iguales para facilitar su secado en frío. Al término de la liofilización se pulverizó todo el hidrogel completamente seco en un molino.

**Instrumentación.** Las pruebas reológicas fueron realizadas en un reómetro SR5 de Rheometric Scientific. Este es un reómetro de esfuerzo controlado con capacidad para trabajar con dos diferentes geometrías: cono-plato y platos paralelos. Mide las fuerzas de corte sobre un amplio rango de velocidades de corte (experimentos de corte estacionarios) y de frecuencias (experimentos dinámicos). Se usó la geometría de platos paralelos con un diámetro de 40 mm. y una separación entre platos de 1 mm.

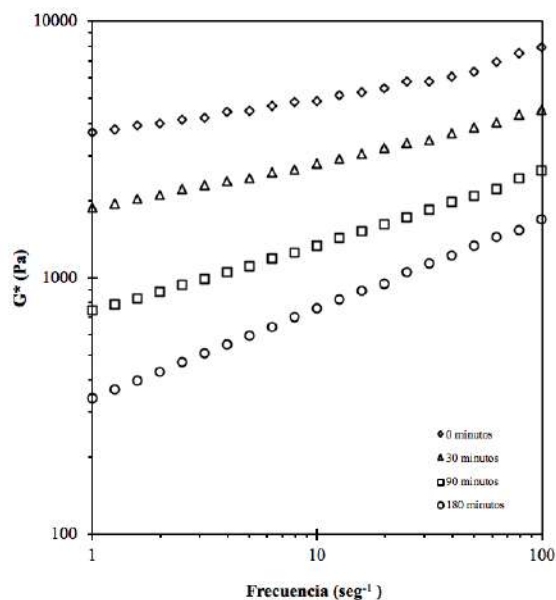
Las medidas fueron hechas para el hidrogel en dispersión en tres concentraciones diferentes: 2.5 %, 5.0% y 7.5% en agua destilada y a tres temperaturas diferentes: 15°C, 25°C y 35°C. Se tuvieron un total de nueve condiciones para las muestras, a las cuales se les midieron sus propiedades a cuatro “tiempos de espera” diferentes: 0, 30, 90 y 180 min. El “tiempo de espera” es el tiempo que pasa desde que se forma la dispersión del hidrogel hasta el momento en que inicia la prueba reológica.

### Resultados y discusión.

Los geles complejos a partir de polielectrolitos se preparan mezclando dos polielectrolitos de carga opuesta, la estructura de la red de estos hidrogeles complejos se mantiene por el entrecruzamiento iónico entre los polielectrolitos. En este trabajo el gel complejo se formó con quitosana y xantana dispersa en agua.

**Efecto del Tiempo de Espera.** El tiempo de espera ha sido definido como el tiempo que pasa entre el momento en el que el hidrogel es dispersado y el momento en el que se realiza la prueba reológica. La figura 1, es un ejemplo del efecto del tiempo de espera sobre las propiedades reológicas de nuestros sistemas. El sistema mostrado corresponde al hidrogel quitosana/xantana con una concentración del 5.0% y a 15°C; se muestran datos para cuatro diferentes tiempos de espera: 0, 30, 90, 180 minutos.

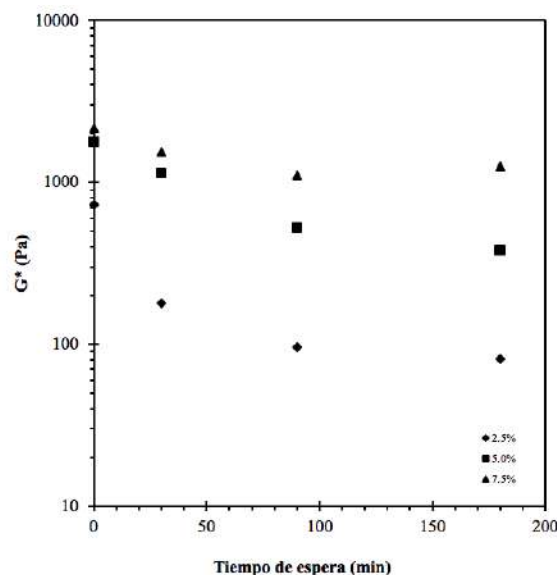
En esta gráfica se puede ver que el módulo complejo siempre disminuye cuando se incrementa el tiempo de espera. En general un hidrogel preparado recientemente tendrá mayores módulos que un hidrogel que se deja reposar antes de realizar la prueba reológica. Lo anterior puede ser explicado por el hecho de que el sistema que tuvo mayor tiempo de contacto con el medio de dispersión ha absorbido líquido del medio de dispersión y forma una red tridimensional con un acomodo que le permite fluir con mayor facilidad respecto a la red recién formada que corresponde a los sistemas sin tiempo de espera. En todos los casos se tiene que el tiempo de espera actúa como un estabilizante de la estructura del sistema, lo que se traduce en módulos menores y un sistema más fluido.



**Figura 1-** Módulo complejo ( $G^*$ ) contra frecuencia, para un hidrogel de quitosana/xantana a una concentración del 5.0% y temperatura de 15°C.

También se puede observar que los sistemas con tiempo de espera mayores cambian de manera importante sus módulos durante el transcurso de la prueba reológica, es decir, los módulos a frecuencias bajas son bajos y los módulos a frecuencias altas son altos; mientras que un hidrogel con sin tiempo de espera varía muy poco sus módulos durante el desarrollo de la prueba reológica.

La figura 2 presenta una comparación de los tiempos de espera a una frecuencia constante ( $f = 10 \text{ s}^{-1}$ ), esta figura presenta el caso para geles de quitosana/xantana a una temperatura de 35°C y para tres concentraciones de hidrogel (2.5%, 5.0% y 7.5% en peso). Se puede observar como el módulo complejo disminuye cuando aumenta el tiempo de espera, especialmente en el caso de un hidrogel una concentración de 2.5%. De nuevo aquí se puede observar que se tienen mayores módulos complejos a mayores concentraciones de hidrogel, sin embargo, esas diferencias son pequeñas si no hubo tiempo de espera y se vuelven mayores conforme aumenta el tiempo de espera.



**Figura 2-** Módulo complejo ( $G^*$ ) contra tiempo de espera, para un hidrogel de quitosana/xantana a una temperatura de 35°C

### Conclusiones.

Los hidrogeles de quitosana/xantana fueron caracterizados reológicamente, y de los resultados obtenidos experimentalmente se observa que el módulo complejo ( $G^*$ ) es dependiente de la frecuencia, observando que siempre aumenta ligeramente con la velocidad de corte. Sabemos que  $G^*$  se obtiene de los módulos elásticos ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ) que se obtienen experimentalmente, para estos sistemas  $G'$  fue siempre mayor que  $G''$ , incluso fue difícil obtener valores para  $G''$  debido a la sensibilidad del reómetro. Lo anterior significa que la mezcla física de una

solución de quitosana con otra de xantana si forman un gel; en un hidrogel físico son mucho más importantes los efectos elásticos que los viscosos, lo contrario de lo que se puede observar con soluciones de quitosana o xantana. También podemos observar como el módulo complejo es modificado básicamente por tres parámetros: la concentración (el módulo aumenta cuando la concentración aumenta, lo que nos indica un reforzamiento de la estructura al aumentar la cantidad de polímero presente en el sistema), la temperatura (los módulos disminuyen cuando aumenta la temperatura, lo que nos indica un debilitamiento de la estructura por efectos térmicos) y el tiempo de espera, que se definió como el tiempo que pasa entre el momento en que se prepara el hidrogel y el tiempo en que se lleva a cabo la prueba reológica (el módulo disminuye cuando se incrementa el tiempo de espera, hasta que se llega a un módulo de equilibrio, lo cual se entiende por el hecho de que al poner en contacto al hidrogel seco con el medio de dispersión se inicia un proceso de hinchamiento que finalmente llevara al sistema a un equilibrio).

### Referencias.

Bodek, K. H. Study on the rheological properties of microcrystalline chitosan hydrogels used as drug carriers. *Polimery* **2000**, 45, 818-825.

Clark, A. H.; Ross-Murphy, S. B. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Advances in Polymer Science* **1987**, 83, 60-192.

Hernández, I.; Herver, R.; Olivos, M.; Márquez, C. Elaboración de un hidrogel a partir de quitosano para la eliminación de metales pesados (Cu) en una muestra modelo de agua. *Revista de Simulación y Laboratorio* **2016**, 3, 16-21.

Reyes-Ortega, F.; Rodríguez, G.; Rosas-Aguilar, M.; García-Sanmartín, J.; Martínez, A.; San Román, J. Comportamiento reológico de geles biodegradables para aplicaciones en medicina regenerativa. *Biomecánica* **2012**, 20, 7-19.

## **Preparación de nanopartículas del copolímero poli(metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico) por polimerización en heterofase en semicontinuo y su cargado con ácido acetilsalicílico**

Francisco Javier Enríquez Medrano\*, Roberto López Muñoz, Graciela Morales, Hened Saade Caballero, Raúl Guillermo López Campos

Centro de Investigación en Química Aplicada. Departamento de Síntesis de Polímeros. Blvd. Enrique Reyna Herosillo 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coah. 25294, México. \*Autor por correspondencia: [javier.enriquez@ciqua.edu.mx](mailto:javier.enriquez@ciqua.edu.mx)

**Resumen:** Actualmente se han probado diferentes tipos de nanoestructuras, como liposomas, micelas y nanopartículas metálicas, para el cargado y liberación de fármacos; sin embargo, el uso de nanopartículas poliméricas (NPP) ha ganado importancia debido a que ofrecen una mayor estabilidad, capacidad de carga, menor toxicidad y mayor control en la liberación del fármaco. Tomando en cuenta las barreras fisiológicas del cuerpo, se busca el desarrollo de sistemas NPP/fármacos con tamaños entre 10 y 50 nm. En este sentido, la Polimerización en Heterofase en Semicontinuo (PHS) ofrece la posibilidad de producir NPP dentro del intervalo de tamaños deseado. Siguiendo esta metodología se obtienen NPP del copolímero poli(metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico) con un alto contenido de sólidos, una composición molar de metacrilato de metilo/ácido metacrílico de 2/1, un peso molecular promedio en peso de 400 Kg/mol y tamaños de partícula promedio de 10 nm. Además, los sistemas NPP/aspirina presentaron tamaños de partícula finales entre 18 y 24 nm en dependencia del porcentaje inicial de aspirina utilizado, alcanzando un 23 % de cargado y una eficiencia de hasta 36 %. La caracterización coloidal, espectroscópica, térmica y morfológica de las NPP, antes y después del cargado con aspirina, también se presenta y discute en este trabajo.

### **Introducción.**

En la actualidad hay una extensa variedad de nanoestructuras que se han desarrollado para fines biomédicos, en especial para el cargado y administración de fármacos, con el fin de dar tratamiento a las zonas afectadas en el organismo sin provocar un daño colateral a los demás órganos del cuerpo. Dentro de las nanoestructuras más comunes están; los liposomas,<sup>1</sup> las micelas poliméricas,<sup>2</sup> dendrímeros,<sup>3</sup> nanopartículas magnéticas<sup>4</sup> y nanopartículas poliméricas (NPP)<sup>5,6</sup>, entre otros.

Generalmente en la búsqueda de una mejor interacción con el ambiente biológico se emplean matrices poliméricas que posean propiedades biodegradables y biocompatibles, que en la mayoría son a base de NPP. Esto debido a sus múltiples ventajas como mayor estabilidad química, altos contenidos de carga, disminución en problemas de toxicidad, así como un mayor control en la liberación del agente activo,<sup>7-9</sup> sin embargo, para que el fármaco tenga un gran porcentaje de efectividad en el organismo debe atravesar diversas barreras fisiológicas, las cuales se oponen al paso de las NPP y acortan el tiempo de permanencia en el sistema inmunológico. En este sentido, se ha reportado que el

tamaño de las NPP es uno de los principales aspectos a considerar para que NPP cargadas con el agente activo atraviesen las barreras fisiológicas del cuerpo, estableciendo de manera general tamaños de partículas deseables entre los 10 y 50 nm,<sup>10</sup> de tal forma que prolonguen su permanencia en el sistema circulatorio y liberen el fármaco de forma efectiva.

A partir de lo antes mencionado, el presente trabajo involucra la síntesis de NPP por medio de una técnica conocida como Polimerización en Heterofase en Semicontinuo (PHS). Esta técnica en particular permite preparar partículas coloidales con diámetros menores a los 20 nm, dispersas en una fase continua acuosa para el desarrollo de sistemas NPP/fármaco. Para este estudio se presenta en detalle la obtención de nanopartículas del copolímero poli(metacrilato de metilo-co-ácido metacrílico), siguiendo la metodología PHS con una relación molar 2/1, misma relación que presenta el compuesto comercial Eudragit S100, utilizado como excipiente para la encapsulación de diversos fármacos en forma de tabletas. La estructura de este copolímero lo hace apto para el consumo humano por su composición molar y biocompatibilidad. Además de la síntesis, se detalla la caracterización morfológica y coloidal de los

productos obtenidos, así como la metodología de cargado con ácido acetilsalicílico.

### Parte experimental.

**Materiales.** Para las reacciones de polimerización se utilizó una mezcla de los surfactantes, dodecilsulfato de sodio (SDS) y bis-(2-etilhexil) sulfo-succinato de sodio (AOT). Como iniciador térmico persulfato de amonio (APS). Los monómeros utilizados fueron el metacrilato de metilo (MMA) y ácido metacrílico (MAA). Para las pruebas de cargado en las NPP se utilizó ácido acetilsalicílico (AAS) y cloruro de metileno (DCM) como solvente. Para las reacciones de polimerización se utilizó agua desionizada (ultra pura), tratada en un equipo *Milli-Q® Integral*. Todos los reactivos y solventes fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y todos ellos a excepción de los monómeros fueron utilizados tal y como se recibieron.

**Síntesis de NPP y su cargado con AAS.** El proceso de polimerización se llevó a cabo en un reactor enchaquetado de 100 mL, con un condensador de flujo y alta velocidad de agitación. La relación de surfactantes, el iniciador y el agua desionizada se agregaron al reactor previamente a la dosificación de monómeros.<sup>11,12</sup> Para el estudio de la reacción se realizaron pruebas con tiempos de 6, 12, 24, 36, 48, 58 y 88 minutos, colectando el látex para su caracterización. Por otra parte, la metodología de cargado se basó en el fenómeno de adsorción molecular, donde se partió de diferentes concentraciones de AAS de 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6 % en peso con respecto al volumen total de DCM. Todas las pruebas se realizaron por duplicado a 35 °C por 12 horas.

**Caracterizaciones.** Los análisis de conversión y contenido de sólidos del látex obtenido se determinaron por gravimetría, donde la muestra es liofilizada y caracterizada. Las mediciones del tamaño de partícula se realizaron por dispersión de luz (DLS) en un Malvern Zetasizer Nano-ZS90 a 25 °C y por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los análisis térmicos se realizaron por termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los análisis de composición química se realizaron por medio de espectroscopia infrarroja (FTIR) con el fin de corroborar las señales del AAS en las NPP. El contenido de AAS en las NPP se determinó por medio de balances de masa al calcular la

capacidad de cargado (% C) y la eficiencia de cargado (% E) con las ecuaciones 1 y 2:

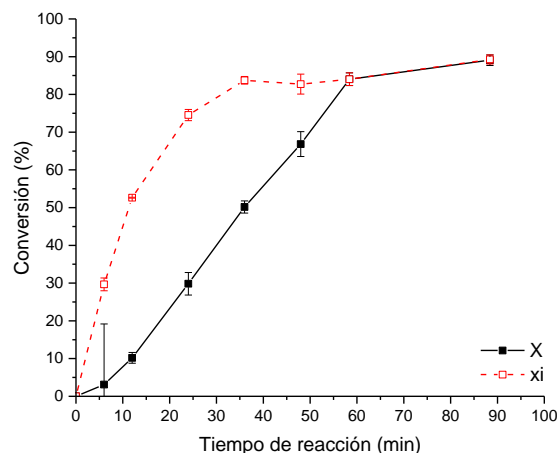
$$\% C = W_L / W_N \times 100 \% \quad Eq. 1$$

$$\% E = W_L / W_o \times 100 \% \quad Eq. 2$$

Donde,  $W_L$  es el peso de AAS en las NPP,  $W_N$  es el peso de las NPP más  $W_L$  y  $W_o$  es el peso de AAS que se adicionó inicialmente al sistema de cargado.

### Resultados y discusión.

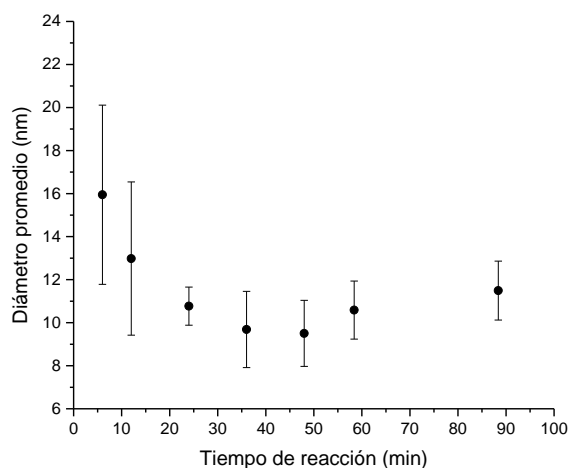
Dentro de las pruebas de polimerización a diferentes tiempos de reacción se determinaron los valores de conversión global e instantánea por gravimetría. De la Figura 1 se puede apreciar el comportamiento de la conversión instantánea ( $\xi$ ) y global (X) a los tiempos de polimerización establecidos. Los valores de  $\xi$  corresponden a la fracción de la mezcla de monómeros adicionados a un determinado tiempo (t) que se han convertido en polímero. Mientras que los valores de X corresponden a la relación de monómeros que se ha convertido en polímero entre la cantidad total de MMA y MAA que se adicionó en todo el proceso. Como se observa en el gráfico, el valor de  $\xi$  incrementa rápidamente alcanzando valores de conversión mayores al 50 % en los primeros minutos de reacción, a diferencia de X que incrementa gradualmente. Este comportamiento se atribuye a las condiciones de reacción, donde la concentración de monómeros se encuentra por debajo de su valor de saturación, también conocido como condiciones ávidas de monómero.<sup>13</sup>



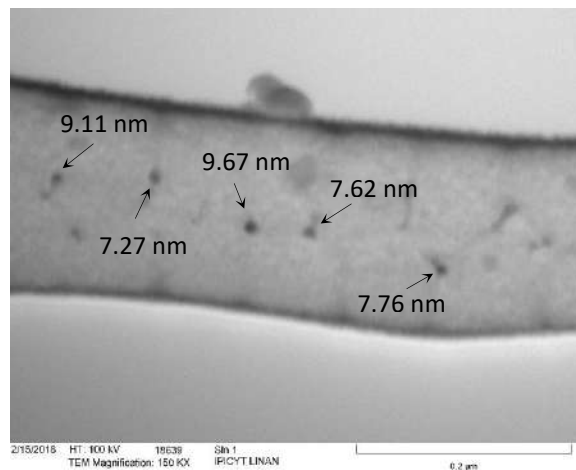
**Figura 1:** Evolución de la conversión instantánea,  $\xi$  (---) y global X (—) en porcentaje contra el tiempo de reacción.

A cada una de las reacciones ejecutadas para analizar el comportamiento de la conversión se le determinó el tamaño de partícula por DLS. La Figura 2 muestra el comportamiento del tamaño del diámetro hidrodinámico con el incremento del tiempo de reacción; es decir, el diámetro promedio en número de partícula ( $D_n$ ) en nm vs el tiempo de reacción. Del gráfico se observa que durante las primeras etapas de polimerización los valores de  $D_n$  alcanzan los  $15.95 \text{ nm} \pm 4.16 \text{ nm}$ . Este comportamiento se debe a la rápida formación de partículas esféricas de mayor tamaño debido a la avidez de monómero en el sistema de reacción. A medida que continua el proceso de reacción se observa que el  $D_n$  alcanza valores de 10 a 11 nm. En este sentido, la formación de las partículas se da por el mecanismo de nucleación micelar u homogénea, donde las partículas van creciendo al hincharse con monómero y se consume por la reacción de propagación dentro de las partículas.

Para corroborar los resultados obtenidos por DLS se analizaron las muestras por TEM. En la Figura 3 se muestra una micrografía correspondiente a una muestra de látex a los 88 minutos de reacción. Las partículas señaladas con una flecha indican el tamaño aproximado de cada partícula. Estas mediciones se realizaron en el programa *ImageJ* de acuerdo a la escala observada en la micrografía. La diferencia de diámetros entre las dos técnicas no es muy significativa dado que el diámetro hidrodinámico esta determinado por el tamaño real y una capa iónica que se forma alrededor de la misma.



**Figura 2.** Evolución del tamaño de partículas a determinados tiempos de reacción.

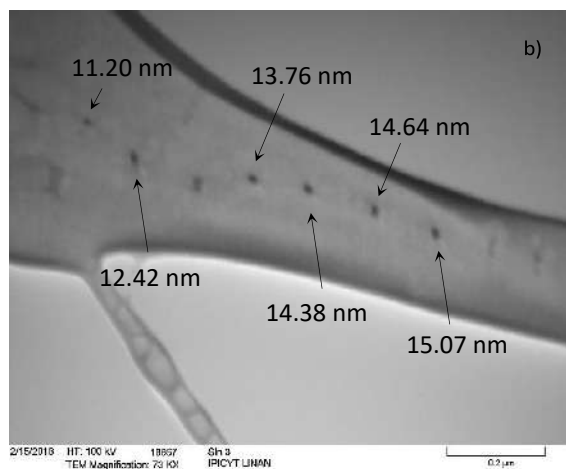
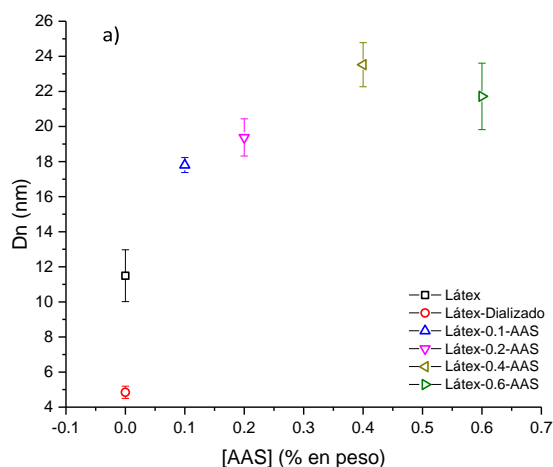


**Figura 3:** Imagen TEM de una muestra de látex del copolímero P(MMA-co-MAA) obtenido vía PHS.

**Cargado de NPP con AAS.** En reportes anteriores publicados por el grupo de investigación se trabajó con el cargado de diversos fármacos de manera *in situ*; es decir, se disolvió el fármaco en la mezcla de monómeros y se realizó la reacción de polimerización, dando como resultado sistemas de NPP/fármaco del tipo nanoesfera con porcentajes de cargado alrededor del 13 % con ibuprofeno por ejemplo;<sup>14</sup> sin embargo, por esta metodología de cargado el sistema es dependiente de la capacidad de los espacios inter-cadenas para acomodar las moléculas del agente activo, limitando así el porcentaje de carga. Por consiguiente, en este estudio se presenta otra metodología de cargado, la cual consiste en poner en contacto la dispersión acuosa de las NPP del copolímero con una solución orgánica de DCM con AAS, donde el fenómeno de adsorción molecular puede hacer crecer una coraza del fármaco alrededor de las NPP sin límite de espacio.

Las pruebas de cargado partieron de porcentajes iniciales de 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6 % de AAS con respecto al volumen total de DCM que se utilizó. El látex es previamente dializado con el propósito de eliminar el surfactante presente en las NPP, donde el diámetro disminuye de  $11.49 \pm 1.48 \text{ nm}$  a  $4.85 \pm 0.35 \text{ nm}$ . Las NPP cargadas fueron caracterizadas después de 12 horas, donde el solvente se evapora por completo. Los resultados de  $D_n$  evidencian un incremento significativo del diámetro promedio en número con el incremento de la concentración de AAS como se muestra en la Figura 4a. De ésta se observa que a una concentración de 0.1 % de AAS se obtienen diámetros

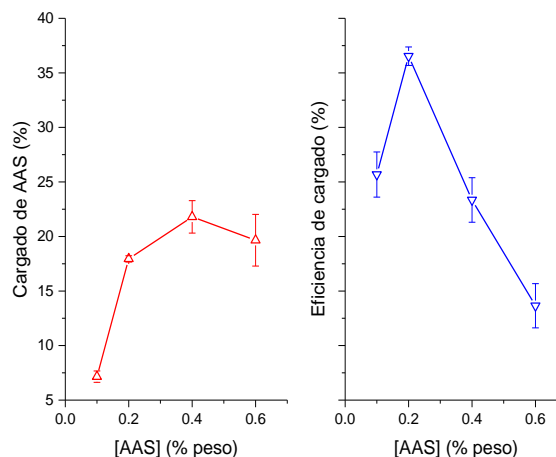
de  $19.38 \pm 1.06$  nm y a una concentración de 0.4 % de AAS se alcanza un incremento del diámetro hasta los  $23.52 \pm 1.26$  nm; sin embargo, por arriba de 0.4 % hay una disminución de 2 nm, no tan significativo si se toma en cuenta la desviación estándar en las mediciones hechas por DLS. De igual forma, las NPP cargadas fueron analizadas por TEM para comparar ambos resultados. En la Figura 4b se presenta una micrografía correspondiente a la muestra resultante del cargado con 0.4 % de AAS. Al comparar ambos resultados se observó que las imágenes por TEM presentan tamaños de partícula menores a los que se esperaban, los cuales alcanzan un tamaño máximo de 15.07 nm.



**Figura 4:** Tamaños de partículas de P(MMA-co-MAA) cargadas con AAS. a) Tamaño de las NPPs con respecto a la concentración de AAS en DCM. b) Imagen TEM de NPPs cargadas con 0.4 % de AAS inicial.

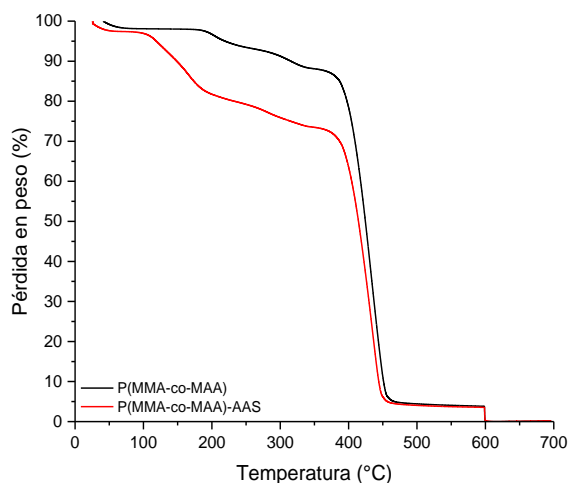
Esta diferencia entre los resultados obtenidos por DLS y TEM podrían justificarse a que las mediciones del diámetro hidrodinámico se realizaron por DLS en medio acuoso, donde las partículas podrían tener trazas de solvente incrementando de esta forma el diámetro promedio. Por otra parte, los análisis por microscopía no soportan la suficiente evidencia del tamaño, dado a que no se realizó un mapeo completo con una cantidad considerable de micrografías para realizar un estudio estadístico.

Utilizando las ecuaciones 1 y 2 se obtienen la capacidad y eficiencia de cargado con respecto a la concentración de AAS que se utilizó. De la Figura 5 se observa que el comportamiento del porcentaje de cargado concuerda con los resultados del diámetro hidrodinámico. Por otra parte, la eficiencia de cargado muestra su valor más alto en 36.53 % cuando el porcentaje de AAS es de 0.2 %. Al incrementar este valor la eficiencia decae drásticamente y se empiezan a formar cristales de AAS en las paredes del vial. No obstante, es posible que en el intervalo de concentración de 0.2 – 0.4 % existan variaciones de pH, las cuales afectan la adsorción del agente activo. En relación a los análisis térmicos, los resultados obtenidos por TGA presentados en la Figura 6 muestran una clara diferencia de pérdida en peso entre una muestra del látex que contiene las NPP y una muestra de las NPP cargadas con AAS. La muestra del copolímero cargado presenta tres etapas de pérdida en peso entre 130 – 250 °C, 250 – 400 °C y la tercera a partir de los 400 °C.



**Figura 5:** Evolución de la capacidad y eficiencia de cargado con respecto a la concentración de AAS.

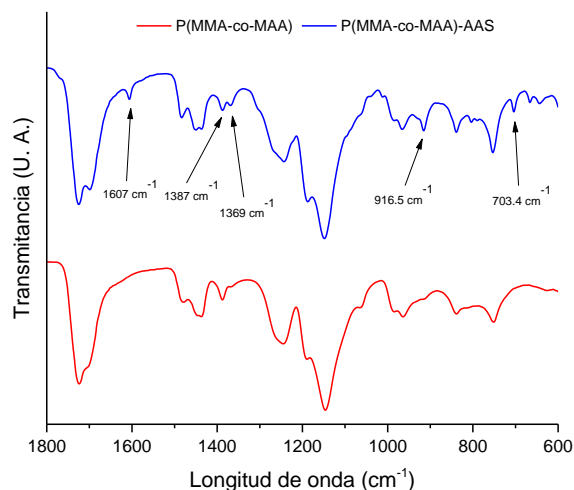




**Figura 6:** Análisis termogravimétrico entre la NP con y sin incorporación de AAS.

La primera pérdida en peso corresponde al 18 %, la cual se atribuye al proceso de eliminación del ácido acético y a la formación de ácido salicílico que se forma por la hidrólisis del AAS. La segunda pérdida en peso equivale al 6 % y se atribuye a la eliminación de ácido salicílico, formación de dióxido de carbono y formación de fenol, el cual se descompone con el aumento de la temperatura. En la última etapa cerca del 76 % del peso se pierde a 400 °C, donde se da la descomposición de las cadenas alifáticas del copolímero y el anillo aromático del AAS.<sup>15,16</sup>

Por otra parte, la presencia de los grupos funcionales del AAS en las NPP cargadas se realizó por medio de espectroscopia infrarroja en modo ATR. Los espectros de la Figura 7 corresponden a una muestra de NPP cargadas con AAS y otra sin carga, donde las señales más evidentes se presentan en el intervalo de longitud de onda entre 1800 y 600  $\text{cm}^{-1}$ . La primera señal en 1607  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a estiramientos del tipo  $\text{C} = \text{C}$ , los cuales están presentes únicamente en el anillo aromático del AAS, dado a que la estructura del copolímero no presenta ningún grupo insaturado  $\text{C} = \text{C}$ . La presencia de esta señal puede corroborarse con las vibraciones de estiramiento del tipo carbono – carbono en 1387 y 1389  $\text{cm}^{-1}$  características de compuestos aromáticos. En las últimas dos señales, en 916  $\text{cm}^{-1}$  se tiene el estiramiento  $\text{O} - \text{H}$  del ácido carboxílico unido al anillo bencénico de la estructura del AAS y en 703  $\text{cm}^{-1}$  a los estiramientos  $\text{C} - \text{H}$  que forman parte de la estructura del anillo aromático.<sup>17,18</sup>



**Figura 7:** Espectro infrarrojo de NPP cargadas con AAS y sin cargar.

### Conclusiones.

El presente trabajo evidencia que las nanopartículas obtenidas por la técnica PHS poseen una distribución estrecha de tamaños por debajo de los 50 nm, con conversiones que alcanzan cerca del 94 % y un contenido de sólidos del 12 %. En cuanto a los resultados de cargado con AAS por medio adsorción, se observó que a 0.4 % de AAS en DCM se alcanza un contenido del agente activo del 23 % y una eficiencia de cargado del 36 %. En este sentido, el comportamiento del diámetro promedio en número es coherente con los resultados gravimétricos, donde el aumento de la concentración de AAS alcanza un valor máximo de 23.52 nm con 0.4 % de AAS.

### Agradecimientos.

En agradecimiento a CONACYT por la beca de doctorado otorgada al estudiante J. Roberto López, a CIQA por el proyecto interno No. 6432 y al apoyo técnico de Judith Cabello y Guadalupe Méndez en la caracterización de las muestras.

### Referencias.

- (1) Allen, T. M.; Cullis, P. R. Liposomal Drug Delivery Systems: From Concept to Clinical Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. Elsevier B.V. 2013, pp 36–48.
- (2) Hussein, G. A.; Pitt, W. G. Micelles and Nanoparticles for Ultrasonic Drug and Gene Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008, pp 1137–1152.
- (3) Kesharwani, P.; Jain, K.; Jain, N. K. Dendrimer

- as Nanocarrier for Drug Delivery. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39 (2), 268–307.
- (4) Mahmoudi, M.; Sant, S.; Wang, B.; Laurent, S.; Sen, T. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs): Development, Surface Modification and Applications in Chemotherapy. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, 63 (1), 24–46.
- (5) Elsabahy, M.; Wooley, K. L. Design of Polymeric Nanoparticles for Biomedical Delivery Applications. *Chem Soc Rev* **2013**, 41 (7), 2545–2561.
- (6) Bhattacharya, S. N.; Kamal, M. R.; Gupta, R. K. *Polymeric Nanocomposites - Theory and Practice*; Hanser Publishers, 2008.
- (7) Kumari, A.; Yadav, S. K.; Yadav, S. C. Biodegradable Polymeric Nanoparticles Based Drug Delivery Systems. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2010**, 75 (1), 1–18.
- (8) Soppimath, K. S.; Aminabhavi, T. M.; Kulkarni, A. R.; Rudzinski, W. E. Biodegradable Polymeric Nanoparticles as Drug Delivery Devices. *Journal of Controlled Release*. 2001, pp 1–20.
- (9) Nicolas, J.; Mura, S.; Brambilla, D.; Mackiewicz, N.; Couvreur, P. Design, Functionalization Strategies and Biomedical Applications of Targeted Biodegradable/Biocompatible Polymer-Based Nanocarriers for Drug Delivery. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (3), 1147–1235.
- (10) Gaumet, M.; Vargas, A.; Gurny, R.; Delie, F. Nanoparticles for Drug Delivery: The Need for Precision in Reporting Particle Size Parameters. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2008**, 69 (1), 1–9.
- (11) Aguilar, J.; Rabelero, M.; Nuño-Donlucas, S. M.; Mendizábal, E.; Martínez-Richa, A.; López, R. G.; Arellano, M.; Puig, J. E. Narrow Size-Distribution Poly(Methyl Methacrylate) Nanoparticles Made by Semicontinuous Heterophase Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119 (3), 1827–1834.
- (12) Ledezma, R.; Treviño, M. E.; Elizalde, L. E.; Pérez-Carrillo, L. A.; Mendizábal, E.; Puig, J. E.; López, R. G. Semicontinuous Heterophase Polymerization under Monomer Starved Conditions to Prepare Nanoparticles with Narrow Size Distribution. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, 45 (8), 1463–1473.
- (13) Saade, H.; Guillén, M. de L.; Romero, J. C.; Cepeda, J.; Ilyna, A.; Fernández, S.; Enríquez-Medrano, F. J.; López, R. G. Biocompatible and Biodegradable Ultrafine Nanoparticles of Poly(Methyl Methacrylate-Co-Methacrylic Acid) Prepared via Semicontinuous Heterophase Polymerization: Kinetics and Product Characterization. *Int. J. Polym. Sci.* **2016**, 2016, 1–8.
- (14) Saade, H.; Diaz de León-Gómez, R.; Enríquez-Medrano, F. J.; López, R. G. Preparation of Ultrafine Poly(Methyl Methacrylate- Co -Methacrylic Acid) Biodegradable Nanoparticles Loaded with Ibuprofen. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2016**, 27 (11), 1126–1138.
- (15) Tița, B.; Fuliás, A.; Marian, E.; Tița, D. Thermal Behaviour of Acetylsalicylic Acid - Active Substance and Tablets Kinetic Study under Non-Isothermal Conditions. *Rev. Chim. - Bucharest- Orig. Ed.* **2009**, 60, 419–423.
- (16) Ribeiro, Y. A.; Caires, A. C. F.; Boralle, N.; Ionashiro, M. Thermal Decomposition of Acetylsalicylic Acid (Aspirin). *Thermochim. Acta* **1996**, 279, 177–181.
- (17) Jin, S.; Feng, L.; Yu, X. Preparation and Characterization of Aspirin/Chitosan Nanoparticles by Nucleation and Ionic Crosslinking in Micro Emulsions. *J. Control. Release* **2011**, 152, e39–e41.
- (18) Mphahlele, K.; Onyango, M. S.; Mhlanga, S. D. Adsorption of Aspirin and Paracetamol from Aqueous Solution Using Fe/N-CNT/ $\beta$ -Cyclodextrin Nanocomposites Synthesized via a Benign Microwave Assisted Method. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, 3 (4), 2619–2630.

## Forcespinning®: una técnica alternativa para producir materiales antibacterianos a base de poli(ácido D,L- láctico) / óxido de zinc.

V. Padilla-Gainza<sup>a</sup>, H. Rodríguez-Tobías<sup>a</sup>, G. Morales<sup>a\*</sup>, A. Ledezma-Pérez<sup>a</sup>, K. Lozano<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, CP 25294, Coah., México.

<sup>b</sup> University of Texas Rio Grande Valley, 1201 West University Drive, Edinburg, TX 78539, USA.

Graciela.morales@ciqa.edu.mx

**Resumen:** Este trabajo de investigación aborda el estudio de las características de materiales fibrosos a base de poli(ácido D,L-láctico) (PDLLA) y nanopartículas de óxido de zinc (n-ZnO) bajo la influencia de parámetros y condiciones específicas de una tecnología de reciente creación (Forcespinning®). Se estudió la influencia de las n-ZnO en la morfología y en las propiedades mecánicas, térmicas y antibacterianas de los materiales formulados. Los resultados mostraron que la incorporación de n-ZnO (1, 3 y 5% en peso) conduce a un aumento en la viscosidad de las soluciones precursoras, dirigiendo a un incremento en el diámetro promedio de fibras relativamente homogéneas. Además, se observó una influencia de las n-ZnO sobre la estabilidad térmica de los materiales, atribuible al efecto catalítico del óxido metálico sobre las reacciones de degradación del polímero. En cuanto a las propiedades mecánicas, el módulo de Young y la resistencia a la tensión se vieron favorecidos a una concentración del 3% en peso de n-ZnO. Los materiales conteniendo 5% en peso de n-ZnO presentaron una inhibición del crecimiento de las cepas *S. aureus* y *E. coli* por encima del 95%.

**Keywords:** Forcespinning - fibras poliméricas - óxido de zinc - poli(ácido D,L-láctico) - antibacterianos.

### Introducción.

El diseño de materiales basados en fibras de PDLLA se ha incrementado en los últimos años debido a que son sistemas que proporcionan una morfología estructural semejante a la matriz extracelular, y se han reportado resultados promisorios para aplicaciones en ingeniería de tejidos. Sin embargo, es importante destacar que la morfología de estos materiales también los hace proclives a la adhesión de microorganismos patógenos, eventualmente dirigiendo a serias infecciones.<sup>1</sup> Lo anterior ha sido una de las principales limitantes para su exitosa aplicación como implantes en la ingeniería de tejidos.<sup>2</sup>

En las últimas dos décadas, la comunidad científica ha volcado sus esfuerzos en el desarrollo de materiales fibrosos híbridos antibacterianos. En este sentido, el uso de agentes biocidas inorgánicos (nanopartículas (NPs) metálicas y óxidos metálicos) ha despertado interés para el control de microorganismos debido principalmente a su efectividad y estabilidad en comparación con los agentes orgánicos.<sup>3</sup>

Las n-ZnO ofrecen una alternativa viable para el desarrollo de materiales antibacterianos, principalmente por su bajo costo de producción y control de la morfología, y a la posibilidad de promover interacciones superficiales con diferentes grupos funcionales.<sup>4</sup> Además, las n-ZnO presentan un

buen desempeño antibacteriano en patógenos como: *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis*, and *S. acidaminiphila*<sup>5</sup> destacándose su eficiencia sobre *Staphylococcus aureus* en comparación con otros óxidos metálicos como el MgO, CaO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO y CeO<sub>2</sub>.<sup>3</sup> Adicionalmente, estudios previos han demostrado que las n-ZnO tienen una toxicidad selectiva para las bacterias, pero exhiben un efecto mínimo en células humanas<sup>6</sup>.

Respecto a las tecnologías para la producción de fibras, el electrohilado es la más comúnmente empleada.<sup>7</sup> Sin embargo, ésta posee desventajas tales como: baja tasa de producción (1-100 mg/h) y elevados costos energéticos, que limitan su futura aplicación a mayor escala. En contraparte, la técnica de hilado por centrifugación (Forcespinning®) posee ventajas competitivas entre las que destacan su alta tasa de producción (50-100 g/h)<sup>8</sup> a un bajo costo, lo que la cataloga como una tecnología sustentable y un medio para el uso masivo de materiales poliméricos fibrosos en diversas áreas.<sup>9</sup>

En este trabajo se reportan las condiciones de operación para obtener materiales compuestos a base de fibras homogéneas de PDLLA con n-ZnO a través de la técnica de hilado por centrifugación, Forcespinning®. Además, se establece un análisis de la influencia de las NPs sobre la reología de las

soluciones precursoras y las características morfológicas de las fibras obtenidas. Por último, se abordan aspectos relacionados con la influencia de las n-ZnO sobre el desempeño mecánico, térmico y actividad antibacteriana de los materiales obtenidos.

### Parte experimental.

#### Materiales.

Poli(ácido D,L-láctico) (PDLLA, NatureWorks LLC (Ingeo 6362D),  $\overline{M}_w = 160 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\text{Đ} = 1.646$ ) y cloroformo, grado ACS, provisto por Fisher Scientific.

#### Preparación de las soluciones precursoras

Se prepararon las dispersiones de n-ZnO en cloroformo, tomando en cuenta las diferentes concentraciones relativas al polímero. Las NPs se dispersaron usando un baño de ultrasonido (Cole-Parmer 8891), por un tiempo 30 min. Luego se adicionó el polímero y su disolución se llevó a cabo bajo agitación constante por 22 h a temperatura ambiente. Las viscosidades de las soluciones poliméricas fueron determinadas usando un reómetro Anton Paar, modelo physica MCR 301 con una configuración cono-plato (diámetro 50 mm, ángulo de 2° y gap de 0.205) a 25 °C.

#### Proceso de hilado por centrifugación

Para la producción de las fibras se usó un equipo CycloneTM L-1000M (FiberRio Technology, Corp.), compuesto por un *spinneret* cilíndrico con dos boquillas (aguja biselada regular, calibre 30 de 0.5 pulgadas de longitud) y 8 colectores rectangulares metálicos dispuestos alrededor del *spinneret* a una distancia de 15 cm de las boquillas. Para cada corrida, se adicionaron 2 mL de solución polimérica en el *spinneret*, y el proceso de centrifugación se efectuó en un periodo de 5 min a una temperatura de  $23 \pm 3^\circ\text{C}$  y una humedad atmosférica de  $59.3 \pm 9.6\%$ . Las fibras fueron puestas en una estufa a vacío a  $30^\circ\text{C}$  por 24 h, para remover el disolvente residual. Finalmente, las fibras se almacenaron en bolsas plásticas en presencia de un desecante.

#### Caracterización de las fibras

El estudio morfológico se llevó a cabo a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, Carl Zeiss, SigmaVP). Las imágenes obtenidas, se analizaron con el software ImageJ v1.48 para la obtención del diámetro promedio ( $D_f$ ) y su distribución (300 mediciones). Estos datos fueron representados por medio de diagramas de caja y barras, en donde las cajas reflejan el 50% de la población de valores que se ubica entre el cuartil 1 ( $Q_1$

= 25% de la población) y 3 ( $Q_3$  = 75% de la población) y las barras representan la amplitud de la distribución en función de los valores más probables o que aparecen con mayor frecuencia.

Las propiedades térmicas se evaluaron mediante análisis termogravimétrico (TGA, TA Instruments, Q400) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, TA Instruments, Q200).

Las propiedades mecánicas de los materiales fibrosos se determinaron mediante ensayos de tensión en una máquina universal (Tinius-Olsen, H10KS). Se cortaron probetas (30 mm x 3 mm) y se acondicionaron a  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  por 24 h. El ensayo de tensión se realizó a una velocidad de deformación de  $2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  con una separación de mordazas de 27.5 mm y usando una celda de carga de 50 N (5 repeticiones).

#### Propiedades antimicrobianas

La actividad antimicrobiana de los materiales fibrosos se evaluó bajo la norma Industrial Japonesa Z2801<sup>10</sup>. El ensayo se realizó para *Escherichia coli* ATCC-25922 y *Staphylococcus aureus* ATCC-29213. La actividad antimicrobiana (R) se determinó a través de la Ecuación 1:

$$R = \left( \log \frac{B_t}{B_0} - \log \frac{M_t}{B_0} \right) \quad (1)$$

En donde  $B_0$  y  $B_t$  son las cantidades de unidades formadoras de colonias por mL ( $\text{UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) de bacterias que sobreviven en presencia del blanco (material sin ZnO) antes y después de 24 h de incubación, respectivamente.  $M_t$  es la cantidad de bacterias que sobreviven después de 24 h de incubación en presencia de n-ZnO. Adicionalmente, la inhibición al crecimiento bacteriano (IC) se determinó por medio de la Ecuación 2:

$$IC = \left( \frac{B_t - M_t}{B_t} \right) \times 100 \quad (2)$$

### Resultados y discusión.

#### Estudio reológico de las soluciones poliméricas

En la Figura 1 se observa la viscosidad de las soluciones poliméricas preparadas ( $\eta$ ) como función de la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ). En el caso de la solución sin n-ZnO, el comportamiento fue completamente newtoniano, mientras que las soluciones conteniendo 1, 3 y 5% de n-ZnO exhibieron una disminución de  $\eta$  a  $\dot{\gamma} > 200 \text{ s}^{-1}$ , por lo que estos sistemas pueden ser considerados como pseudo-plásticos.

Referente al efecto del contenido de n-ZnO sobre el comportamiento reológico de las soluciones, se

observó que a una concentración de 3% en peso de ZnO, se presentó un incremento considerable de  $\eta$ , mientras que a 5% se observó un decremento en el intervalo de  $\dot{\gamma}$  estudiado. Dicho comportamiento puede atribuirse a una mejor distribución del n-ZnO, lo cual propicia la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos carboxilo del biopolíéster y los hidroxilo de las partículas.<sup>7</sup>

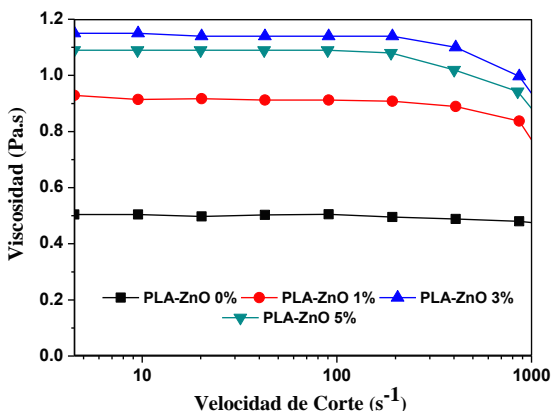


Figura 1.- Comportamiento reológico de soluciones de PDLLA a 0, 1, 3 y 5% en peso de n-ZnO.

#### Efecto de las n-ZnO sobre la Formación de Fibras.

La Figura 2a-d muestra las micrografías SEM de las fibras conteniendo 0, 1, 3 y 5% de ZnO. Se observa que la concentración de n-ZnO no tuvo una influencia significativa sobre la apariencia de las fibras dado que éstas fueron en su mayoría homogéneas (sin defectos ovoides) y todas exhibieron cierta rugosidad superficial.

Respecto a la formación y homogeneidad de las fibras mediante los diversos procesos de hilado, éstas están condicionadas a la formación de enmarañamientos de las cadenas poliméricas. Se reportó con anterioridad para el sistema PDLLA las condiciones bajo las cuales es posible obtener fibras homogéneas mediante Forc spinning® (solución polimérica al 10% y  $\omega = 9000$  rpm).<sup>11</sup> Pudiera pensarse, que la incorporación de n-ZnO, refuerzan el enmarañamiento de las cadenas poliméricas debido al aumento de las posibles interacciones interfaciales polímero-NPs; dando lugar a fibras homogéneas en todas las concentraciones de n-ZnO evaluadas.

Con respecto a la morfología superficial, el tipo de rugosidad observada se produce principalmente cuando se emplea un disolvente muy volátil (en este caso,  $CHCl_3$ ) para la preparación de la solución precursora, en combinación con la obtención de fibras

en una atmósfera de humedad relativa alta ( $59.3 \pm 9.6\%$ ).

Con relación al  $D_f$ , (Figura 2d) se observó que la incorporación de n-ZnO provocó un incremento del intervalo  $Q_1$ - $Q_3$  así como una ampliación de su dispersión de valores. Los materiales fibrosos conteniendo 1% de n-ZnO exhibieron un intervalo  $Q_1$ - $Q_3$  de 0.71-1.65  $\mu m$  mientras que al 3% y a 5% de n-ZnO fueron de 0.84-2.06  $\mu m$  y 1.21-2.48  $\mu m$ , respectivamente, cuyos valores están por encima de las fibras de PDLLA sin NPs (0.36-1.08  $\mu m$ ). La morfología resultante concuerda con el comportamiento reológico de las soluciones precursoras previamente discutido. El aumento en  $\eta$  de las soluciones debido a la presencia de las n-ZnO, incrementa la resistencia a la elongación, resultando en fibras de mayor  $D_f$  a una misma fuerza centrífuga ( $\omega = 9000$  rpm).

Como se evidenció en la Figura 2, la incorporación de las NPs originó cambios en la dispersión de diámetros de los sistemas, desplazándola hacia diámetros de mayor valor. Tomando como referencia que los materiales fibrosos con mayor área superficial, ( $\overline{D_f} < 1 \mu m$ )<sup>12</sup>, poseen características que promueven la adhesión y proliferación celular, se identificó la  $\omega$  que favorece las características morfológicas mencionadas. En este sentido, se evaluaron  $\omega$  de 9000 a 11000 rpm, identificándose que a 11000 rpm se obtienen las condiciones apropiadas para fabricar mats a 1, 3 y 5% de ZnO con morfología y diámetro de fibras de acuerdo a lo indicado.

#### Propiedades Térmicas

De los patrones de termo-degradación de los mats formulados a diferentes concentraciones de n-ZnO y a una  $\omega$  de 11000 rpm (Figura 3), se evidenció que los residuos luego del tratamiento térmico discrepan ligeramente con la concentración alimentada de n-ZnO (1.1, 2.4 y 3.8%, para 1, 3 y 5%, respectivamente). Estos resultados sugieren una distribución no homogénea de las NPs derivada de la propensión de éstas a formar aglomerados.

Respecto a la degradación de los materiales, y tomando en cuenta la temperatura a la cual la velocidad de degradación alcanza su valor máximo ( $T_d$ ) obtenida mediante la derivada del termograma, se observa que el ZnO produjo una disminución de la estabilidad térmica de los materiales, mostrándose un efecto más pronunciado a una concentración de 1%

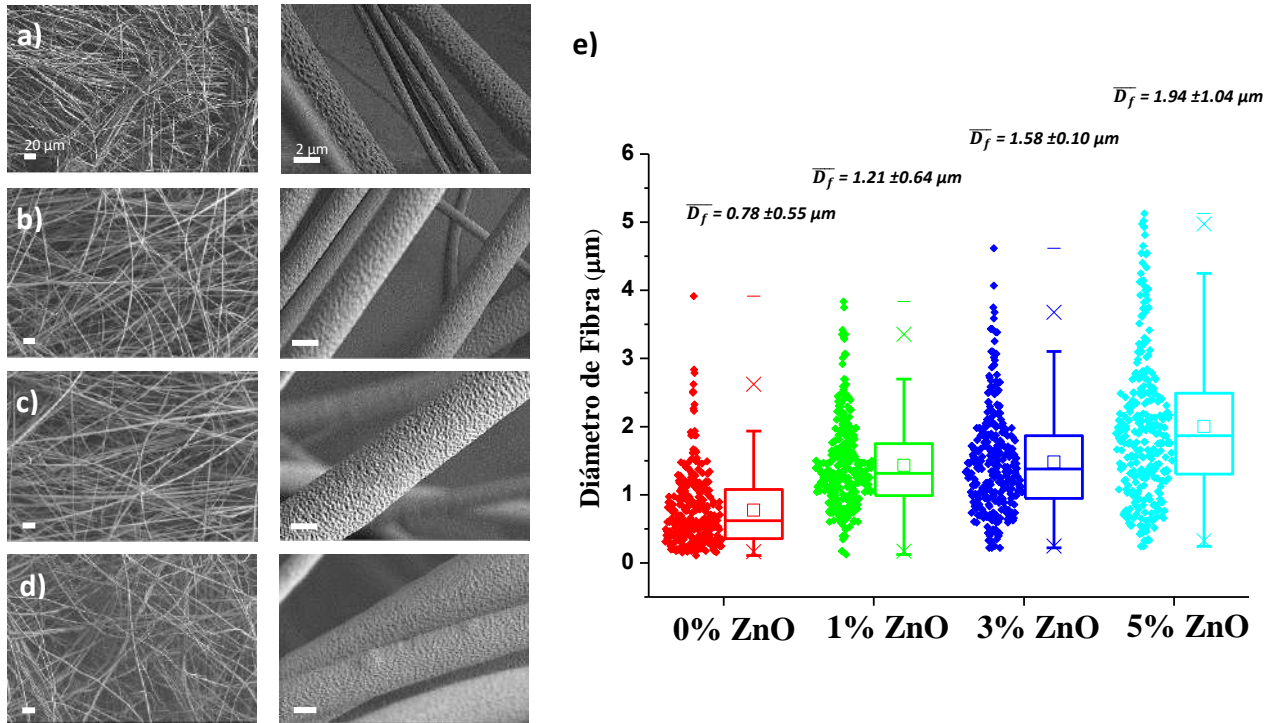


Figura 2.- Imágenes de SEM de los sistemas PDLLA con 0% (a), 1% (b), 3% (c) y 5% (d) en peso de ZnO ( $\omega = 9000$  rpm) y el diagrama de caja de los diámetros de fibras de cada sistema (e).

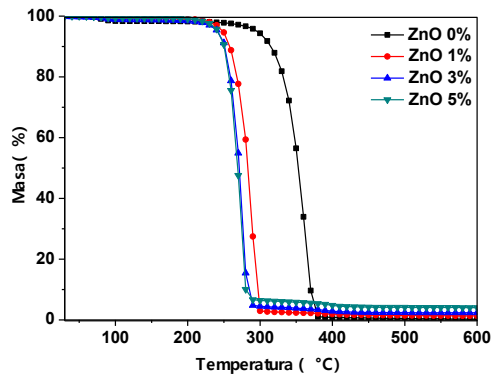


Figura 3.-Termograma de TGA de las fibras de PDLLA obtenidas a diferentes concentraciones de ZnO,  $\omega = 11000$  rpm.

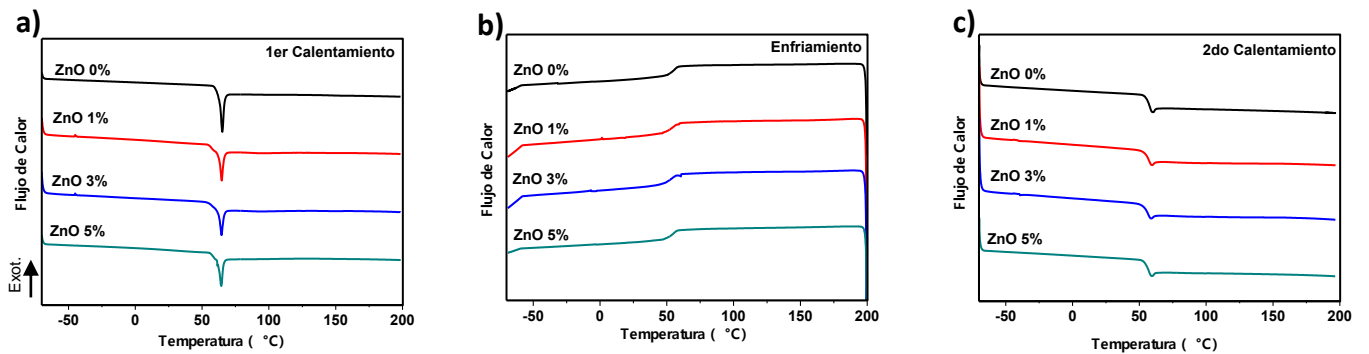


Figura 4.-Termogramas de DSC de las fibras de PDLLA obtenidas a diferentes concentraciones de Zn,  $\omega = 11000$  rpm

(las  $T_d$  a 0, 1, 3 y 5% de n-ZnO fueron 362, 291, 277 y 274°C, respectivamente). Lo anterior, como consecuencia de las reacciones de transesterificación y depolimerización del PLA promovidas por el ZnO.<sup>13</sup> A la concentración de 3 y 5%, los cambios no significativos en las temperaturas de degradación, se deben probablemente a los aglomerados de n-ZnO, los cuales propician una disminución de los sitios activos disponibles y por ende, se produce un menor efecto degradante sobre las cadenas poliméricas.

En la Figura 4 se presentan los termogramas de DSC de dos ciclos de calentamiento y uno de enfriamiento. Con relación al sistema de referencia (sin ZnO), en el primer calentamiento se observa una transición endotérmica en 64.9°C, que ocurre seguida de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PDLLA (62.0°C). Este comportamiento denota la presencia de cierto ordenamiento de las cadenas poliméricas formado por el estiramiento uniaxial que experimenta el fluido polimérico en el proceso de hilado. Un comportamiento similar se observó a 1, 3 y 5% de n-ZnO, pero en estos casos el pico endotérmico se produjo a una temperatura ligeramente menor, presentándose una disminución progresiva de las entalpías de fusión con el aumento de la concentración de NPs. Estas evidencias indican que en el proceso de elongación del fluido polimérico, las NPs interfirieron con el alineamiento de las cadenas poliméricas, propiciando un menor orden estructural. Por otro lado, durante el ciclo de enfriamiento y segundo calentamiento, solo se presentó una transición de segundo orden ( $T_g$ ), propia de un polímero amorfo.

#### Propiedades Mecánicas

Los resultados muestran que a una concentración de 1% no existe una influencia de las n-ZnO sobre el desempeño mecánico de los materiales, mientras que al 3% se observó un máximo ( $E = 32.24$  MPa,  $\sigma = 0.878$  MPa) con valores muy por encima de los obtenidos a 1% y a 0% de n-ZnO, atribuible a la rigidización del material por la interacción de las n-ZnO con la matriz polimérica. Al incrementarse la concentración hasta 5% de ZnO se presentó una disminución considerable de las propiedades con una mayor incidencia en la resistencia a la tensión ( $E = 5.06$  MPa,  $\sigma = 0.155$  MPa), lo cual se atribuye a la presencia de aglomerados, que actúan como concentradores de esfuerzos.<sup>14</sup>

#### Propiedades Antibacterianas

En la Tabla 2, se presenta la R e IC de los materiales diseñados a diferentes concentraciones de ZnO. A 5%, se presentó una IC para ambas cepas (*E. coli* y *S. aureus*) superior al 97%.

Un aspecto importante a considerar es la distribución de las NPs de ZnO en las fibras. Del análisis de los resultados de SEM y TEM, las partículas en su mayoría se encuentran embebidas, lo que produce una disposición deficiente de éstas con las bacterias. Por esta razón, se requirió una concentración de n-ZnO mayor para alcanzar un porcentaje de inhibición alto, lo que ha sido previamente reportado por otros autores.<sup>15,16</sup>

**Tabla 1.-** Actividad antimicrobiana (R) e inhibición del crecimiento bacteriano (IC) de los materiales fibrosos de PDLLA a diferentes concentraciones de ZnO.

ZnO (%p/p)	<i>E. coli</i>		<i>S. aureus</i>	
	IC (%)	R	IC (%)	R
1	8.1±2.5	0.04±0.01	69.1 ±1.07	0.51±0.02
3	25.5±12.2	0.13±0.07	69.0 ±36.9	0.73±0.53
5	99.6±0.1	2.90±0.32	97.1±2.6	1.64±0.32

#### Conclusiones.

La incorporación de n-ZnO incrementó la viscosidad de las soluciones precursoras, conduciendo a un aumento en el diámetro de fibras conforme aumenta la concentración de ZnO. Contrariamente, la morfología no se vio afectada por la presencia de n-ZnO obteniéndose fibras en su mayoría homogéneas. La estabilidad térmica disminuye por la presencia de las n-ZnO, debido al efecto catalítico de las NPs sobre las reacciones de degradación del polímero. Con relación al desempeño mecánico, a 3% de ZnO, se observó un aumento del módulo de Young y la resistencia a la tensión. En lo concerniente a la evaluación antimicrobiana, una concentración de 5% de ZnO permite la inhibición del crecimiento bacteriano superior al 97% para ambas bacterias analizadas.

#### Agradecimientos.

Los autores agradecen al CONACyT por la beca otorgada (429352) a Victoria Padilla Gainza, y al apoyo recibido por la Fundación Nacional de Ciencia (NSF DMR 1523577). Los autores también agradecen a Enrique Jiménez, Anabel Ochoa y Alejandro Castillo por su asistencia técnica relacionada con la evaluación de las propiedades reológicas, térmicas y obtención de imágenes por SEM, respectivamente.

## Referencias.

- Gao, Y.; Truong, YB.; Zhu, Y.; Louis Kyratzis I. Electrospun antibacterial nanofibers: Production, activity, and in vivo applications. *J Appl Polym Sci.* **2014**;131,9041-9053.
- Rajan Unnithan, A.; Arthyram, R.; Sang Kim, C. Scaffolds with Antibacterial Properties. In: Thomas S, Grohens Y, Neethu N, eds. *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering.* United States of America: Elsevier. **2015**,103-104.
- Sawai, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *J Microbiol Methods.* **2003**,54, 177-182.
- Rodríguez-Tobías, H.; Morales, G.; Olivas, A.; Grande, D. One-Pot Formation of ZnO-graft-Poly(d, l -Lactide) Hybrid Systems via Microwave-Assisted Polymerization of d, l -Lactide in the Presence of ZnO Nanoparticles. *Macromol Chem Phys.* **2015**,216,1629-1637.
- Wahab, R.; Siddiqui, M. A.; Saquib, O.; Dwivedi, Q.; Ahmad, J.; Musarrat, A.A. Al-Khedhairi H-SS. ZnO nanoparticles induced oxidative stress and apoptosis in HepG2 and MCF-7 cancer cells and their antibacterial activity. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* **2014**,117,267-276.
- Reddy, K.M.; Feris, K.; Bell, J.; Wingett D.G.; Punnoosea, A. Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems. *appl Phys Lett.* **2015**,27,320-331.
- Zhang, X.; Lu, Y. Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost. *Polym Rev.* **2014**,54,677-701.
- Sebe, I.; Szabó, B.; Nagy, Z. K.; Szabó, D.; Zsidai, L.; Kocsis, B.; Zelkó, R. Polymer structure and antimicrobial activity of polyvinylpyrrolidone-based iodine nanofibers prepared with high-speed rotary spinning technique. *Int J Pharm.* **2013**,458,99-103.
- Sarkar, K.; Gomez, C.; Zambrano, S.; Ramirez, Mic.; De Hoyos, E.; Vasquez, H.; Lozano, K. Electrospinning to Forcespinning. *Materialstoday.* **2010**,13,13-15.
- Japanese Industrial Standard (Z 2801). Test for antimicrobial activity and efficacy. **2001**.
- Padilla Gainza, V.; Morales, G.; Rodríguez-Tobías, H.; Lozano, K. *Optimización Para La Producción de Fibras Sub-Micrométricas de Poliácido (D,L-Láctico) Y Poli(3-Hidroxibutirato) Mediante La Técnica de Forcespinning®.* 1er avance de tesis. CIQA-Saltillo; **2017**.
- Christopherson, G.T.; Song, H.; Mao, H.Q. The influence of fiber diameter of electrospun substrates on neural stem cell differentiation and proliferation. *Biomaterials.* **2009**,30,556-
- Rodríguez-Tobías H, Morales G, Grande D. Improvement of mechanical properties and antibacterial activity of electrospun poly(D,L-lactide)-based mats by incorporation of ZnO-graft-poly(D,L-lactide) nanoparticles. *Mater Chem Phys.* **2016**,182,324-331.
- Naphade R, Jog J. Electrospinning of PHBV/ZnO membranes: Structure and properties. *Fibers Polym.* **2012**,13,692-697.
- Rodríguez-Tobías, H.; Morales, G.; Ledezma, A.; Romero, J.; Grande, D. Novel antibacterial electrospun mats based on poly(D,L-lactide) nanofibers and zinc oxide nanoparticles. *J Mater Sci.* **2014**,49,8373-8385.
- Virovska, D.; Paneva, D.; Manolova, N.; Rashkov, I.; Karashanova, D. Electrospinning/electrospraying vs. electrospinning: A comparative study on the design of poly(l-lactide)/zinc oxide non-woven textile. *Appl Surf Sci.* **2014**,311,842-850.



## “Electrospinning coaxial para el desarrollo de membranas nanoestructuradas ABS/PAN-nano-ZnO”

A. Castro-Ruiz<sup>a</sup>, H. Rodríguez-Tobías<sup>a</sup>, G. Morales<sup>a\*</sup>, G. Rivero<sup>b</sup>, G.A. Abraham<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, CP 25294, Coah., México.

<sup>b</sup> División de Polímeros Biomédicos/Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de Mar del Plata, Argentina  
[graciela.morales@ciqa.edu.mx](mailto:graciela.morales@ciqa.edu.mx)

**Resumen:** Este trabajo de investigación plantea el estudio de la obtención y caracterización morfológica, cristalográfica y térmica de materiales fibrosos tipo core-shell a base de poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) (core) /poliacrilonitrilo (PAN)-nanopartículas de óxido de zinc (nano-ZnO) (shell), bajo la influencia de parámetros y condiciones específicas del electrohilado coaxial. En estudios preliminares se determinó la concentración óptima de ABS (35% m/v) y PAN (6% m/v) para la formación de fibras homogéneas. Adicionalmente, los resultados mostraron que la incorporación de nano-ZnO (15, 25 y 30% en peso) condujo a un decremento en el diámetro promedio de fibra, atribuible al aumento de la viscosidad de la solución precursora y al incremento de la densidad de carga. La estabilidad térmica de los materiales se vio afectada por la presencia las nano-ZnO, consecuencia del efecto catalítico del óxido metálico sobre las reacciones de degradación del poliacrilonitrilo.

**Keywords:** electrospinning- nanopartículas-fibras- coaxial

### Introducción.

El empleo de membranas poliméricas, destacando aquellas funcionalizadas con nanopartículas de óxidos metálicos, ha surgido como una innovación a los procesos para tratamiento de aguas, ya que poseen un alto rendimiento por el efecto sinérgico entre ambos componentes, con excelentes propiedades mecánicas, morfológicas y químicas para la remoción de contaminantes<sup>1</sup>. En este sentido, el ZnO ha sido ampliamente utilizado por su excelente actividad antibacteriana y fotocatalítica permitiendo la eliminación de agentes patógenos, contaminantes orgánicos e inorgánicos<sup>2</sup>; dichas propiedades se ven incrementadas o mejoradas cuando los materiales se disponen en escala nanométrica. Por su parte, el ABS es un copolímero con gran demanda debido principalmente a sus excelentes propiedades térmicas, químicas y mecánicas. No obstante, a la fecha se ha utilizado de forma limitada para preparar membranas nanofibrosas.<sup>3</sup> Así, en el presente trabajo se muestran resultados del desarrollo de membranas consistentes en fibras submicrométricas de ABS y nanopartículas de ZnO, mediante la técnica de *electrohilado coaxial*. Además, se establece un análisis de la influencia de las nano-ZnO sobre las características morfológicas de las fibras obtenidas. Por último, se abordan aspectos relacionados con la

influencia de las nano-ZnO sobre el desempeño térmico de los materiales obtenidos.

### Parte experimental.

#### Materiales.

Poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS, Terluran<sup>®</sup> GP-35,  $\overline{M}_w = 150 \text{ kg mol}^{-1}$ ) y poliacrilonitrilo (PAN,  $\overline{M}_w = 200 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) provistos por Polysciences, Inc. e Ineos Styrolution, respectivamente. *N,N*-dimetilformamida (DMF) grado ACS (Laboratorios Cicarelli). En la síntesis de las nanopartículas de ZnO se utilizó acetato de zinc ( $\text{ZnAcO}_2$ ) e hidróxido de potasio (KOH), ambos provistos por Aldrich. Como solvente se empleó metanol (MeOH) (purificado por destilación fraccionada sobre CaO). La síntesis se llevó a cabo en un equipo de microondas multimodal marca CEM modelo MARS 6.

#### Preparación de soluciones precursoras

Se prepararon soluciones de ABS en DMF a distintas concentraciones de (14 a 40% m/v). Por otro lado, se prepararon las dispersiones de nano-ZnO en soluciones de PAN/DMF, tomando en cuenta las diferentes concentraciones relativas al total de polímeros, esto se llevó a cabo bajo agitación constante por 6 h a 60°C. Las viscosidades de las soluciones poliméricas de ABS se determinaron usando un reómetro Anton Paar, modelo physica MCR

301 con una configuración cono-plato (diámetro 50 mm, ángulo de 2° y gap de 0.205) a 25°C.

### Elaboración y caracterización de materiales fibrosos basados en ABS/PAN-nano-ZnO

Para el proceso de electrohilado se utilizó un equipo YFLOW modelo 2.2.D-350 de doble polarización, con capacidad de incorporar un dispositivo coaxial, y visualización *in situ* del cono de Taylor mediante cámara de video. Para cada ensayo, se usaron 10 mL de solución polimérica, y el proceso de electrohilado se efectuó bajo las siguientes condiciones: flujo de solución polimérica interna(ABS)-externa(PAN-nano-ZnO) 1-1.5 mL/h, respectivamente, 18-23 kV, colector de aluminio, y una distancia de 20 cm desde la punta de la aguja hasta el colector durante un periodo de 3 horas a una temperatura de  $22 \pm 4^\circ\text{C}$  y una humedad atmosférica de  $50 \pm 9.6\%$ . Las fibras fueron sometidas a vacío durante 1 h, para remover el disolvente residual y finalmente se almacenaron en bolsas plásticas en presencia de un desecante.

El análisis morfológico de las fibras se realizó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6460LV, y las imágenes obtenidas se utilizaron para la determinación del diámetro promedio de fibra ( $D_f$ ) y la correspondiente distribución. Las medidas de diámetro se realizaron en el programa *Image Pro-Plus 6.0* y mediante *Origin Pro-8.0*, el procesamiento de los datos fue representado por medio de histogramas donde se reflejan las frecuencias relativas que representan los valores más probables en función de la amplitud de la distribución del tamaño de diámetro de las fibras.

La caracterización cristalográfica se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX). Las propiedades térmicas se evaluaron mediante análisis termogravimétrico (TGA, TA Instruments, Q400) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, TA Instruments, Q200).

## Resultados y discusión.

### Estudio reológico de las soluciones poliméricas de ABS

La formación de fibras poliméricas está determinada por el grado de enmarañamiento, es decir, existe una concentración crítica ( $C^*$ ) que permite la formación de fibras continuas.<sup>4</sup> Para determinar dicha concentración crítica se debe determinar la viscosidad a esfuerzo de corte cero de soluciones a distinta

concentración de polímero.<sup>5</sup> Así, se llevó a cabo un estudio reológico de soluciones de ABS a distintas concentraciones para determinar la viscosidad a corte cero cuyos valores fueron graficados para estimar la concentración crítica de enmarañamiento (Figura 1). Se pudo observar que a bajas concentraciones de ABS ( $C < 15\%$ ) la viscosidad se mantiene en 1 Pa·s, mientras que al superar dicha concentración y hasta 25% hubo un incremento paulatino que alcanzó ca. 10 Pa·s. Posteriormente, de 25 a 35% el incremento de la viscosidad es más marcado y finalmente a una concentración mayor que 35% el incremento en viscosidad es exponencial. Considerando el comportamiento reológico de la solución se puede establecer que se presentaron distintos regímenes: (i) diluido ( $C < 15\%$ ) en el cual las cadenas poliméricas están completamente separadas unas de otras, (ii) el semi-diluido no entrelazado ( $15\% < C < 25\%$ ) en el cual aún no hay enmarañamiento suficiente de las cadenas de poliméricas para lograr un incremento de la viscosidad, (iii) semi-diluido entrelazado donde existe una densidad de enmarañamiento considerable como para incrementar la viscosidad de la solución, es decir, la concentración crítica ( $C^* \approx 25\%$ ) y (iv) concentrado ( $C \gg C^*$ ) donde ocurre un enmarañamiento de cadena apto para producir un incremento exponencial de la viscosidad.

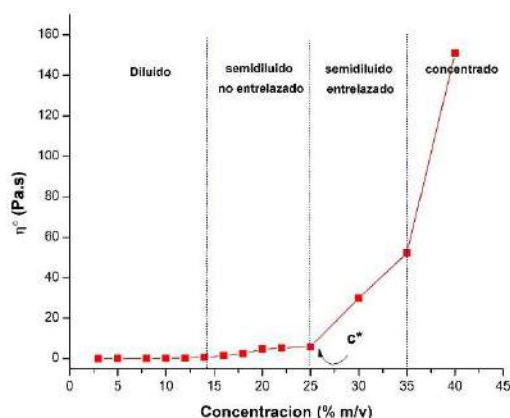


Figura 1. Viscosidad aparente en función de la concentración de soluciones de ABS.

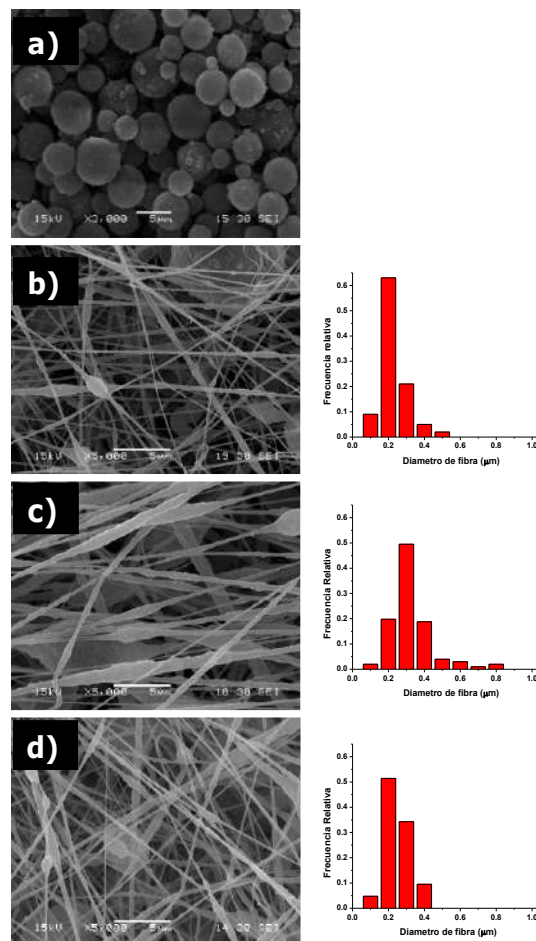
### Materiales fibrosos basados en ABS/PAN/nano-ZnO.

### Electrohilado de ABS

Con la finalidad de optimizar las condiciones para la obtención de los materiales basados en fibras coaxiales de ABS/PAN-ZnO, en primera instancia se llevó a cabo el electrohilado de soluciones precursoras de ABS a concentraciones desde 14 hasta 40% m/v a una velocidad de flujo de 1 mL/h, con una tensión aplicada en un intervalo de 17-21 kV y distancia boquilla-colector de 20 cm.

En la Figura 2 se presentan una serie de micrografías obtenidas por SEM de los materiales basados en ABS. En dichas imágenes se puede apreciar que el incremento en la concentración polímero favoreció la formación de fibras homogéneas y disminuyó la presencia de defectos ovoides hasta una concentración de 35%. Es importante señalar que el empleo de una solución más concentrada (40%) provoca nuevamente la aparición de defectos. Este comportamiento puede explicarse en términos de enmarañamiento de las cadenas poliméricas, ya que las soluciones diluidas exhiben un bajo grado de enmarañamiento y el fluido polimérico eyectado de la boquilla del equipo de electrohilado se romperá en gotas antes de llegar al colector por el efecto de la tensión superficial. Al incrementarse la concentración de la solución, el enmarañamiento será suficiente para estabilizar el fluido y formar las fibras, mientras que si la solución está muy concentrada las fibras no se podrán formar ya que se dificulta el paso de la solución a través del capilar.<sup>6</sup>

En lo que se refiere a los parámetros morfológicos, se determinó el diámetro promedio de fibra ( $\bar{D}_f$ ) y su distribución. Para el caso de los materiales fibrosos derivados de la solución de ABS al 30%, éstos presentaron un  $\bar{D}_f$  de 200 nm con una distribución de tamaños de fibras de 100-600 nm. Al aumentar la concentración de la solución a 35% se incrementó el  $\bar{D}_f$  a 300 nm, con una distribución de 100 hasta 800 nm, mientras que al usar la concentración máxima se generan fibras con  $\bar{D}_f$  igual a 200 nm y una distribución de tamaños desde 100 nm a 400 nm. El incremento en el diámetro de las fibras se asocia a un incremento en proporción de material polimérico en la solución, de acuerdo con lo esperado, mientras que la disminución del diámetro a la concentración máxima se debe a la inestabilidad del material eyectado formando secciones de fibra más ricas en polímero que están unidas por fibras muy delgadas.

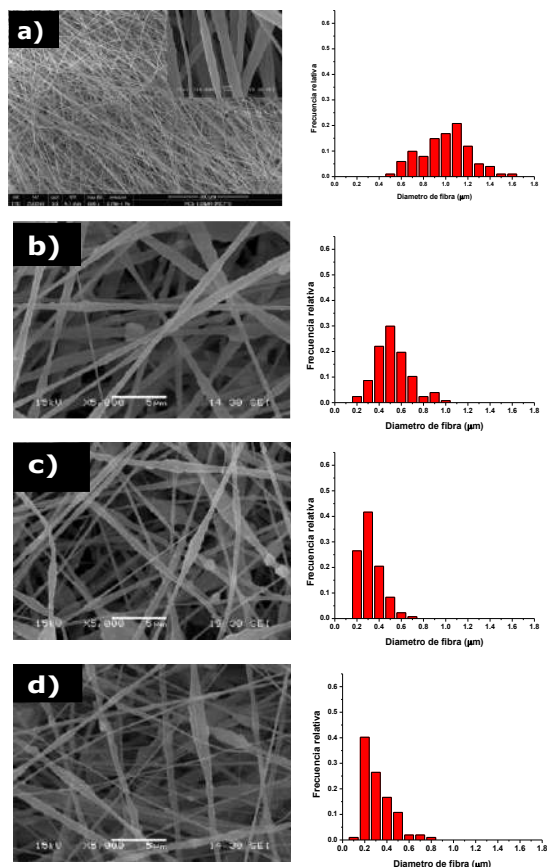


**Figura 2.** Micrografías SEM de los materiales derivados del electrohilado de soluciones de ABS al (a) 14 (b) 30 (c) 35 y (d) 40 % m/v en DMF

Tomando como base los resultados de la obtención de fibras uniaxiales de ABS, se procedió a elaborar las fibras coaxiales partiendo de soluciones de ABS y PAN al 35 y 6%, respectivamente, manteniendo un proceso estable. En la Figura 3-a se aprecia que el proceso de electrohilado coaxial ABS/PAN genera fibras libres de defectos con diámetro promedio de 1100 nm y una amplia distribución de diámetros que abarca desde los 600 nm hasta 1600 nm.

Respecto a la formación de las fibras coaxiales con nano-ZnO, fue necesario ampliar el intervalo de tensión utilizado, es decir, una vez iniciado el proceso

fue necesario aumentar paulatinamente la tensión de 18 a 23 kV. Concerniente a la morfología de las fibras coaxiales, se observó que la adición de nano-ZnO propició la aparición de defectos y éstos se incrementaron conforme se aumentó el contenido de nanopartículas (ver Figura 3-(b-d)).

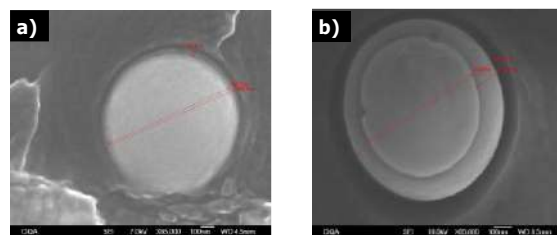


**Figura 3.** Micrografías SEM de (a) fibras coaxiales ABS/PAN sin nano-ZnO y fibras coaxiales compuestas con (a) 15, (b) 25 y (c) 30 % de nano-ZnO.

Estos defectos ovoides podrían ser producto de aglomerados de nanopartículas o imperfecciones morfológicas resultado de la alteración de las propiedades físicas de las soluciones precursoras al agregar las nano-ZnO. Cabe resaltar que el diámetro de las fibras coaxiales ABS/PAN sin nano-ZnO es un 50% mayor respecto a los diámetros de las fibras uniaxiales de ABS. Por su parte, en las fibras coaxiales con 15, 25 y 30% de nano-ZnO los diámetros promedio de fibra son de 500, 300 y 200 nm, respectivamente, donde el diámetro promedio de

fibra decrece a medida que se incrementa el contenido de nanopartículas.

Respecto a la morfología de las fibras coaxiales, se muestra en la Figura 4 las micrografías SEM las imágenes de las fibras coaxiales de ABS/PAN con y sin nano-ZnO. La Figura 4-a muestra la fibra estructurada tipo núcleo-coraza, donde el diámetro interno y externo es de 922.9 y 42.4 nm, respectivamente. Del análisis morfológico microestructural de las fibras coaxiales ABS/PAN con nano-ZnO (Figura 4-b) se observa un claro aumento de la coraza (PAN-nano-ZnO) y la disminución del núcleo conformado por ABS. Este fenómeno se atribuye a la alta concentración de nano-ZnO en la parte externa de la fibra, de tal forma que al ser sometidas a electrohilado ambas soluciones, la exterior, debido a la alta densidad de carga aportada por las nano-ZnO, ejerce un efecto restrictivo sobre el flujo de la solución de ABS que forma el núcleo, conduciendo a una disminución de éste.



**Figura 4.** Micrografías SEM de fibras coaxiales ABS/PAN, (a) sin nano-ZnO, (b) con 30% de nano-ZnO.

### Caracterización cristalográfica

En la Figura 5 se muestran los difractogramas en el que se registran los picos de difracción que corresponden al ZnO, de los cuales se destacan tres máximos de difracción intensos ubicados en 31.73°, 34.48° y 36.2°, valores que corresponden a los planos (100), (002) y (100) característicos de la estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita del ZnO. En el caso de las fibras coaxiales éstas exhiben un pico ancho a 17.3° correspondiente a la fase ortorrómbica (110) del poliacrilonitrilo (Figura 5-b)<sup>7</sup> y a su vez exhibieron las señales características del ZnO. Es importante notar que la intensidad de las señales asociadas con la fase del ZnO fue proporcional al aumento de la concentración de nanopartículas.

**Caracterización Térmica**

En la Figura 6-a, se pueden apreciar los patrones de degradación de las fibras de ABS-PAN que contienen diferentes cantidades de nano-ZnO. Las curvas que muestran la degradación térmica de las fibras coaxiales presentan tres pérdidas de peso importantes: las dos primeras están relacionadas con una ligera pérdida de peso hasta 338°C, atribuida a la descomposición del polibutadieno principalmente en forma de butadieno, conjuntamente con la

descomposición de los anillos aromáticos de la parte poliestirénica (de 338°C a 426°C) y finalmente, la descomposición (por encima de 482°C) de las moléculas remanentes constituidas principalmente por la fase de SAN.<sup>8-9</sup> En el caso de la fase de PAN la primera pérdida de peso, entre 100 y 110°C, está relacionada con la liberación de trazas de agua o humedad del material.

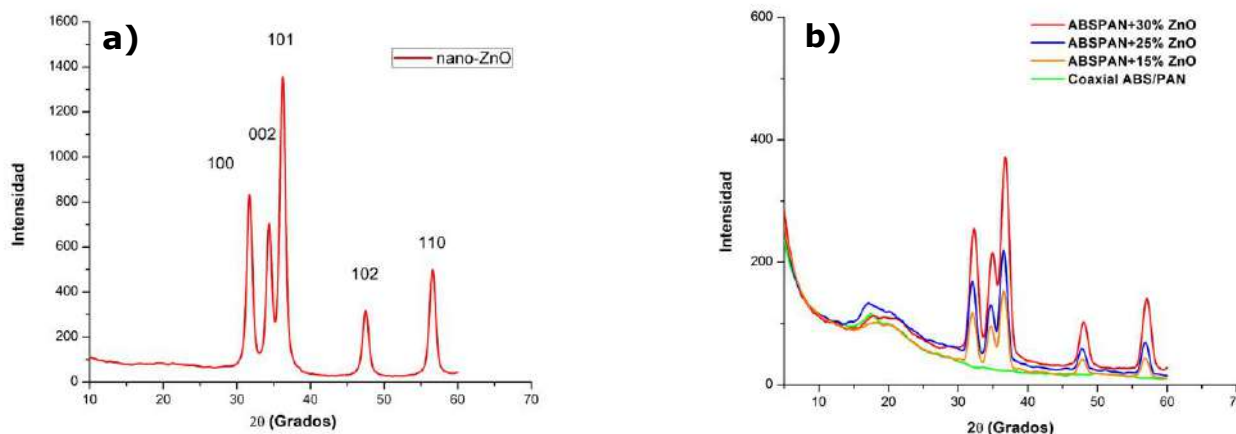


Figura 5. Difractogramas de (a) nano-ZnO (b) fibras coaxiales de ABS/PAN-nano-ZnO

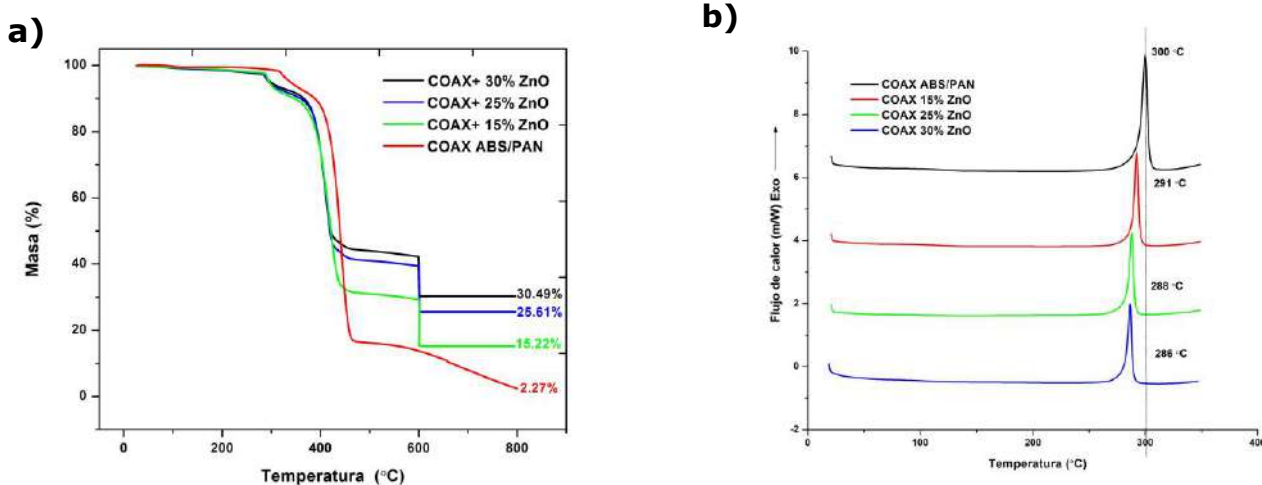


Figura 5. Termogramas TGA de (a) Membranas coaxiales ABS/PAN con nano-ZnO (b) DSC primer ciclo de calentamiento de membranas modificadas con diferentes cantidades de óxido de zinc

Por otro lado, se observó una pérdida de peso hasta 306°C atribuida a la descomposición de la cadena

hidrocarbonada y grupos CN del polímero. Y la tercera caída de peso, alrededor de 600°C, producto de la

pirólisis de las fibras y la eliminación del residuo carbonoso en presencia de oxígeno. En el caso de las fibras de ABS-PAN puras, estas generan un residuo carbonoso de 2.27% en peso, mientras que los residuos de la degradación de las fibras compuestas representaron un 15.22, 25.61 y 30.49 % en peso, por lo que es posible inferir, dada la estabilidad de las nanopartículas de óxido de zinc a temperaturas por encima de los 600°C, que los porcentajes de residuos estarían asociados con el contenido teórico inicial de las nanopartículas en las soluciones precursoras.

En la Figura 5-b se muestra un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las fibras coaxiales con y sin nanopartículas en un primer ciclo de calentamiento. En todos los casos fue posible observar una única temperatura de descomposición correspondiente a la formación de un residuo carbonoso entre 286 y 300°C. La presencia de nanopartículas de óxido de zinc en el material promueve la disminución de la temperatura a la cual se descompone el material de partida; lo que pudiera atribuirse a que al calentarse el PAN en el intervalo de 200-300°C, se promueven las reacciones de ciclización y deshidrogenación formando un derivado de PAN conjugado (CPAN) con estructura de escalera ciclada.<sup>10</sup>

## Referencias

1. Kamelian, F. S.; Mousavi, S. M.; Ahmadpour, A. Al  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}_2$  Entrapped ABS Membranes: Preparation, Characterization and Study of Irradiation Effect. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 1481–1489.
2. Singh, V.P.; Sandeep, K.; Kushwaha, H.S.; Powar, S.; Vaish, R. Photocatalytic, hydrophobic and antimicrobial characteristics of ZnO nano needle embedded cement composites. *Constr. Build. Mater.*, **2018**, *158*, 285–294.
3. Kamelian, F.S.; Saljoughi, E.; Shojae. Modifications and Research Potentials of Acrylonitrile/Butadiene/Styrene (ABS) Membranes: A Review. *Polym. Compos.* **2017**, *16*, 101–113.
4. Gupta, P.; Elkins, C.; Long, T.E.; Wilkes, G.L. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 4799–4810.
5. Ren, L.; Pandit, V.; Elkin, J.; Denman, T.; Cooper, J.A.; Kotha, S.P. Large-scale and highly efficient synthesis of micro- and nano-fibers with controlled

## Conclusiones.

En este trabajo se lograron establecer las condiciones óptimas para la obtención de fibras basadas en ABS (núcleo) y nanopartículas de ZnO, utilizando PAN como capa exterior (coraza), mediante la técnica de electrohilado coaxial. Los estudios realizados demuestran que la técnica en cuestión es eficiente para la fabricación de membranas híbridas ABS/PAN-nano-ZnO cuya morfología relativamente homogénea se ve afectada por la presencia de las nanopartículas de ZnO en la superficie de la fibra, sin modificación de la fase cristalina de la nano-ZnO, así como la consecuente mejora de la estabilidad térmica de la matriz fibrosa. Estos materiales híbridos son novedosos y prometedores en aplicaciones tales como la purificación de agua y degradación de contaminantes orgánicos.

## Agradecimientos.

Los autores agradecen al CONACyT por la beca otorgada a Ángel Castro Ruiz. Los autores también agradecen a Enrique Jiménez, Pablo Acuña, Esmeralda Saucedo y Liliana Naranjo por su asistencia técnica relacionada con la evaluación de las propiedades reológicas, térmicas y obtención de imágenes por SEM, respectivamente.

fiber morphology by centrifugal jet spinning for tissue regeneration, *Nanoscale*. **2013**, *5*, 2337.

6. Sill, T.J.; Von, H.A. Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering, *Biomaterials*, **2008**, *29*, 1989.

7. Zhao, R.; Li, X.; Li, Y.; Li, Y.; Sun, B. Functionalized magnetic iron oxide/polyacrylonitrile composite electrospun fibers as effective chromium (VI) adsorbents for water purification, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *505*, 1018–1030.

8. Suzuki, M.; Wilkie, C.A.; The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *47*, 217–221.

9. Polli, H.; Pontes, L.A.; Araujo, A.S.; Barros, J.M.F.; Fernandes, V.J. Degradation behavior and kinetic study of ABS polymer, *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. **2009**, *95*, 131–134.

10. Yang, L.X.; X. Zhao.; Wang, D.; R. Yin.; Li, X. Facile preparation of well-dispersed ZnO/cyclized polyacrylonitrile nanocomposites with highly enhanced visible-light photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *204*, 304–315.

## Remoción de Arsénico (V) presente en agua sintética mediante el uso de copolímeros entrecruzados como adsorbentes

Judith Cardoso-Martínez <sup>a\*</sup>, Yván de Jesús Álvarez-Tamayo <sup>a,b</sup>, Eloisa Anleu-Avila <sup>b</sup>

a) Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Depto Física, Área Polímeros, San Rafael Atlixco 186, Col Vicentina Cp. 09340, Cd. Mex; b) Universidad Nacional Autónoma de México. FES-Z, Av. Guelatao 66 Col. Ejercito de Oriente CP. 09230, Cd Mex. jcam@xanum.uam.mx

**Resumen:** Uno de los contaminantes de origen natural es el arsénico: en aguas subterráneas (As III) y en superficiales (As V); es un metaloide altamente tóxico que ha producido problemas de salud en personas que utilizan agua de pozos, principalmente en las zonas semiáridas de México. Una de las técnicas para remover el As del agua es el uso de resinas porosas. Se sintetizaron dos copolímeros entrecruzados con divinilbenceno y el cloruro de 4-vinilbencilo (CAT) e impregnados con óxidos de hierro al 4% (CAT-HFO4) y al 6% (CAT-HFO6). Fueron caracterizados por las técnicas de espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido (SEM). Posteriormente, se realizaron estudios de adsorción con los materiales CAT-HFO4, CAT-HFO6 y de dos resinas comerciales: AMBERLITA y RESINTECH, utilizando agua sintética conteniendo arsénico (V) a diferentes concentraciones (5 a 50 mg/L). Los datos experimentales obtenidos se analizaron utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson. El análisis de error demostró que el modelo de Redlich Peterson describió mejor los datos. La capacidad máxima de adsorción de los materiales de acuerdo al modelo de Langmuir fue: (CAT-HFO4)-1.03 mg/g; (CAT-HFO6)-0.962 mg/g; (AMBERLITA)-1.732 mg/g y (RESINTECH)-3.23 mg/g, donde se observó que las resinas sintetizadas están con valores cercanos a las comerciales.

### Introducción.

El arsénico (número atómico 33) es un elemento que ocupa el vigésimo lugar en abundancia natural, que comprende aproximadamente el 0.00005% de la corteza terrestre, el 14<sup>º</sup> en el agua de mar y el 12<sup>º</sup> en el cuerpo humano (Zhang *et al.* 2008). El arsénico presente en el medio ambiente proviene de fuentes naturales, generalmente asociadas a procesos geológicos, como la meteorización a partir de rocas parentales o las emisiones volcánicas; también puede originarse de actividades antropogénicas como la minería, fundición de metales, o su uso en fórmulas de pesticidas y conservantes de la madera.

Los niveles de arsénico en el ambiente son variables, ya que puede unirse a partículas y cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o suelo o por acción de microorganismos.

El arsénico está presente en las aguas naturales como especie disuelta como oxianiones en dos estados de oxidación, arsénico trivalente As(III) y arsénico pentavalente As(V) y con menos frecuencia como As(0) y As(-III). El arsénico (V) aparece como H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> y sus correspondientes productos de disociación [(H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (HAsO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> y (AsO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>] mientras que el arsénico trivalente (III) aparece como H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> y sus correspondientes productos de disociación [(H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>,

(HAsO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> y (AsO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup>]. Las especies pentavalentes predominan y son estables en ambientes aeróbicos ricos en oxígeno. Los arsenitos trivalentes predominan al reducir de forma moderada los ambientes anaerobios, como las aguas subterráneas (Bodek *et al.* 1998)

Las norma oficial mexicana que establecen los límites máximos permisibles de arsénico en agua potable es la NOM-127-SSA1-1994, la cual establece como límite 0.025 mg/L de arsénico.

Una de las técnicas utilizadas para eliminar arsénico es el empleo de resinas con alta grado de entrecruzamiento con nanopartículas de hierro (Wang *et al.*, 2011). De acuerdo a lo anterior, el objetivo del proyecto es obtener resinas hiperentrecruzadas impregnadas con oxihidróxidos de hierro (III) para eliminar arsénico en aguas sintéticas, con tamaño de partícula aproximadamente de 1 mm.

### Parte experimental.

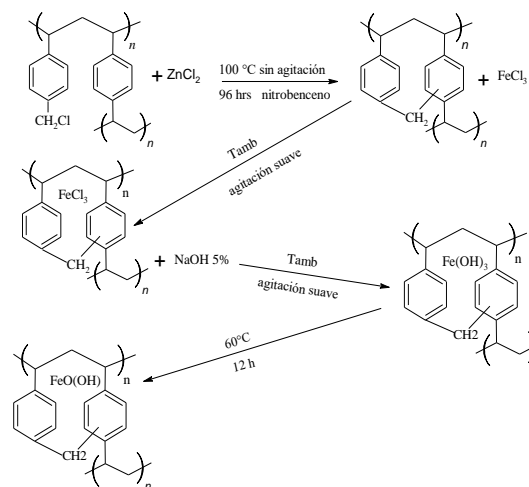
**Materiales.** Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (98% Meyer). AIBN (98%), FeCl<sub>3</sub> (97%). C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (80%), ZnCl<sub>2</sub> (97%) y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (99%) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin posterior purificación, excepto los monómeros que fueron destilados a presión reducida

La síntesis en suspensión se realizó en un reactor de 1 L acoplado con un refrigerante, un sistema de adición, un agitador mecánico con tres propelas y entrada para nitrógeno. A él se le adicionó 500 mL de agua desionizada y se calentó en un baño de aceite a 60°C. Se agregó 1.40 g de alcohol polivinílico previamente disuelto en 100 mL de agua desionizada a 80°C. Se ajustó la agitación en el reactor a 80 rpm y se agregó gota a gota una mezcla de 20 mL de 4VBC, 15.2 mL de DVB (relación molar 60:40), 0.33 g de AIBN, 33 mL de tolueno como porógeno. El sistema de reacción se mantuvo a 60°C y 80 rpm durante 8 horas. Las perlas formadas se filtraron y se lavaron con una mezcla agua-acetona en un equipo Soxhlet, se secaron en un horno de vacío a 100°C durante 24 horas.

El copolímero CAT se dividió en dos lotes, cada uno se puso en un matraz bola de 100 mL de fondo redondo con 15 mL de nitrobenzono a temperatura ambiente durante 24 horas para que se hinchara. A cada matraz se le agregó 2.5 g de ZnCl<sub>2</sub> y se colocaron en un baño de aceite a 100°C durante 96 horas. Las perlas se filtraron a vacío y se lavaron con etanol en un equipo Soxhlet para eliminar el nitrobenzono. Cada lote se colocó en un matraz erlenmeyer de 250 mL, al primero se le adicionó 100 mL de una solución de FeCl<sub>3</sub> al 4% en peso, mientras que al segundo 100 mL de una solución FeCl<sub>3</sub> al 6%, ambos matraces se agitaron suavemente en el agitador multipropósito por 24 horas. Las resinas se filtraron a vacío y se llevaron a sequedad. Cada lote de resina se colocó en un matraz erlenmeyer de 250 mL con 100 mL de solución de NaOH 5% en peso con agitación suave por 24 horas y después se filtró a vacío. Por último, cada lote de resina se colocó en un matraz bola de fondo redondo de 100 mL en un baño de aceite a 60°C durante 12 horas para dar lugar a la formación del oxihidróxido de hierro (III) y se etiquetaron como CAT-HFO4 y CAT-HFO6. En la Figura 1 se muestra el proceso de hiperentrecruzamiento, impregnación de FeCl<sub>3</sub> y formación del oxihidróxido de hierro (III) en el copolímero CAT.

#### Caracterización fisicoquímica

El análisis de espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer (Spectrum GX) con un accesorio de ATR. Los análisis se realizaron en un intervalo de 4000 cm<sup>-1</sup> a 580 cm<sup>-1</sup>. El análisis



**Figura 1** Procesos de hiperentrecruzamiento, impregnación de FeCl<sub>3</sub> y formación de oxihidróxidos de hierro (III) en el copolímero CAT

termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer Analyzer Pyris 1 TGA. La temperatura máxima fue 600°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min bajo un flujo de nitrógeno. La morfología de los materiales CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6 se obtuvo en un microscopio de alta resolución modelo JSM-7600F, previo al análisis, las muestras fueron secadas y partidas por la mitad para que se cubrieran con plasma de oro para ajustar la conductividad eléctrica. También se determinó la cantidad de hierro, oxígeno y carbono de los copolímeros CAT-HFO4 y CAT-HFO6 utilizando el sistema de energía dispersiva con emisión de campo (FE-SEM-EDS) por sus siglas en ingles.

#### Pruebas de adsorción

Para realizar el estudio de adsorción se puso en contacto 0.1 g de material correspondiente (CAT-HFO4, CAT-HFO6 y las resinas comerciales: AMBERLITA y RESINTECH) con 10 mL de cada una de las soluciones con concentraciones de 0 a 50mg/L de arsénico(V). Se realizó la prueba a un pH=8 haciendo el ajuste con NaOH o HNO<sub>3</sub> 0.1M. Las muestras se agitaron suavemente en el equipo multipropósito durante 72 horas. Las muestras se filtraron por gravedad y el filtrado se diluyó hasta una concentración de 40 µg/L en diferentes matraces aforados de 25 mL, para que estuviera dentro del límite de detección del espectrofotómetro de absorción atómica.



Se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de la marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 700.

## Resultados y discusión.

### Síntesis del copolímero CAT

De la síntesis de las resinas se obtuvieron esferas blancas, lisas, homogéneas que se presentan en la Figura 2, donde el inciso a) se muestran esferas del mismo tamaño, mientras que en el inciso b) se puede apreciar esferas de diferente diámetro que están entre el intervalo de 0.5 y 1.5 mm.

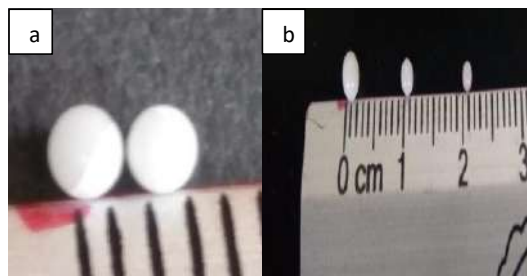


Figura 2. Fotografías del copolímero CAT a) perlas cristalinas, b) dispersión de los diámetros de las esferas

### Formación del oxihidróxido de hierro (III) en el copolímero CAT.

Para poder llevar a cabo el hiperentrecruzamiento en el copolímero CAT, se realizó primero el hinchamiento de éste en nitrobenzenu y en agua. El porcentaje de hinchamiento se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ hinchamiento} = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} * 100\%$$

De acuerdo al valor obtenido del porcentaje de hinchamiento 69% en nitrobenzenu y 9% en agua, se pudo determinar que el copolímero CAT puede generar un alto grado de entrecruzamiento.

En la Figura 3 inciso a) se presenta el proceso de hinchamiento, en el inciso b) se muestra el producto que se obtuvo en la etapa de hiperentrecruzamiento que tiene el mismo aspecto para los dos lotes del copolímero CAT, en el inciso c) aparece el sólido que corresponde a la etapa de formación del oxihidróxido de hierro (III) donde se usó el  $\text{FeCl}_3$  al 4% se observa que las esferas del CAT-HFO4 adquirieron un color pardo rojizo. Por último, en el inciso d) se exhiben las esferas que corresponde a la etapa de formación del

oxihidróxido de hierro (III) en él se utilizó el  $\text{FeCl}_3$  al 6% las cuales adquirieron una coloración negra.

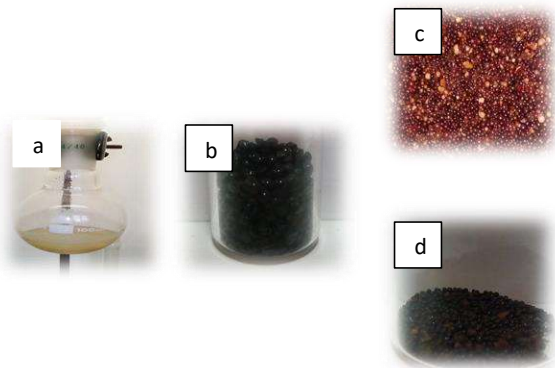
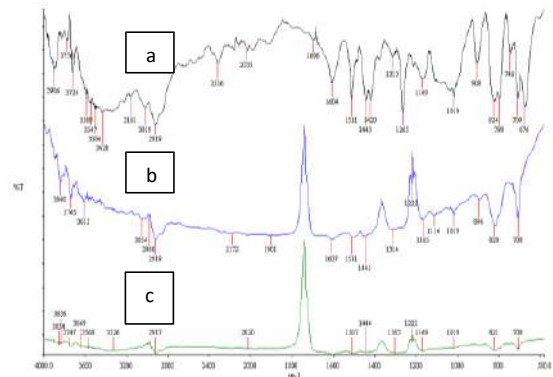


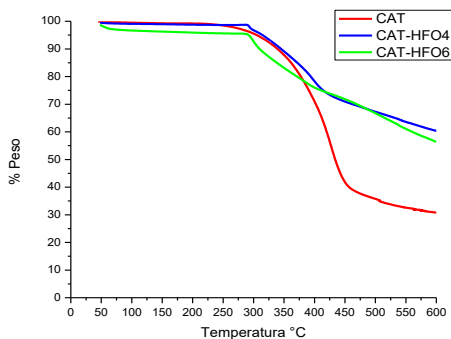
Figura 3 Etapas del proceso de formación de oxihidróxidos de hierro (III) en el copolímero CAT: a) Etapa de hinchamiento, b) hiperentrecruzamiento, c) Copolímero CAT-HFO4, d) Copolímero CAT-HFO6.

En la Figura 4 se muestran los espectros infrarrojos del copolímero CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6, donde podemos observar que en el espectro del copolímero CAT aparece una banda ancha en  $3400 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo (OH) del agua y que en los espectros del CAT-HFO4 y CAT-HFO6 aparece como una banda muy ancha, lo que nos indica que éstos son más higroscópicos. En los tres espectros aparece la banda cerca de  $2919 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al metileno de la cadena alifática de los copolímeros. Todos los espectros muestran bandas de absorción en  $1604, 1511, 1443$  y  $1420 \text{ cm}^{-1}$  que están asociadas a las vibraciones C=C de los anillos aromáticos, las cuales al parecer disminuyen de intensidad en los espectros del CAT-HFO4 y CAT-HFO6 por el hiperentrecruzamiento y la formación del oxihidróxido de hierro (III), los cuales generan rigidez en los polímeros. La banda importante es la del enlace C-Cl que aparece en  $676 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro del CAT y no aparece en los copolímeros CAT-HFO4 y CAT-HFO6, debido a que se realizó la reacción de hiperentrecruzamiento con el  $\text{ZnCl}_2$  en la cual se desplaza al Cl del cloruro de 4-vinilbencilo.



**Figura 4** Espectros de FTIR de: a) Copolímero CAT; b) Copolímero CAT-HFO4, c) Copolímero CAT-HFO6

En la Figura 5 se presentan los termogramas de los copolímeros CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6. El copolímero CAT presentó un 1 % de humedad y su mecanismo de descomposición se realizó en una sola etapa e inició en 235°C y terminó en 475°C con una pérdida de peso del 61 %, en donde se pierde la mayor parte de la muestra, lo cual indica que este material presenta buena estabilidad térmica debido al agente entrecruzante. Cuando la muestra se calentó hasta los 600 °C quedó como residuo el 31%. En cuanto a los materiales CAT-HFO4 y CAT-HFO6 se pudo observar que tenían aproximadamente un 3% de humedad y se considera una sola etapa de descomposición para ambos materiales que comenzó en 280°C y terminó en 450 °C. A la temperatura de 600°C quedó como residuo el 60% para el CAT-HFO4 mientras que para el CAT-HFO6 un 56% de residuo, lo cual indica que la presencia del oxihidróxido de hierro (III) mejora la



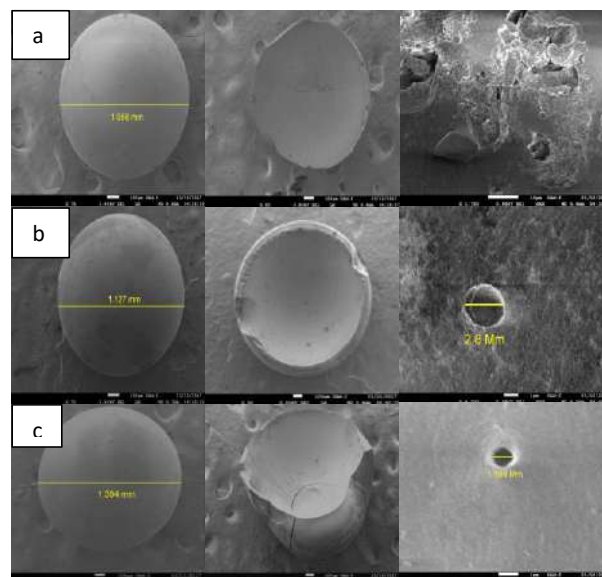
estabilidad térmica de los materiales.

**Figura 5** Termogramas de CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6

En la Figura 6 se muestran las micrografías de los copolímeros CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6 tomadas a diferente resolución, en el inciso a) corresponden al CAT, en la primera imagen se observa una esfera bien definida de diámetro 1.058mm, la segunda imagen corresponde a una esfera cortada por la mitad, se puede observar que la esfera es hueca, este resultado corrobora que las esferas son quebradizas, la tercera imagen muestra que en la parte interna de la esfera existe rugosidad.

En el inciso b) de la Figura 6 aparecen las micrografías del CAT-HFO4, la primera imagen muestra una esfera homogénea de diámetro de 1.127 mm, la segunda imagen corresponde a la esfera cortada a la mitad siendo también hueca, la tercera imagen nos deja ver la existencia de un poro de 2.8 µm y no se observa rugosidad.

En el inciso c) de la figura 6 se encuentran desplegadas las micrografías del CAT-HFO6, la primera imagen se distingue una esfera de diámetro de 1.394 mm, en la segunda imagen corresponde a una esfera partida a la mitad siendo también hueca y se pueda apreciar que la pared es más delgada, la tercera imagen denota que el interior de la esfera no presenta rugosidad pero si poros de 1.106 µm de diámetro. Los diámetros de los poros están dentro de la clasificación de IUPAC para materiales macroporosos.



**Figura 6.** Imágenes SEM: a) CAT; b) CAT-HFO4; b) CAT-HFO6

En la tabla 1 aparecen los %C, %O y %Fe que se determinaron con la técnica dispersiva con emisión de

campo en el microscopio electrónico de barrido (FE-SEM-EDS). Tal estudio se realizó a los copolímeros CAT-HFO4 y CAT-HFO6. Se puede observar que el %C se encuentra en ambos copolímeros muy cercanos y esto, nos indica que el hiperentrecruzamiento se realizó casi en la misma magnitud. Los valores del %O también son cercanos, revelando que en los copolímeros se llevó a cabo la impregnación del  $\text{FeCl}_3$ . El %Fe en el CAT-HFO4 es mayor al del CAT-HFO6 lo que indica que existió mayor impregnación en el primer copolímero.

**Tabla 1** Resultados del porcentaje de %C, %O y %Fe determinados por la técnica dispersiva emisión de campo en SEM

Polímero	%C	%O	%Fe
CAT-HFO4	58.83	28.39	11.79
CAT-HFO6	63.22	29.14	7.65

#### Isotermas de adsorción de arsénico

Cuando se terminó el tiempo de contacto entre los polímeros y las soluciones de arsénico de diferente concentración, se procedió a cuantificar la cantidad de arsénico que no fue adsorbido, considerando que el equipo de absorción atómica genera internamente la curva de calibración que se emplea para dicha cuantificación.

Una vez obtenidos los datos experimentales de equilibrio de adsorción de los copolímeros CAT-HFO4, CAT-HFO6, AMBERLITA y RESINTECH se calculó la concentración real de arsénico presente en las muestras en una hoja de cálculo programada en Excel y se obtuvo un gráfico de  $q_e$  vs  $C_e$  para analizar la dispersión de los puntos con los modelos teóricos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson.

Para determinar a qué modelo se ajustaron mejor los datos experimentales, se usaron dos métodos de análisis de error: el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y la chi-cuadrada ( $\chi^2$ ). El ajuste de los datos experimentales para cada uno de los modelos y la evaluación de los parámetros se realizó con el software "Origin Pro 8", en el cual previamente se insertaron las ecuaciones de cada modelo y se resolvieron a través de regresión no lineal.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros del modelo de Langmuir, el cual permitió estimar los valores máximos de captación de arsénico ( $Q_0$ ) de cada uno de los polímeros. Donde se observa que el mejor adsorbente de arsénico fue la resina comercial

RESINTECH, mientras que el CAT-HFO4 y CAT-HFO6 adsorben en el mismo orden de magnitud que la AMBERLITA. Si la constante  $b$  representa la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato sus valores altos indican que hay una alta afinidad entre ellos, como es el caso del copolímero RESINTECH seguidos por CAT-HFO4 y AMBERLITA mientras que para el CAT-HFO6 el valor de  $b$  es el más bajo indicando que hay una baja afinidad. Asimismo se puede observar que los valores de  $R^2$  son muy cercanos a 1 y los valores de  $\chi^2$  son cercanos a 0

**Tabla 2.** Parámetros de ajuste del modelo de Langmuir

Polímero	$Q_0(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	$R^2$	$\chi^2$
CAT-HFO4	1.0369	1.2385	0.9979	0.016
CAT-HFO6	0.9620	0.2294	0.9943	0.0005
AMBERLITA	1.732	0.812	0.9735	0.0288
RESINTECH	3.23	2.276	0.9786	0.028

En el modelo de Freundlich el valor de  $K_F$  indica la cantidad de metal adsorbido para una unidad de concentración en equilibrio. La constante  $n$  de Freundlich es un parámetro empírico que varía con el grado de heterogeneidad en la superficie del adsorbente. En general  $n > 1$  revela la adsorción favorable del adsorbato. En la tabla 3 se muestran los parámetros de ajuste de Freundlich, de donde podemos decir que el polímero RESINTECH tiene el valor de  $K_F$  y el de  $n$  mayores por lo que este adsorbe más metal.

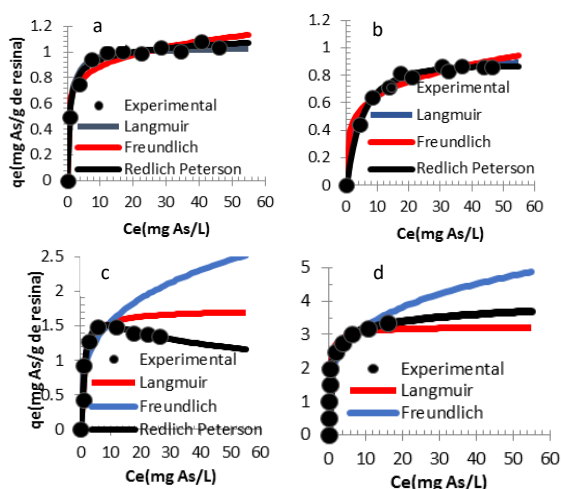
**Tabla 3** Parámetros de ajuste del modelo de Freundlich

Polímero	$K_F(\text{L/g})$	$n$	$R^2$	$\chi^2$
CAT-HFO4	0.637	6.97	0.895	0.047
CAT-HFO6	0.394	4.5968	0.9059	0.022
AMBERLITA	0.8168	3.5563	0.8543	0.053
RESINTECH	1.847	4.132	0.9168	0.111

La ecuación de Redlich-Peterson es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich de la cual el parámetro  $\beta_{RP}$  es el más importante, ya que si su valor se acerca a 0 el sistema se comporta como Freundlich, mientras que si se acerca a 1 el sistema se comporta más como Langmuir. En la Tabla 4 se muestran los parámetros de ajuste del modelo de Redlich-Peterson.

**Tabla 4** Parámetros de ajuste del modelo de Redlich Peterson

Polímero	$K_{RP}(L/g)$	$p(L/mg)$	$\beta_{RP}$	$R^2$	$\chi^2$
CAT-HFO4	1.7010	1.910	0.9514	0.9987	0.012
CAT-HFO6	0.1683	0.117	1.1020	0.9943	0.041
AMBERLITA	1.001	0.332	1.232	0.9168	0.308
RESINTECH	9.5632	3.465	0.9253	0.9854	0.019



**Figura 9.** Ajuste de los datos experimentales a las isothermas para: a) C-AT-HFO4; b) C-AT-HFO-6; c) AMBERLITA y d) RESINTECH

De acuerdo a los modelos que se han discutido los resultados muestran que el copolímero CAT-HFO6 y AMBERLITA siguen un mecanismo del tipo Langmuir: fisisorción y una monocapa con sitios de interacción equivalentes. En el caso del copolímero CAT-HFO4 y RESINTECH presentan más un comportamiento tipo Freundlich lo cual implica un proceso de quimisorción en multicapas y con sitios de interacción heterogéneo asociados a la presencia del oxihidróxido de hierro (III)

### Conclusiones.

La síntesis del copolímero CAT produjo esferas con diámetros de partícula de aproximadamente 1  $\mu$ m con poros de tamaño que se encuentran en el intervalo de 1.106 y 2.8  $\mu$ m. Los espectros de espectroscopía infrarroja permiten ver que hubo una variación entre las bandas del copolímero CAT y las correspondientes a las de los polímeros obtenidos después de realizar el hiperentrecruzamiento, la impregnación del  $FeCl_3$  y el reordenamiento para obtener el oxihidróxido de hierro (III), algunos picos disminuyeron en su intensidad debido a que las resinas adquirieron mayor rigidez por la presencia del

hierro y por la baja transmitancia que presentan las muestras al ser oscuras.

Los termogramas de todos los materiales presentaron buena estabilidad térmica tras el proceso de formación con oxihidróxido de hierro hasta 200 °C. La capacidad máxima de adsorción fue para el copolímero CAT-HFO4 con un valor de 1.03 mg/g de copolímero; sin embargo, haciendo una comparación con los materiales CAT-HFO6 de 0.962 mg/g y las resinas comerciales RESINTECH 3.230 mg/g y Amberlita 1.732, se observó claramente que su capacidad de adsorción se encuentra en el mismo orden de magnitud.

Se propone que los datos de las isothermas de adsorción de todas las resinas sintetizadas y comerciales se ajustaron al modelo de Redlich-Peterson, que de acuerdo a la constante  $\beta_{RP}$  sobrepasa el valor de 1 para el caso de la AMBERLITA y CAT-HFO6 lo cual demuestra que la isoterma se comporta como el modelo de Langmuir que señala que hay una fisisorción. Para el caso del CAT-HFO4 y RESINTECH los valores de  $\beta_{RP}$  fueron cercanos a 0 lo cual indica que se comportan como Freundlich el cual nos dice que existe una quimisorción.

### Agradecimientos.

Al CONACyT por su apoyo financiero a través del proyecto CB-2013-01 220232. P. Castillo por su apoyo técnico en la obtención de imágenes de SEM.

### Referencias.

- Bodek I.; Lyman W. J.; Reehl W. F.. *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*, Pergamon Press, Oxford, 1998.
- Wang, J.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L. Hydrous ferric oxide-resin nanocomposites of tunable structure for arsenite removal, *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 198, 241-246.
- Zhang, X.; Jiang, K.; Tian, Z.; Huang, W. Removal of Arsenic in water by anion exchange with amino groups *J. Appl. Polym Sci*, **2008**, 110, 3934-3940.

## Evaluación de las perlas de quitosano como soporte para inmovilizar a la enzima inulinasa de *Aspergillus niger*

Pablo Baltazar García<sup>a\*</sup>, María del Refugio González Ponce<sup>b</sup>.

a) Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carretera Irapuato - Silao km 12.5 Colonia El Copal, Irapuato, Guanajuato, México; b) Instituto Tecnológico Superior de Irapuato, Carretera Irapuato - Silao km 12.5 Colonia El Copal, Irapuato, Guanajuato, México.

**Resumen:** Se probó la capacidad que tienen las perlas de quitosano como soporte para la inmovilización de la enzima inulinasa de *Aspergillus niger*, usando tres factores con tres niveles cada uno. Para la investigación se utilizó un diseño factorial 3<sup>3</sup> completamente aleatorio en el software Minitab17®, los factores con sus respectivos niveles son; concentración de glutaraldehído (se usaron soluciones de 1, 2 y 3 % V/V), tiempo de activación de las perlas de quitosano (se reposaron por 30, 120 y 240 minutos) y la concentración de la enzima (se tomaron 0.1, 0.2 y 0.5 mL de una solución enzimática que tenía 125 U/mL). Para conocer la eficiencia de inmovilización enzimática, se agregó el sustrato de la inulinasa, se incubó y se midieron los productos de la hidrólisis que son los azúcares reductores (AR), a mayores valores de AR corresponden mejores condiciones de inmovilización. Los tres valores más altos de AR fueron encontrados cuando las perlas de quitosano reaccionaron con el glutaraldehído por 120 minutos y se les agregó 0.5 mL de la solución enzimática, teniendo como valor máximo 16.71 g/L de AR cuando se usó una solución de glutaraldehído al 2 % con las dos condiciones ya mencionadas.

### Introducción.

El quitosano es un polisacárido lineal que se obtiene por desacetilación extensiva de la quitina y está compuesto por dos tipos de unidades estructurales distribuidas de manera aleatoria a lo largo de la cadena: la N-acetil-D-glucosamina y la D-glucosamina, las cuales se encuentran unidas entre sí por enlaces del tipo β (1→4) glicosídicos tal como se muestra en la Figura 1 (Sánchez et al., 2017).

El quitosano es, después de la celulosa, el más abundante de los biopolímeros en la naturaleza, se obtiene del biopolímero quitina, mediante procesos secuenciales de desmineralización, desproteización y desacetilación. La quitina nativa es obtenida, principalmente, por separación directa del caparazón de crustáceos marinos (Navarro et al., 2010). El quitosano también se encuentra presente en las cutículas de los insectos y como constituyente de las paredes celulares de muchos tipos de hongos (Peniche et al., 2004).

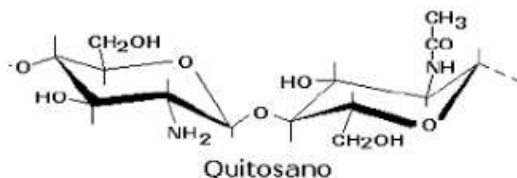


Figura 1. Estructura química del quitosano.

El quitosano es conocido como un polímero biocompatible, biodegradable y de baja toxicidad, y, por lo tanto, considerado uno de los más versátiles y ampliamente usados polisacáridos en la medicina, farmacéutica, química de polímeros, vinícola, cervecera, industria de los cosméticos y en la industria alimenticia como soporte en la inmovilización de enzimas (Navarro et al., 2010). Este resulta ser un buen soporte para la inmovilización de enzimas, incrementando así su estabilidad y permitiendo su reutilización en los procesos industriales. Las enzimas pueden fijarse por simple adsorción o enlazarse químicamente al quitosano mediante reacción con el glutaraldehído (Peniche et al., 2004).

Entre las principales características que debe tener un material para ser utilizado como soporte en la inmovilización de enzimas destacan: alta afinidad por las proteínas, disponibilidad de grupos funcionales reactivos para reaccionar con las enzimas o susceptibles a modificaciones químicas, fácil preparación en diferentes formas físicas, no ser tóxicos y presentar compatibilidad fisiológica si es requerido (Salazar et al., 2014).

### Parte experimental.

**Materiales.** El quitosano (de camarón, con 89.02 % grado de desacetilación, glutaraldehído (25 % v/v, solución acuosa), ácido 3,5-dinitrosalicílico (98 %), ácido acético (99.9 % v/v), fosfato disódico (pureza 98 %), tartrato de sodio-potasio (90 %), hidróxido de

sodio (95 %), tripolifosfato de sodio (85 %) y ácido cítrico (99 %) fueron adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich Chemical Co y todos son grado reactivo.

La inulinasa (2,1- $\beta$ -D-fructano fructanohidrolasas, E.C.3.2.1.7) de *Aspergillus niger* fue adquirida de la empresa Sigma Aldrich (Sigma-9025-67-6; con actividad específica  $\geq 25$  U/mg. La inulina comercial fue adquirida de la empresa Preventy® con el nombre de Inulina comercial de agave en la presentación de 1000 gramos.

**Instrumentación.** Espectrofotómetro: el espectrofotómetro Cary® 50 UV- VIS tiene doble haz monocromador, trabaja en un rango de longitud de onda de 190 a 1100 nanómetros, ancho de banda espectral fijo de aproximadamente 1.5 nm, fuente única de amplio espectro, lámpara de Xenón.

Incubadora: la incubadora Felisa Arsa® cuenta con cámara interna construida en aluminio, puerta interior de cristal, termo templado, con control de temperatura analógico y tiene un rango de trabajo de 5 °C a 75 °C.

#### Metodología.

Se utilizó un diseño factorial de 3<sup>3</sup> con los siguientes factores: concentración de glutaraldehído (1, 2 y 3 % V/V), tiempo de activación de las perlas de quitosano (30, 120 y 240 min) y concentración de la enzima (0.1, 0.2 y 0.5 mL tomados de una solución enzimática de 125 U/mL). Como variable respuesta se midió el contenido de AR.

Como la variable respuesta es la concentración de azúcares reductores en muestras hidrolizadas, se debe tener una curva de calibración, en este caso se hizo la curva con fructosa que es el producto de la hidrólisis de la inulina. Primero se preparó una solución madre de fructosa con 6 g/L, posteriormente y partiendo de la solución madre se prepararon otras soluciones de concentración conocida como se indica en la Tabla 1, donde se muestra el volumen tomado de la solución madre para cada una de las nuevas soluciones de fructosa, en seguida las soluciones fueron aforadas a 10 mililitros con agua destilada.

Para cada una de las soluciones de fructosa se realizó la técnica del ácido 3,5 – Dinitrosalicílico o ácido DNS.

Tabla 1. Valores para preparación de curva de calibración con fructosa.

No. de tubo	Concentración g/L	Solución madre mL	Agua destilada mL
Blanco	0	0	10
1	0.12	0.2	9.8
2	0.36	0.6	9.4
3	0.6	1	9
4	0.84	1.4	8.6
5	1.2	2	8
6	1.8	3	7
7	3	5	5
8	3.6	6	4
9	4.2	7	3

El proceso para la inmovilización enzimática consta de cinco pasos descritos a continuación:

1.- Elaboración de las perlas de quitosano.

Para la elaboración de las perlas de quitosano se siguió la técnica probada por Singh et al en el 2017.

Una solución al 1 % w/v de quitosano y ácido acético (1 % v/v) se tomó con una pipeta Pasteur y se goteó sobre una solución de tripolifosfato al 5% w/v. Las perlas formadas se dejaron reposar en la solución de tripolifosfato durante 1 hora, posteriormente fueron separadas, lavadas con agua destilada y escurridas a temperatura ambiente durante 1 hora usando un Tamiz malla 10.

2.- Activación de las perlas de quitosano.

A cada gramo de perlas frescas se le agregaron 10 mL de una solución de glutaraldehído a diferentes concentraciones y se dejaron reposar durante diferentes intervalos de tiempo (de acuerdo al ensayo que corresponda). Las perlas fueron separadas y lavadas con agua destilada.

3.- Inmovilización de la enzima inulinasa

A cada gramo de perlas de quitosano se le agregó una alícuota diferente de la solución enzimática. El volumen se completó hasta 1.5 mL con buffer de acetatos (0.1 M, pH 4.5), por ejemplo, si se agregó 0.5 mL de la solución enzimática, el volumen se completó con 1 mL de buffer de acetatos. Por último, las perlas se incubaron con la enzima a 2 °C durante 16 horas.

4.- Hidrolisis enzimática.

Para probar la actividad catalítica de la enzima inmovilizada se utilizaron los parámetros de pH y temperatura encontrados por González et al en el 2017 para inulinasa soluble.

Pasado el tiempo de incubación las perlas fueron separadas de la solución enzimática remanente y enjuagadas con agua destilada para evitar tener resultados erróneos. Se les agregaron 2 mL de solución de inulina al 2 % w/v y se incubaron a 50 °C durante 1 hora.

5.- Medición de azúcares reductores

Se siguió el procedimiento de medición de azúcares reductores por el método del ácido DNS.

**Resultados y discusión.**

**Curva de calibración.** Después de aplicar la técnica del ácido DNS se obtuvieron soluciones de diferentes coloraciones (Figura 2) que fueron leídas en el espectrofotómetro a 540 nm.



Figura 2. Soluciones de fructosa después de reaccionar con el ácido DNS.

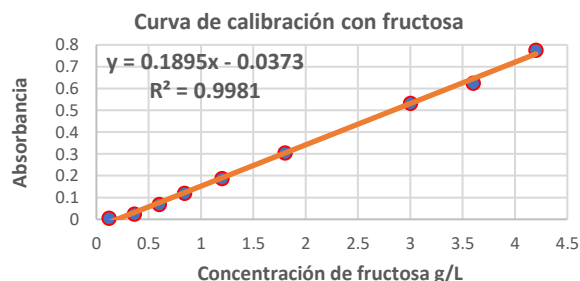
Los resultados de dichas lecturas se encuentran registradas en la Tabla 2, donde se muestran las absorbancias correspondientes de acuerdo a la concentración de fructosa en las soluciones.

Tabla 2. Resultados de lecturas en el espectrofotómetro de soluciones de fructosa.

No. de tubo	Concentración g/L	Absorbancia
Blanco	0	-0.03729
1	0.12	0.0052
2	0.36	0.0242
3	0.6	0.0686
4	0.84	0.1195
5	1.2	0.1868
6	1.8	0.3043
7	3	0.5331
8	3.6	0.6254
9	4.2	0.7763

A continuación, se muestra la curva de calibración de fructosa, con la respectiva ecuación de la recta y el valor de la regresión lineal. De la ecuación se despeja

X que corresponde a la concentración de fructosa en g/L de los ensayos de hidrólisis enzimática realizados posteriormente.



**Elaboración y activación de las perlas de quitosano.**

Teniendo la curva se comenzó el proceso de inmovilización de la enzima inulinasa.

La primera parte es la elaboración y activación de las perlas de quitosano, en el cual se observó que las perlas de quitosano recién elaboradas, secas y no activadas presentaban una coloración blanca (Figura 3) y las perlas activadas con el glutaraldehído presentaban una coloración amarillenta (Figura 4).



Figura 3. Perlas de quitosano frescas.



Figura 4. Perlas de quitosano activas.

**Inmovilización y determinación de AR.**

Después de llevar a cabo la inmovilización de la enzima inulinasa y de probar su actividad catalítica frente al sustrato inulina se recogen en la Tabla 3 los resultados de los 27 tratamientos realizados utilizando las tres variables independientes; concentración de glutaraldehído %

v/v (G), tiempo de activación de las perlas de quitosano en minutos (T) y el volumen tomado de la solución enzimática (SE).

Tabla 3. Resultados de azúcares reductores y grado de hidrólisis con la enzima inmovilizada.

No.	G*	T**	SE***	Azúcares reductores g/L	Grado de hidrólisis	S <sup>2</sup>
1	1	30	0.1	12.57	62.84	0.80
2			0.2	8.52	63.93	0.16
3			0.5	16.20	81	1.01
4		120	0.1	11.14	55.69	1.78
5			0.2	6.72	33.62	0.33
6			0.5	16.49	82.45	0.38
7		240	0.1	9.99	49.96	0.96
8			0.2	14.05	70.27	0.75
9			0.5	11.08	55.40	0.51
10	2	30	0.1	12.28	61.38	1.20
11			0.2	14.11	70.55	1.37
12			0.5	16.28	81.38	1.46
13		120	0.1	12.91	64.53	0.84
14			0.2	10.54	52.71	0.21
15			0.5	16.71	83.53	0.37
16		240	0.1	11.40	57.00	0.22
17			0.2	14.07	70.35	0.64
18			0.5	16.03	80.17	0.22
19	3	30	0.1	10.92	54.58	1.03
20			0.2	10.43	52.13	0.32
21			0.5	15.63	78.15	0.81
22		120	0.1	11.74	58.70	0.71
23			0.2	12.79	63.96	0.90
24			0.5	16.39	81.94	0.33
25		240	0.1	11.13	55.63	1.25
26			0.2	14.52	72.59	0.49
27			0.5	16.28	81.41	0.86

\*Concentración de glutaraldehído % v/v.

\*\*Tiempo de activación de las perlas en minutos.

\*\*\*Alícuotas de solución enzimática en mL.

En la tabla anterior se muestran 27 tratamientos, pero cada uno se realizó por triplicado, por lo que los valores de azúcares reductores y grado de hidrólisis son las medias de tal triplicado. Los valores de azúcares reductores y grado de hidrólisis son directamente proporcionales, ya que cuando se tienen valores mayores de azúcares reductores quiere decir que mayor cantidad del sustrato inicial fue hidrolizado y por tanto el grado de hidrólisis en el ensayo es mayor, ocurre lo opuesto si se tiene un valor menor de azúcares reductores.

En este caso los mayores valores de azúcares reductores y, por tanto, los valores más altos de grado de hidrólisis se tuvieron en los tratamientos 6, 15 y 24 que se encuentran resaltados en la Tabla 3. Estos tres tratamientos se caracterizan porque las perlas de quitosano fueron activadas con glutaraldehído durante 120 minutos y se les adicionó 0.5 mL de la

solución enzimática, encontrándose el valor más alto de azúcares reductores cuando se usó una solución de glutaraldehído al 2 % v/v donde se obtuvieron 16.71 g/L y un grado de hidrólisis de 85.53.

**Ciclos de actividad catalítica.** Como se mencionó en la introducción una de las ventajas de la inmovilización enzimática es que una vez que se tiene la enzima inmovilizada esta puede ser reutilizada en repetidas ocasiones. Para medir los ciclos de actividad catalítica de la inulinasa inmovilizada esta fue sometida al proceso de hidrólisis en varias ocasiones, después de cada ciclo de hidrólisis las perlas fueron lavadas con agua destilada y posteriormente con buffer de acetatos. Los resultados de los primeros ciclos actividad catalítica se muestran en la Tabla 4, en donde se registraron los valores de azúcares reductores (AR) en g/L y grado de hidrólisis (GH). Para probar que tantos ciclos puede ser usada la enzima inulinasa inmovilizada se utilizaron solo los tres tratamientos con valores de AR y GH más altos que corresponden a los tratamientos 6 (1, 120, 0.5), 15 (2, 120, 0.5) y 24 (3, 120, 0.5), recordando que para cada tratamiento hay tres ensayos por lo que los valores mostrados de AR y GH son las medias de dichos tratamientos. En los tratamientos el primer número corresponde a la concentración del glutaraldehído, el segundo número es el tiempo en minutos de activación de las perlas y el tercer número son los mL de solución enzimática usados para la inmovilización.

Tabla 4. Pérdida de actividad catalítica debido a ciclos de uso.

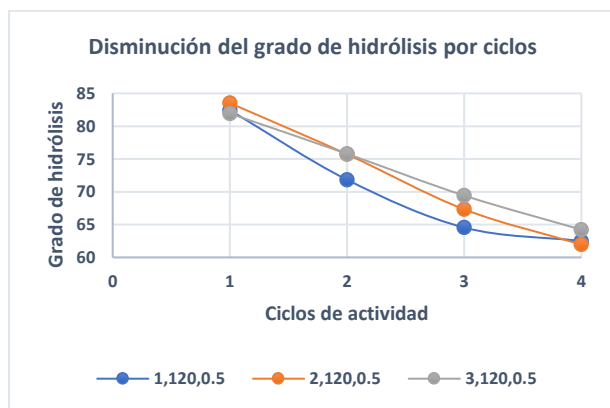
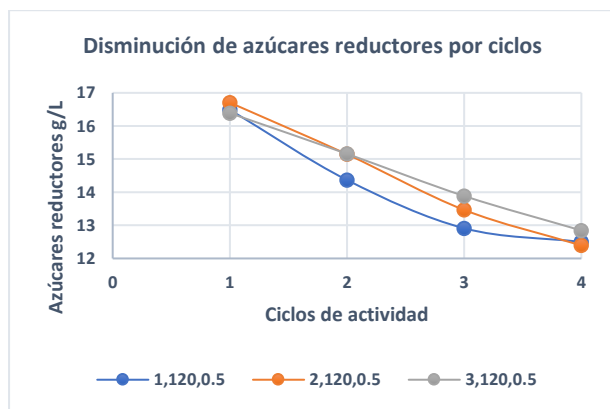
Condiciones de inmovilización	1, 120, 0.5		2, 120, 0.5		3, 120, 0.5	
	AR g/L	GH	AR g/L	GH	AR g/L	GH
Ciclos de actividad						
1	16.49	82.45	16.71	83.53	16.39	81.94
2	14.37	71.84	15.14	75.72	15.16	75.79
3	12.91	64.55	13.46	67.32	13.88	69.42
4	12.50	62.49	12.39	61.96	12.84	64.22

En las gráficas siguientes se muestran los mismos resultados en los cuales se puede observar el decremento en los valores de AR y GH según van pasando los ciclos de actividad, es importante destacar que las gráficas tienen exactamente el



mismo comportamiento, debido a que como se mencionó anteriormente son directamente proporcionales.

Las perlas después de la cuarta vez que se usaron fueron lavadas y guardadas en buffer de acetatos (0.1 M, pH 4.5) a 2 °C para determinar la pérdida de actividad respecto al tiempo.



### Conclusiones.

De acuerdo a los resultados registrados en la Tabla 4 se puede observar que todos los tratamientos realizados en esta investigación dieron resultados positivos para la técnica de inmovilización, por lo que se puede decir que la técnica y el soporte de quitosano son adecuados para la inmovilización de las enzimas, en este caso, para la enzima inulinas. En esta investigación se encontraron los valores mas altos de AR y GH cuando las perlas de quitosano fueron tratadas por 120 minutos con el glutaraldehido y se les agregó 0.5 mL de la solución enzimática.

Respecto a los ciclos de actividad en los que la enzima inmovilizada fue usada se optó por dejar la investigación hasta el cuarto ciclo, para guardar las perlas con el biocatalizador inmovilizado y determinar su pérdida de actividad respecto al tiempo. Esta parte del proyecto no alcanzó a realizarse antes del envío del presente documento.

### Agradecimientos.

Agradecemos al Instituto Tecnológico Superior de Irapuato por prestar sus instalaciones, equipo y material para desarrollo de esta investigación.

### Referencias.

- [1] Bilal, M., Asgher, M., Iqbal, M., Hu, H. & Zhang, X. (2016). Chitosan beads immobilized manganese peroxidase catalytic potential for detoxification and decolorization of textile effluent. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2016**, 89, 181–189.
- [2] González, M., Rocha, E., Rodríguez, D. & García, J. Estudio de la hidrólisis enzimática de inulina de agave en la producción de jarabe fructosado. *Revista de ciencias naturales y Agropecuarias*. **2017**, 1, 1-11.
- [3] Navarro, A., Manrique, A., Iparraguirre, E., Díaz, C., Jacinto, C., Cuizano, N. & Llanos, B. Síntesis y caracterización de quitosano cuaternario nativo y reticulado en polvo para su aplicación en la adsorción de aniones metálicos. *Revista Sociedad Química Perú*. **2010**. 76, 313-321.
- [4] Salazar, J., Lizardi-Mendoza, J., Ramírez-Suarez, J., García, G., Ezquerro, J., Valenzuela, E., Carvalho, M., Lugo, M. & Pacheco, R. Utilization of chitin and chitosan based materials for protease immobilization: stabilization effects and applications. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. **2014**, 13, 129 – 150.
- [5] Sánchez, A., Sibaja, M., Vega, J. & Madrigal, S. Síntesis y caracterización de hidrogeles de quitosano obtenido a partir del camarón langostino (*pleuroncodes planipes*) con

- potenciales aplicaciones biomédicas. *Revista Iberoamericana de polímeros*. **2007**, 8, 241 - 267.
- [6] Sánchez, R., Martínez, M., Correa, A., Saldívar, J., Sánchez, D. & López, J. Síntesis de hidrogeles de quitosano a partir de cáscara de camarón para ensayos de adsorción de cobre. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. **2017**. 33, 93 – 98.
- [7] Singh, R., Singh, R. & Kennedy, J. Immobilization of yeast inulinase on chitosan beads for the hydrolysis of inulin in a batch system. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2017**, 95, 85-93.
- [8] Peniche, C., Arguelles, W., Gallardo, A. & Román, J. Quitina y Quitosano: Obtención, caracterización y aplicaciones. *Revista de plásticos modernos*. **2004**, 81, 81 – 88.

## Tratamiento de aguas residuales: membranas de biopolímero

Annabel Lee Téllez-González, Judith Cardoso-Martínez \*

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Depto. Física, Área Polímeros, San Rafael Atlixco 186, Col Vicentina Cp. 09340, Cd. México; \*autor de contacto(jcam@xanum.uam.mx)

**Resumen:** Debido a la creciente contaminación del agua por metales pesados y el persistente problema de la degradación de los polímeros que se utilizan en el tratamiento de aguas residuales, se han buscado alternativas para solucionar ambos problemas. Uno de los biopolímeros más utilizados en la remoción de contaminantes es el quitosano. En este proyecto se utilizó una membrana sintetizada con quitosano sultonado entrecruzado con epíclorohidrina. Las membranas fueron caracterizadas por FTIR y TGA. Posteriormente, dos porciones de la membrana se pusieron en contacto con dos soluciones: una que contenía 100 ppm de cromo (VI) y otra de 100 ppm de mercurio (II), respectivamente, con las cuales se hicieron pruebas de cinética de absorción. Para la prueba de sorción de cromo se realizó a pH 2 y para el mercurio a pH 7, en ambos casos se utilizó la difenilcabazida. Los resultados obtenidos con el cromo (VI) la absorción del metal fue de 75 ppm en una hora y en el caso del mercurio (II) de 95 ppm en el tiempo indicado. De acuerdo a lo anterior, este tipo de nuevos materiales pueden ser una solución a los problemas que nos enfrentamos actualmente con la contaminación de los cuerpos de agua.

### Introducción.

La contaminación del agua es un problema a nivel mundial, las actividades humanas producen desechos descargándolos en los efluentes que son tirados a ríos, lagos y mares; algunos de estos desechos contienen metales pesados como: plomo, mercurio, cromo, hierro y cobre; estos elementos pueden ser necesarios en las cadenas alimenticias pero en exceso son tóxicos. El gran problema en los países en vías de desarrollo es que las industrias descargan en ríos, lagos y mares el agua contaminada, más del 80% sin tratar, lo cual genera acumulaciones de estos metales tanto en los organismos, como en los ecosistemas donde se encuentran.

El mercurio es un problema en el estado de Querétaro, debido a que tiene minas de mercurio artesanal, por lo cual ha creado un grave problema en el municipio del Pinal de Amoles, donde no solo existe contaminación por mercurio en los cuerpos de agua, sino también por cromo y arsénico; esto se debe a la forma de extracción del mercurio artesanal. La población de esta región ya sufre las consecuencias en su cuerpo de este problema; en mujeres y niños de esta región, a los que se les han realizado análisis, los niveles exceden la cantidad de mercurio hasta 10 veces el valor establecido en la norma (<25 µg/l en sangre y orina, para personas expuestas por su trabajo a este metal).

Por otro lado, el cromo es uno de los metales más utilizados en diversos procesos de la industria como: la galvanización, cromado, curtido de las pieles, colorantes, etc. El estar expuesto por inhalación, ingestión de este metal tiene daños para la salud, cáncer y otros efectos no cancerígenos como llagas nasales y síntomas de alergia. El agua contaminada con cromo (VI) no solo contamina a los seres vivos que la beben sino también a los ecosistemas, donde se deposita en el suelo, si son tierras de cultivo, éstos absorben más cromo del necesario, aumentando cuando el suelo es ácido. Los peces que nadan cerca de los vertederos de aguas altas en cromo pueden sufrir daños en las branquias y morir a consecuencia de esto, por lo tanto crea una contaminación por bacterias que descomponen los cuerpos. En animales que beben de estas aguas pueden tener problemas en el aparato reproductor principalmente del macho al volverse estéril o desarrollar tumores.

En México existen diferentes normas para el aprovechamiento del agua, en las cuales también se establecen los límites para las descargas de las aguas residuales; estas normas no tienen un seguimiento y una cuantificación de la de las composiciones del agua de desecho; el problema se agrava debido a que las leyes son muy permisivas. Podemos observar que para el cromo (VI) en el agua de descargas a el alcantarillado su límite máximo es 0.5 miligramos por litro, para la ley mexicana de acuerdo a la NOM-002-SEMARNAT-1996; mientras para la UNESCO el

romo total debe que puede tener el agua es de 0.05 miligramos por litro; para el mercurio la ley mexicana exige 0.01 miligramo por litro, mientras que la USEPA propone que el mercurio total sea de 0.00003 miligramos por litro y se refiere tanto al mercurio orgánico como el inorgánico.

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se propone la síntesis de membranas derivadas de quitosano sulfonado entrecruzadas con epíclorhidrina, su caracterización y determinación de su capacidad de sorción para eliminar mercurio y cromo de agua sintética.

### Parte experimental.

#### Materiales.

Quitosano,  $C_3H_6O_3S$ , NaOH,  $C_3H_5ClO$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $HgCl_2$ , fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y utilizados sin posterior purificación.

Se obtuvieron membranas utilizando quitosano sulfonado, sintetizado previamente (Cardoso, *et al.* 2015) entrecruzadas con epíclorhidrina. El quitosano sulfonado fue entrecruzado por medio de una solución de la membrana en la solución de epíclorhidrina usando el método que sugiere (Rodrigo S. Vieira, *et al.*; 2014) modificando la técnica, de realizo una solución de epíclorhidrina  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  preparada en una solución de NaOH  $0.067 \text{ mol L}^{-1}$ , como solvente, con ésta solución se realizaron dos muestras diferentes; la muestra 1 se tomaron 50 ml de la solución de epíclorhidrina y 1 g de quitosano sulfonado el cual se disolvió directamente en la solución en agitación constante, posteriormente se colocó parte de la solución en un molde de teflón para formar la membrana dejando secar a temperatura ambiente; la muestra 2 se realizó pesando 1 g de quitosano sulfonado y se disolvió en 50 ml de agua destilada, posteriormente se formó la membrana y ésta se introdujo en 50 ml de la solución de epíclorhidrina, ambas muestras se mantuvieron en agitación durante 24h.

Las muestras ocupadas para la cinética y las isothermas fueron de 0.05g que entraron en contacto con 0.01 L de las soluciones sintéticas de mercurio y cromo. Para realizar las pruebas de adsorción con la solución de mercurio se aumentó el pH a 2.5 con solución de NaOH.

#### Pruebas de hinchamiento

Se realizaron pruebas a dos muestras de la membrana; la muestra 1 de masa de 0.04914g y muestra 2 de 0.066 g; éstas se sumergieron en agua destilada por 24 h, pasado este tiempo se filtraron y se prosiguió a medir su masa. La muestra 1 alcanzó una masa de 0.1735 g y la muestra 2 una masa de 1.9812g. La diferencia de masa entre la muestra seca y la muestra hinchada es la siguiente: para la muestra uno 0.12436g y muestra dos 1.2436g. Con estos datos se determina el grado de hinchamiento con la siguiente relación:

$$\frac{\text{masa húmeda} - \text{masa seca}}{\text{masa seca}} * 100 = \%$$

$$\text{muestra 1} = \left( \frac{0.1735 - 0.04914}{0.1735} \right) * 100 = 71.67\%$$

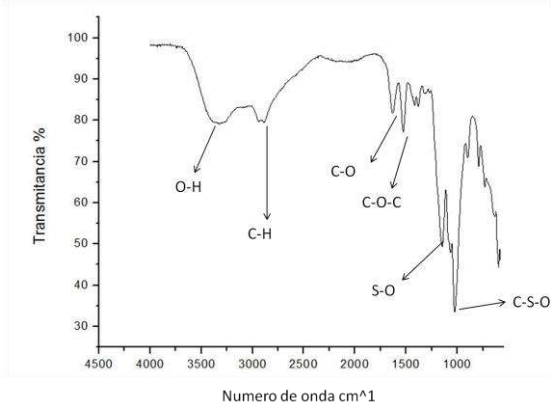
$$\text{muestra 2} = \left( \frac{1.9812 - 0.066}{1.9812} \right) * 100 = 96.66\%$$

Como se puede observar en la pruebas de hinchamiento la muestra uno tuvo una absorción de agua, por lo cual se entiende que tiene un mayor entrecruzamiento a comparación de la muestra 2

#### Caracterización fisicoquímica

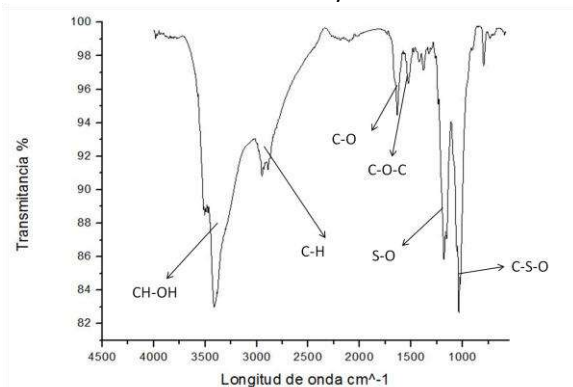
El análisis de espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer (Spectrum GX) con un accesorio de ATR. Los análisis se realizaron en un intervalo de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $580 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al infrarrojo medio. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo utilizando el equipo Perkin Elmer Analyzer Pyris 1 TGA. La temperatura se aumentó a  $600^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  bajo un flujo de nitrógeno de  $20 \text{ mL}/\text{min}$ : Se realizaron pruebas de adsorción con aguas sintéticas de cromo y mercurio.

**Resultados y discusión.**



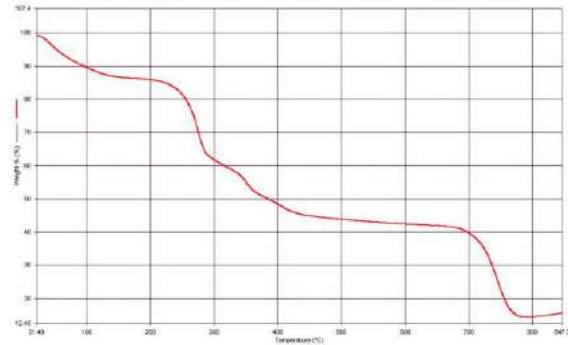
**Figura 1.** FTIR para quitosano sulfonado.

Se puede observar en la figura 1 el espectro Infrarrojo del compuesto precursor de la membrana, a  $3450\text{ cm}^{-1}$  hay una señal que corresponde al grupo OH, a  $2800\text{ cm}^{-1}$  se exhibe una señal que corresponde a  $\text{N}-(\text{CH}_2)_3$ ; se puede ver dos bandas características que corresponden al doblete del grupo metileno en la región de  $730\text{ a }795\text{ cm}^{-1}$ , que está unido a la amina, también se puede ver la señal  $1167\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo sulfonato, teniendo en cuenta que para este grupo las señales características se encuentran en un intervalo de frecuencia de  $1372\text{-}1335\text{ cm}^{-1}$  y  $1195\text{-}1168\text{ cm}^{-1}$



**Figura 2.** FTIR para la membrana de quitosano sulfonado entrecruzada con epiclorohidrina.

En la figura 2 se puede observa el crecimiento de las señales entre  $3500\text{ y }3000\text{ cm}^{-1}$  lo cual corresponde a los enlaces CH-OH; esto nos muestra el entrecruzamiento que tuvieron los dos componentes de la membrana; las señales entre  $1250\text{ y }1000\text{ cm}^{-1}$  se asocia al grupo sulfónico que sigue estando presente en la estructura.



**Figura 3.** Análisis termogravimétrico para la membrana entrecruzada.

La Figura 3 muestra el análisis termogravimétrico para la membrana entrecruzada, podemos notar que una pérdida de 16% de la masa de la membrana era agua, llegando a la primera descomposición a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  que corresponde al grupo sulfónico; la siguiente descomposición entre  $300\text{ y }400\text{ }^\circ\text{C}$  se debe al rompimiento del entrecruzamiento entre los anillos y la epiclorohidrina. Se mantiene estable en peso hasta los  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , donde podemos concluir que es la descomposición de los anillos del quitosano presentes.

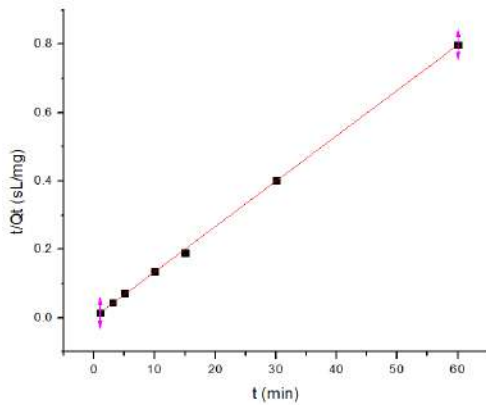
**Cinética de adsorción de cromo**

La cuantificación se llevo a cabo por medio de un equipo Cary 8454 UV-Vis Agilent Technologies, con difenilcabazida como formador de complejo y a un pH de 1.

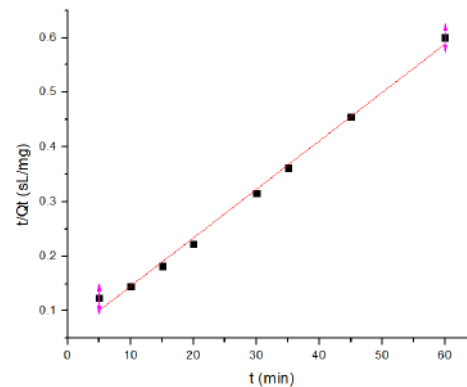
En la tabla 1, se puede observar la cinética de absorción de cromo en la membrana en la cual nos percatamos que la absorción máxima fue a los 15 minutos; posteriormente, se observa una desorción del metal, seguido por una reabsorción; concluyendo con esta información que la membrana es un buen adsorbente del cromo.

**Tabla 1.** Resultados para cinética de adsorción de cromo

t (min)	C Rem (ppm)	C Abs (ppm)
0	102.356	0.000
1	33.610	68.746
3	35.098	67.258
5	33.328	69.028
10	28.203	74.152
15	23.390	78.966
30	27.758	74.597
60	27.264	75.091



**Figura 4.** Gráfica de cinética de absorción con modelo de pseudo segundo orden para adsorción de cromo.



**Figura 5.** Gráfica de cinética de absorción con modelo de pseudo segundo orden para adsorción de mercurio.

### Cinética de adsorción de mercurio

En la tabla 2, observamos la cinética de adsorción de mercurio en la membrana, donde notamos que a los 20 minutos se tiene una adsorción aproximadamente del 90% y a los 60 minutos se removió por completo el mercurio en el agua con lo cual podemos concluir que la membrana tiene una afinidad para la remoción de mercurio. La cuantificación se llevó a cabo por la técnica de UV-Vis, utilizando la difenilcabazida como formador de complejo y a un pH de 7.

**Tabla 2.** Resultados para cinética de adsorción de mercurio

t (min)	C Rem (ppm)	C Abs (ppm)
0	100	0.00
5	59.34	40.66
10	31.17	68.83
15	17.52	82.48
20	10.15	89.85
30	4.62	95.38
35	3.30	96.70
45	1.14	98.86
60	0.00	100.00

### Isoterma de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción de compuestos como de Cr y Hg, ambas se realizaron a una hora. En la tabla 3 y 4 se observan los resultados de la adsorción para cada compuesto.

Las isotermas fueron ajustadas al modelo de Langmuir de manera lineal siendo su ecuación la siguiente:

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

El modelo

**Tabla 3.** Resultados de la isoterma de adsorción de cromo

C iniciales (ppm)	C Rem (ppm)	C Abs (ppm)
500	125.86	374.14
400	75.24	324.76
300	38.99	261.01
200	18.10	181.90
100	11.20	88.80

**Tabla 4.** Resultados de la isoterma de adsorción de mercurio

C iniciales (ppm)	C Rem (ppm)	C Abs (ppm)
25	8.610	16.390
50	12.511	37.489
75	16.931	58.069
100	19.232	80.768
150	22.260	127.740
200	22.743	177.257
300	27.594	272.406

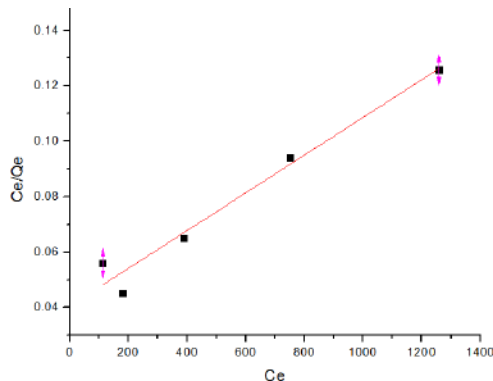
Estos resultados fueron ajustados al modelo de Langmuir de manera lineal. La ecuación ocupada para el ajuste con cromo es la siguiente:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Siendo la figura 6 el ajuste lineal de esta ecuación, con una  $R^2$  de 0.9599; con la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{Q_e} = 0.0406 + 6.799 \times 10^{-5} C_e$$

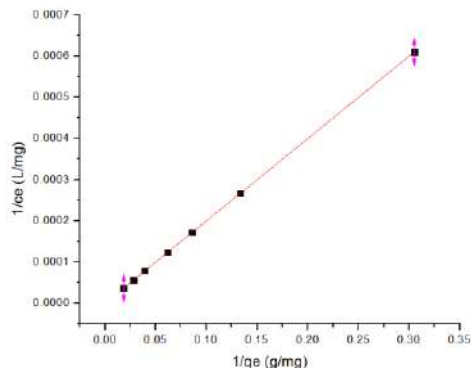
Con los valores obtenidos se tiene una  $Q_m$  de 672.45 ppm/g, por lo cual podemos concluir que tiene una gran afinidad para absorción de cromo.



**Figura 6.** Gráfica de ajuste lineal a la isoterma de absorción de cromo.

Los resultados de la isoterma de absorción se trabajaron con otro ajuste lineal de Langmuir en este caso la ecuación es la siguiente:

En la figura 7 se muestra el ajuste lineal a los datos de la isoterma para este caso la  $R^2$  fue de 0.999; la ecuación del ajuste es la siguiente:



**Figura 7.** Gráfica de ajuste lineal a la isoterma de absorción de mercurio.

De la ecuación obtenida se puede conocer la  $Q_m$  es de 500 ppm/g de membrana.

### Conclusiones.

Se puede observar en los espectros infrarrojos, se llevo un entrecruzamiento del quitosano sulfonado con la epíclorhidrina, al igual que se pudo observar durante la experimentación debido a que perdió su solubilidad en agua.

A si mismo se nota una mayor afinidad para la adsorción de mercurio, como se puede observar en la cinética y los valores de  $Q_m$  que la membrana es un buen absorbente de mercurio; aunque tiene deficiencia. La membrana presenta algunos daños al exponerse en soluciones de pH menores a 2.5, esta se comienza a fragmentar o tiende a solubilizarse al encontrarse en contacto por tiempos prolongados. Este problema se presento principalmente con las soluciones de mercurio debido a que tienen un pH en un intervalo de [1.8 – 1]. Cabe destacar que en tiempos cortos de contacto la membrana mantiene sus propiedades y no sufre fragmentación.

### Referencias.

- Rodrigo S. Vieira a,\* , Emerson Meneghetti, Paula Baroni, Eric Guibal, Víctor M. González de la Cruz, Alfonso Caballero, Enrique Rodríguez-Castellón, Marisa M. Beppu; Chromium removal on chitosan-based sorbents e An EXAFS/XANES investigation of mechanism.
- Cecilia De Asmundis, César H. Romero, Hugo A. Acevedo, Roberto G. Pellerano y Francisco A. Vázquez; Funcionalización de una resina de intercambio ionico par la preconcentraci3n de Hg(II)
- Qian Liu, Bingchao Yang, Lujie Zhang, and Ruihua Huang; Adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solutions by cross-linked chitosan/bentonite composite.
- Cecilia De Asmundis, César H. Romero, Hugo A. Acevedo, Roberto G. Pellerano y Francisco A. Vázquez; Funcionalización de una resina de intercambio i3nico para la reconcentraci3n de Hg(II)

## Síntesis de hidróxidos de níquel utilizando hidrogeles de acrilamida-ácido crotónico.

Correa Camacho Jorge Manuel<sup>a\*</sup>, Valadez Rosales María Fernanda<sup>b\*</sup>, Carbajal Arizaga Gregorio Guadalupe<sup>c</sup>, Cortes Ortega Jorge Alberto<sup>d</sup>.

a) Depto. de ingeniería química; b) Depto. De química; Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino García Barragán, 1551, código postal 44430. ([igjorqecamacho@gmail.com](mailto:igjorqecamacho@gmail.com)).

**Resumen:** Se sintetizaron nanopartículas de hidróxido de níquel, mediante dosificación de reactivos con hidrogeles de acrilamida/ácido crotónico, cuando los hidrogeles hinchados en soluciones acuosas a pH 13; fueron sumergidos en soluciones de 1000 ppm de iones níquel, los hidróxidos se forman en la superficie del hidrogel. Se determinó la estructura del hidróxido mediante análisis de difracción de rayos X, se encontró que se obtienen sólidos cristalinos que corresponden al hidróxido de níquel, los cuales fueron sometidos a análisis elemental para determinar la fórmula del compuesto formado. Se estudiaron dos grupos de tiempos de residencia de los hidrogeles en las soluciones de NaOH; uno de 8 semanas y otro de 16 semanas respectivamente. Dentro de la primera fase; en las 2 semanas iniciales se obtuvo Ni(OH)<sub>2</sub> al igual que en las semanas 3 y 4.

En la segunda fase se obtuvieron los mismos resultados y además se obtuvo la cristalización de NaCl.

En esta investigación se analizó la obtención de hidróxidos sin gastos energéticos, y sin generar contaminantes; con un rendimiento óptimo, siendo así una alternativa muy sustentable para su producción. Además, los hidrogeles pueden ser reutilizados para la absorción de la solución de níquel, el cual después se podrá utilizar como catalizador.

### Introducción.

Los hidrogeles de acrilamida-ácido crotónico poseen propiedades particulares (obligatorias). Son insolubles en agua, hidrófilos, blandos, elásticos y en presencia de agua aumentan considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico, mientras que en estado deshidratado (llamado xerogel) tienen una apariencia cristalina. Estas características son consecuencia de factores como:

- Su carácter hidrófilo se debe a la presencia de grupos funcionales hidrófilos en su estructura molecular, tales como, CONH<sub>2</sub>.
- Su insolubilidad en agua es originada por la existencia de una malla tridimensional en su estructura polimérica.
- La suavidad y elasticidad que presentan está asociada al monómero de partida (acrilamida) y su baja densidad de entrecruzamiento.
- El estado de equilibrio del hidrogel hinchado es resultado del balance entre las fuerzas osmóticas originadas por el agua al entrar en la red y las fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares que se oponen a dicha expansión.

Tales características nos permiten utilizar distintas soluciones para obtener hidróxido de níquel.

Actualmente existe un incremento en la demanda de Ni(OH)<sub>2</sub> para la producción de baterías. Este sector proyecta un aumento debido al auge que está tomando.

A partir del hidróxido de níquel se puede combinar con otros metales para hacer aleaciones. Por ejemplo, para la fabricación de acero inoxidable es muy importante el níquel en la aleación, el cual se puede obtener a partir del hidróxido de níquel (Brennan, 2018).

Este hidróxido, además se emplea en la producción de baterías recargables; pueden ser utilizadas en teléfonos inteligentes y computadoras portátiles que poseen una demanda creciente.

Si bien existen muchos tipos de hidrogeles, en base a su relación calidad-precio y la aplicación que se pretende, proponemos el hidrogel de acrilamida-ácido crotónico ya que la poliacrilamida es un polímero reticulado que conserva su naturaleza hidrófila y puede absorber una gran cantidad de agua y aumentar su volumen por las características antes mencionadas. Algunas de las ventajas que presentan los hidrogeles basados en acrilamida es que son químicamente inertes, transparentes y estables en un amplio intervalo de pH's, temperatura y fuerza iónica. Y el ácido crotónico modifica al polímero dando un



carácter iónico particular lo que permitiría un intercambio iónico entre los grupos carboxílicos del ácido crotonico permeado en el hidrogel y los iones metálicos que se pretendan separar.

La síntesis de hidróxidos de níquel es realizada por diversos métodos; donde las formas de producción requieren grandes gastos energéticos. Además, generan residuos peligrosos o contaminantes.

En esta investigación se analizó la obtención de estos hidróxidos sin gastos energéticos, y sin generar contaminantes; se tiene un buen rendimiento por lo que se propone como una alternativa sustentable para la producción de hidróxidos de níquel.

Cabe señalar que es un método de producción económico, ya que los hidrogeles pueden ser reutilizados para seguir absorbiendo soluciones de níquel, el cual podrá ser utilizado en diversos procesos.

### Parte experimental.

**Materiales.** Acrilamida (AM, Sigma, 99%), ácido crotonico  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOO}$  pKa = 4.69 solubilidad 6.2 g/L,  $\text{NiCl}_2$  (Sigma). El iniciador utilizado en las polimerizaciones fue persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (KPS) con una pureza del 99 % de Aldrich. El agente entrecruzante fue la N', N'-metilbisacrilamida (NMBA) con una pureza de 99 % de (TCI). El acelerador utilizado en las polimerizaciones de NIPA fue N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina (TMEDA) de TokyoKasei, Agua bi-distilada de Productos Selectopura.

Solución acuosa de 1000 ppm de  $\text{NiCl}_2$ , además de una solución a 0.1 M de NaOH.

**Instrumentación.** Se realizó la caracterización con el difractor de rayos X (DRX) marca PANalytical modelo Empyrean y con el espectrofotómetro infrarrojo (IR) marca Thermo Scientific modelo Nicolet i5.

### Resultados y discusión.

Para determinar la capacidad de absorber iones níquel por los hidrogeles, se prepararon soluciones acuosas de 1000 ppm de  $\text{NiCl}_2$ , se utilizaron diferentes proporciones de solución/(hidrogel y xerogel), variando el tiempo de residencia; una vez que el experimento termino, las muestras son retiradas del medio y pesadas, se toma una muestra de la solución residual para determinar la concentración de  $\text{Ni}^{+2}$ ,

utilizando el espectrofotómetro; y para caracterizar el compuesto se examinó con el difractor de rayos X.

Al obtener el precipitado cristalino se analizó en diferentes cartas cristalográficas, la Figura 1 muestra las diferentes señales correspondientes al  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en el difractor de rayos X y en la Figura 2 el espectrofotómetro IR.

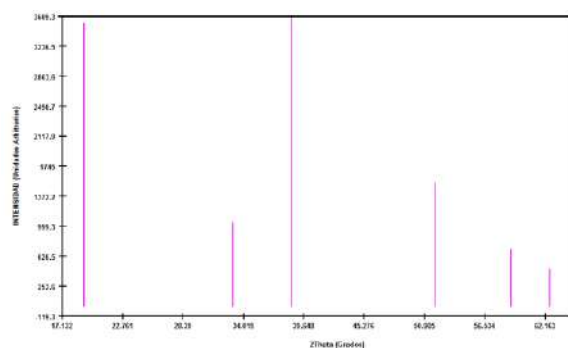


Figura 1. Diagrama de carta cristalográfica 742075 del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en DRX.

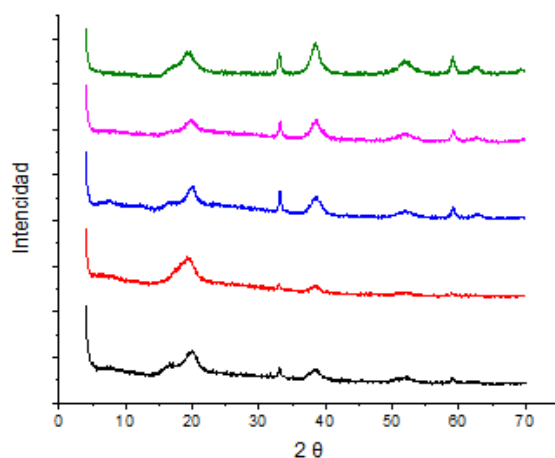
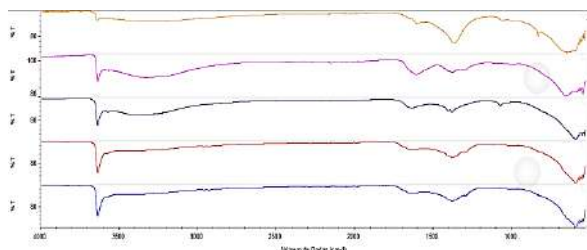


Figura 2. Diagrama de DRX del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtenido.

A partir de la carta cristalográfica que se muestra en la figura 1 y comparando con la figura 2 se puede observar que se obtuvieron señales correspondientes al hidróxido de níquel, los picos característicos en ambas figuras nos muestran que los compuestos sintetizados presentan la misma cristalinidad.



**Figura 3.** Diagrama de IR del Ni (OH)<sub>2</sub>.

En la figura 3 se muestra un diagrama con los distintos compuestos obtenidos, en el intervalo de 3200 a 3600 cm<sup>-1</sup> pertenece a una tensión del grupo funcional OH, así mismo en el intervalo de 1600 a 1700 cm<sup>-1</sup> aparece una flexión del grupo funcional OH, por último, el pico que esta antes de los 1000 cm<sup>-1</sup> corresponde a una flexión de un compuesto metálico, para nuestro caso el Níquel.

**Tabla 1.** Muestras obtenidas en base al Xerogel

Muestras	Tiempo de Xerogel en solución NaOH	Xerogel	Muestra obtenida de Ni(OH) <sub>2</sub>
1	42 días	287 mg	28 mg
2	49 días	400 mg	43 mg
3	56 días	284 mg	41 mg
4	63 días	272 mg	38 mg
5	70 días	312 mg	22 mg
6	77 días	385 mg	35 mg
7	84 días	270 mg	61 mg
8	91 días	288 mg	78 mg

Las muestras se hicieron por duplicado.

En la Tabla 1 podemos observar como beneficia la absorción de NaOH al Xerogel en diferentes tiempos, dando como resultado mayores muestras de hidróxido de níquel.

### Conclusiones.

Se obtuvieron hidróxidos de níquel mediante el uso de hidrogeles de acrilamida/ácido crotonico; el tiempo de residencia de los hidrogeles en las soluciones de pH 13 determina tanto la solución de NaOH que se absorbe, como la producción posterior de los hidróxidos. Estos hidrogeles se sumergen en soluciones de 1000 ppm de níquel, cuando el tiempo de residencia es mínimo de dos semanas, se da paso a la formación de los hidróxidos, ya que en este tiempo se alcanza una cantidad mínima de NaOH dentro del gel, para crear una superficie cargada con los grupos OH<sup>-</sup>, suficientes para la reacción de estos con los iones níquel.

Los costos de operación son relativamente bajos ya que para la síntesis solo se requiere de equipo básico en cualquier laboratorio químico; por ejemplo: balanza analítica, vasos de precipitado, pipetas, probetas, espátulas, etc.

Podemos concluir que los impactos sociales, económicos y tecnológicos serían muy buenos, ya que se presentaría una gran alternativa para la síntesis de catalizadores químicos en base al hidrogel que proponemos.

De todos los procesos existentes en la actualidad, la opción que proponemos es la más económica y viable, ya que ofrece una alternativa tecnológica que a futuro puede traer grandes ahorros en todas las empresas que se dedican a sintetizar catalizadores para la industria química, esperando ahorros de más del 30 % en los costos de la síntesis de estos materiales. El siguiente paso en la investigación sería la determinación de los tamaños de partículas obtenidos y si este tamaño se ve modificado con el tiempo de residencia del hidrogel en las soluciones de NaOH y la cantidad de solución de NaOH absorbida.

**Agradecimientos.**

El presente trabajo de investigación fue realizado bajo la supervisión del Dr. Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga y el Dr. Jorge Alberto Cortes Ortega.

Agradecemos al Dr. Cesar Octavio Monzón del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara por su gestión de apoyo en la presentación de este trabajo.

**Referencias.**

1. De Souza, María; Figueroa, Yelitza; Ramírez, Arnaldo; Prin, José; Guzmán, Pablo; Otero, Blanco; Rodríguez, Carlos; Rojas, Blanca. Hidrogeles de poli (acrilamida): evaluación de su comportamiento en fluido fisiológico simulado (sbf). *Revista Iberoamericana de Polímeros*,**2014**, 15, 198-210.
2. Galicia, M.; Segovia, E.; Gómez, M.; Solís, J. Síntesis y caracterización de nanopartículas del óxido de níquel y su influencia como modificador en celdas solares sensibilizadas de dióxido de titanio. *Revista de la Sociedad Química del Perú*,**2016**,82, 87-99.
3. Katimelssa, A.; Katime, Oscar; Katime, Daniel. Materiales inteligentes: hidrogeles macromoleculares algunas aplicaciones biomédicas. Mayo 08 2017 *Anales de la Real Sociedad Española de Química*.**2005**,2,35-50.
4. Lugo, Claudio; García, Edder; Rondón, Jairo; Melendez, Hildemaro; Pérez, Patricia y Del Castillo, Héctor. Síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre MgO por el método de combustión con urea y estudio en la reacción de reformado seco de metano con CO<sub>2</sub>. *Revista Ciencia e Ingeniería*,**2010**, 31, 53-60.
5. Ortiz, Elisa; Antonio, Rocío; Cruz, Javier; Mendoza, Ana; Morales, Ana. Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*,**2006**, 7, 247-253.

## Obtención de ácido láctico a partir de la fermentación de los residuos de la piña (*Ananas comosus*)

Autores: Teresa de Jesús Valdés Sánchez<sup>a</sup>, Teresa Hernández Quiroz<sup>b</sup>, Beatriz Eugenia Moreno Martínez<sup>c</sup>, Ernesto Francisco Rubio Cruz<sup>d\*</sup>.

Afiliación: a) Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Bv. Adolfo Ruíz Cortínez 455, Costa Verde, 94294 Veracruz, Ver.; b) Universidad Veracruzana, Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Bv. Adolfo Ruíz Cortínez 455, Costa Verde, 94294 Veracruz, Ver.; c) Instituto Tecnológico de Nuevo León, Avenida Eloy Cavazos 2001 Col. Tolteca, Guadalupe, NL, 67170; d) Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Bv. Adolfo Ruíz Cortínez 455, Costa Verde, 94294 Veracruz, Ver., erubio@uv.mx.

**Resumen:** Se llevaron a cabo fermentaciones lácticas utilizando residuos de piña provenientes de una pequeña empresa productora de jugos, estos residuos fueron cascara, centros y pulpa. Los cuales fueron limpiados y exprimidos para obtener su jugo. Se usaron búlgaros de leche estos fueron reproducidos. También se elaboraron dos soluciones salinas compuestas por diferentes tipos de sales. Estas soluciones fueron empleadas para la realización del experimento que consistió en la preparación de un biorreactor, al cual se le añadieron 800 ml de jugo de piña, las soluciones salinas y 20 ml de búlgaros. Dicho equipo fue colocado en una parrilla con agitación magnética y se le monitoreo pH, así como la temperatura ( $5.0 \pm 0.2$  y  $35^\circ\text{C} \pm 0.5$  respectivamente), el experimento permaneció durante ocho días, y se replicó varias veces más. Las muestras obtenidas y un blanco del ácido láctico producido por los búlgaros en leche, fueron caracterizadas utilizando las técnicas como son: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Análisis ultravioleta visible (UV/VIS); en los estudios realizados mediante FTIR se encontraron diferentes picos en los valores de  $3220\text{ cm}^{-1}$ ,  $2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $2840\text{ cm}^{-1}$ ,  $2360\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a la presencia de los grupos hidroxilo (OH's), los grupos metilos (-CH<sub>3</sub>) y metilenos (-CH<sub>2</sub>-), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), grupo carbonilo (C=O) y enlace C-O respectivamente todos ellos característicos del ácido láctico. Por otro parte, el análisis UV/VIS con el que se comparó la absorbancia de las diferentes muestras con el ácido láctico y se mostró una similitud entre las curvas apareciendo en regiones aproximadas.

### Introducción.

El interés social por la conservación del medio ambiente ha resultado del endurecimiento de legislaciones ambientales que buscan impulsar a la industria química y reducir su impacto ambiental. Por tal motivo, la utilización de residuos orgánicos como materia prima de bajo costo, para la obtención de productos químicos finos por biotransformación está ganando interés.

La producción biotecnológica de ácido láctico (AL) se ha incrementado debido a las nuevas tendencias ambientalistas. Por un lado, ofrece una alternativa a la contaminación causada por las industrias químicas al utilizar recursos renovables para su producción; y por otro, puede ser utilizado como materia prima para la producción de plásticos biodegradables.

Esta problemática hace deseable su aprovechamiento para la generación de productos de alto valor agregado como es el ácido L(+) láctico, el cual es utilizado en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética y como materia prima para la síntesis orgánica o la producción de plásticos biodegradables.

Para esta investigación se tuvo como principal punto de atención los residuos agrícolas de bagazo de la industrialización de la piña en la región de Veracruz, donde aproximadamente representan un 20% de la basura que se genera al año. (Heliodoro, G. H., Domínguez Espinosa, R. M., & Pacho Carrillo, 2008)

La utilización de los residuos de piña para la producción biotecnológica de ácido

láctico es una opción interesante para reducir el costo de producción de este producto químico y, a la vez, permite dar valor agregado a un desecho agroindustrial, que presenta un alto contenido de carbohidratos fermentables. (Saval, S., 2012)

Recientemente se ha incrementado considerablemente la demanda de ácido L(+)-láctico para la producción de ácido poliláctico (PLA); un polímero biodegradable cuyas aplicaciones van desde material para empaque hasta fibras textiles y aplicaciones biomédicas.

Por lo que se ha acelerado la investigación en L(+) y D(-) ácido láctico por vía biotecnológica, debido a su posibilidad de transformación en poliláctico biodegradable (PLA). Hay numerosas investigaciones sobre el desarrollo de métodos biotecnológicos para la producción de ácido láctico, con el objetivo de hacer el proceso más eficiente y económico.

Los esfuerzos en la investigación del ácido láctico están enfocados a disminuir los costos de producción a través de nuevos sustratos, nuevas tecnologías de fermentación y separación y nuevos microorganismos capaces de alcanzar altas concentraciones de ácido láctico, altos rendimientos y altas productividades. También se plantea la necesidad de atender de una manera ambientalmente responsable, la disposición final de los residuos que ya no pueden ser reutilizados, tomando como base el marco regulatorio vigente, para evitar que se conviertan en contaminantes de suelos y agua subterránea. La preocupación por el impacto ambiental de los desperdicios de estos plásticos es cada vez mayor y los métodos de disposición son limitados, así como los recursos petroleros, por lo que es imprescindible encontrar sustitutos. Esto ha generado investigaciones para obtener polímeros biodegradables como alternativa de los convencionales no degradables. Entre los polímeros sintéticos totalmente degradables el ácido poliláctico (PLA) ha sido estudiado para emplearlo en diferentes usos por su alta biodegradabilidad. (Herryman Munilla & Blanco Carracedo, 2005)

Empleando un biorreactor, bajo condiciones específicas de operación (principalmente monitoreando temperatura y pH), se busca la obtención biotecnológica de ácido láctico (AL) empleando una fermentación láctica, con ello se busca que sus características físicas y químicas sean iguales a las de uno producido industrialmente, y así, sea posible su polimerización y crear un biopolímero.

## Parte experimental.

### 1. Acopio del residuo de piña

El residuo de interés principalmente son las cáscaras de la piña, por lo que se buscó un distribuidor local, el cual, genere una cantidad considerable del residuo de piña. Se encontraron tres pequeños negocios dedicados a la venta de piña y jugo de la misma en el mercado Malibrán, ubicado en la localidad de Veracruz, Veracruz. Esta materia prima fue recolectada de los contenedores, donde los negocios depositaban todo lo no comerciable de la piña, como son las cáscaras, centros de piña y hojas de la misma.

### 2. Preparación del medio para obtener ácido láctico

#### • Reproducción de *Lactobacillus bulgaricus* o búlgaros de leche

Para la reproducción de los *Lactobacillus bulgaricus* (búlgaros) se realizó a nivel casero, utilizando un recipiente de vidrio de aproximadamente 500 ml, un colador de plástico y leche entera. El cuidado de los búlgaros es un proceso especial y se debe mantener mucha limpieza, ya que al ser un microorganismo, puede llegar a morir sino se realiza adecuadamente.

#### • Preparación de soluciones salinas

En la fermentación se necesitaron dos soluciones salinas, la primera se preparó con extracto de levadura, sulfato de magnesio heptahidratado y acetato de sodio; y la segunda de bifosfato de sodio y monofosfato de sodio. Esta composición se puede observar en la Tabla 1, que muestra la cantidad de gramos que se utiliza de cada sal para el experimento.

14-18 de Octubre del 2018, Complejo Cultural Universitario, Puebla-México.

**Tabla 1.** Cantidad de sales utilizadas para la preparación de la solución salina. (Araya Cloutier, C., Rojas Garbanzo, C., & Velázquez Carillo, C., 2010)

REACTIVO	EXPERIMENTO (g)
Levadura <sup>a)</sup>	5.000
MnSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	0.030
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	1.000
MgSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	0.600
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.500
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.500

a) = es de uso comercial

### 3. Medio de fermentación

La fermentación se llevó a cabo en un biorreactor, los materiales que se utilizaron para su montaje fueron los siguientes: un matraz Florencia de fondo plano de 2000 ml (biorreactor), un tapón de hule con dos orificios, un tubo de vidrio, una manguera de hule, una jeringa de 20 ml, pinza de Morh, un termómetro y una parrilla de calentamiento provista con un agitador magnético.

El matraz balón de fondo plano de 2000 ml funcionó como un biorreactor, en él se coloca la solución de fermentación. Esta fermentación requirió de una agitación constante, por lo que se utilizó el agitador magnético, que funciona en sincronía con la parrilla de calentamiento.

En cada experimento el biorreactor se alimentó con 800 ml de sustrato, cada uno con sus respectivas proporciones de soluciones salinas y la solución es colocada en la parrilla de calentamiento para comenzar la agitación magnética y estabilizar la temperatura a 35 °C. Una vez alcanzada la temperatura establecida, se añadieron los 20 g de búlgaros y se deja que el cultivo de fermentación se establezca por una hora a una agitación de 150 rpm.

A través de una manguera de hule se estuvieron tomando las muestras con la ayuda de la jeringa de 20 ml. La muestra que se toma

es de aproximadamente 15 ml, para que se facilite la medición de pH. Este normalmente comienza con valores muy ácidos, por lo que se controla agregando entre 5 y 10 mililitros de NaOH (5 N); esto conforme los valores lo vayan reflejando.

**Tabla 2.** Condiciones de operación del medio de fermentación.

PARÁMETRO	VALOR
Temperatura	35 °C
Velocidad de agitación	150 rpm
pH	5.0 <sup>a)</sup>

a) = ± 2.0

En la muestra también se toma un control de °Brix, con la ayuda de un refractómetro, esto se realiza con la finalidad de conocer cuánta cantidad de azúcar está siendo consumida durante cada día de la fermentación. En la siguiente figura se observa el procedimiento de la medición de pH (Figura 1 a)) y °Brix (Figura 1 b)) con sus respectivos equipos.



**Figura 1.** Equipos utilizados para monitorear las condiciones de operación. a) pH-metro y b) refractómetro.

De la cantidad de muestra que se toma, se almacenan 5 ml en un tubo de ensayo, se etiqueta y se mantiene en refrigeración. Este procedimiento se realiza diariamente y a la

misma hora durante todo el tiempo que dure la fermentación, 8 días.

**Instrumentación.** Para conocer de una manera más exacta cual es la cantidad óptima de soluciones por las cuales se puede obtener una mayor cantidad de ácido láctico, se lleva a cabo la caracterización de dichas muestras mediante las técnicas de caracterización tales como: Análisis ultravioleta visible (UV/VIS) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

En cada una de ellas, se conocen los valores del ácido láctico en su estado puro, para así, tener un punto de partida para realizar una curva de calibración y comparar los valores que se obtengan en cada técnica y con ello, determinar la concentración de ácido láctico que se produce durante cada día en los experimentos.

### Resultados y discusión.

A continuación se presentan los resultados obtenidos y estos se muestran representados por los diferentes métodos de caracterización que previamente se comentaron.

#### • Análisis ultravioleta visible (UV/VIS)

En la Figura 2 se observa el espectro UV-visible correspondiente a las ocho muestras del segundo experimento comparadas con la muestra del AL, se puede observar una gran similitud entre las diferentes muestras, y a su vez se puede ver que los valores de absorbancia de las muestras son muy parecidos a los mostrados por el blanco del AL, lo cual indica su presencia.

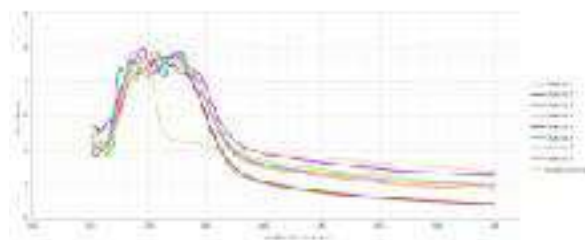


Figura 2. Espectro UV-vis del segundo experimento y del blanco (ácido láctico).

#### • Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos obtenidos del ácido láctico, muestran las señales características que se dan en las siguientes mediciones de longitud de onda:  $3427\text{ cm}^{-1}$  estiramiento OH,  $2989$  y  $2925\text{ cm}^{-1}$  estiramientos correspondientes a metilos y metilenos,  $1723\text{ cm}^{-1}$  estiramiento C=O,  $1213$  y  $1120\text{ cm}^{-1}$  estiramientos de -C-O- del grupo ácido y éster. En la Figura 3 a), se puede observar un espectro obtenido de una muestra de AL puro y una muestra de PLA.

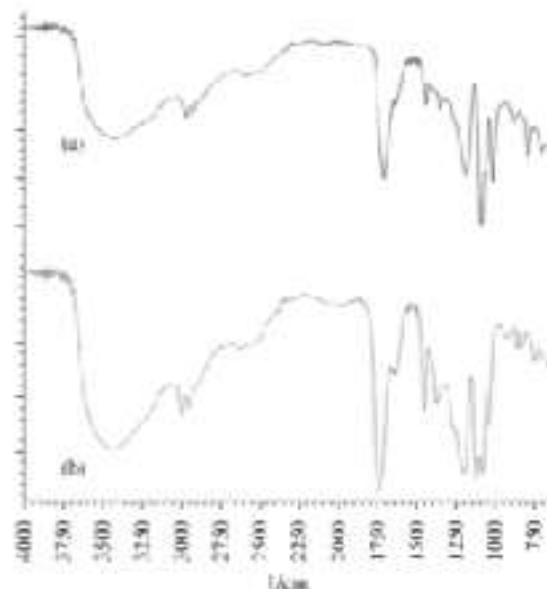


Figura 3. Espectro infrarrojo del ácido láctico a) y del ácido poliláctico b). (Mazo, Rios, & Restrepo, 2011)

### Conclusiones.

A continuación se presentan las conclusiones que se obtuvieron de los resultados del comportamiento analizado en cada experimento. Todos los ensayos estuvieron bajo las mismas condiciones controladas de pH y temperatura ( $5 \pm 0.2$  y  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

En la preparación del medio de cultivo de las fermentaciones, las soluciones involucradas en las variaciones de cargas volumétricas (el jugo de piña y las soluciones salinas) fueron exitosamente controladas y el

medio fue preparado adecuadamente, manteniendo estables los valores de pH y temperatura.

Con las mediciones de absorción UV-visible, al compararlas contra el blanco se encontró que la absorción ocurre a la misma frecuencia, cabe mencionar que las muestras presentan una amplitud mayor en comparación del blanco, muy probablemente es debido a que no se está obteniendo un ácido láctico puro, sino que se encuentran presentes algunos otros compuestos como: agua (H<sub>2</sub>O), bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

El análisis de las muestras por medio de la técnica del FTIR, se analizó un blanco de AL extraído de los búlgaros y su espectro fue comparado de igual manera con el espectro infrarrojo de AL grado reactivo y corrobora que poseen la misma tendencia de picos, por lo que puede ser utilizado como referencia para comprobar la presencia de AL en las muestras de todos los experimentos.

### Agradecimientos.

Los autores desean agradecer a PRODEP por el apoyo económico brindado para esta investigación, mediante el oficio No. 511-6/17-8054/PTC-867 del Programa para el Desarrollo Profesional Docente, tipo Superior así como a la Universidad Veracruzana, en especial a la Facultad de Ciencias Químicas, por las facilidades brindadas para esta investigación.

### Referencias.

Araya Cloutier, C., Rojas Garbanzo, C., & Velázquez Carillo, C. (Diciembre de 2010). Síntesis de ácido láctico, a través de la hidrólisis enzimática simultánea a la fermentación de un medio a base de un desecho de piña (Ananas comosus), para su uso como materia prima en la elaboración de ácido poliláctico. Obtenido de Revista Iberoamericana de Polímeros - "Síntesis de ácido láctico": <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3694216>

Heliodoro, G. H., Domínguez Espinosa, R. M., & Pacho Carrillo, J. D. (2008). Bioproducción de ácido láctico a partir de residuos de cáscara de naranja: Procesos de separación y purificación. Obtenido de Tecnología, Ciencia, Educación, vol. 23, núm. 2: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48223207>

Herryman Munilla, M., & Blanco Carracedo, G. (2005). *Ácido láctico y poliláctico: Situación actual y tendencias*. Obtenido de ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar. Instituto Cubano de investigaciones de los Derivados de la caña de azúcar - Ciudad de La Habana, Cuba : <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120659007>

Saval, S. (2012). Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales: Pasado, Presente y Futuro. Obtenido de BioTecnología "Artículos" - Instituto de Ingeniería, UNAM, Ciudad Universitaria, México.: [http://smbb.com.mx/revista/Revista\\_2012\\_2.Saval\\_Residuosagroindustriales.pdf](http://smbb.com.mx/revista/Revista_2012_2.Saval_Residuosagroindustriales.pdf)

Mazo, L., Rios, L. A., & Restrepo, G. (2011). Síntesis de Poli Ácido Láctico y Poli Ricinoleato emplenado calentamiento por microondas y su utilización en la producción de termoplásticos de poliuretano.



## **Efecto de la concentración del agente dopante en la poliamida. Estudio en el proceso de la conducción**

Dulce del Carmen Montes Marin<sup>a</sup>, Edgar Nazareo Cabrera Álvarez<sup>b</sup>, Rosalba Fuentes Ramirez<sup>a</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 CONACYT, Centro de Investigación en Química Aplicada, Unidad Monterrey, Av. Alianza Sur 204, Apodaca, Nuevo León C.P. 66600, MÉXICO.

**Resumen:** En la actualidad, la industria de los polímeros ha cobrado una creciente importancia debido a la versatilidad de sus propiedades. En el presente trabajo de investigación, se sintetizaron copolímeros de estireno con acetato de vinilo a diferentes concentraciones en peso con respecto al estireno, mediante un proceso de polimerización por suspensión, los cuales son los puntos de partida para obtención de compositos conductores de polianilina (PANI). El PANI se sintetizó mediante un proceso de química oxidativa, empleado para ello, un dopaje de HCl a una concentración de 1.5 M y persulfato de amonio 0.5 M en una relación másica de 1:1. Se evaluó la conductividad por medio de voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia, con el objeto de determinar el efecto de la concentración del comonomero polar en el composito, encontrándose una que conforme aumenta la concentración del comonomero polar, la conductividad se incrementa.

### **Introducción.**

Durante los años recientes, la industria química enfocada al desarrollo de materiales poliméricos ha ido en aumento, demandando nuevos materiales con características específicas, debido a esto, los polímeros conductores son un área en crecimiento. Estos materiales presentan un bajo costo de producción, y una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo, si uso en celdas solares o de combustible, llegando incluso ser sustitutos de algunos metales, los cuales para su obtención presentan una gran cantidad de procesos contaminantes y costos mayores. Esto ha dado pauta a revisar el efecto que tienen los productos consumidos con respecto al cuidado del medio ambiente.

La síntesis de copolímeros tipo vinílicos se procede por un mecanismo de polimerización de adición por radicales libres convencionales (FRP por sus siglas en inglés) mediante el proceso de suspensión. Este método de producción, industrialmente es el más común a nivel industrial, principalmente para la obtención de plásticos, gomas y fibras; en comparación con otros procesos de polimerización, dado que tiene la ventaja de aplicarse para a una gran variedad de monómeros de tipo vinílicos, es fácil de implementarse a nivel experimental y es un procedimiento relativamente fácil de controlar, dando polímeros con pesos moleculares predeterminados por la relación de las concentraciones del monómero consumido.<sup>1,2</sup>

### **Polímeros conductores**

Este tipo de polímeros también llamados metales sintéticos o metales orgánicos, fueron descubiertos en la década de los 70's y desde ese entonces hasta hoy en día se ha despertado un gran interés en el área industrial y académica. Hay que señalar que la mayoría de los polímeros orgánicos son excelentes aisladores eléctricos; mientras que los polímeros conductores son capaces de conducir corriente eléctrica, siendo sintéticos y casi todos orgánicos. Estos, presentan enlaces deslocalizados (con frecuencia con un grupo aromático) que forman una estructura similar a la del silicio. Los polímeros conductores más comunes son el polipirrol, politiofeno y polianilina.<sup>3</sup>

### **Polianilina**

La polianilina (PANI) es producto de la oxidación de su monómero (anilina) en condiciones ácidas y se presenta en 4 formas estables, dependiendo de su nivel de oxidación: base pernigranilina (totalmente oxidada), esmeralda (parcialmente oxidada) y leucoesmeraldina (totalmente reducida). De estas, la base esmeralda es la más estable y conductora.<sup>3</sup>

El PANI puede mezclarse con distintos tipos de polímeros, aportando conductividad al material resultante, y aceptando las propiedades de resistencia mecánica y/o procesabilidad que deja la

matriz polimérica emisora. La producción de una nueva clase de materiales mediante la mezcla de polianilina, logra que un material conductor este disperso en una matriz aislante, obteniéndose mediante síntesis química o electroquímica películas delgadas de manera in situ. Los principales dopantes para la síntesis de anilina son el ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido canforsulfónico, éster fosfato ácido y ácido acético.<sup>4,5</sup>

En la actualidad, el desarrollo de nuevos procedimientos para la producción de composites a partir de polímeros, es una vía muy útil para la aplicación e incluso sustitución de materiales metálicos presentes en colectores solares y paneles fotovoltaicos, la eficiencia de compuestos sintéticos de base orgánica ha llamado la atención debido a la versatilidad que pueden alcanzar estos materiales, siendo un modelo posible que ha tenido un amplio crecimiento en las investigaciones recientes.

En el presente trabajo de investigación nos centramos en la síntesis de copolímeros de estireno-acetato de vinilo (S-VAc) a diferentes concentraciones en peso y en la síntesis de polianilina (PANI) como polímero conductor, con la finalidad de obtener composites que actúen como matrices soporte con características electroactiva. Para su futura aplicación en celdas solares orgánicas, con la ventaja de tener un bajo costo de producción.<sup>6,7</sup>

Su caracterización se llevó a cabo por medio de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia. Cabe señalar que se determinó el efecto de la concentración del monómero polar en el composito final.

## Parte experimental.

### Materiales.

Los materiales utilizados para esta investigación fueron los monómeros de estireno (S), acetato de vinilo (VAc), anilina, peróxido de benzoilo (BPO), alcohol polivinílico (PVA), todos de grado analítico (Sigma-Aldrich) y pureza  $\geq 99\%$ . A los monómeros vinílicos utilizados en la primera parte experimental se les realizó un lavado para retirar el inhibidor, utilizando una solución de hidróxido de sodio 1 M y posteriormente con agua destilada, lavando dos veces con la solución de NaCl y dos con agua, hasta que se observaron los monómeros de color traslúcidos.

### Síntesis de homopolímeros de estireno

Se llevo a cabo esta síntesis mediante un procedimiento típico para la homopolimerización del estireno por radicales libres convencionales (FRP) por el proceso de suspensión, utilizando como agente dispersante una solución de PVA, a una concentración de 5 g/L. En la fase dispersa se agregaron 20 mL de estireno y 0.242 g de peróxido de benzoilo. Se utilizó un reactor batch de 250 mL a  $85 \pm 2$  °C en agitación magnética a 400 rpm durante un periodo de 3 horas (culminación de la reacción), hasta obtener una conversión aproximado al 80 %.

Para la purificación y separación del producto, se procedió a filtración por gravedad y se lavó con etanol (2 veces), dejando secar a temperatura ambiente hasta tener un peso constante. Se procedió a determinar la conversión y el peso molecular vía viscosimetría capilar de la síntesis polimérica, posteriormente se aplicó la técnica de análisis granulométrico de tamizado para conocer el tamaño de partícula promedio.

### Síntesis de copolímeros de estireno

La copolimerización de estireno se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección anterior: *síntesis de homopolímeros de estireno* con la diferencia que se modifica la concentración del monómero polar (acetato de vinilo (VAc)) presente en la reacción. Las relaciones utilizadas en el sistema fueron 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 y 50% w/w con respecto al estireno presente en el sistema. Para cada lote de reacción, también se modificó la cantidad de iniciador, esto con la finalidad de mantener la relación molar de monómero: iniciador constante.

Para la determinación de pesos moleculares por viscosidad (Mv) se utilizó un viscosímetro de Cannon-Fenske #25 y la ecuación de Mark-Houwink, utilizando los valores de las constante presentadas en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Constantes de Mark-Houwink

Copolímero	A	K
S-VAc 1%	0.6191	0.07035
S-VAc 5%	0.6155	0.04055
S-VAc 10%	0.611	0.04410
S-VAc 15%	0.6065	0.04765
S-VAc 20%	0.602	0.0512
S-VAc 25%	0.5975	0.05475
S-VAc 30%	0.656	0.0418
S-VAc 40%	0.638	0.0512
S-VAc 50%	0.62	0.0607

### Síntesis de Polianilina

La síntesis de polianilina se llevó a cabo con el uso del monómero anilina por medio de una polimerización química oxidativa, utilizando para ellos un reactor Batch de 150 mL con agitación magnética a 800 rpm y temperatura ambiente. Al reactor se le adicionaron 2.59 mL de anilina en agitación magnética, enseguida se añadió por goteo de 50 mL del ácido clorhídrico 1.5 M como agente dopante dejando mezclar por 20 min, pasado este tiempo, se agregó una solución de persulfato de amonio 0.5 M, el cual funciona como agente oxidante por un lapso de 3 horas. Al concluir la reacción, se separa el producto por filtración al vacío a temperatura ambiente, se lavó con agua destilada y posteriormente con etanol, colocándolo en horno a 50 °C por 24 horas, hasta obtener un peso constante.

Finalmente, para comprobar la actividad electroquímica de la PANI, esta se caracterizó mediante voltamperometría cíclica, realizada en un potenciostato 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 es saturado de una solución salina, para el electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino y como contraelectrodo, se utilizó alambre de platino.

Como medio de disolución, se utilizan 5 mL de dimetil sulfóxido (DMSO) con una ventana de potencial de -1 a 1.3 V (vs ECS) a 0.020 Vs<sup>-1</sup>. Para esta caracterización se utilizó como electrolito de soporte perclorato tetrabutilamonio a 0.1 g/mL en la disolución de DMSO, esto con la finalidad de facilitar el transporte de electrones; así mismo, se tomaron espectroscopia de UV para corroborar que el producto sea el deseado.

### Síntesis de compositos conductores

Los compositos conductores se obtuvieron elaborando por medio del mezclado del Copolímero (S-VAc)-PANI en una relación en peso de 1:1, donde el polímero conductor (PANI) tiene un grado de dopaje de 1.5 M de HCl. Mezclando de un modo mecánico en un vidrio de reloj, agregando 0.1 g de PANI y 0.1 g del copolímero seleccionado, 200 µL de tolueno para homogeneizar la mezcla mencionada y para ello se sonicó durante 20 min para obtener una mezcla más uniforme. Una vez obtenidas las tintas, estas se

colocaron en vidrios FTO (previamente preparados) en un área de 1 cm<sup>2</sup> y se dejan secar a temperatura ambiente hasta mantener un peso constante del vidrio y del composito conductor.

Aplicando la técnica de caracterización de espectroscopia de impedancia y utilizando como electrolito soporte una solución de coluro de potasio 0.1 M.

### Resultados y discusión.

#### Rendimientos de reacciones de copolimerización y pesos moleculares.

En las fases experimentales de la copolimerización del estireno, se pudo notar una disminución considerable en el peso molecular del material polímero resultante, como se puede observar en la Tabla 2 al ir incrementando la concentración del monómero polar (VAc).

También es notable que en el rendimiento no tiene una tendencia visible dado se mantiene en el rango y variación entre cada síntesis propuesta, dejando de lado la concentración de los monómeros presentes. Es importante señalar que se puede ver una pequeña disminución de este parámetro alrededor del 25% w/w, incrementándose en las siguientes reacciones.

Tabla 2. Rendimientos y pesos moleculares de los copolímeros de S – VAc.

Copolímero	Rendimiento (%)	Peso molecular Mw (g/mol)
S-VAc 0%	90.8	73 100
S-VAc 1%	90.4	11 140
S-VAc 5%	95.93	31 343
S-VAc 10%	89.03	67 843
S-VAc 15%	92.5	22 720
S-VAc 20%	81.06	22 494
S-VAc 25%	72.6	67 560
S-VAc 30%	81.06	33 220
S-VAc 40%	94.22	25 372
S-VAc 50%	97.5	6 189

Aplicando la técnica de tamizado, se comprobó la disminución de tamaño de partícula al aumentar la cantidad de monómero presente, tal y como se puede observar en la Tabla 3.

El tamaño promedio de la partícula es destacable, dado que la disminución del tamaño de las perlas obtenidas en cada lote de polimerización con respecto al porcentaje de monómero polar presente es obvio, como se puede observar en la Figura 1.



Figura 1. Tamaños de perlas obtenidas en las polimerizaciones.

Cabe mencionar que a partir de 30% w/w de VAc presente en el copolímero, la disminución del diámetro de las perlas es muy notoria, teniendo producto con diámetros entre 1.59 y 0.841 mm mayoritariamente en los copolímeros con mayor presencia de acetato de vinilo.

Tabla 3. Porcentaje promedio de perlas retenidas en la técnica de tamizado a distintas medidas de mallas.

Tamaño de partícula (mm)	Porcentaje retenido promedio (%)
3.36	19.7
1.68	43.4
1.59	14.3
0.841	19.6
0.5	2.3

Tal y como se aprecia en la Tabla 3, el mayor porcentaje retenido es de 43.4% y se encuentra en 1.68 mm de diámetro, siendo un valor representativo como la media de los porcentajes obtenidos del tamizado de todas las muestras anteriormente presentadas.

### Caracterización de polianilina.

Para el caso de la obtención de la PANI se analizó el material conductor por espectroscopia UV utilizando como disolvente dimetil sulfoxido (DMSO). En la Figura 2 se puede observar un pico representativo de la PANI, el cual según la investigación de Hino y colaboradores se presenta alrededor de 320-300 nm<sup>5</sup>, en este espectro se muestran dos bandas de absorción en 311 nm (representando la transición  $\pi - \pi^*$  de los anillos benzoicos) y en 424 nm (se atribuye a la protonación de la cadena de la PANI, y a la formación de polarones), confirmando que esta muestra puede presentar actividad electro conductora.

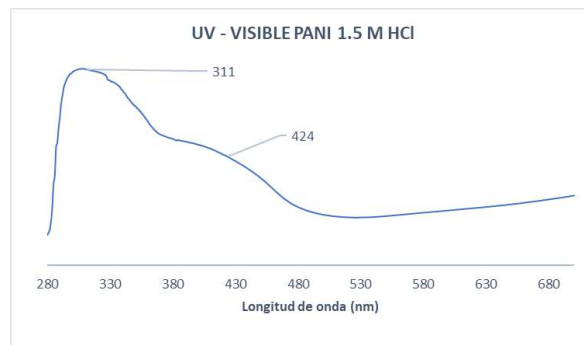


Figura 2. Espectro de UV-Visible de la muestra de PANI/HCl 1.5M en DMSO.

Posteriormente continuamos con la caracterización electroquímica, en la cual se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica.

En la Figura 3 se muestran los voltamperogramas de dos de las polianilinas sintetizadas y del dimetil sulfoxido, en la cual se puede observar actividad en el intervalo aproximado de 0.8 a 1.3 V, indicando un carácter conductor, la muestra llamada PANI 2 en comparación las otras muestras medidas, presenta una mejor característica conductora, por lo tanto, se utilizó esta para la elaboración de los compositos.

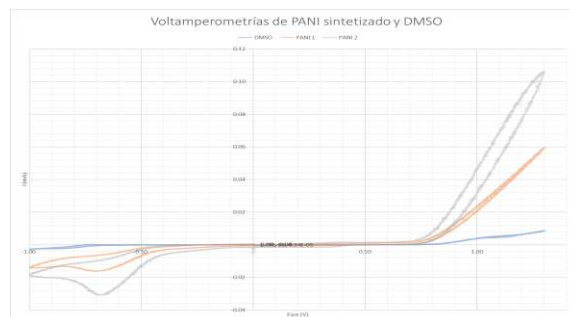
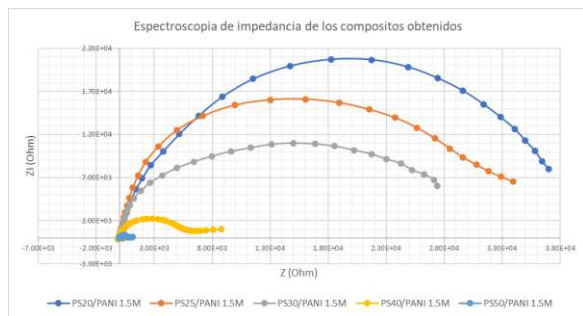


Figura 3. Voltamperograma de PANI/HCl 1.5M sintetizados en DMSO y del DMSO.

Cabe mencionar, que se aplicó esta técnica para conocer el carácter conductor de la anilina, en el cual se observa que la anilina no tiene características conductoras, corroborando que hasta su polimerización se presentan estas propiedades.

### Caracterización de compositos.

Utilizando espectroscopia de impedancia en el potencióstato descrito en la sección anterior, se realizaron teniendo como resultado la Figura 5, que se presenta a continuación, en la cual se observan los compositos representativos de este análisis.



**Figura 3.** Espectroscopia de impedancia de compositos a distintas concentraciones de monómero polar presente.

De manera muy clara, se ve la alta resistencia del material a menor concentración de monómero polar en el composito, donde a partir del PS20/PANI 1.5M HCl comienza a disminuir la resistencia, corroborando el aumento de la conductividad del material, el cambio se ve de manera periódica, esto puede ser por la estructura de agrega el acetato de vinilo, principalmente la molécula de oxígeno presente, que al tener un par de electrones libres dona densidad electrónica a la cadena.

Las conductividades obtenidas son bajas, sin embargo, se logra ver el comportamiento conductor de los compositos, dejando como trabajo a futuro mejora de condiciones de elaboración para beneficiar y aclarar los valores cuantitativos de una investigación como la presentada.

### Conclusiones.

La elaboración de este trabajo demostró la efectividad de la polimerización de por radicales libres convencionales (FPR) por el proceso de suspensión, para la obtención de polímeros y copolímeros de estireno, obteniendo con buenos rendimientos en cada síntesis realizada, también se observa una disminución del tamaño de partícula al aumentar la cantidad de acetato de vinilo presente en el sistema, esto puede ser debido a la afinidad este, con el agente estabilizante utilizado (PVA), también la variación del peso molecular de viscosidad se ve afectada, con la diferencia de no tener una tendencia paulatina con respecto a la presencia del monómero polar.

En el caso de los polímeros conductores, la síntesis de la anilina, tras varias repeticiones, se obtuvo de manera efectiva, corroborando que presentara el carácter conductor, presentando la banda de actividad electroquímica que se esperaba, trabajando con esta para la obtención de los compositos representando esto un vía motivadora para la

continuación de este tipo de investigación y aplicarla posteriormente en el área de energías renovables, trabajando en la construcción de mezclas con versatilidades con estructuras similares, podría ser posible la elaboración de celdas orgánicas solares.

### Agradecimientos.

Se agradece el apoyo del Maestro Moisés Gutiérrez por facilitar el área de trabajo donde se desarrolló la experimentación para la realización de este trabajo, así como el apoyo a la Dra. Rosario Galindo por su disponibilidad para el uso del potenciómetro y la facilitación de herramientas para analizar las caracterizaciones electroquímicas, al Dr. David Contreras quien estuvo en todo momento ayudando a disipar dudas y contratiempos que se fueron presentando.

### Referencias.

- Ballner, D. *et al.* Lignocellulose Nanofiber-Reinforced Polystyrene Produced from Composite Microspheres Obtained in Suspension Polymerization Shows Superior Mechanical Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 13520–13525 (2016).
- Zhang, C., Li, X., Chen, S. & Yang, R. Effects of polymerization conditions on particle size distribution in styrene-graphite suspension polymerization process. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, 1–9 (2016).
- Paulraj, R., Shankar, P., Mani, G. K., Nallathambi, L. & Rayappan, J. B. B. Fabrication of PANI–ZnO nanocomposite thin film for room temperature methanol sensor. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28, 10799–10805 (2017).
- Yoshikawa, H., Hino, T. & Kuramoto, N. Effect of temperature and moisture on electrical conductivity in polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends. *Synth. Met.* 156, 1187–1193 (2006).
- Hino, T., Seida, Y., Takahashi, T. & Kuramoto, N. Synthesis and characterization of polyanilines doped with several carboxylic acids and with a carboxylic acid equivalent. *Polym. Int.* 55, 243–247 (2005).
- Nogueira, A. L., Quadri, M. B., Machado, R. A. F. & Claumann, C. A. Experimental and CFD Study of a Vertically Stirred Tubular Reactor Designed for Suspension Polymerization Reactions. *Macromol. React. Eng.* 11, 1–18 (2017).
- Azevedo, G. D., Melo, P. A. & Pinto, J. C. Influence of Sonication on Morphological Properties of Poly(Vinyl Acetate) Particles Produced Through Suspension Polymerization. *Macromol. Symp.* 368, 78–83 (2016).

## Efecto del contenido de almidón termoplástico (ATP) sobre las propiedades mecánicas y de barreras de películas de EVOH/ ATP biodegradables

J.L. Patiño-Muñoz<sup>1</sup>, F.J. Rodríguez-González<sup>2</sup>, M. Mondragón<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional (IPN), ESIME Azcapotzalco, 02250 CDMX

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), 07750 Saltillo Coah.

\*mmondragon@ipn.mx

**Resumen:** En el presente trabajo se realizó la evaluación del comportamiento de las propiedades mecánicas y de barrera del copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) en mezcla con diferentes porcentajes de almidón termoplástico (ATP), para identificar como el contenido de éste, afecta en las películas de EVOH/ATP. Logrando obtener un panorama más amplio de las propiedades mecánicas para mejorar las limitaciones que tiene en la industria. De igual forma, se exploró el desarrollo de nuevos materiales a costos menores y con la posibilidad de ser parcialmente biodegradables, a través del control de la morfología de películas de EVOH con almidón termoplástico (ATP) obtenidas por extrusión, permitiendo que las propiedades de la mezcla mantuvieran propiedades similares a las mostradas por el EVOH. La morfología de las mezclas se evaluó por medio de microscopía electrónica de barrido y el cambio observado en propiedades mecánicas y de barrera se relacionó con el contenido de ATP.

### Introducción.

El almidón es un polímero biodegradable constituido por la mezcla de dos polisacáridos: la amilosa y la amilopectina. En la actualidad, su importancia se basa en que es económico, renovable y natural lo cual ha permitido enfoques diferentes en su uso con polímeros sintéticos para la producción de materiales. Así, en algunos casos se agrega para reducir costos ya que es muy barato y en otros para conferir cierto porcentaje de degradabilidad ambiental (Lu et al., 2009). Sin embargo, el uso de almidón nativo en compuestos da como resultado materiales frágiles.

La solución a la fragilidad y envejecimiento de las mezclas de almidón han creado un reto en su diseño, el cual se ha resuelto con la adición de plastificantes que ayudan a aminorar ese tipo inconvenientes obteniéndose el llamado almidón termoplástico (ATP). Uno de estos plastificantes es el agua, la cual proporciona una mejora en su procesamiento durante la extrusión y confiere una mayor flexibilidad al producto final (Stein et al., 1997, 1999). El agua migra dentro de la muestra y puede evaporarse del almidón en cuestión de días, dejando un material demasiado quebradizo para uso comercial. Es por ello que se requiere la adición de plastificantes complementarios tales como, glicerina (Wang et al., 2000), glicol (Yu et al., 1996), sorbitol (Lu et al., 2000), urea (Shogren et al., 1992; Stein et al., 1997), y ésteres de citrato (Shogren et al., 1992). Es favorecedor utilizar este tipo de plastificantes ya que es menos probable que se

evaporen del almidón termoplástico y han demostrado ser eficaces para mejorar la flexibilidad del almidón y las características de envejecimiento. El ATP se ha mezclado comúnmente con polímeros sintéticos como el polietileno de baja densidad (LDPE), el polipropileno (PP), el copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) y el copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), entre otros (Stenhouse et al., 1997).

El EVOH es un copolímero que se usa generalmente para el envasado. Tiene alta cristalinidad, buenas propiedades mecánicas y excelentes propiedades de barrera a los gases e hidrocarburos además de una excelente resistencia química (Lagaron et al., 2001). Debido a estas características, este material es cada vez más utilizado en la industria automotriz en la fabricación de tanques de plásticos para combustible. Este tipo de tanques son más seguros y livianos en comparación a los de acero.

El EVOH es un buen candidato para ser mezclado con el almidón, porque el grupo hidroxilo promueve la compatibilidad con el almidón y los grupos etileno pueden proporcionar resistencia al agua pudiéndose obtener materiales con propiedades buenas mecánicas. Las mezclas de almidón-EVOH-glicerina proporcionan un sistema de polimérico interesante con una amplia gama de propiedades mecánicas potenciales (Villar et al., 1995). El propósito de este trabajo es estudiar el efecto del contenido de ATP sobre la morfología y las propiedades mecánicas y de barrera de mezclas de EVOH/ATP.

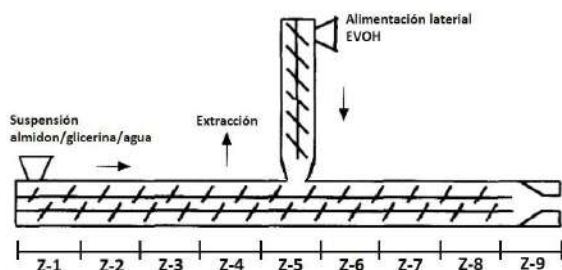
**Parte experimental.**

**Materiales.**

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el EVOH F104B (32% mol de etileno, Kuraray Co., Ltd). Para producir ATP se utilizó almidón de papa, glicerina y agua destilada.

**Procedimiento**

Para la preparación de las mezclas EVOH/ATP se usó una combinación de un extrusor doble husillo Werner & Pfleiderer (modelo ZSK30) con un extrusor mono husillo Davis Standard de 1 pulg. de diámetro (Fig.1). En la zona 1 se alimentó la suspensión de almidón/glicerina/agua (51.2:28.8:20) usando una bomba peristáltica a una velocidad de 29.33 g/min. La gelatinización del almidón se llevó a cabo en las zonas 2-4; en la zona 4 se eliminó el agua mediante un sistema de vacío. Un adaptador conectó el extrusor mono husillo al extrusor doble husillo en la quinta zona, donde se alimentó el EVOH. El mezclado de EVOH y ATP se llevó a cabo de las zonas 5 a la 8 y el bombeo del material se realizó a partir de la zona 9. Las mezclas de EVOH/ATP se extruyeron a través de un dado de doble filamento, pasaron por un baño de agua para posteriormente ser cortadas con ayuda de una peletizadora. Las velocidades de tornillo para los extrusores de doble y mono husillo fueron de 200 y 100 rpm, respectivamente.



**Figura 1. Configuración del extrusor doble husillo y extrusor mono husillo.**

Las condiciones del proceso de extrusión del almidón y del EVOH se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1. Condiciones de procesado de las mezclas EVOH/ATP en extrusor mono husillo/doble husillo.**

Extrusor mono husillo Davis				
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Dado	
160°C	180°C	200°C	200°C	
Extrusor doble husillo ZSK30				
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
80°C	100°C	180°C	180°C	180°C

Se obtuvieron mezclas con contenidos de ATP de 20% y 60%.

**Elaboración de películas**

Se fabricaron películas de las mezclas EVOH/ATP en un extrusor mono husillo modelo Killion con una velocidad de tornillo de 80 rpm, para evaluar sus propiedades barrera y mecánicas. Las películas para el análisis morfológico de las mezclas EVOH/ATP se fabricaron utilizando un extrusor doble husillo cónico modelo Xplore. La velocidad del tornillo para el extrusor mono husillo fue de 30 rpm con las siguientes relaciones de jalado (HSR). HSR=1.5, HSR=2.5, HSR=3.5. Las condiciones de extrusión se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2. Condiciones de extrusión para película plana.**

Extrusor doble husillo Xplore					
Zona 1	Zona 2	Zona 3			
209°C	209°C	209°C			
Extrusor mono husillo Killion					
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Clamp	Adaptor	Die
165°C	180°C	190°C	200°C	200°C	205°C

**Morfología**

La morfología se estudió con micrografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JSM-82, en muestras cubiertas por una aleación Au/Pd.

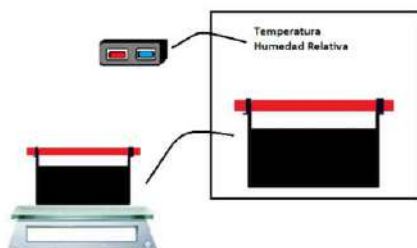
**Propiedades mecánicas**

La resistencia a la tensión, se midió una maquina universal marca INSTRON modelo 4301 de acuerdo a la norma ASTM D882 usando una celda de carga de 50 Kg a una velocidad de cruceta de 15 mm/min. Se cortaron tiras de 12.7 mm de ancho y 150 mm de

largo. Se realizaron seis mediciones para cada muestra.

### Permeabilidad

La prueba de hidrocarburos consistió en llenar un frasco de 110 milímetros de diámetro con un hidrocarburo a  $\frac{3}{4}$  de la capacidad. Se puso una película cortada con un diámetro un poco mayor que la corona del frasco y se fijó con un o-ring y una liga con lazada doble para evitar fugas. Se pesó el ensamblaje del frasco y se colocó en una cámara acondicionada a 25 °C y 33% de humedad relativa con la ayuda de una solución de cloruro de magnesio (Figura 2).



**Figura 2. Sistema para determinar las propiedades barreras al agua e hidrocarburos.**

Se colocaron 3 réplicas por muestra, las cuales se midieron diariamente durante 25 días.

Para la prueba de permeabilidad al agua, el procedimiento consistió en colocar 17.50 gr desecante de gel de sílice en un frasco de 50 mm de diámetro, cubrir el frasco con una película del material de prueba cortada a un diámetro un poco mayor que la corona del frasco y fijar la película con un o-ring y una liga con lazada doble para evitar que en el frasco existan fugas. El ensamblaje del frasco se pesó y se acondicionó a 50% humedad relativa y 25 °C. Para obtener resultados adecuados y precisos, se colocaron 3 muestras por tipo de prueba, a las cuales se les realizaron mediciones diarias durante 25 días.

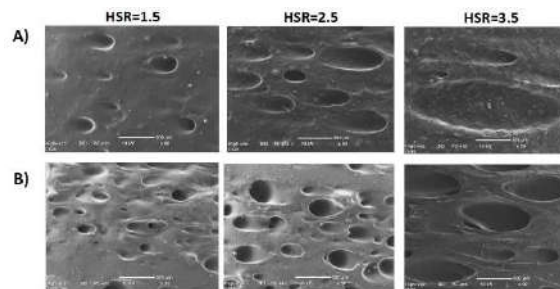
### Resultados y discusión.

#### Morfología.

Se utilizó el mezclador Xplore equipado con sistema de post extrusión para película "Cast" con el EVOH y sus mezclas debido a la mayor precisión en el control de la relación de jalado (HSR) (Villar et al., 1995; Simmons et al., 1998). Las micrografías de las mezclas

se presentan en la Figura 3. Con respecto a la composición, la mezcla de EVOH/ATP con 20% de almidón (A) muestra un menor número de partículas de entre 100 y 200 nm comparada con la mezcla con 60% de almidón (B). Un hecho que llama la atención es que, en ésta última el EVOH sigue siendo la fase continua aun cuando está en menor proporción que el ATP (Willense et al., 2009). Un efecto inesperado es que la mezcla preparada con 20% de ATP presenta tamaños de partícula mayores que la mezcla 60/40, lo cual es contrario a lo observado por (St-Pierre et al., 1997).

Con respecto al HSR, se observó que la fase de ATP presenta un factor de forma cercano a 1 (forma esférica) a una relación de 1.5 y este factor de forma va a disminuyendo a medida que aumenta el HSR. A un HSR = 3.5, las partículas de ATP tienen forma elipsoidal y una relación de eje mayor a eje menor de casi 3 como resultado de la deformación. Sin embargo, la deformación fue muy baja comparado con lo reportado por Rodriguez et al. (2003) quienes reportan el desarrollo de fibras de ATP muy largas a valores HSR similares. Esto pudo deberse a que la viscosidad y elasticidad del ATP es demasiado alta para permitir que la matriz de EVOH deforme en gran medida la fase dispersa del ATP.

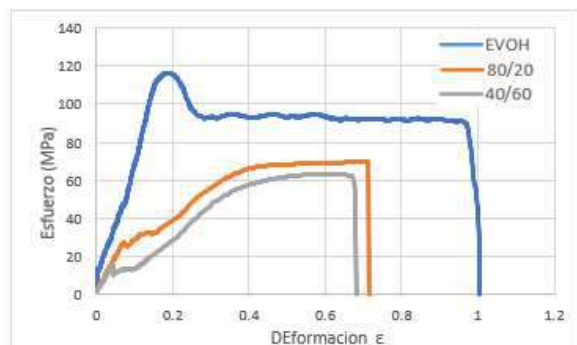


**Figura 3. Micrografías de películas preparadas con las mezclas EVOH/ATP con composición A) 80/20 y B) 40/60, a diferentes HSR.**

#### Propiedades Mecánicas

Con la finalidad de conocer el efecto del ATP sobre las propiedades mecánicas de las mezclas se obtuvo el diagrama esfuerzo-deformación de las mezclas EVOH/ATP que se presenta en la Figura. 4.



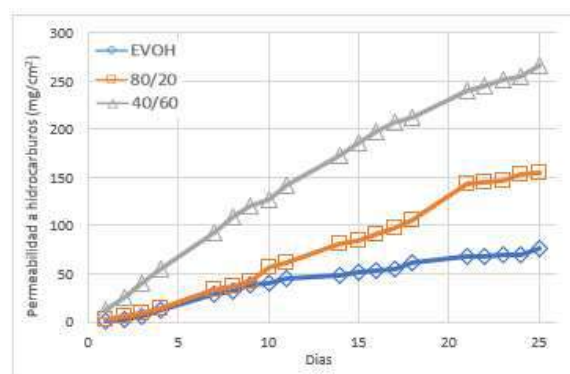


**Figura 4. Efecto del contenido del ATP sobre las propiedades del EVOH.**

Se observa que al mezclar el EVOH con el ATP, disminuye notablemente tanto el esfuerzo de ruptura como el de fluencia. Pasando del comportamiento de un material relativamente rígido, tenaz y dúctil al de un material blando y débil. Este comportamiento se acentúa al aumentar el contenido de ATP.

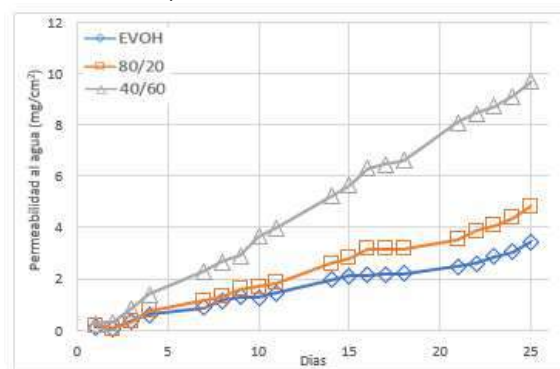
### Permeabilidad

En la Figura 5 se observa que el flujo de hidrocarburos a través de las películas de EVOH es menor en comparación con el de las películas de mezclas EVOH/ATP. La pérdida de material a través de la película de EVOH fue pequeña en los primeros días, pero a partir del día 4 se observó un aumento en la cantidad de material que se perdía a través de estas películas. Desde el día 5 en adelante, la pérdida aumento gradualmente hasta finalizar la prueba. En las películas de EVOH/ATP-80/20 se observa un comportamiento muy similar al de las películas de EVOH, pero a partir del día 10, el flujo de hidrocarburos es mayor en las películas de EVOH/ATP-80/20 que en las de EVOH. Obteniendo un resultado tres veces mayor al obtenido con la curva del EVOH y demostrando que va perdiendo sus propiedades de barrera. Los resultados obtenidos con las películas de EVOH/ATP-40/60 son muy distintos a los de las películas anteriores, ya que la pérdida de material fue crítica desde los primeros días, aumentando constantemente a lo largo de la prueba, perdiendo 16 veces más material que la película de EVOH al final de la prueba.



**Figura 5. Flujo de hidrocarburos a través de películas de EVOH y EVOH/ATP.**

El comportamiento del flujo de agua a través de todas las películas (Fig. 6) fue muy similar al observado para el flujo de hidrocarburos. Sin embargo, los valores son notablemente menores. Indicando buenas propiedades de barrera de estas mezclas al agua. En las películas de EVOH/ATP-40/60 la ganancia de agua fue notoria desde el comienzo de la prueba, al finalizar se observa que la ganancia de agua fue significativamente más alta; ganando peso 1.5 veces más comparada con la de EVOH y 3 más comparada a la mezcla de 80/20.



**Figura 6. Flujo de agua a través de películas de EVOH y EVOH/ATP.**

De acuerdo con un estudio realizado por Lagaron et al., (2001), la permeabilidad a hidrocarburos tiende a ser mayor a bajas temperaturas. Esto se debe a que la permeabilidad es un proceso que va directamente relacionado con las condiciones ambientales. Otro factor que influye para obtener buenas propiedades barrera, de acuerdo con estudio realizado por Kim et al., (1999), es que la mezcla debe realizarse en un proceso de un solo paso y la fase dispersa de la mezcla debe tener una morfología laminar.

## Conclusiones.

El diseño de materiales a base de almidón presenta grandes ventajas esto se debe a que proviene de una fuente renovable y por ende su costo no es elevado. Sin embargo es muy importante considerar la aplicación para la cual se destinará el producto, ya que a lo largo de la investigación se pudo concluir y verificar que el EVOH se caracteriza por ser un material con excelentes propiedades de barrera, razón por la cual es uno de los materiales más ampliamente utilizado en la industria de empaque de alimentos, y que el porcentaje de almidón termoplástico contenido en las películas de EVOH/ATP, si va a modificar el comportamiento y desempeño de las propiedades mecánicas y de barrera. Con respecto a la permeabilidad, las mezclas con diferentes contenidos de almidón termoplásticos se comportaron de manera similar, en la prueba de permeabilidad al agua, las tres muestras aumentaron de peso, en diferentes porcentajes, la muestra que más peso aumento fue la de 40/60. Es de gran relevancia destacar que las mezclas de polímeros tienen como finalidad dos puntos, 1) reducir costos combinando polímeros de alta calidad con materiales de bajo costo (aunque esto la mayoría de las veces llega a causar una drástica caída en las propiedades del material) y 2) crear un polímero con una combinación óptima de las propiedades de sus componentes.

## Agradecimientos.

Agradecimientos al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por su apoyo, en especial al Departamento de Procesos de Transformación, al personal de planta piloto: María Concepción González Cantú, Jesús Gilberto Rodríguez Velázquez, José Alberto Rodríguez González, José López Rivera, Sergio Zertuche Rodríguez, y por último, al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos por permitirnos el uso del Xplore y del SEM.

## Referencias.

Fishman, M. L.; Coffin, D. R.; Konstance, R. P.; Onwulata C. I.; Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *47*, 245–252.

Kim, S. W.; Chun, Y.H.; Barrier property by controlled laminar morphology of LLDPE/EVOH blends. *Korean J. Chem. Eng.* **1999**, *16*, 511-517.

Lagaron, J. M.; Powell, A. K.; Bonner, G.; Permeation of water, methanol, fuel and alcohol-containing fuels in high-barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer. *Polym. Test.* **2001**, *20*, 569-577.

Lu, D. R.; Xiao C. M.; Xu, S. J.; Starch-based completely biodegradable polymer materials. *EXPRESS Polym. Lett.* **2009**, *3*, 366–375.

Rodriguez-Gonzalez, F.J.; Ramsay, B.A.; Favis B.D.; High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer.* **2003**, *44*, 1517-1526.

Shogren, R. L.; Fanta, G.; Doane, W. M.; Development of starch based plastics—A reexamination of selected polymer systems in historical perspective. *Starch*, **1993**, *45*, 276–280.

Shogren, R.; Swanson, C. L.; Thompson, A. R.; Extrudates of cornstarch with urea and glycols: Structure/mechanical property relationships. *Starch*, **1992**, *44*, 335–338.

Simmons, S.; Thomas, E. L.; The use of transmission electron microscopy to study the blend morphology of starch/ poly(ethylene-co-vinyl alcohol) thermoplastics. *Polymer*, **1998**, *39*, 5587–5599.

St-Pierre, N.; Favis, B.D.; Ramsay, B.A.; Ramsay, J.A.; Verhoogt, H.; Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer*, **1997**, *38*, 647-655.

Stein, T. M.; Greene, R. V.; Amino acid as plasticizers for starch based plastics. *Starch*, **1997**, *49*, 245–249.

Stein, T. M.; Gordon, S. H.; Greene, R. V.; Amino acid as plasticizers II. Use of quantitative structure-property relationships to predict the behavior of monoammoniummonocarboxylate plasticizers in starch-glycerol blends. *Carbohydr. Polym.* **1999**, *39*, 7–16.

Stenhouse, P. J.; Ratto, J. A.; Schneider, N. S.; Structure and properties of starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blown films. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 2613-2622.

Villar, M. A.; Thomas, E.; Armstrong, R. C.; Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Polymer*, **1995**, 36, 1869-1876.

Wang, L.; Shogren, R.; Carriere, C.; Preparation and properties of thermoplastic starch-polyester laminate sheets by co-extrusion. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40, 499–506.

Willemse, R.C.; Posthuma de Boer, A.; Dam, J. V.; Gotsis, A.D.; Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model. *Polymer*, **1998**, 39, 5879-5887.

Yu, J.; Gao, J.; Lin, T.; Biodegradable thermoplastic starch *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 1491–1494.

Zhang, Z.; Britt, I. J.; Tung, M. A.; Permeation of Oxygen and Water Vapor Through EVOH Films as Influenced by Relative Humidity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82,1866–1872.

## **Espumado de mezclas Polietileno-Poliestireno: Efecto de la relación de viscosidad.**

Luis Eduardo Jauregui-Jiménez<sup>a</sup>, Milton Oswaldo Vázquez-Lepe<sup>a</sup>, Rubén Gonzalez-Nuñez<sup>a\*</sup>.

a) Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI), Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco 44430. \*ruben.gnunez@academicos.udg.mx

**Resumen:** En este estudio se prepararon mezclas espumadas de diferentes polietilenos (PE) y poliestirenos (PS), analizando el efecto de la relación de viscosidad entre la fase dispersa y la matriz de una mezcla de polímeros inmiscibles sobre el proceso de espumado químico monitoreado en un reómetro capilar y por extrusión. Se utilizaron dos tipos distintos de cada uno de los polímeros (PS1, PS2, PE1, PE2), y se combinaron entre ellos y se espumaron. El agente espumante químico utilizado fue la Azodicarbonamida (ACA) con una concentración en peso del 1% en el análisis para todas las mezclas. Se monitoreo la relación de viscosidad en función de la velocidad de corte y de la temperatura para cuantificar la magnitud del espumado durante pruebas de reología capilar en las mezclas espumadas y sin espumar. Por termocompresión se observó el comportamiento del espumado al intercalar la matriz y a fase dispersa en todas las combinaciones preparadas.

### **Introducción.**

Una de las principales razones por la que se han desarrollado mezclas poliméricas es la facilidad que existe para la modificación de las propiedades de los materiales y el mejoramiento de las condiciones de procesamiento. Mezclando dos polímeros (o más) se pueden obtener materiales que poseen las propiedades deseadas de cada uno de los polímeros (Paul y Newman, 1978). El tamaño y la forma de la fase dispersa dependen de los parámetros de procesamiento, de la reología, de las propiedades interfaciales y de la composición de la mezcla (Sundararaj y Macosko, 1995).

La evolución reológica de tales mezclas depende: primero, de las propiedades reológicas del polímero que forma la matriz y las propiedades del polímero que forma la fase dispersa y segundo, de la manera como se encuentra distribuida la fase dispersa en la mezcla, su forma, su tamaño y la distribución de las partículas (morfología).

El espumado de materiales termoplásticos tiene una gran aplicación en la actualidad como materiales, aislantes acústico, térmicos. Son empleados en el embalaje y para absorber el impacto y no transferirlo. Los dos tipos de espumados más comunes son de celda abierta y celda cerrada con sus respectivas aplicaciones, los primeros para absorber líquidos y los segundos para flotar en líquidos. Los plásticos espumados por lo general son

termoplásticos con una estructura celular, que contienen grandes proporciones de celdillas finas llenas de gas. Las propiedades físicas de los materiales resultantes serán intermedias entre las del sólido y las del gas. En los plásticos espumados se consiguen importantes reducciones de la densidad, conductividad térmica, propiedades dieléctricas. (Lee, 2016)

En el caso de mezclas de polímero inmiscibles se tiene una ventaja adicional, ya que al existir una separación de fases, el control de la burbuja se da en esta zona. El espumado de mezclas de polímeros ha llamado la atención debido a que en sistemas inmiscibles la interface actúa como sitios de nucleación y crecimiento de la burbuja. En el sistema Polipropileno/polietileno, Herrera-Tejeda et al (2004) evaluó las propiedades mecánicas y aplicó modelos fenomenológicos para explicar el proceso de espumado. Por otro lado Zepeda-Sahagún, et al (2006) evaluó las condiciones de post-extrusión y caracterizó la morfología y propiedades finales.

Vázquez (2003), demostró que para mezclas de PS/PE, la relación de viscosidad ejerce una gran influencia sobre la coalescencia de partículas dispersa y que esta influencia se ve con mayor claridad cuando la composición de la fase dispersa es alta. Cuando la viscosidad de las partículas es alta, el flujo dentro de las partículas es reducido. Esto incrementa la resistencia de las partículas para

aproximarse una con la otra y entonces se reduce la velocidad de coalescencia. [Lyu y col., 2000]

Mientras que el efecto de la relación de viscosidad entre la fase dispersa y la matriz de una mezcla de polímeros inmiscibles sobre el proceso de espumado químico se desconoce es por ello que fue monitoreado en un reómetro capilar y preparado por extrusión, para intentar controlar la densidad de espumado con el tamaño de partícula de la fase dispersa en investigaciones posteriores. En este estudio se analizará el efecto de la relación de viscosidad en el espumado termoplástico, que no ha sido estudiado.

### Parte experimental.

**Materiales.** Se utilizaron dos diferentes Polietilenos de alta densidad (PEAD), 65050 (PE1) y 60120 (PE2), fabricados por PEMEX, cuyos índices de fluidez son de 6 y 12 gr/10 min, respectivamente. Además de dos diferentes Poliestirenos cristal (PS), HF777 (PS1) y HF555 (PS2) de la empresa RESIRENE con índices de fluidez 8 y 17.2 gr/10 min respectivamente. Como agente espumante se utilizó Azodicarbonamida (ACA).

### Instrumentación.

#### Determinación del Índice de fluidez

Antes de la preparación y el análisis de los materiales compuestos, se realizó la prueba de índice de fluidez a los materiales puros (PEAD y PS) en el plastómetro de extrusión Instron CEAST MF 20 el cual utiliza una temperatura de 190°C con una pesa de 2.16 kg para ambos polímeros según el método ASTM-D1238. Los valores que se obtuvieron fueron 6, 12, 8 y 17.2 g/10 min para el PE1, PE2, PS1 y PS2 respectivamente.

#### Determinación de la densidad

Las densidades se determinaron utilizando un picnómetro modelo UltraPyc 1200e. Se introdujeron todas las mezclas espumadas y sin espumar y los polímeros puros de la misma manera con 6 réplicas.

#### Reómetro capilar

La reología capilar, se realizó en un reómetro capilar CEAST SmarthRHEO (SR20) de doble cilindro que nos permitió realizar las correcciones correspondientes. Con este equipo se obtuvieron datos de viscosidad en función de la velocidad de corte a una temperatura de 200° C. Consta de dos cámaras

cilíndricas donde se alimenta el material y en la parte final de estas se encuentran los dados capilares. Se puede monitorear la presión dentro de las cámaras debido a que se cuentan con transductores de presión justo a la entrada a cada dado capilar. Cuenta con tres termopares distribuidos a lo largo de cada cilindro, los cuales mantienen la temperatura uniforme previamente programada. Uno de los primeros modelos matemáticos propuestos para ajustar el comportamiento viscoso estructural fue:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (1)$$

$\dot{\gamma}$ : Velocidad de corte, ( $s^{-1}$ )

$\eta$ : Viscosidad, (Pa.s)

$m$ : Constante de proporcionalidad, (Pa.s)

$n$ : índice de la ley de potencia

que corresponde al modelo de la ley de la potencia, o de Ostwald de Waele.

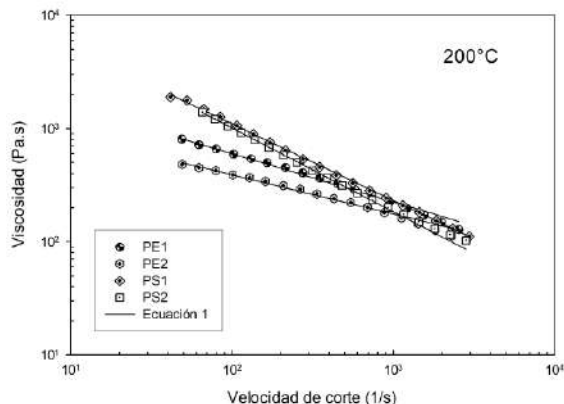
### Proceso de extrusión

Para la elaboración de las mezclas del sistema PS/PE en forma de hilos o perfiles, se utilizó un extrusor de doble husillo paralelo Process 11 de Thermo Scientific. Se extruyeron los polímeros puros con 1% de ACA utilizando un perfil de 170/175/180/185/190/195/200/200 lo cual representa una temperatura inferior a la descomposición del ACA que es de 230°C. Posteriormente se utilizaron para mediar la reología capilar de los materiales espumados y puros. También se prepararon por termo-compresión a 240°C, placas, se combinaron los diferentes polímeros, identificando la fase dispersa y la fase matriz, con un contenido en peso del 5% de la fase dispersa.

### Resultados y discusión.

En la Figura 1, se muestra la viscosidad a altas velocidades de corte de los polímeros puros, los datos obtenidos son en la zona de pseudoplasticidad que es donde se realizan las mezclas por extrusión. Se observa que a velocidades de corte entre 50 y 500  $s^{-1}$ , las viscosidades de los PS son superiores a los PE. Sin embargo, a partir de 500  $s^{-1}$  las viscosidades de todos los polímeros se encuentran dentro de los mismos márgenes de valores de viscosidad. A partir

de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , se observa un cambio en los valores de viscosidad.



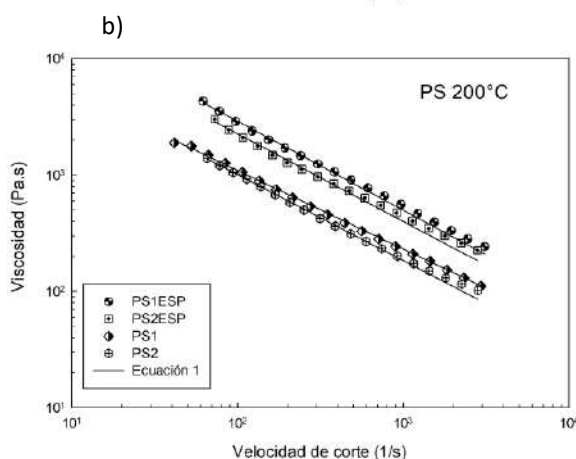
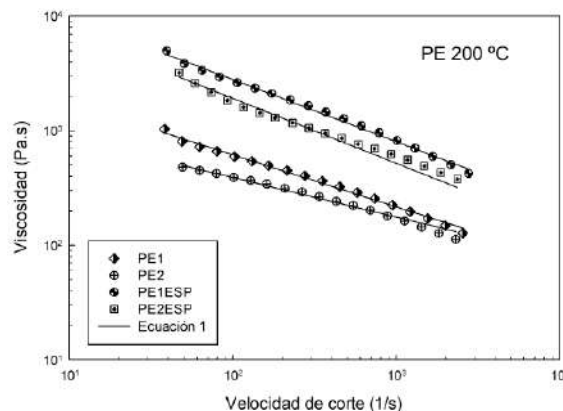
**Figura 1.** Viscosidad capilar en función de la velocidad de corte para los polímeros puros a  $200^\circ\text{C}$ .

En la Tabla 1, se muestran valores de la relación de viscosidad calculada mediante la velocidad de corte promedio, ya que es posible conocer la viscosidad de cada material la cual se calcula con la ecuación 1. Notamos que la relación de viscosidad para PE1 como fase dispersa con cualquier PS nos da como resultado un valor mayor a 1. Mientras que con PE2 y cualquier PS tenemos una relación menor a 1. De la misma manera para cuando PE se encuentra en la fase matriz encontramos que la relación de viscosidad es mayor a 1.

**Tabla 1.** Valores de relación de viscosidad en extrusión para mezclas de polietilenos/poliestirenos como fase matriz y como fase dispersa.

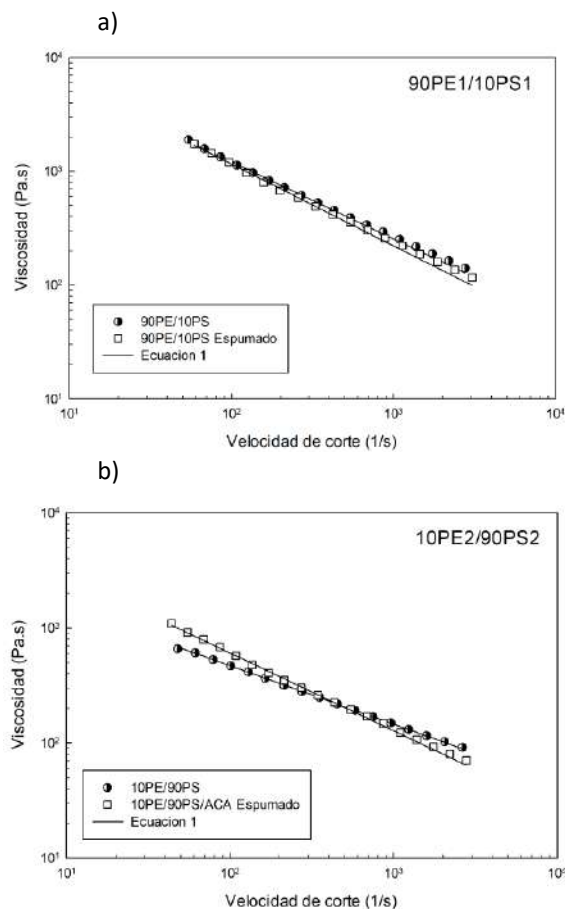
		FASE DISPERSA	
		PE(65050)	PE(60120)
FASE MATRIZ			
	PS(HF777)	1.06	0.53
	PS(HF555)	1.42	0.71
		FASE DISPERSA	
		PS(HF777)	PS(HF555)
FASE MATRIZ			
	PE(65050)	0.94	0.70
	PE(60120)	1.88	1.41

a)



**Figura 2.** Viscosidad capilar en función de la velocidad de corte para a) polietilenos b) poliestirenos, puros y espumados a  $200^\circ\text{C}$ .

Se realizaron las pruebas de espumado, monitoreadas en el reómetro capilar, donde en estas pruebas preliminares observamos que al espumar las resinas, estas presentan viscosidades superiores. En un estudio realizado por nuestro grupo de investigación en el que se evaluó la cinética de espumado usando un reómetro capilar (Robledo y col. 2008), se observó que la presión incrementa de manera considerable cuando ocurre la descomposición del agente espumado. Esto provoca un incremento en el esfuerzo de corte que está relacionado directamente con la viscosidad, lo cual puede explicar los cambios que observamos en la Figura 2.

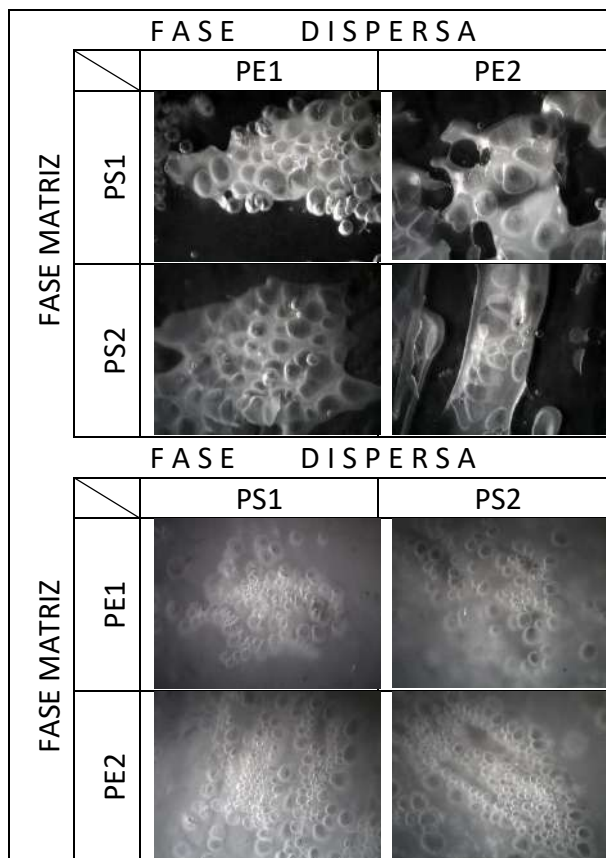


**Figura 3.** Viscosidad de mezclas/ACA a 200°C: a) 90%PE/10%PS y b) 90%PS/10%PE.

Se evaluó la reología capilar de diferentes mezclas de polímero, en la Figura 3, se presenta un ejemplo de los resultados obtenidos, en los cuales no se observa una variación significativa. A diferencia de los polímeros puros, en las mezclas no existen cambios significativos en los valores de viscosidad. Esto podría deberse a que las burbujas generadas por la descomposición del ACA en las mezclas presenta una mayor facilidad de crecimiento y colapso de las burbujas que podría ocasionar que escaparan del sistema. Se pudo corroborar esta explicación mediante la medición de las densidades de las mezclas, donde no presentan cambios significativos en mezclas espumadas obtenidas en el reómetro capilar.

Finalmente en este estudio se realizó un estudio morfológico en mezclas preparadas por termo-compresión. Para ello se extruyeron las resinas con el agente espumante como se mencionó anteriormente

y se procedió a preparar placas. En la Figura 4, se muestran los resultados. En el primer conjunto de imágenes, podemos observar que para la mezcla fase dispersa/matriz PE(ACA)/PS al descomponerse el ACA, las burbujas producidas no migra a la fase matriz, y permanecen encapsuladas en el PE con una insignificante migración hacia el poliestireno (PS). Mientras que para las mezclas fase dispersa/matriz PS(ACA)/PE se observa una clara migración de las burbujas, de la fase dispersa a la matriz, mostrando que el espumado se distribuye en toda la mezcla. En un primer análisis consideramos que el gas presenta una mayor difusión del PS hacia el PE que a la inversa.



**Figura 4.** Comparación del espumado

**Conclusiones.**

Se estudiaron mezclas de PE/PS en distintas composiciones con dos tipos distintos de cada uno de los polímeros ya mencionados, espumados y sin espumar estos últimos con el 1% en peso de ACA y se prepararon muestras de cada uno de los polímeros con ACA al 1% en peso sin espumar, para el estudio

de las fotografías en termo-compresión. Podemos concluir que existe una relación directa entre la relación de viscosidad con el tamaño del espumado, para mezclas en las que la relación de viscosidad es mayor de 1 tenemos un incremento significativo del espumado, sin embargo para mezclas de las cuales obtenemos un relación de viscosidad menor a 1 observamos un menor número de burbujas y de mayor tamaño en ambas fases.

Al estudiar detalladamente las imágenes también podemos concluir que el espumado se da en mayor parte en el polietileno así lo tengamos como fase matriz o como fase dispersa, esto se demuestra en los gráficos de viscosidad, los cuales nos muestran que el Polietileno siempre procederá a disminuir su viscosidad al intentar ser espumado, en contraste con el poliestireno que nos muestra cierta oposición para ser espumado, con un comportamiento repetitivo para cada una de nuestras mezclas preparadas.

Conjuntando cada uno de los estudios tenemos dos posibles respuestas a dichos fenómenos: 1) El espumado se da esta manera debido a las temperaturas de fusión de a ambos polímeros que no permiten en la termo-compresión que el gas migre tan rápidamente hacia el poliestireno, y este llegue la mayoría de las veces hacia el polietileno. 2) En el caso de este estudio decimos que la relación de viscosidad tiene una presencia directa en el comportamiento de este fenómeno obteniendo que para relaciones mayores de 1 se tiene un mejor sistema para realizar el espumado.

#### Agradecimientos.

Aquí puedes escribir los agradecimientos y fuentes de financiamiento.

#### Referencias.

- Aguirre-Flores, R., & Sanchez-Valdes, S. (1999). Effect of reprocessing and moisture on the properties of bisphenol-A polycarbonate. *Journal of Injection Molding Technology*, 3(1), 21.
- B. Q. Wang, Z. L. Peng, Y. Zhang & Y. X. Zhang (2006) Study on foaming kinetics and preparation of EPDM foams, *Plastics, Rubber and Composites*, 35:9, 360-367
- Blanchet, J.F. and Rodrigue, D. (2004). The Effect of Skin Thickness on the Mechanical Properties of Structural Foams, *Cellular Polymers*, 23(4): 193–210.
- Blawdziewicz C., Loewenberg M. y Collins L.R. (1998). *Fluids Engineering Proceedings*. (Eds), ASME.
- Cristán-Frías A., Ize-Lema I, Gavilán-García A., “Situación de los envases plásticos en México” *Gaceta Ecológica INE-Semarnat México*, 69, 67-83, 2003.
- E. Herrera Tejeda, C. Zepeda Sahagún, R. González Núñez, and D. Rodrigue, “Processing And Properties Of Foamed Hdpe/Pp Blends Prepared By Extrusion”. *Soc. Plastic Eng. Tech. Paper*, vol. 49, pag 3165-3169 (2004). ISSN: 0272-5223.
- Favis, B. D., & Chalifoux, J. P. (1987). The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing. *Polymer Engineering & Science*, 27(21), 1591-1600.
- Gendron, R. and Daigneault, L.E. (2000). *Rheology of Thermoplastic Foam Extrusion Process*, In: Lee, S.-T. (ed.), *Foam Extrusion*, Technomic Publishing Co., Ltd, Lancaster.
- Gonzalez-Nunez, R., Favis, B. D., Carreau, P. J., & Lavallee, C. (1993). Factors influencing the formation of elongated morphologies in immiscible polymer blends during melt processing. *Polymer Engineering & Science*, 33(13), 851-859.
- Gosselin R., Rodrigue D., (2005) “Test Method. Cell morphology analysis of high density polymer foams”, *Polymer Testing*, 24: 1027-1035.
- Mélo TJA and Carvalho LH (2000) *Polimeros: Ciencia y tecnologías* 10:82
- Morton, Jones, “Procesamiento de plásticos” Editorial Limusa, D.F. México, 2007.
- Ramos L.F., “Extrusión de Plásticos” Editorial Limusa, D.F. Mexico, 1993.
- Stange, J., & Münstedt, H. (2006). Effect of long-chain branching on the foaming of polypropylene with azodicarbonamide. *Journal of cellular plastics*, 42(6), 445-467.
- Sundararaj, U. y Macosko, C.W., *Macromolecules*, 28, 2647 (1995)



- Torres, R. A., Arellano-Ceja, J., Hernández-Hernández, M. E., & González-Núñez, R. (2007). Effects of the blending sequence and interfacial agent on the morphology and mechanical properties of injection molded PC/PP Blends. *Polymer Bulletin*, 59(2), 251-260.
- Xu, J. “Microcellular Injection Molding”, John Wiley and Sons, Cambridge, pp. 62-85 (2000).
- Zhong GJ and Li ZM (2005) *Polym Eng Sci* 45:1655

## Análisis térmico del espumado de polietileno por moldeo rotacional

Humberto Segura-Rodríguez<sup>a</sup>, Rosa Gabriela Lopez-Gonzaleznuñez<sup>a</sup>, Denis Rodrigue<sup>b</sup>, Rubén González-Nuñez<sup>a\*</sup>

a) Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco 44430, México; b) Department of Chemical Engineering and CERMA, Université Laval, Quebec City, Quebec G1V 0A6, Canada

**Resumen:** En este trabajo, se realizó el análisis de la transferencia de calor del espumado de Polietileno en el proceso de moldeo rotacional, basándose en las perfiles del ciclo de temperatura, obtenidos por rotomoldeo biaxial de una mezcla de polietileno lineal de baja densidad (PLBDE) y Azodicarbonamida (ACA) como agente espumante a diferentes concentraciones de 0.15%, 0.25%, 0.50%, 0.75% y 1% wt. El análisis fue realizado calculando el área bajo la curva de la derivada de la temperatura en función del tiempo para cada formulación, con la cual se obtuvo el calor suministrado y retirado para obtener una pieza completa de polietileno puro y espumado. Esta información nos permite obtener las condiciones óptimas del procesamiento de polímeros termoplásticos espumados.

### Introducción.

El moldeo rotacional, también conocido como rotomoldeo es un método de manufactura a baja presión y alta temperatura para producir partes plásticas huecas de una sola pieza [2].

Este método es el mejor conocido para la manufactura de tanques pero también puede ser usado para hacer artículos médicos complejos, juguetes, manualidades de ocio, etc. [3].

El proceso es atractivo por un número de razones, ya que es generalmente simple y relativamente barato. También los artículos moldeados pueden tener un espesor muy uniforme, pueden contener refuerzos y son prácticamente libre de tensiones y su superficie puede ser texturizada si se desea. El uso de este método de moldeo está creciendo constantemente porque además the ciclo de tiempos son cortos comparados con el moldeo por inyección y soplado [2,3].

Se muestra en la figura 1, el perfil de temperatura interna del aire de ciclo de rotomoldeo de polietileno como una función del tiempo de procesamiento, donde le punto A denota la adhesión del polvo de polímero a las paredes del molde, posteriormente se lleva a cabo el proceso de fundido- sinterización hasta llegar al punto B que corresponde al polímero fundido seguido de un calentamiento hasta el punto C que se conoce como la temperatura interna del aire en el pico (PIAT por sus siglas en inglés) siendo la variable clave de procesamiento. Después de llegar al PIAT se somete al proceso de enfriamiento hasta el punto D donde sucede la cristalización y posteriormente la solidificación señalado por el punto E, seguido de la separación de la pieza solidificada del molde [4].

Recientemente González et al. [2018] reporta las condiciones óptimas para el moldeo rotacional de espumados de polietileno con las cuales obtuvieron piezas sin burbujas ni degradación del material.

Un polímero espumado es aquel material polimérico obtenido por la incorporación de un sistema espumado y distribuido en dicha matriz, haciendo posible la expansión del material. Los sistemas espumados pueden ser un sistema físico o mecánico. Entre los sistemas químicos, se puede hacer referencia a sistemas que comprenden a un agente espumante, que involucra el calentamiento de la mezcla de polímero y agente espumante para producir la descomposición térmica de las partículas de dicho agente para formar gas, este gas se expande para la formación de grandes poros en el producto polimérico final [6, 8].

En la etapa de calentamiento podría ser realizada usando infrarrojo, líquidos calientes o convección de aire caliente, donde el último método es el más común. Desde que el molde está frío cuando entra al horno, este tomar cierto tiempo para llegar a temperatura la cual fundirá el polímero [1]. Este tiempo puede ser estimado con la siguiente ecuación:

$$hA(T_0 - T) = \rho C_p V \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (1)$$

Rearreglando e integrando la ecuación:

$$hAt = -\rho C_p V \ln \left( \frac{T_0 - T_t}{T_0 - T_i} \right) \quad (2)$$

Donde:

$h$ : El coeficiente conectivo de transferencia de calor.

$A$ : Área superficial del molde.

$T_0$ : Temperatura del horno.

$T_t$ : Temperatura del molde a tiempo  $t$ .  
 $T_i$ : Temperatura inicial del molde.  
 $\rho$ : Densidad del material del molde.  
 $C_p$ : Capacidad calorífica del material del molde.  
 $V$ : Volumen de las paredes del molde.  
 $t$ : Tiempo.

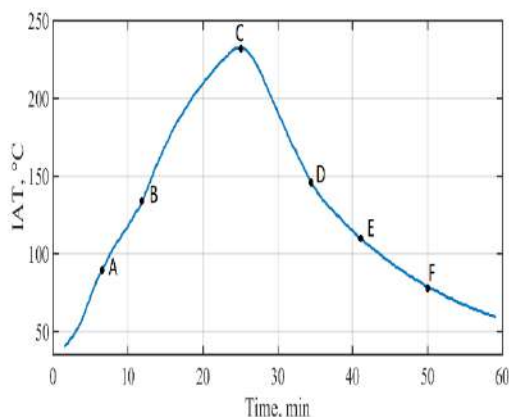


Figura 1. Ciclo del proceso del moldeo rotacional.

### Parte experimental.

**Materiales.** Polietileno lineal de baja densidad fue suministrado por Exxon Mobil (Canadá). Este polímero tiene un índice de fluidez de 6.8 g/10 min (190 °C, 2.16 kg) y una densidad de 0.938 g/cm<sup>3</sup>. Fue usado Azodicarbonamida de grado comercial (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) Celogen AZ (Lion Copolymer, USA) como agente químico espumante. Este grado de ACA es un polvo químico amarillento (tamaño de partícula promedio, 3 μm) con una densidad de 1.66 g/cm<sup>3</sup> y una temperatura de descomposición entre 190 °C y 220 °C.

**Instrumentación.** Las piezas rotomoldeadas fueron producidas en una máquina de moldeo rotacional biaxial de escala laboratorio modelo 22 ROTO-LAB de Medkeff-Nye (USA) con un molde de aluminio con dimensiones de 20 cm x 20 cm x 20 cm y paredes de 4 mm de espesor. Las mezclas en seco de Polietileno y ACA fueron preparadas en un mezclador de alto corte LAR-15MLB (Skyfood, USA) a 3320 rpm por 4-5 min.

Antes de cargar el material, fue aplicado un agente desmoldante (Trasys 420, DuPont, USA) en la superficie externa del molde.

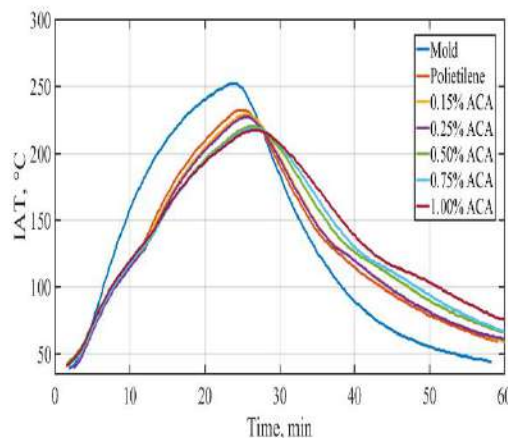
Se colocó fija de material (650 g) y después se cerró antes de introducir en el horno de calentamiento

eléctrico, que era precalentado a una temperatura de 285 °C. Los experimentos preliminares variando la velocidad de rotación y la relación de velocidades fueron realizadas para determinar las mejores condiciones que conducen a un espesor de pared uniforme.

De acuerdo a los resultados, fue seleccionada una relación de velocidad rotacional de 1:4. La temperatura interna de aire (IAT), fue monitoreada con un termopar dentro del molde mediante la abertura. Después del ciclo de calentamiento, fue utilizado un enfriamiento forzado con aire hasta la caída de IAT de 60°C y la pieza fue retirada del molde. Muestras de las piezas rotomoldeadas y las imágenes de las secciones transversales fueron tomadas con un estereoscopio óptico SZPT (Olympus, USA). Las micrografías fueron analizadas después por el Software (Media Cybernetics, USA). Y asumiendo que las burbujas son esféricas, un mínimo de 100 celdas por cada muestra fueron analizadas para obtener el diámetro y densidad promedio de la celda.

### Resultados y discusión.

La figura 2 se muestra los perfiles de temperatura interna del aire (IAT) obtenidos por el proceso de moldeo rotacional de las piezas espumadas y sin espumar, observándose cambios de pendientes que ayudan a encontrar algunos cambios del estado del material dentro del molde durante el proceso. Con los datos obtenidos fue calculada la derivada de los perfiles del IAT para observar y determinar cualquier cambio significativo y relacionar el área bajo la curva con el calor suministrado en la etapa de calentamiento y el calor retirado en la etapa de enfriamiento en el ciclo de rotomoldeo, como se muestra en las figuras 3.



**Figura 2.** Perfil de temperatura interna del aire como función del tiempo durante el ciclo de rotomoldeo a diferentes concentraciones de ACA.

La tabla 1, muestra los resultados del flujo del calor suministrado y retirado, que fue calculado con el área bajo la curva de la derivada, la densidad ( $\rho_a$ ), el volumen del molde (V) y la capacidad calorífica del aire (Cp), que relaciona la ecuación (1) y (2):

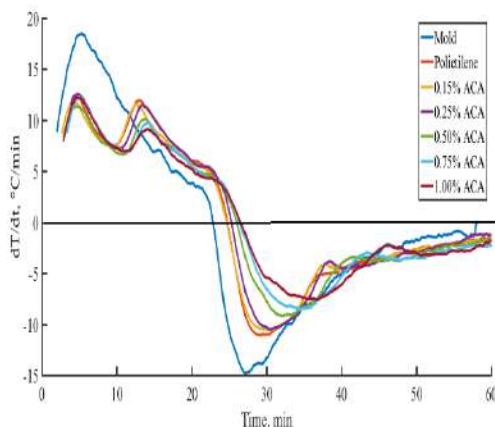
Flujo de calor suministrado:

$$Q_s = \rho_a V C_p \int_{T_{t=0}}^{T_{PIAT}} \frac{dT}{dt} dt \quad (3)$$

Flujo de calor retirado

$$Q_r = \rho_a V C_p \int_{T_{PIAT}}^{T_{t=t_f}} \frac{dT}{dt} dt \quad (4)$$

Donde la integral de la derivada de la temperatura respecto al tiempo se puede aproximar con el área bajo la curva de la derivada.



**Figura 3.** Derivada Perfil de temperatura interna del aire a diferentes concentraciones de ACA.

**Tabla 1.** Calor suministrado y calor retirado

Material	Qs(kW)	Qr(kW)
Molde	77.10	78.00
Molde+PE	67.82	65.27
Molde+PE,0.15%ACA	65.55	63.93
Molde+PE,0.25%ACA	64.52	61.91
Molde+PE,0.50%ACA	62.37	57.90
Molde+PE,0.75%ACA	61.97	57.00
Molde+PE,1.00%ACA	62.23	53.00

Qc = flujo de calor suministrado

Qr = Flujo de calor retirado

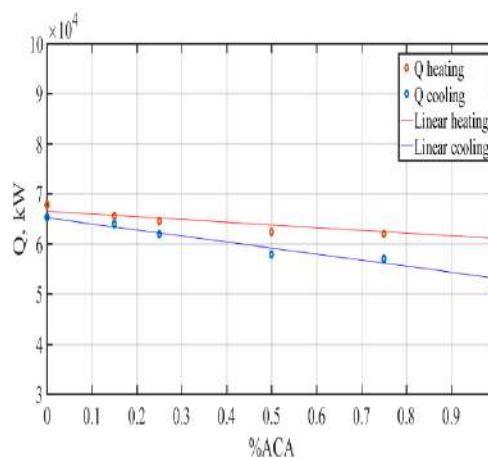
Como se muestra en la tabla 2, el incremento de ACA condujo a obtener piezas con mayor espesor debido

a las burbujas producidas y a su vez menor densidad como es reportado por Klempner et al. [1991]

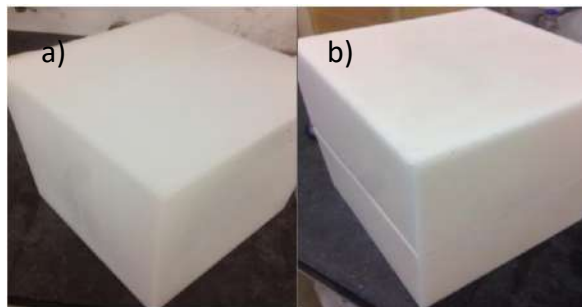
Relacionando los valores de flujo de calor obtenidos con la cantidad de ACA de cada espumado durante el proceso de calentamiento y enfriamiento, observándose un comportamiento lineal como se muestra en la figura 4, haciéndose un análisis térmico de uno de los procesos mencionados, se observa que durante el proceso de calentamiento, el calor suministrado disminuye conforme aumenta la concentración de ACA, dicho fenómeno se debe a la descomposición de este, que se denota por el desplazamiento del punto B y C de los perfiles de temperatura de la figura 1, disminuyendo la pendiente ya que las burbujas crean una resistencia a la transferencia de calor a través de las paredes de la pieza hacia el molde, donde dicho comportamiento es observado en la literatura [9], mientras que en el proceso de enfriamiento, el calor retirado disminuye también conforme aumenta la concentración del agente espumante, debido a que disminuye la velocidad de transferencia de calor por el aumento de espesor creado por el espumado que da como resultado una mayor resistencia térmica.

**Tabla 2.** Espesor y densidades de los espumados

ACA (%)	Espesor(mm)	Densidad(g/cm <sup>3</sup> )
0.00	3.05 ± 0.11	0.939 ± 0.005
0.15	5.05 ± 0.12	0.627 ± 0.012
0.25	5.50 ± 0.27	0.584 ± 0.032
0.50	8.06 ± 0.25	0.431 ± 0.041
0.75	9.89 ± 0.32	0.344 ± 0.014
1.00	11.43 ± 0.41	0.289 ± 0.007



**Figura 4.** Grafica de flujos de calor en función de la concentración de ACA durante el calentamiento y enfriamiento en el proceso de rotomoldeo.

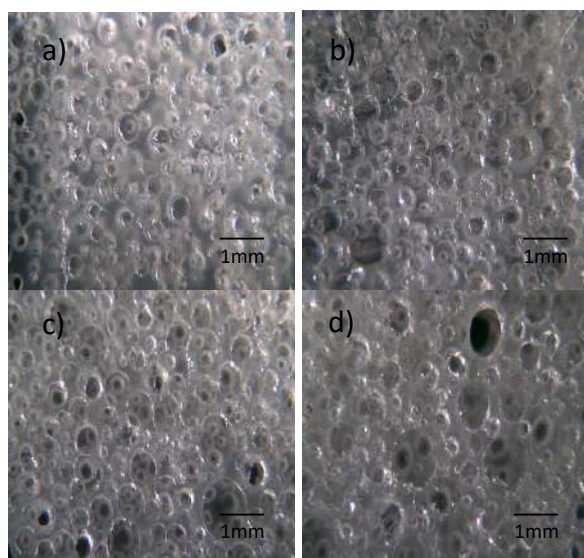


**Figura 5.** Piezas resultantes del moldeo rotacional a condiciones óptimas, (a) Polietileno y (b) Espumado de polietileno.

**Tabla 3.** Temperaturas en las diferentes etapas del proceso del moldeo rotacional.

ACA (%)	Punto B (°C)	Punto C (°C)	Punto D (°C)
0.00	128	232	124
0.25	126	227	124
0.50	128	220	116
0.75	130	218	111
1.00	131	217	111

Para la determinación las temperaturas de fusión (Punto B) y de cristalización (Punto D) mostradas en la tabla 3, basado en los perfiles de temperatura (IAT) de la figura 1 y posteriormente se obtuvieron con la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en ingles) y se reportan valores  $T_{\text{fusión}} = 127 \text{ °C}$  y  $T_{\text{cristalización}} = 113 \text{ °C}$ , donde no es observado ningún cambio en las temperaturas por medio de esta técnica.



**Figura 6.** Micrografías de la sección transversal del espumado de PBLDE a diferentes concentraciones de ACA: a) 0.25%, b) 0.50%, c) 0.75% y 1.00%.

**Tabla 4.** Diámetro y densidad de la celda

ACA (%)	Diámetro(μm)	Densidad(10 <sup>3</sup> celda/cm <sup>3</sup> )
0.00	-	-
0.15	290 ± 73	12.3
0.25	326 ± 99	11.4
0.50	360 ± 91	11.3
0.75	355 ± 150	10.5
1.00	407 ± 134	8.3

En las figuras 5 y 6 se muestran la morfología macroscópica y las micrografías de las piezas de espumados de polietileno preparadas a condiciones óptimas que dan como resultado un espumado exitoso. En la tabla 4 se muestran los diámetros y densidades ( $N_f$ ) promedio de celda de cada muestra, donde  $N_f$  está definida por la ecuación (5):

$$N_f = \left(\frac{N}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

Donde N es el número de celda en un área A en cm<sup>2</sup>. El diámetro de la celda incrementó y la densidad disminuyó con el aumento de la cantidad de ACA, probablemente debido a la coalescencia de la celda.

### Conclusiones.

El análisis térmico del proceso del moldeo rotacional a partir de los perfiles de temperatura interna de aire puede ser gran ayuda para encontrar las condiciones óptimas para el rotomoldeo exitoso de piezas.

La presencia del agente espumante afecta en el fenómeno de transferencia de calor del proceso del moldeo, tanto en el calentamiento y en el enfriamiento por las resistencias creadas por las burbujas en cada etapa respectivamente.

Los datos obtenidos de los perfiles de temperatura interna del aire nos da información para identificar la temperatura de fusión y cristalización del polímero, esto se confirma con datos del DSC que no muestran cambio significativo aún por el efecto de la concentración del agente espumante.

### Agradecimientos.

Por su financiamiento a CONACYT (proyecto # 222413) y la Universidad de Guadalajara (UdeG) por el apoyo de estímulos a estudiantes (PRO-SIN 2018).

### Referencias.

- [1] Crawford, Roy J. *Plastics engineering*. Elsevier, (1998); pp 318-323.

- [2] Crawford, Roy J; Kearns Mark P. *Practical guide to rotational moulding*. Smithers Rapra, United Kingdom, (2003); pp 1-26.
- [3] Crawford, Roy J., Throne James L. *Rotational molding technology*. William Andrew, New York, (2002); pp 1-4.
- [4] Glomsaker, T., Hinrichsen, E. L., Larsen, Å., Doshev, P., & Ommundsen, E. Warpage-crystallinity relations in rotational molding of polypropylene. *Polymer Engineering & Science*, 49(3), (2009), 523-530.
- [5] González-Núñez, R., Moscoso-Sánchez, F. J., Aguilar, J., López-GonzálezNúñez, R. G., Robledo-Ortíz, J. R., & Rodrigue, D. Thermal analysis of foamed polyethylene rotational molding followed by internal air temperature profiles. *Polymer Engineering & Science*, 58(S1), (2018). E235-E241.
- [6] Hedrick, J. C., Hedrick, J. L., Liao, Y. H., Miller, R. D., & Shih, D. Y. *U.S. Patent No. 5,700,844*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office; (1997).
- [7] Klemper, D. "K. Frisch Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology." (1991).
- [8] Pollet, L., Ducru, V., Veran, S., Pajot, A., & Lambour, S. *U.S. Patent No. 7,718,259*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (2010).
- [9] Liu, S. J., & Tsai, C. H. An experimental study of foamed polyethylene in rotational molding. *Polymer Engineering & Science*, 39(9), (1999). 1776-1786.

## Caracterización de materiales óxidos a temperatura alta (>1000 °C)

### Characterization of oxide materials at high temperature (> 1000 °C)

José Antonio Villegas-Gasca<sup>a</sup>, Joel Everardo Valtierra-Olivares<sup>b</sup>, Eréndira Hernández-Guillén<sup>c\*</sup>

Universidad de Guanajuato: a) División de Ciencias Naturales y Exactas Noria Alta S/N; C.P. 36050; Guanajuato, Gto.; b) División de Ingenierías, Ex Hacienda de San Matías S/N; C.P. 36020; Guanajuato, Gto.; c) División de Ciencias Naturales y Exactas Noria Alta S/N; C.P. 36050; Guanajuato, Gto. e-mail: e. hernandezguillen@ugto.mx.

**Resumen:** En la presente investigación se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los materiales que contienen oxígeno en su estructura química la: Arena sílica ( $\text{SiO}_2$ ), caliza ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$ ), soda ash ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaO}$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y  $\text{CeO}_2$ . Estos materiales forman parte de una red vítrea de un importante grupo de materiales cerámicos, cuyas propiedades de interés se manifiestan a temperaturas por encima de los  $1200^\circ\text{C}$ . La morfología y el análisis elemental se determinó empleando Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM/EDS). Para determinar la cristalización y las fases presentes en el material-precursor se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Las técnicas de Espectroscopía Infrarroja (FTIR) y de Espectroscopía Raman permitieron identificar a los grupos funcionales presentes en cada precursor. Debido a la importancia térmica de los materiales óxidos, se realizó su caracterización térmica, en el intervalo de temperatura de los  $20^\circ\text{C}$  a los  $1200^\circ\text{C}$ , utilizando TGA y DTA para así identificar tanto la temperatura de descomposición como las temperaturas de transición vítrea.

### Introducción.

Desde el punto de vista funcional, se considera a un material como todo aquello que el ser humano requiere para construir cosas. Esta definición incluye a todos los materiales en cualquier estado de la materia, ya sea: sólido, líquido, gaseoso y plasma.<sup>1</sup>

Los materiales sólidos se han agrupado principalmente en tres grandes familias básicas: metales, cerámicos y polímeros.<sup>1</sup> Esta clasificación se basa principalmente en la composición química y la estructura atómica, aspectos que son los que les infieren sus principales propiedades y, por ende, sus potenciales aplicaciones. En adición a éstos, se encuentran los materiales compuestos, que se originan al combinar las propiedades de diferentes materiales, produciendo propiedades que no se encuentran en ningún material.<sup>2</sup> Cabe destacar, que existe otra familia adicional: los llamados materiales avanzados, que tienen aplicaciones de alta tecnología tales como en: semiconductores, biomateriales, materiales inteligentes y materiales de nano-ingeniería.<sup>3</sup> En lo que respecta a los llamados materiales cerámicos son compuestos generalmente constituidos de elementos metálicos y no metálicos; con mayor frecuencia son óxidos, nitruros y carburos.<sup>2,3</sup> Por ejemplo, algunos de los materiales cerámicos comunes incluyen óxido de aluminio (o alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dióxido de silicio (o sílice,  $\text{SiO}_2$ ), carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y, además, lo que

algunos llaman los cerámicos tradicionales, que son aquellos compuestos de minerales de arcilla, refractarios, porcelana, cemento, y vidrio, entre otros.<sup>3</sup>

En el presente trabajo, se realizó la caracterización fisicoquímica de algunos materiales óxidos del material cerámico mediante las técnicas de SEM-EDS, DRX, FTIR, RAMAN y de Análisis térmico por TGA-DTA.

### Parte experimental.

**Materiales.** La arena sílica fue empleada como precursor de  $\text{SiO}_2$ , la caliza como precursor del  $\text{CaO}$ , a la soda ash como precursor del  $\text{Na}_2\text{O}$ ; así como, la alúmina calcinada y al óxido de cerio. Enseguida fueron triturados en un mortero. Todos los materiales se colocaron en la estufa a  $120^\circ\text{C}$  para eliminar el exceso de agua. El análisis térmico por TGA-DTA se realizó en el rango de temperaturas de los  $20^\circ\text{C}$  hasta los  $1200^\circ\text{C}$ .

**Instrumentación.** El equipo de SEM-EDS proporcionó un análisis morfológico y análisis elemental para cada uno de los materiales, el equipo empleado fue Joel JSM-7401F con detector de electrones secundarios retrodispersados EDS. Las condiciones de análisis fueron de 10-15 kV. Las fases cristalinas de los materiales estudiados se obtuvieron con la técnica de DRX, utilizando un difractómetro modelo Inel Equinox System, utilizando  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ ), operando con

una radiación de 20 mA y 30 KV y con un barrido de  $2\theta$  de 5 a 90 grados. Los patrones de DRX de ángulo amplio obtenidos se compararon con la base de datos del The Powder Diffraction File (PDF) y del Crystallography Open Database (COD) para determinar las estructuras cristalinas correspondientes. Los grupos funcionales y las vibraciones moleculares se determinaron a través análisis de absorción en el infrarrojo, FTIR y Raman. Para el FTIR se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 100, las muestras fueron preparadas por una dilución con KBr, en una relación en peso de 1:100 de la muestra y del KBr respectivamente, utilizando un número de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ , por transmitancia.<sup>4</sup> Para el espectro RAMAN ,se empleó un espectrómetro Thermo Scientific DXR, la fuente fue un láser de ion Ar+ a 532 nm. En ocasiones fue necesario aumentar la potencia de los 400 a los 500 mW para con ello mejorar los espectros.<sup>5</sup> Con el análisis térmico TGA se evaluó la variación en la pérdida de peso de los materiales óxidos cuando se calentaron, así como el análisis de la estabilidad térmica, así como para conocer los mecanismos de reacción de la descomposición térmica involucrada con la pérdida del peso. Con el DTA se identificó la descomposición térmica y los diferentes procesos (exotérmicos y endotérmicos), que los materiales se sometieron a temperaturas en el rango, que van, desde una temperatura de los 25 a los 1200 °C, debido a que, para algunos precursores, las transiciones vítreas dan lugar a cambios abruptos en la forma de la curva; esto debido, a que la muestra absorbe más calor debido a su mayor capacidad calorífica.

### Resultados y discusión.

**SEM-EDS.** En la Fig. 1, se observan las morfologías texturales de los materiales realizados con la técnica de SEM. En la arena sílica y caliza están formadas de granos angulares de relieve mediano y tienen abundantes fosas mecánicas en forma de V, mostrando variaciones geométricas. La soda ash y la alúmina mostró imágenes de partículas con diversas formas geométricas suaves sin relieves. El  $\text{CeO}_2$  presentó aglomeraciones con estructuras similares a una esfera.<sup>6</sup>

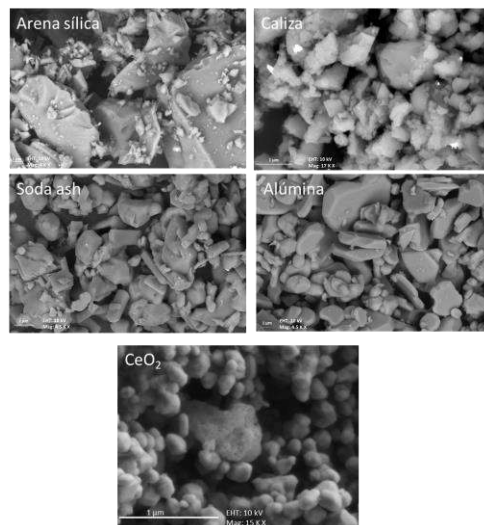


Figura 1: Morfología textural por SEM de los materiales óxidos.

Para el análisis EDS, se observó la relación atómica entre cada uno de los elementos de cada precursor, también se determinó la cantidad elemental en porcentaje peso (Tabla 1).

Tabla 1. Análisis elemental de los materiales óxidos

Arena sílica			Caliza			Soda ash			Alúmina			CeO <sub>2</sub>		
Elem.	%at.	%w	Elem.	%at.	%w	Elem.	%at.	%w	Elem.	%at.	%w	Elem.	%at.	%w
O	60.17	69.48	Ca	27.52	50.18	O	51.78	50.53	Al	42.43	55.42	Ce	34.8	82.37
Si	29.25	29.01	O	54.9	39.96	Na	21.11	29.6	O	57.57	44.58	O	65.2	17.63
C	10.37	1.51	C	17.22	9.41	C	27.12	19.87						
			Si	0.21	0.27									
			Mg	0.16	0.18									

**DRX.** Los resultados del análisis de DRX a ángulo amplio se muestran en la Fig. 2, donde se puede observar que la arena sílica presenta una fase mineralógica de  $\alpha$ -cuarzo (PDF #33-1161) y hematita (PDF #33-664). Cabe destacar, que los patrones de difracción de la arena sílica confirman la naturaleza silíceas con la presencia del  $\alpha$ -cuarzo (Sdiri A. et al. 2014) aspecto importante para la formación de la red vítrea. Por otra parte, el patrón de difracción de la caliza muestra la presencia de calcita (PDF# 5-586) y del CaO (PDF# 37-1497).<sup>7</sup> En cuanto a la soda ash, se presentaron las fases de natrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , PDF#37-451) y hálito (NaCl, PDF# 5-628).<sup>8</sup> La alúmina presentó picos correspondientes a una calcinación a temperaturas entre los 1100 a los 1200°C observándose una mezcla de corindón ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PDF# 42-1468) y otro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hexagonal ( $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es un compuesto estequiométrico de aluminatos de sodio, JCPDS-PDF # 46-1222).<sup>9</sup> Finalmente, el  $\text{CeO}_2$  mostró una estructura cristalina como resultado de una calcinación arriba de los 600°C, la fase encontrada fue la cerianita (PDF# 34-394).<sup>10</sup>



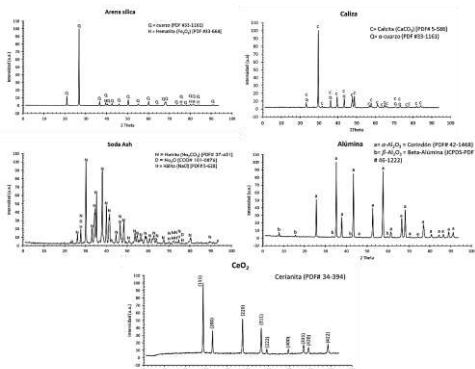


Figura 2. DRX a ángulo amplio de los materiales óxidos

**Espectroscopía de FTIR.** El espectro FTIR se muestra en la Fig. 3. El espectro de la arena sílica presentó un doblete de bandas en 1084 y 1170  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de estiramiento asimétricas del Si-O/Si-O-Si y Si-O-Si respectivamente;<sup>11</sup> así como un doblete distintivo, que aparece en 780 y 796  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a la vibración de estiramiento simétrico del enlace Si-O, el cual muestra la presencia de la sílice en su forma  $\alpha$ -cuarzo; el pico de absorción que se presenta en los 693  $\text{cm}^{-1}$  indica la vibración de flexión simétrica del Si-O del  $\text{SiO}_4$  mostrando la presencia del cuarzo en su forma cristalina.<sup>12</sup> Otro pico en 512  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del Si-O-Al, así como la vibración de flexión asimétrica en 464  $\text{cm}^{-1}$  del enlace Si-O-Si.<sup>11</sup> Los picos que aparecen en 1621 y 3441  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión del H-O-H y H-O respectivamente, señales características del agua.<sup>11,12</sup> El pico ubicado en 1874  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones C-H que pertenece al resto orgánico unido a la superficie de la arena sílica. En el espectro de FTIR de la caliza, se observan vibraciones de deformación simétrica y asimétrica del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  en 713 y 875  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y ambas deformaciones en 2512  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>13</sup> También se presentó estiramiento asimétrico del ion carbonato en 1427 y 1795  $\text{cm}^{-1}$ . Asimismo, se observa un estiramiento armónico del C-O en los 2874 y 2983  $\text{cm}^{-1}$ , la intensidad en los 619  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento asimétrico del Na-Cl, también, señales adicionales son: vibraciones del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  en 881, 1069 y 1458  $\text{cm}^{-1}$ , además de las vibraciones de estiramiento del C=O en 1775  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>13,14</sup> Además, en el espectro FTIR de la alúmina se obtuvieron vibraciones de estiramiento Al-O a los 459, 494, 611, 647 y 775  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>9</sup> Por último, el espectro del  $\text{CeO}_2$ , los picos

debajo de los 700  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento Ce-O.<sup>15,16</sup>

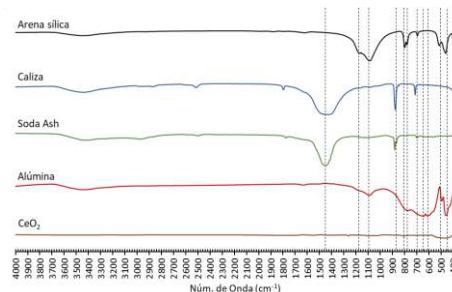


Figura 3: Espectro FTIR de los materiales óxidos.

**Espectroscopía RAMAN.** Los espectros Raman de los materiales óxidos se muestran en la Fig. 4. Con respecto a los resultados generados con ésta espectroscopía, se observó, que en la arena sílica se presentan modos de flexión Si-O-Si, así como modos de estiramiento de Si-O en los número de onda de 128, 206, 264, 354 y 695  $\text{cm}^{-1}$ , también se obtuvieron vibraciones Si-O-Si en los 695 y 806  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>11</sup> Por otro lado, el espectro Raman de la caliza presentó vibraciones fuera del plano del ion  $\text{CO}_3^{2-}$ , deformación simétrica del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  en 712  $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento asimétrico del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  en 1085 y 1435  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>17</sup> así como estiramiento y deformación simétrica del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  en 1747  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>18</sup> En relación con, el patrón Raman de la soda ash mostró vibración de estiramiento del ión  $\text{CO}_3^{2-}$  en los 1071  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>19</sup> Además, el espectro de la alúmina presentó vibraciones de estiramiento Al-O-Al en 1397 y 1372  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>20</sup> Por último, el espectro del  $\text{CeO}_2$ , 477  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de simetría Ce-O-Ce y se identificó que el  $\text{CeO}_2$  fue calcinado a temperaturas mayores a los 500°C.<sup>16,21</sup>

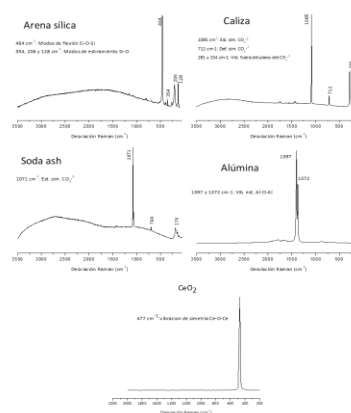


Figura 4: Espectro RAMAN de los materiales óxidos.

**Análisis térmico.** Los termogramas de los materiales óxidos se muestran en la Fig. 5. Este análisis mostró que, el TGA de la arena sílica, alúmina y CeO<sub>2</sub> no presentaron cambio en la pérdida de peso en el rango de temperatura de 20 a 1200°C, posiblemente esto se deba a que el punto de fusión del SiO<sub>2</sub> está en una temperatura de los 1713°C, de la alúmina en una temperatura de 2072 °C y del CeO<sub>2</sub> en una temperatura de los 2100°C.<sup>22</sup> Aunque en la arena sílica el gráfico DTA muestra una reacción endotérmica, que se encuentra en 569 °C, debido a la reacción endotérmica de transformación del α-SiO<sub>2</sub> a β-SiO<sub>2</sub>,<sup>23</sup> además, con el equipo utilizado para este análisis, no fue posible ir a temperaturas mayores a los 1200 °C. Por otra parte, como se muestra en las Fig. 5, para la caliza y con el aumento de la temperatura, se origina una reacción endotérmica a los 756°C en una sola etapa, observándose la descomposición de la caliza en CaO y CO<sub>2</sub>, correspondiente a un 43% de pérdida de masa.<sup>24,25</sup> También se observa, que la soda ash presentó dos reacciones endotérmicas, la primera reacción con un 3% por la deshidratación en el intervalo de temperaturas desde los 56°C hasta los 88°C, y la segunda reacción con un 59% de descomposición en el Na<sub>2</sub>O más liberación de CO<sub>2</sub>.<sup>23</sup>

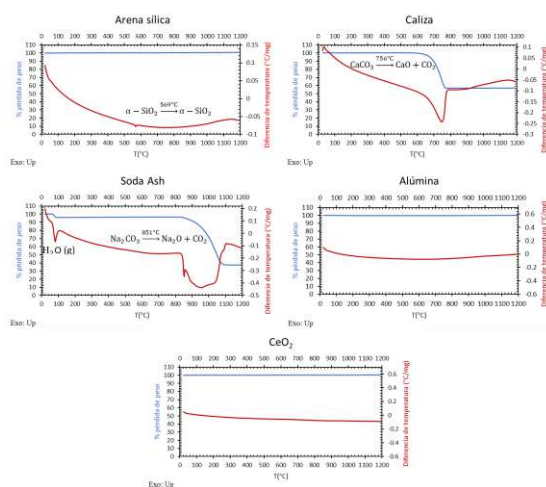


Figura 5. Termogramas por TGA Y DTA para los materiales óxidos.

### Conclusiones.

En este trabajo, se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los precursores óxidos, los cuales fueron: arena sílica, caliza, soda ash, alúmina y CeO<sub>2</sub>. Mediante un análisis SEM-EDS se identificó la morfología y el análisis elemental de cada uno de los precursores. Con la técnica de DRX a ángulo amplio se

identificaron las fases mineralógicas presentes en cada uno de los precursores analizados. Cabe destacar, que la alúmina se analizó en forma calcinada, debido a que presentó pico de difracción correspondientes a una calcinación a las temperaturas entre los 1100 a los 1200°C observándose una mezcla de corindón (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PDF# 42-1468) y otro de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal (β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es un compuesto estequiométrico de aluminatos de sodio, JCPDS-PDF # 46-1222).<sup>9</sup> En la espectroscopía de FTIR y de Raman, se determinaron los modos vibracionales de la arena sílica observándose éstas en los enlaces Si-O-Si, Si-O-Al y Si-O; para la caliza y para la soda ash se identificó la señal del ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; además, la alúmina, presentó vibraciones de los enlaces Al-O. En el análisis térmico se identificó la descomposición de cada material óxido con el incremento de la temperatura, observándose, que la arena sílica, la alúmina y CeO<sub>2</sub> no presentaron cambio significativo debido a sus altos puntos de fusión, aunque en la caliza y la soda ash si presentaron descomposición, en una sola etapa, en CaO y Na<sub>2</sub>O respectivamente, así como la eliminación del ión carbonato en forma de CO<sub>2</sub>.

### Agradecimientos.

Para el desarrollo experimental se agradece al Dr. Miguel Meléndez del Cinvestav Zacatenco del Departamento de Física, así como los técnicos que están en su equipo de trabajo. También, se agradece a la Dra. María del Pilar González Muñoz, Dr. Ramón Antonio Zárraga Núñez y M.C. Veridiana Reyes Zamudio de la Universidad de Guanajuato de la División de Ciencias Naturales y Exactas.

### Referencias.

- (1) González-Viñas, W.; Mancini, H. L. *Ciencia de Los Materiales*; Universidad de Navarra, Ed.; 2016.
- (2) Askeland, D. R.; Haddleton, F.; Green, P.; Robertson, H. *The Science and Engineering of Materials*; 2011.
- (3) Callister, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed.; U.S.A., 2007.
- (4) Gauglitz, G.; Vo-Dinh, T. *Handbook of Spectroscopy*; 2003.
- (5) Carter, C. B.; Norton, G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Second.; Springer, Ed.; New York, 2013.
- (6) Mazaheri, M.; Aminzare, M.; Sadrnezhad, S. K. Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanocrystalline Powder by

- Precipitation Method. *Ceram. Mater.* **2010**, 62(4), 529–532.
- (7) Pesenti, H.; Leoni, M.; Scardi, P. XRD Line Profile Analysis of Calcite Powders Produced by High Energy Milling. *Zeitschrift fur Krist. Suppl.* **2008**, 27 (27), 143–150.
- (8) Harabor, A.; Rotaru, P.; Harabor, N. A. Two Phases in a Commercial Anhydrous Sodium Carbonate by Air Contact. *Ann. Univ. Craiova* **2013**, 23, 79–88.
- (9) Singh, S.; Srivastava, V. C.; Mandal, T. K.; Mall, I. D. Synthesis of Different Crystallographic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomaterials from Solid Waste for Application in Dye Degradation. *RSC Adv.* **2014**, 4, 50801–50810.
- (10) Farahmandjou, M.; Zarinkamar, M.; Firoozabadi, T. P. Synthesis of Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>) Nanoparticles Using Simple CO-Precipitation Method. *Revista Mexicana de Fisica.* 2016, pp 496–499.
- (11) Anbalagan, G.; Prabakaran, R. A.; Gunasekaran, S. Spectroscopic Characterization of Indian Standard Sand. *J. Appl. Spectrosc.* **2010**, 77 (1), 86–94.
- (12) Ojuri, O. O.; Shai, J.; Aderibigbe, A. D. Spectroscopic Characterization of a Nigerian Standard Sand: Igbokoda Sand. *Int. J. Geomate* **2017**, 12 (29), 89–98.
- (13) Böke, H.; Çizer, Ö.; İpekoğlu, B.; Uğurlu, E.; Şerifaki, K.; Toprak, G. Characteristics of Lime Produced from Limestone Containing Diatoms. *Constr. Build. Mater.* **2008**, 22, 866–874.
- (14) Iakovleva, E.; Sillanp, M.; Allen, S.; Albadarin, A. B.; Mangwandi, C. Manufacturing of Novel Low-Cost Adsorbent: Co-Granulation of Limestone and Coffee Waste. *J. Environ. Manage.* **2017**, 203 (Part 2), 853–860.
- (15) Mangalam, D.; Manoharadoss, D.; Sadaiyandi, K.; Mahendran, M.; Sagadevan, S.; Nadu, T.; Nadu, T.; Nadu, T. Structural, Optical, Morphological and Dielectric Properties of Cerium Oxide Nanoparticles. *Mater. Res.* **2016**, 19 (2), 478–482.
- (16) Liu, Y. H.; Zuo, J. C.; Ren, X. F.; Yong, L. Synthesis and Character of Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>) Nanoparticles by the Precipitation Method. *Metal. -Sisak then Zagreb* **2014**, 53 (4), 463–465.
- (17) Kramar, S.; Urosevic, M.; Mirtic, B. Assessment of Limestone Deterioration Due to Salt Formation by Micro-Raman Spectroscopy: Application to Architectural Heritage. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, 2010 (May), 1441–1448.
- (18) Schmid, T.; Dariz, P. Shedding Light onto the Spectra of Lime: Raman and Luminescence Bands of CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>. *J. Raman Spectrosc.* **2014**, No. July, 1–6.
- (19) Degen, I. A.; Newman, G. A. Raman Spectra of Inorganic Ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* 1993, pp 659–887.
- (20) Yobanny, S.; Lopez, R.; Saucedo, R. Alumina by Raman and Infrared Spectroscopy Processing Research Analysis of the Phase Transformation of Aluminum Formate Al(O<sub>2</sub>CH)<sub>3</sub> to α-Alumina by Raman and Infrared Spectroscopy. *J. Ceram. Process. Res.* **2013**, No. Vol. 14, No. 5.
- (21) Cui, J.; Hope, G. A. Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *J. Spectrosc.* **2015**, No. Article ID 940172, 1–9.
- (22) Universitat de Barcelona; Materials <http://www.ub.edu/cmmaterials/es/materials> (accessed Aug 19, 2018).
- (23) Speyer, K. S. H. R. F. Hermal Analysis of Reactions in Soda-Lime Silicate Glass Batches Containing Melting Accelerants: I, One- and Two-Component Systems. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76 (3), 598–604.
- (24) Galan, I.; Glasser, F. P.; Andrade, C. Calcium Carbonate Decomposition. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, 111 (2), 1197–1202.
- (25) Kim, W.; Hirasawa, I.; Kim, W. Polymorphic Change of Calcium Carbonate during Reaction Crystallization in a Batch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43 (11), 2650–2657.

## **Estudio de la cinética de copolimerización por coordinación de etileno y 1-hexeno mediante espectroscopía RAMAN en tiempo real**

Maricela García-Zamora<sup>a</sup>, Víctor E. Comparán-Padilla<sup>a</sup>, Ramiro Infante-Martínez<sup>b</sup>, Odilia Pérez-Camacho<sup>a\*</sup>

a)Departamento de Síntesis de Polímeros; b) Departamento de Procesos de Polimerización, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna H. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, 25294, Coahuila. [odilia.perez@ciqa.edu.mx](mailto:odilia.perez@ciqa.edu.mx)

**Resumen:** Los metallocenos son catalizadores de importante uso comercial en la producción de polietilenos lineales de baja densidad, ya que estos sistemas permiten la incorporación homogénea del comonomero, a lo largo de las cadenas del polímero, a diferencia de los copolímeros de etileno obtenidos con catalizadores tradicionales de Ziegler-Natta, generando mejores propiedades físico-mecánicas en las películas. La incorporación de comonomeros en este tipo de reacciones ha sido estudiada de manera empírica, y poco se sabe acerca de las condiciones de adición en relación a las etapas críticas de la copolimerización. En este trabajo se estudiará la cinética de consumo del comonomero 1-hexeno en la copolimerización por coordinación con etileno, utilizando espectroscopía RAMAN en tiempo real, la cual hasta el momento no ha sido reportada para el caso de copolimerizaciones con catalizadores de zirconoceno clásicos.

### **Introducción.**

De los diferentes tipos de polietilenos, el lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) es uno de los más utilizados debido a sus propiedades únicas en fundido y menor sensibilidad a la degradación por esfuerzo de corte. Los polietilenos lineales de baja densidad son copolímeros que se obtienen de la polimerización por coordinación, de etileno con una alfa-olefina como el 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 4-metil penteno, entre otras. La microestructura de este material de cadenas lineales con ramificaciones largas o cortas, permite su cristalización parcial, modificando las propiedades y también su comportamiento reológico.<sup>1</sup> El LLDPE posee mayor resistencia tensil, resistencia al impacto y a la punción en comparación al polietileno de baja densidad, obtenido por radicales libres, debido a lo cual tiene mayores áreas de aplicación especializadas. Por lo anterior, en los últimos años, el LLDPE se ha convertido en una de las poliolefinas de mayor valor agregado. El LLDPE se obtiene mediante polimerizaciones por coordinación, utilizando catalizadores Ziegler-Natta y metallocenos. Con los catalizadores Ziegler-Natta se obtienen copolímeros con amplias distribuciones de masas moleculares, y uno de los principales inconvenientes es que no incorporan homogéneamente el comonomero en las cadenas del polímero,<sup>2</sup> a diferencia de los copolímeros obtenidos con metallocenos (mLLDPE), los cuales por ser catalizadores de sitio único ó "Single Site Catalysts" (SSC) producen

copolímeros con distribuciones de pesos moleculares más estrechas e incorporan más homogéneamente el co-monómero en todas sus cadenas. La microestructura homogénea, hace que los mLLDPE presenten propiedades físico-mecánicas mejoradas. Las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo la copolimerizaciones por coordinación tienen gran efecto sobre la longitud de las cadenas, grado de ramificación, distribución en la composición del comonomero, y otras características que afectan las propiedades finales de los copolímeros.

Existen varios reportes en la literatura, sobre el uso de la espectrometría Raman en tiempo real para el monitoreo de la copolimerización de etileno y alfas olefinas,<sup>4-6</sup> a través del uso de sondas introducidas en el seno de la reacción de polimerización, donde se han obtenido datos sobre el cambio en la concentración del comonomero, con respecto al tiempo de reacción.

En este trabajo se plantea el monitoreo por espectrometría Raman en tiempo real, de la copolimerización por coordinación de etileno con 1-hexeno, utilizando un zirconoceno como catalizador. El monitoreo se llevó a cabo dando seguimiento in situ, con una sonda especial, introducida en el reactor de polimerización, conectada al equipo de Raman. A diferencia de lo reportado, en este estudio el 1-hexeno se incorporó mediante flujo continuo a lo largo de la polimerización, comparando con la adición inicial de 1-hexeno a la misma concentración final. El análisis de los espectros de Raman sobre el

consumo de 1-hexeno introducido por ambos métodos, dio información sobre la cinética de incorporación y mediante RMN de <sup>13</sup>C, GPC y DSC, se determinó el grado de incorporación y la composición del 1-hexeno en los mLLDPE obtenidos.

### Parte experimental.

**Materiales.** El hexano, MMAO-12 solución en tolueno al 10% en peso, triisobutilaluminio (TIBA) 25 % en peso en tolueno y el Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Se utilizó etileno grado C.P. 98.98 % y N<sub>2</sub> UAP de Infra.

**Instrumentación.** Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio, Parr de 1 L, equipado con un sistema dinámico de intercambio de calor, agitación mecánica, medidor controlador de flujo de etileno, sistema de adquisición de datos CDAQ 9174, sistema de dosificación de pistón de alta presión, para la adición continua del comonomero y entradas de vacío y nitrógeno. Para determinar los pesos moleculares se utilizó un cromatógrafo de Permeación en Gel Alliance GPV 2000 a 140 °C a una velocidad de flujo de 1 mL/min, y un volumen de inyección de 219.5 µL. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Ultrashield 500 MHz Plus utilizando tetracloruro de etileno (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) y un capilar con tolueno deuterado como referencia externa. Los análisis térmicos de los polímeros se llevaron a cabo en un DSC TA instrument 2920 modulated. Las muestras (8 – 10 g) fueron sometidas a tres rampas de calentamiento–enfriamiento desde 25 °C a 10 °C/min, hasta llegar a 200 °C, para eliminar el historial térmico.

### Reacciones de polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno

Previo a cada polimerización, el reactor se curó calentando el vaso a 90 °C, a vacío durante 4 horas. Posteriormente el reactor se cargó con 300 ml de hexano seco, y en el caso de las reacciones de copolimerización se adicionó la cantidad correspondiente de comonomero. Se hicieron tres ciclos de vacío- argón para desgasificar el sistema, y después se adicionaron 2 ml de TIBA como “scavenger” y el sistema se presurizó a 42 psi de etileno. Posteriormente se calentó a 70 °C para eliminar impurezas, durante 30 minutos, con agitación de 350 rpm. En un Schlenk aparte, se pesó la cantidad correspondiente de zirconoceno (0.01 g),

se disolvió en tolueno seco (5.6 ml) y se activó a una relación Al/Zr = 250 (8.8 ml de MMAO-12). La mezcla se agitó por cinco minutos y se adicionó al reactor de polimerización utilizando una jeringa con válvula. Después de inyectar el catalizador se abrió la válvula de etileno, subiendo la temperatura a 70 °C, manteniendo una presión constante de 42 psi y una agitación de 350 rpm. El consumo de etileno fue registrado durante una hora de reacción, y después de este tiempo se cerró la válvula de etileno, se suspendió la agitación y se disminuyó la temperatura a 25 °C. Posteriormente se adicionaron 20 ml de metanol acidificado (al 10% de ácido clorhídrico) para desactivar el catalizador y los compuestos de aluminio, agitando durante 30 minutos. Al término de este tiempo, el polímero se se lavó tres veces con 200 ml de metanol, agitando durante 15 minutos y filtrando el polímero en cada lavado, y se secó por 6 horas a 60 °C.

Para las copolimerizaciones de etileno y 1-hexeno con adición continua de comonomero, el 1-hexeno destilado y desgasificado se transfirió al sistema de dosificación bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se purgaron los conductos, con 1-hexeno, y se conectaron al reactor de polimerización. La bomba se programó para una velocidad de adición de 1-hexeno de 0.5 ml/min, cuyo flujo inició después de la introducción del catalizador al reactor. La sonda detectora del equipo de Raman, quedó introducida en el slurry de polimerización y registró en tiempo real los cambios en las señales mostradas por el 1-hexeno. La preparación del sistema de adición dosificado se preparó antes del acondicionamiento térmico del reactor.

### Resultados y discusión.

Con la finalidad de establecer la cantidad de comonomero adicionado por lotes o gradualmente durante la reacción de copolimerización, primeramente, se llevaron a cabo reacciones preliminares de homopolimerización de etileno. El catalizador metaloceno utilizado para este estudio fue el zirconoceno clásico Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, a concentraciones del orden 6-10 x 10<sup>-5</sup> mol/L. La relación MAO/Zirconoceno para la activación del metaloceno se estableció en 250 equivalentes de MAO en exceso es decir (Al/Zr = 250). En comparación con las polimerizaciones generalmente reportadas para la activación de metalocenos esta relación es baja, sin embargo, se estableció en este

orden con la finalidad de no introducir grandes excesos de compuestos inorgánicos que pudieran generar alguna interferencia en la sonda de detección del Raman. Los resultados de la reacción de homopolimerización y las copolimerizaciones se muestran en la tabla 1. El experimento “Blanco” correspondiente a la polimerización de etileno, mostró una actividad de ~1000 Kg de PE/mol Zr h. Con base a la cantidad de PE obtenida se determinó adicionar 20 g de 1-hexeno, en las copolimerizaciones, correspondientes al 17% en peso, con respecto al PE, sin embargo, cabe señalar que en este tipo de reacciones por coordinación, la incorporación generalmente siempre es menor a la adición del comonomero total. Los experimentos 1 y 2, corresponden a las reacciones de copolimerización, por lotes y adición gradual, respectivamente. En el experimento 1 se adicionaron los 20 g de 1-hexeno al inicio de la reacción, como se detalló en la parte experimental. En el experimento 2 la adición del comonomero se dosificó en un flujo de 0.5 ml/min, durante una hora de reacción.

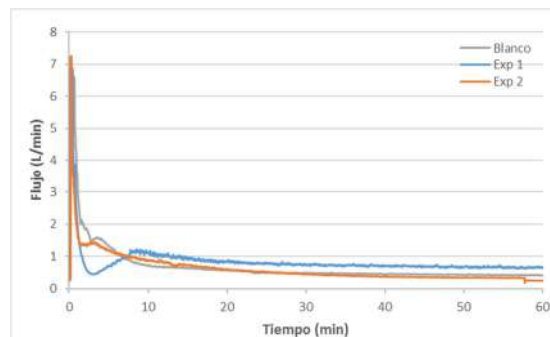
**Tabla 1.** Reacciones de homopolimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno utilizando dos métodos de adición del comonomero

Exp.	A KgPE/molZrh	Mn (g/mol)	D	% 1-Hex
Blanco	1021	18360	3.3	-
1	720	5434	3.1	<1
2*	1015	16370	3.5	~1

[Zr] =  $6-10 \times 10^{-5}$  M, MAO/Zr = 250, v=350 ml hexanos, 42 psi ó 2.9 bar de etileno, T = 70 °C, 350 rpm. Exp 1 adición inicial de 20 g de 1-hexeno, Exp 2\* adición continua de 1-hexeno a 0.5 ml/min, % 1-hexeno determinado por RMN de  $^{13}C$

En la tabla 1 se observa el efecto negativo del comonomero con la adición inicial por lotes (Exp. 1) donde la actividad disminuyó un 30 % con respecto al blanco sin comonomero, al igual que el peso molecular, indicando que el exceso de comonomero inicial pudo haber generado alto índice de reacciones de transferencia. A diferencia del experimento 2, donde la adición del comonomero se hizo gradual y lentamente a lo largo de la copolimerización, observando que la actividad se mantuvo sin cambio, al igual que el peso molecular. La incorporación de 1-hexeno mostró un valor muy similar alrededor del 1 % en ambas copolimerizaciones, determinado por RMN de  $^{13}C$ . En el caso de la adición gradual de 1-hexeno el comonomero no tuvo efecto negativo en la actividad y el peso molecular, probablemente debido a su baja concentración inicial.

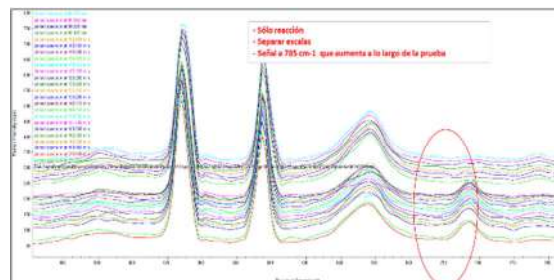
En la figura 1 se comparan las cinéticas de polimerización, donde las gráficas corresponden al consumo de etileno con respecto al tiempo, del blanco (homopolimerización) y las copolimerizaciones por lotes y con adición continua de 1-hexeno.



**Figura 1.** Comparación de los perfiles de consumo de etileno obtenidos en la homopolimerización (Blanco) y las copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno por dos métodos de adición.

De la figura 1 se puede observar que tanto la cinética del homopolímero como la reacción con adición gradual del comonomero muestran un comportamiento muy similar, con alto consumo de etileno desde el inicio de la reacción, a diferencia de la copolimerización con adición continua, que muestra un período de inducción en el consumo de etileno. De tal forma que se puede suponer que la presencia del comonomero disminuye el consumo de etileno.

La figura 2 muestra los espectros de Raman obtenidos en tiempo real para el experimento 2, de la copolimerización por lotes (adición inicial de 20 g de comonomero). En el espectro se pueden observar las bandas correspondientes al 1-hexeno, y cómo disminuye la banda correspondiente al doble enlace C=C del 1-hexeno, durante el tiempo de reacción.

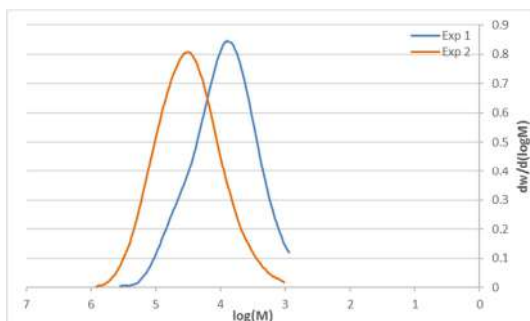


**Figura 2.** Espectros de Raman en tiempo real, durante una hora de copolimerización de etileno y 1-hexeno utilizando

el sistema  $Cp_2ZrCl_2/MMAO-12$ , con adición inicial de 20 g de 1-hexeno.

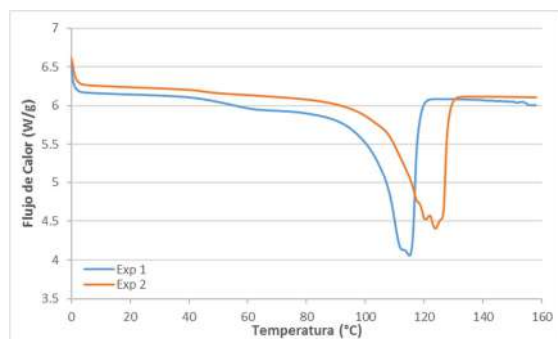
Cabe señalar que la copolimerización de etileno y 1-hexeno con la adición continua de comonómero también se intentó de seguir mediante espectroscopía de Raman en tiempo real, sin embargo, la concentración inicial de 1-hexeno, y a lo largo de la copolimerización era muy baja, de tal forma que no se pudo detectar por esta técnica.

Los cromatogramas obtenidos de los análisis de GPC, (Fig. 3) muestran la distribución de las masas molares para ambos copolímeros (obtenidos con diferentes métodos de adición) muy similares, de una sola población estadística, y distribuciones de masas moleculares entre 3.0 y 3.6, característico de sistemas metalocenos. Las distribuciones unimodales de dispersidad estrecha comprueban la incorporación homogénea del 1-hexeno, por ambos métodos de adición.



**Figura 3.** Cromatogramas de GPC de los copolímeros de etileno y 1-hexeno obtenidos en las copolimerizaciones mediante dos métodos de adición del comonómero.

La figura 4 muestra el comportamiento térmico de los copolímeros obtenidos por ambos métodos, donde se comparan las temperaturas de fusión.



**Figura 4.** Termogramas de DSC de los copolímeros de etileno-1-hexeno obtenidos mediante dos métodos de

adición del comonómero (Exp. 1 por lotes y Exp. 2 en continuo).

El copolímero obtenido por lotes presenta menor temperatura de fusión en  $\sim 118$  °C, lo cual coincide con un ligero aumento en la incorporación del comonómero. El copolímero de etileno-1-hexeno obtenido de la adición dosificada del comonómero, mostró mayor temperatura de fusión en 126 °C y un rango de fusión más amplio. Lo anterior se atribuye a que hubo una menor incorporación del 1-hexeno, lo cual coincide con los resultados de los análisis de RMN.

Cabe señalar que ligeros cambios en el porcentaje de incorporación de un comonómero, puede causar grandes cambios en otras propiedades, principalmente en la cristalinidad del copolímero, y por lo tanto en su temperatura de fusión.

### Conclusiones.

De los resultados obtenidos sobre el estudio detallado en la incorporación del 1-hexeno se puede concluir que los copolímeros de etileno y 1-hexeno obtenidos por lotes y adición continua, no muestran una diferencia significativa, a excepción de un ligero incremento en el porcentaje de incorporación de 1-hexeno por el método de adición inicial o lotes, lo cual se vio reflejado en una disminución de la cristalinidad y temperatura de fusión. Mediante la espectroscopía de Raman en tiempo real, se observó que el comonómero sufre una disminución gradual y constante, lo cual era de esperarse para sistemas catalíticos basados en metalocenos, ya que se sabe que estos incorporan homogéneamente los comonómeros en sus cadenas lineales.

### Agradecimientos.

Al proyecto Fronteras de las Ciencias FC-2016-1533, por el apoyo para los estudiantes. A José Alejandro Díaz, por la instalación de los reactores, a Beatriz Reyes Vielma, Ma. Teresa Rodríguez y Guadalupe Méndez, por su apoyo en la caracterización de los polímeros.

### Referencias.

- (1) Simpson, D. M.; Vaughan, G. A. Edited by Mark, Herman F, Encyclopedia of Polymer Science and Technology (4th Edition) (2014), 5, 543-584.

- (2) João B.P. Soares, Timothy McKenna and C.P. Cheng, *Polymer Reaction Engineering*, Chapter 2, p. 33, Ed. J. M. Asua, Blackwell Publishing, 2007.
- (3) US Patent 2013/0261224 A1. K. Deshpande, S. Stephenson, R. Dixit, *Polymerization Process and Raman Analysis for Olefin-Based Polymers*, 2013.
- (4) US Patent 6,732,804 B1, D. R. Rattiste, "Monitoring and Control of Slurry Processes for Polymerizing Olefins," 2004.
- (5) US Patent 2002/0156205, R. Long, Young R., Bartel P., "Raman Analysis Systems for Olefin Polymerization Control," 2002.
- (6) US Patent 2013/0261224 A1. K. Deshpande, S. Stephenson, R. Dixit, *Polymerization Process and Raman Analysis for Olefin-Based Polymers*, 2013.



## Síntesis y caracterización de nanomateriales híbridos para su uso como sistemas de carga y liberación de fármacos

Adriana Morfín-Gutiérrez<sup>a,\*</sup>, Héctor Iván Meléndez-Ortíz<sup>b,\*</sup>, Luis Alfonso García-Cerda<sup>a</sup>, Bertha Alicia Puentes-Urbina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Herosillo #140, C.P. 25100, Saltillo, Coah. México

<sup>b</sup>CONACYT - Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Herosillo # 140, 25294 Saltillo, Coah., México

[adrianamorgut@gmail.com](mailto:adrianamorgut@gmail.com)

[hector.melendez@ciga.edu.mx](mailto:hector.melendez@ciga.edu.mx)

**Resumen:** En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) mediante el método de coprecipitación química a partir de cloruro férrico y cloruro ferroso. Posteriormente las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fueron funcionalizadas con viniltrimetoxisilano (VTMS) y usadas para sintetizar un material híbrido con poli(vinilcaprolactama) (PVCL) mediante polimerización vía radicales libres. El tamaño de partícula, morfología y magnetización de los materiales obtenidos fueron evaluadas por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Adicionalmente el materiales híbridos fueron estudiados mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y análisis termogravimétrico (TGA). Se realizaron estudios de carga y liberación de diclofenaco y se determinó que el material híbrido pudo liberar aproximadamente el 85% del fármaco.

### Introducción

Actualmente las nanopartículas magnéticas tienen diversas aplicaciones en el área médica, tales como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética, sistemas liberadores de fármacos e hipertermia magnética en tratamientos contra el cáncer<sup>1</sup>. Sin embargo, es importante que las partículas magnéticas utilizadas en el cuerpo humano cumplan con algunas características: a) presentar un comportamiento superparamagnético que evite la agregación de partículas, b) una magnetización de saturación adecuada para responder a la aplicación de un campo magnético, c) un tamaño de partícula apropiado para aplicaciones *in vivo*, y d) ser biocompatibles (usualmente las nanopartículas son recubiertas con moléculas biológicas o biocompatibles)<sup>2</sup>.

Dentro de los sistemas utilizados con mayor frecuencia en liberación controlada de fármacos, se encuentran los del tipo núcleo-coraza, donde algunos son formados a partir de un núcleo magnético y una coraza polimérica.

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con un tamaño entre 10-16 nm. Posteriormente, las nanopartículas fueron usadas para sintetizar un material híbrido polimérico-magnético mediante la polimerización de N-vinilcaprolactama. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por DRX, TGA, TEM, VSM y FT-IR.

### Parte experimental

#### Reactivos

Cloruro férrico, cloruro ferroso, hidróxido de amonio, viniltrimetoxisilano, persulfato de amonio y N-vinilcaprolactama, obtenidos de Sigma Aldrich.

#### Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

La síntesis de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se llevó a cabo de la siguiente forma: se preparó una solución a partir de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en una relación de 2:1. La solución fue agitada a 2000 rpm y calentada hasta 70 °C; en este punto se aumentó la velocidad de agitación a 6000 rpm y se agregó una solución de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 10% en volumen. El precipitado obtenido fue lavado con agua desionizada para eliminar los iones cloruro y residuos de sales disueltas<sup>3</sup>.

#### Funcionalización de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ con VTMS (Mag-VTMS)

Las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fueron funcionalizadas con VTMS siguiendo la metodología propuesta por Akbarzadeh, A. y col<sup>4</sup> con algunas modificaciones. Inicialmente el VTMS fue hidrolizado utilizando ácido acético (pH=4.5) en presencia de agua y etanol (1:100 v/v)<sup>5</sup>. Eventualmente, se adicionaron nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la solución fue dispersada por sonicación por 30 minutos. Finalmente, la solución fue agitada

durante 72 h. Las nanopartículas de Mag-VTMS obtenidas fueron lavadas y secadas.

### Síntesis del material híbrido (Mag-PVCL)

Las nanopartículas de Mag-VTMS fueron adicionadas a una solución con 15 mL de agua desionizada, 500 mg de NVCL y 50 mg de persulfato de amonio (APS), previamente homogenizada. La solución obtenida fue sonicada durante 10 minutos y desgasificada con nitrógeno por 20 minutos<sup>4,6</sup>. La reacción de polimerización se llevó a cabo a 60 °C durante 24 h. Finalmente el material híbrido de Mag-PVCL fue lavado en repetidas ocasiones utilizando agua desionizada y después recolectado por medio de un magneto.

### Pruebas de carga y liberación de diclofenaco

Se preparó una solución madre a partir de diclofenaco y agua desionizada con una concentración de 0.1 mg/mL y se midió la absorbancia del fármaco en una longitud de onda de 276 nm utilizando espectroscopia UV-Visible.

Posteriormente, se llevó a cabo la carga de fármaco en el material híbrido, la cual consistió en lo siguiente: se preparó por separado una suspensión con 25 mg de mag-PVCL y 5 mL de solución madre, la cual se mantuvo en agitación magnética durante 24h<sup>7</sup>.

Alícuotas del sobrenadante fueron retiradas y medidas mediante UV-Vis para conocer la concentración de diclofenaco cargado en el sistema (considerando la carga máxima como el 100%). Finalmente, las muestras fueron lavadas 3 veces para eliminar residuos de diclofenaco que no interactuaron con las nanopartículas y así evitar su posible interferencia en las mediciones de liberación del mismo, después de esto las muestras fueron secadas a temperatura ambiente.

Para realizar los estudios de liberación *in vitro* se utilizó una solución amortiguadora de fosfato de pH 7.4 (PBS) a 37 °C. Posteriormente se adicionaron 5 ml de PBS al híbrido Mag-PVCL previamente cargado con fármaco. La liberación del fármaco fue monitoreada mediante UV-Vis a diferentes intervalos de tiempo (20 min, 40 min, 1, 2, 3, 5 y 24h)<sup>7</sup>.

## Resultados y discusión

### Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD)

En la micrografía de TEM mostrada en figura 1a, se pueden observar partículas esféricas con un tamaño entre 10-16 nm, en donde aproximadamente el 50% presenta tamaños entre 12-14 nm (histograma mostrado en el inserto), los cuales son apropiados para sistemas de liberación de fármacos basados en nanopartículas como ha sido reportado por Quan Zhang y col<sup>8,9</sup>, quienes mencionan que las nanopartículas deben tener un rango de tamaños entre 10-100 nm, ya que partículas mayores a 100 nm son muy grandes para ser filtradas por el riñón, mientras que menores a 10 nm no son reconocidas por sistemas del retículo endotelial para eliminarlas rápidamente.

En el difractograma de la figura 1b se observan los picos característicos correspondientes a la estructura tipo espinela de la magnetita, de acuerdo con el estándar (JCPDS 19-0629), no se observan fases adicionales a las mostradas en el patrón estándar.

### Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

La figura 2 presenta las curvas de histéresis obtenidas para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y del híbrido Mag-PVCL. La Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mostró un valor de magnetización de saturación (Ms) de 70 emu/g mientras que el híbrido de Mag-PVCL presenta un valor de 41 emu/g. La disminución en los valores de Ms es debido a la presencia de polímero en el material híbrido, el cual al ser un material no magnético disminuye las interacciones magnéticas entre las partículas lo cual implica una disminución de momentos magnéticos de las mismas<sup>10,11</sup>. Sin embargo, este valor se encuentran cercano a los reportados en la literatura para partículas magnéticas usadas para aplicaciones biomédicas<sup>4,12</sup>. Por otra parte, los materiales presentan bajos valores de coercitividad (Hc) y remanencia magnética (Mr), lo cual sugiere que estos presentan un comportamiento cercano al superparamagnético a temperatura ambiente, el cual es importante para aplicaciones biomédicas, ya que indica la respuesta de un material magnético cuando se aplica o remueve un campo magnético<sup>13</sup>.

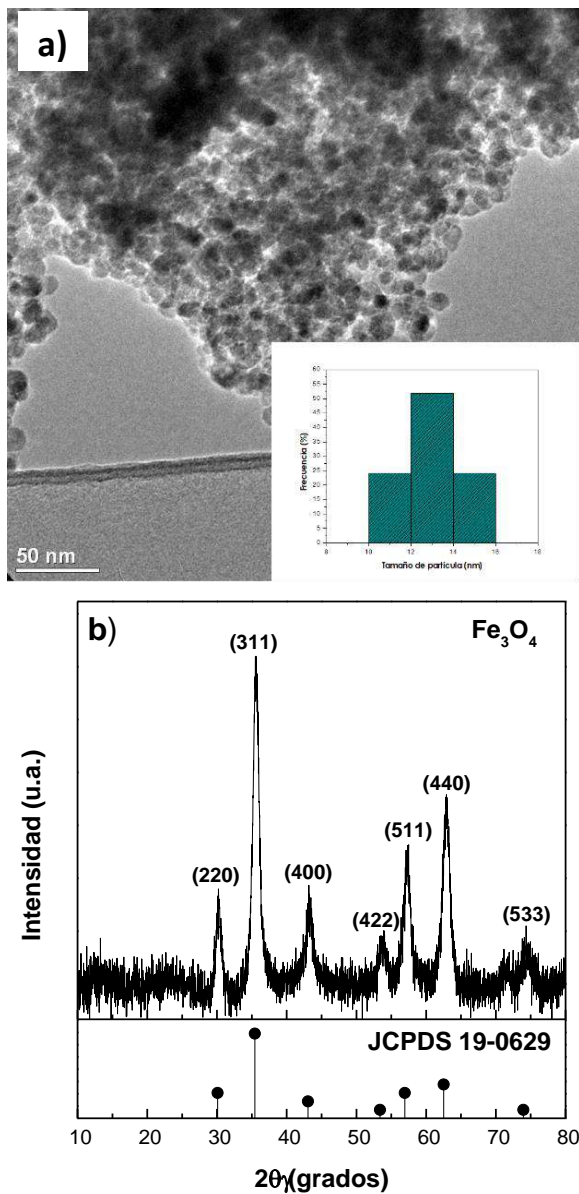


Figura 1. Micrografía de TEM (a) y difractograma de rayos X (b) de  $Fe_3O_4$ .

### Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La técnica de FT-IR fue utilizada para estudiar la estructura química del material híbrido de Mag-PVCL (figura 3). En los espectros de Mag-PVCL y de PVCL se muestran bandas alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento del grupo OH así como señales alrededor de  $2924\text{ cm}^{-1}$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  provenientes de los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo  $CH_2$  de la PVCL. Además se presenta una señal en  $1635\text{ cm}^{-1}$  debido al grupo

$\nu C=O$  de la amida, así como bandas en  $1524$ ,  $1453$ ,  $1379$ ,  $1109$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  debidas al grupo  $\nu C-N$ , deformaciones asimétrica y simétrica fuera del plano ( $\gamma$ ) de los grupos funcionales  $CH_2$ , y enlace C-N de los grupos  $N(CH_2)_2$  respectivamente<sup>14</sup>. De acuerdo con los resultados se puede observar que las bandas de absorción características del polímero se encuentran presentes en el híbrido de Mag-PVCL, lo cual sugiere la presencia de la PVCL en la superficie de las nanopartículas.

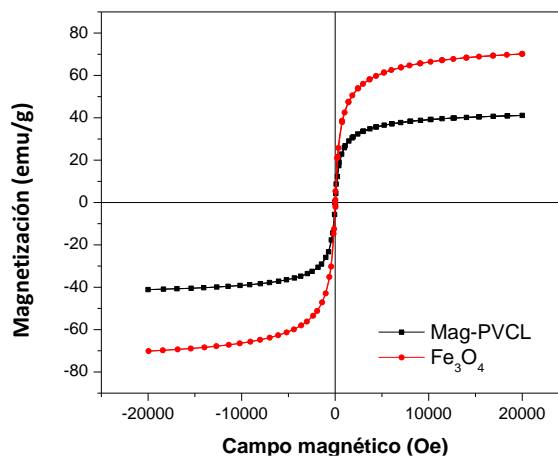


Figura 2. Curvas de histéresis a temperatura ambiente de  $Fe_3O_4$  y del híbrido Mag-PVCL.

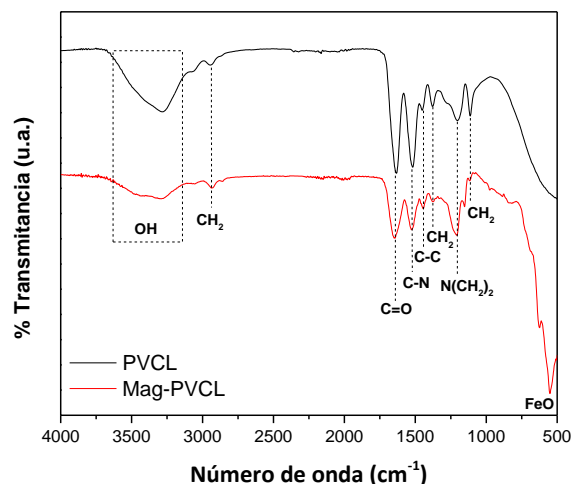


Figura 3. Espectro FT-IR de Mag-PVCL y PVCL.

### Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico fue realizado con la finalidad de conocer el contenido de polímero presente en el híbrido de Mag-PVCL (figura 4). La

curva de TGA para la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentó una pérdida de 1.5% en peso en un rango de temperatura de 40 a 600 °C, similar a lo reportado por Pan, C., y col<sup>14,15</sup>, quienes lo atribuyen a la eliminación de agua física y químicamente absorbida, así como la remoción de grupos hidroxilo de la superficie de las mismas<sup>16,17</sup>. En los termogramas correspondientes al híbrido de Mag-PVCL y PVCL se observan pérdidas de 25% y 76% en peso respectivamente. En ambos se observa una pérdida de peso por debajo de 300 °C debida a la liberación de humedad absorbida, además se presenta la máxima pérdida en peso alrededor de los 320 °C, la cual indica la degradación térmica del polímero<sup>7</sup>. De manera general, se puede observar que el termograma de Mag-PVCL presenta un comportamiento similar al comportamiento de la PVCL.

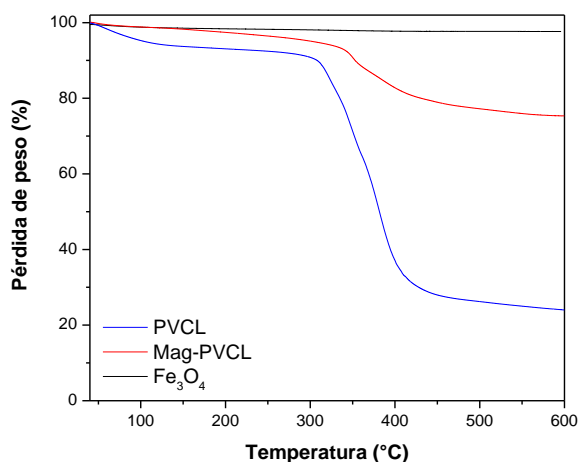


Figura 4. Termogramas para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mag-PVCL y PVCL.

### Carga y liberación de fármacos

En la figura 5 se muestran los resultados de carga de diclofenaco para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Mag-PVCL. De acuerdo con la concentración inicial (solución madre) utilizada se puede observar que el híbrido de Mag-PVCL cargo la mayoría del diclofenaco, mientras que las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no cargaron el fármaco. De acuerdo a la ecuación utilizada por Agotegaray, M., y col<sup>7</sup> para el cálculo de “eficiencia de diclofenaco encapsulado” y considerando la concentración madre como el 100% de diclofenaco se obtuvo una eficiencia de 95.5% para Mag-PVCL.

$$\%EDE = \frac{\text{Droga encapsulada (mg)}}{\text{Total de droga en la suspensión (mg)}} * 100$$

Estos resultados son satisfactorios en comparación con los reportados en la literatura (%EDE 54% y 12%) en sistemas similares<sup>18,7</sup>.

En la figura 6 se presenta porcentaje de liberación del diclofenaco usando el híbrido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PCVL. Se puede observar que desde los primeros 20 minutos la liberación supera el 80% y después de 24 h se llega aproximadamente el 89%. Los resultados de carga y liberación de fármacos sugieren que el material híbrido de Mag-PVCL como apropiado para aplicaciones biomédicas, debido a que presentan porcentajes de carga y de liberación mayor a los reportados<sup>7</sup>.

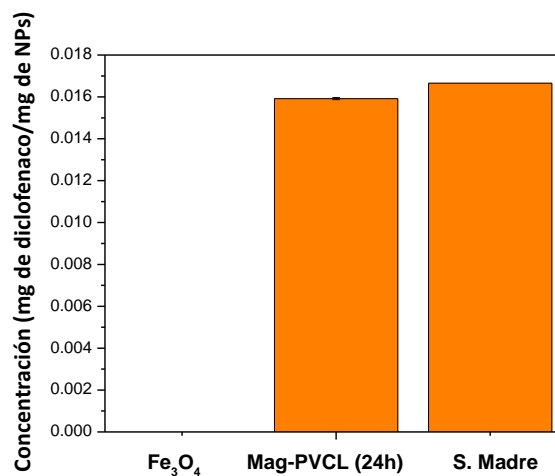


Figura 5. Concentración de diclofenaco cargado (miligramos) por miligramo de nanopartículas.

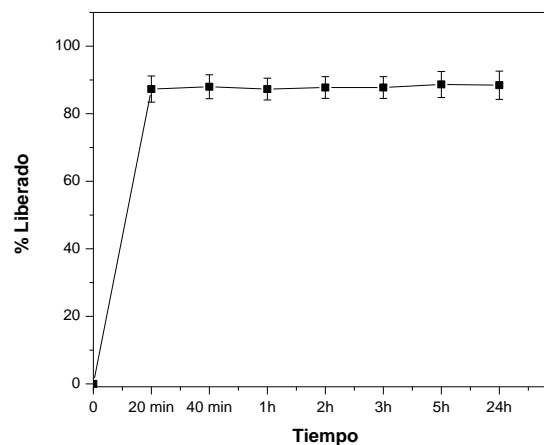


Figura 6. Porcentaje de liberación de diclofenaco para el híbrido de Mag-PVCL.

### Conclusiones

En este trabajo se sintetizó un material híbrido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y PVCL (Mag-PVCL) mediante polimerización vía radicales libres. Este híbrido presentó un comportamiento superparamagnético con un valor de magnetización de saturación de 41 emu/g, el cual se encuentra dentro de los valores reportados en la literatura para aplicaciones biomédicas. El estudio de carga y liberación de diclofenaco para el híbrido Mag-PVCL mostró una eficiencia de carga de fármaco superior a 95% y una liberación de 80% en un tiempo de 20 minutos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por apoyo económico otorgado mediante el proyecto 133991. A Morfín-Gutiérrez agradece a CONACYT por la beca para estudios de doctorado No. 401904. También agradecen a Gilberto Hurtado y Enrique Díaz por las mediciones de VSM y las micrografías de HRTEM.

### Referencias

- (1) Ma, M.; Zhang, Y.; Yu, W.; Shen, H.; Zhang, H.; Gu, N. Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles Coated by Amino Silane. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *212*, 219–226.
- (2) Guardia, P.; Batlle-brugal, B.; Roca, A. G.; Iglesias, O.; Morales, M. P.; Serna, C. J. Surfactant Effects in Monodisperse Magnetite Nanoparticles of Controlled Size. *J. Magn. Mater.* **2007**, *316*, e756-e759.
- (3) García-Cerda, L. A.; Rodríguez-Fernández, O. S.; Betancourt-Galindo, R.; Saldívar-Guerrero, R. Síntesis Y Propiedades de Ferrofluidos de Magnetita. *Superf. y Vacío* **2003**, *16*, 28–31.
- (4) Akbarzadeh, A.; Zarghami, N.; Mikaeili, H.; Asgari, D.; Goganian, A. M.; Khiabani, H. K.; Samiei, M.; Davaran, S. Synthesis , Characterization , and in Vitro Evaluation of Novel Polymer-Coated Magnetic Nanoparticles for Controlled Delivery of Doxorubicin. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **2012**, *5*, 13–25.
- (5) Kanimozhi, K.; Prabunathan, P.; Selvaraj, V.; Alagar, M. Vinyl Silane-Functionalized Rice Husk Ash-Reinforced Unsaturated Polyester Nanocomposites. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 18157–18163.
- (6) Rahimi, M.; Wadajkar, A.; Subramanian, K.; Yousef, M.; Cui, W.; Hsieh, J.-T.; Nguyen, K. T. In Vitro Evaluation of Novel Polymer-Coated Magnetic Nanoparticles for Controlled Drug Delivery. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2010**, *6*, 672–680.
- (7) Agotegaray, M.; Palma, S.; Lassalle, V. Novel Chitosan Coated Magnetic Nanocarriers for the Targeted Diclofenac Delivery. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 3343–3347.
- (8) Petcharoen, K.; Sirivat, A. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles via the Chemical Co-Precipitation Method. *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, *177*, 421–427.
- (9) López, R. G.; Pineda, M. G.; Hurtado, G.; León, R. D. De. Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles Prepared in One Step by Reverse Microemulsion Precipitation. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 19636–19650.
- (10) Mukhopadhyay, A.; Joshi, N.; Chattopadhyay, K.; De, G. A Facile Synthesis of PEG-Coated Magnetite ( Fe 3 O 4 ) Nanoparticles and Their Prevention of the Reduction of Cytochrome C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 142–149.
- (11) Rani, S.; Varma, G. D. Superparamagnetism and Metamagnetic Transition in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized via Coprecipitation Method at Different pH. *Phys. B Phys. Condens. Matter* **2015**, *472*, 66–77.
- (12) Mascolo, M. C.; Pei, Y.; Ring, T. A. Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases Maria. *Materials (Basel)*. **2013**, *6*, 5549–5567.
- (13) Kavitha, T.; Kang, I.; Park, S. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Poly ( N-Vinyl Caprolactam ) Grown on Nanographene Oxide as an Effective Nanocargo for Drug Delivery. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2014**, *115*, 37–45.
- (14) Pan, C.; Hu, B.; Li, W.; Sun, Y.; Ye, H.; Zeng, X. Novel and Efficient Method for Immobilization and Stabilization of Galactosidase by Covalent Attachment onto Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Chitosan Nanoparticles. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2009**, *61*, 208–215.
- (15) Gregorio-Jauregui, K. M.; Pineda, M. G.; Rivera-salinas, J. E.; Hurtado, G.; Saade, H.; Martinez, L.; Ilyina, A. One-Step Method for Preparation of Magnetic Nanoparticles

- Coated with Chitosan. *J. Nanomater.* **2012**, volumen 2012, Artículo ID 813958, 8 páginas.
- (16) Cavus, S.; Cakal, E. Synthesis and Characterization of Novel Poly (N-Vinylcaprolactam- Co - Itaconic Acid) Gels and Analysis of pH and Temperature Sensitivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 1218–1226.
- (17) Kozanoglu, S.; Özdemir, T.; Usanmaz, A. Polymerization of N-Vinylcaprolactam and Characterization of Poly (N-Vinylcaprolactam). *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2011**, *48*, 467–477.
- (18) Arias, J. L.; López-viata, M.; López-viata, J.; Delgado, Á. V. Development of Iron / Ethylcellulose (Core / Shell ) Nanoparticles Loaded with Diclofenac Sodium for Arthritis Treatment. **2009**, *382*, 270–276.

## Funcionalización covalente de nanotubos de carbono de pared simple mediante nitrenos y la polimerización *in situ* de Nylon 6-SWCNT

Juan J. Mendoza<sup>a</sup>, Gladys de los Santos<sup>a</sup>, Alex Elias<sup>b</sup>, Luis E. Elizalde<sup>a\*</sup>

a) Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna #140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo, Coah, C.P. 25294, México.

b) Escuela de Ingeniería y Ciencias, Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, Monterrey, NL, C.P. 64849, México.

[luis.elizalde@ciga.edu.mx](mailto:luis.elizalde@ciga.edu.mx)

**Resumen:** En este trabajo se reporta la obtención de compuestos útiles para la funcionalización covalente de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT); mediante reacciones de sustitución con azida de sodio y sus respectivos haluros se obtuvieron el 4-azidometil ácido benzoico (4-AMAB) y el 4-azidometil estireno (4-AMSt), los cuales fueron caracterizados por RMN, FTIR y GC-MS. Estos productos fueron utilizados para funcionalizar SWCNT mediante reacciones de cicloadición (2+1) vía nitrenos y fueron caracterizados por FTIR y TGA. Se obtuvieron nanocompuestos Nylon 6-SWCNT a partir de la polimerización *in situ* de  $\epsilon$ -Caprolactama (CLm) en presencia de distintas concentraciones de SWCNT y se caracterizaron por FTIR, DRX y DSC.

### Introducción.

Desde su descubrimiento, los nanotubos de carbono (CNT) han recibido mucha atención por la comunidad científica, si bien presentan un alto potencial para distintas aplicaciones dentro del campo de materiales avanzados, tienen propiedades que pudieran limitar su aplicación: baja solubilidad, tendencia a la aglomeración y una mala dispersión en disolventes y en matrices sólidas. Una de las estrategias para resolver este problema, ha sido la funcionalización covalente, la cual se basa en la formación de enlaces químicos entre los nanotubos de carbón y una molécula, permitiendo injertar diferentes grupos químicos a la superficie de los nanotubos. Las reacciones de cicloadición han recibido especial interés en la funcionalización covalente de CNT ya que al ser reacciones concertadas, ofrecen la ventaja de que proceden de forma relativamente simple y generalmente no requieren el empleo de catalizadores o condiciones muy drásticas (tratamiento con ácidos) y pueden llevarse a cabo por distintos métodos y utilizando distintos reactivos.<sup>1</sup> Las reacciones de cicloadición (2+1) empleando nitrenos (R-N:), que son formados como intermediarios vía térmica o vía fotoquímica a partir de azidas, son de especial interés para la comunidad científica. Holzinger y col.<sup>2</sup> reportaron en 2001 la funcionalización covalente de CNT vía nitrenos, a partir de entonces, se han reportado distintas investigaciones. Gao y col.,<sup>3</sup> reportaron la funcionalización de nanotubos de carbono en una sola

etapa, controlando el grado de funcionalización mediante la relación *azido compuesto*: CNT sin daño significativo a la estructura del nanotubo. Mika Pettersson y col.,<sup>4</sup> reportaron un análisis espectroscópico de la funcionalización de SWCNT mediante nitrenos generados térmicamente a partir de azidas por activación con radiación de microondas. R. Haag & S. Reich<sup>5</sup> reportaron la preservación de la conjugación  $\pi$  durante la funcionalización covalente de nanotubos de carbono mediante nitrenos para sus posibles aplicaciones optoelectrónicas. El resultado de las investigaciones realizadas en este tema, apunta a una alta eficiencia en la funcionalización de CNT vía nitrenos, lo que ha permitido la obtención de CNT fácilmente manejables, con lo cual se incrementa la compatibilidad de estos con otros materiales; siendo de especial interés la combinación con materiales poliméricos, generando materiales compuestos, los cuales presentan un mejor desempeño mecánico, eléctrico y térmico.

El nylon 6 (Ny 6 ó PA6) es un importante polímero termoplástico con un amplio rango de aplicaciones ingenieriles.<sup>6</sup> El nylon 6 puede obtenerse por polimerización hidrolítica o mediante la polimerización aniónica por apertura de anillo (AROP) de la  $\epsilon$ -caprolactama ( $\epsilon$ -CLm), siendo este último proceso mucho más rápido (minutos) donde las 3 principales variables son el catalizador, activador y la temperatura de polimerización. La investigación sobre al nylon 6 ha conducido a la obtención de

materiales compuestos, siendo de interés la incorporación de nanotubos de carbono como material de refuerzo. El uso de un bajo porcentaje de CNT en los nanocompuestos es suficiente para que mejoren significativamente las propiedades mecánicas y eléctricas de los polímeros en cuestión. *Kelar y col.*<sup>7</sup> reportaron la polimerización in situ de Nylon 6, utilizando como iniciador un aluminato (bis(2-metoxietoxi) caprolactama) de sodio y como activador diisocianato de tolueno (TDI). Encontraron que la estabilidad térmica de los compuestos Ny6/MWCNT es mayor que para el Nylon 6 solo; el esfuerzo y el módulo tensil se vieron incrementados.

Con base en lo mencionado, aquí se reporta: 1) la obtención de dos compuestos, útiles para la reacción de cicloadición (2+1) vía nitrenos sobre nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y su caracterización espectroscópica por RMN, FTIR y GC-MS, 2) la funcionalización covalente mediante reacciones de cicloadición sobre la pared de los nanotubos de carbono y 3) la obtención de nanocompuestos Nylon 6-SWCNT mediante una polimerización in situ utilizando distintas concentraciones de SWCNT y su caracterización por FTIR, DRX y DSC.

### Parte experimental.

**Materiales.** Los SWCNT fueron adquiridos de Bucky USA. El 4-clorometil ácido benzoico (95%), 4-clorometil estireno (90%) y la  $\epsilon$ -caprolactama ( $\epsilon$ -CLM, 98%) fueron obtenidos de Sigma Aldrich. La azida de sodio ( $\text{NaN}_3$ ) (de Quanta, Monterrey), la *N,N* dimetil formamida (DMF), 1,2 diclorobenceno y otros disolventes se utilizaron como se recibieron. La acetyl caprolactama (*activador*) y el reactivo de Grignard (*Iniciador*) fueron preparados en el laboratorio de acuerdo a procedimientos conocidos.<sup>8,9</sup>

**Síntesis de 4-(azidometil) ácido benzoico (4-AMAB).** Se colocaron 10g (58.62 mmol) de 4-clorometil ácido benzoico en un matraz y se adicionaron 50 ml de *N,N* dimetil formamida (DMF), se adicionaron 11.43 g (175.86 mmol) de  $\text{NaN}_3$  y 50 ml de DMF, la mezcla de reacción se llevó a una temperatura de 55-60°C, en atmósfera inerte y con agitación constante durante 48 h. Para la extracción y purificación del producto se adicionó una solución de  $\text{NaHCO}_3$  al 10% peso/peso. Se realizaron extracciones con éter etílico y la fase

acuosa se acidificó con HCl 6M hasta alcanzar un  $\text{pH} \sim 2$ , se obtuvo un precipitado blanco el cual fue recuperado después de filtrar a vacío y secar en una estufa de vacío a 50°C. *Rendimiento 95%*.

**Síntesis de 4-(azidometil)-estireno (4-AMSt).** En un matraz se colocaron 10g (65.5mmol) de 4 clorometil estireno en 90 ml de acetona anhidra, después se colocó un exceso de  $\text{NaN}_3$  (10.7g, 163.8mmol) y la mezcla de reacción se llevó a reflujo por 96 h. Al término de la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se le agregaron 100 ml de éter etílico y se hicieron 3 lavados con una mezcla NaCl/agua. El extracto orgánico se secó con sulfato de magnesio, fue filtrado para finalmente evaporar el disolvente y obtener un líquido amarillo. *Rendimiento 98%*

**Funcionalización de SWCNT mediante reacciones de cicloadición (2+1) vía nitrenos sobre la pared de los nanotubos.** En un matraz (A) se colocaron 300 mg (~25 mmol) de SWCNT los cuales se dispersaron en 30 ml de DMF con ayuda de un baño de ultrasonido. En otro matraz (B) se colocaron 3g de 4-(azidometil) ácido benzoico y se adicionaron 30 ml de DMF. El contenido de los matraces A y B se mezcló en un reactor de acero inoxidable de 100 ml. La reacción se llevó a 160°C bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante durante 3 horas. Una vez terminada la reacción, el producto se purificó realizando lavados con THF y metanol. Se siguió un procedimiento similar con el uso del 4-(azidometil)-estireno. El disolvente utilizado en la reacción fue 1,2 diclorobenceno y el producto se purificó realizando lavados con cloroformo, acetato de etilo y éter etílico.

**Polimerización "in situ" de  $\epsilon$ -caprolactama en presencia de nanotubos de carbono: formación de nanocompuestos Ny6-SWCNT.** En un matraz de reacción se colocaron 30 g (265 mmol) de  $\epsilon$ -caprolactama, la cantidad deseada de SWCNT (0, 0.1, 0.5 y 1 % mol respecto al monómero) y se calentó a 90°C en un baño de aceite; una vez disuelto el monómero, se adicionaron 0.329 g (2.12 mmol, 0.3007 ml) del *activador*, se agitó durante 15 min y posteriormente se aplica ultrasonido durante 30 min. El matraz de reacción fue calentado a 170 °C y se adicionó el *iniciador*, la reacción se dejó durante 30 min. El polímero obtenido se disolvió con ácido fórmico (150 ml); posteriormente se precipitó en una mezcla agua/etanol en una relación 70/30 % v/v a una temperatura de ~75-80°C. El precipitado se filtró y se



hicieron lavados sucesivos con agua caliente (80°C); el sólido obtenido se secó en una estufa de vacío a 50°C y se caracterizó.

## Resultados y discusión.

### Obtención de compuestos útiles para reacciones de cicloadición (2+1) vía nitrenos en el proceso de funcionalización de nanotubos de carbono.

En la Figura 1 se muestra el espectro  $^1\text{H}$  RMN del 4-clorometil ácido benzoico; las señales (dobletes (d)) de los protones aromáticos (Ar) se observan en un desplazamiento químico ( $\delta$ ) de 7.5 y 8.1 ppm e integran para dos protones cada una (2H), en tanto que la señal de metileno (-CH<sub>2</sub>) unido al cloro (-CH<sub>2</sub>Cl) presenta una resonancia en un  $\delta=4.63$  ppm como un singulete (s). En la misma Figura 1 se indica el espectro  $^1\text{H}$  RMN del 4-AMAB el cual presenta señales en  $\delta=8.1$  ppm (d, 2H, Ar) y  $\delta=7.4$  ppm (d, 2H, Ar), y una señal en  $\delta=4.54$  ppm (s, 1H, -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), lo cual es indicativo de un distinto ambiente químico en los protones del metileno y se puede decir que la reacción para obtener el 4-AMAB se llevó a cabo con éxito. El espectro FTIR del 4-clorometil ácido benzoico se muestra en la Figura 2, se puede observar una banda ancha entre 2400-3200 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la banda de alargamiento del enlace O-H que corresponde a un ácido asociado, corroborado por la banda del carbonilo C=O que aparece como una señal intensa en 1678 cm<sup>-1</sup>. En el patrón de FTIR para el 4-AMAB se observa una señal intensa en 2108 cm<sup>-1</sup> que confirma la presencia del grupo azida (N=N=N). Del espectro de masas se obtuvo el ion fragmento M<sup>+</sup>=135 m/z y el ión másico en 177.2 m/z y son un indicativo del éxito de la reacción.

En la Figura 3 se muestra el espectro de resonancia magnética de protón ( $^1\text{H}$  RMN) del producto 4-AMSt en el cual se pueden observar los siguientes desplazamientos químicos:  $\delta=7.4$  ppm (d, 2H, Ar),  $\delta=7.26$  ppm (d, 2H, Ar),  $\delta=6.7$  ppm (dd, 1H, Ar-CH-CH<sub>2</sub>),  $\delta=5.7$  ppm (d, 1H, -HC=CH<sub>2</sub> protón trans),  $\delta=5.2$  ppm (d, 1H, HC=CH<sub>2</sub> protón cis). La señal que distingue al 4-AMSt del 4-clorometil estireno es la de los protones del metileno que en presencia del halógeno tiene un  $\delta=4.48$  ppm y una vez efectuada la reacción el desplazamiento químico se observó a  $\delta=4.29$  ppm (s, 1H, -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>).

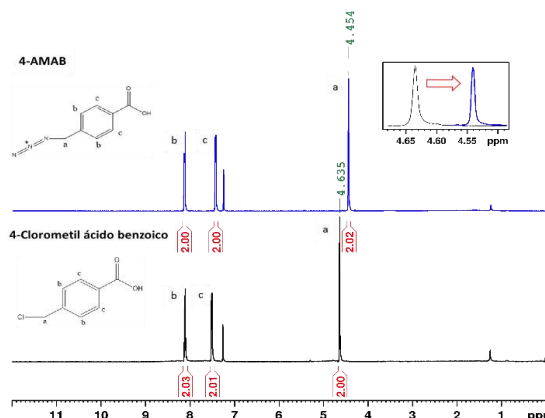


Figura 1. Espectro  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) de 4-Clorometil ácido benzoico y 4-AMAB.

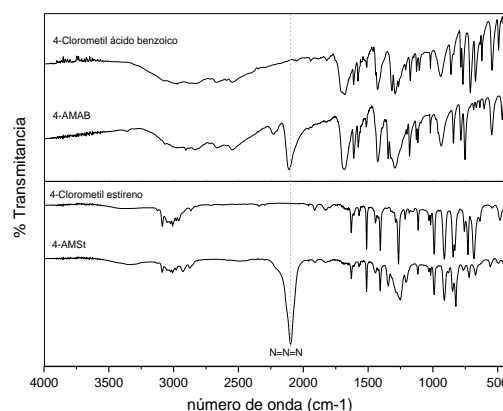


Figura 2. Espectro FTIR (Kbr) de 4-clorometil ácido benzoico, 4-AMAB, 4-clorometil estireno y 4-AMSt.

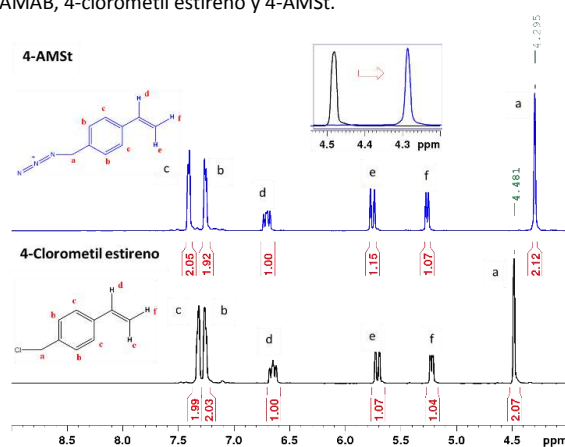


Figura 3. Espectro  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) de 4-Clorometil ácido benzoico y 4-AMAB

El espectro FTIR del 4-Clorometil estireno y del 4-AMSt se incluyen en la Figura 2, ambos espectros presentan un patrón de bandas muy similar entre ellos, la presencia de una banda intensa en  $2098\text{ cm}^{-1}$  confirma la presencia del grupo azida ( $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ ). Mediante espectrometría de masas se observaron señales correspondientes al ion fragmento  $\text{M}^{*+}=117\text{ m/z}$  y al ión másico de  $159.1\text{ m/z}$ , lo cual avala el éxito de la reacción.

#### Funcionalización de nanotubos de carbono (SWCNT) mediante reacciones de cicloadición (2+1) vía nitrenos.

En la Figura 4 se muestran los espectros de FTIR de los nanotubos de carbono originales (p-SWCNT) y de los nanotubos funcionalizados (f-SWCNT). Para los p-SWCNT se observa una pequeña banda en  $1540\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al alargamiento C-C de los nanotubos. Este espectro es característico de CNT sin modificar químicamente.<sup>10</sup> En el espectro FTIR de SWCNT-f-4-AMAB se observa una banda ancha que va de  $3300$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al alargamiento del enlace O-H, el alargamiento del enlace C=O en  $1690\text{ cm}^{-1}$ , el alargamiento del enlace C-N del anillo aziridina formado aparece en  $1240\text{ cm}^{-1}$ . Un dato adicional es la ausencia de la absorción en  $2108\text{ cm}^{-1}$  característica de la azida. En el espectro FTIR de SWCNT-f-4 AMSt aparecen las bandas del anillo aromático entre  $1400$ - $1650\text{ cm}^{-1}$  y la banda en  $1240\text{ cm}^{-1}$  del anillo de aziridina.

En la Figura 5 se muestran las curvas de TGA y DTGA para p-SWCNT y f-SWCNT, se puede apreciar que para los p-SWCNT en el intervalo de temperatura de  $25$  a  $550^\circ\text{C}$  no existe una pérdida de peso significativa del material ( $<1.5\%$ ), lo cual sugiere que este material no contiene impurezas o compuestos orgánicos. El TGA de los SWCNT-f-4-AMAB indica una primer pérdida de peso de  $4.08\%$  entre los  $50$ - $150^\circ\text{C}$  con una temperatura de máxima pérdida en los  $105^\circ\text{C}$ , pudiendo atribuir estas pérdidas a la presencia de disolventes, la descomposición del 4-AMAB se le atribuye al rango entre  $250$ - $550^\circ\text{C}$  con una pérdida de peso de  $26.86\%$  y una temperatura de máxima descomposición en  $310^\circ\text{C}$ . El termograma de SWCNT-f-4-AMSt indica una pérdida en peso de  $21.61\%$  entre  $280$ - $500^\circ\text{C}$ . Considerando las pérdidas de peso, se determinó el grado de funcionalización de los f-SWCNT. Por lo tanto, considerando  $1\text{g}$  de SWCNT-f-4-AMAB la pérdida en peso de  $26.86\%$  corresponde a

$1.8026\text{ mmol}$  de la funcionalidad  $\text{ArCOOH}$  unido a los SWCNT, lo que representa  $29.57$  grupos funcionales por cada  $1000$  carbonos. En este mismo sentido, la pérdida en peso de  $21.61\%$  para el caso de SWCNT-f-4-AMSt corresponde a  $1.65\text{ mmol}$  del compuesto orgánico, y representa  $25.25$  grupos funcionales por cada  $1000$  carbonos. Estos resultados son comparables con los reportados por Gao y col.<sup>3</sup> Tomando en cuenta estos valores, se puede decir que la metodología utilizada fue eficiente en el proceso de funcionalización de SWCNT.

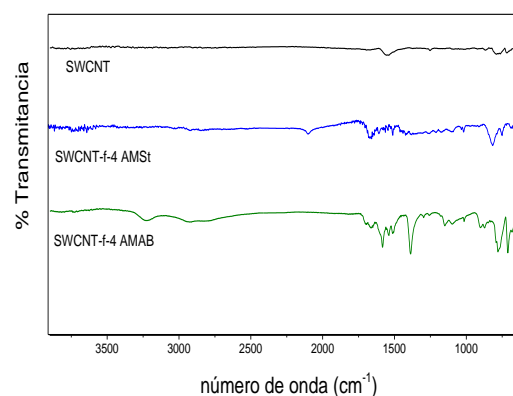


Figura 4. Espectro FTIR (ATR) de p-SWCNT, SWCNT-f-4AMSt y SWCNT-f-4-AMAB

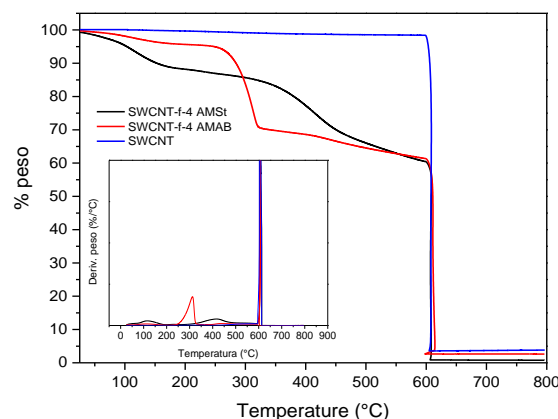


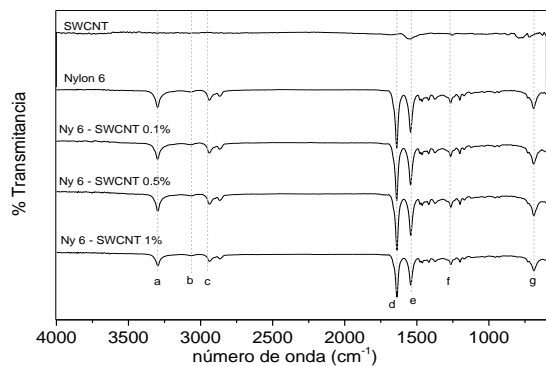
Figura 5. Curvas de TGA y DTGA para p-SWCNT, SWCNT-f-4 AMAB y SWCNT-f-4 AMSt.

#### Polimerización “in situ” de $\epsilon$ -caprolactama en presencia de nanotubos de carbono: formación de nanocompuestos Ny6-SWCNT.

El objetivo de esta parte del estudio fue obtener el Nylon 6 por medio de la polimerización aniónica por

apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactama, mediante el uso de un sistema activador/iniciador formado por acetil caprolactama -reactivo de grignard. Obtenido el polímero se evaluó el posible efecto de la incorporación de nanotubos de carbono no funcionalizados en algunas propiedades del polímero tales como estructura cristalina, cristalinidad, temperatura de fusión y cristalización.

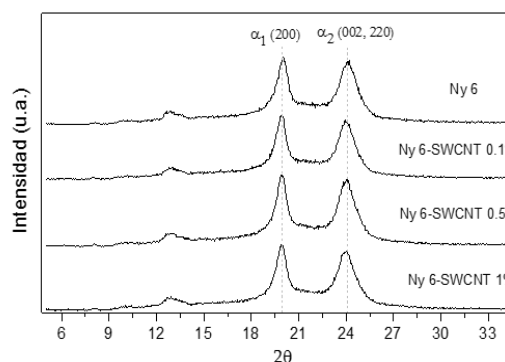
En la Figura 6 se presenta el espectro de FTIR de los p-SWCNT, así como el espectro de Nylon 6 y de los materiales compuestos. Para los p-SWCNT se observa una pequeña banda en  $1540\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al alargamiento C-C. El nylon 6 presenta señales bien definidas, **a**= $3293\text{ cm}^{-1}$  y **b**= $3068\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al alargamiento N-H, dos bandas **c**= $2934\text{ cm}^{-1}$  y  $2863\text{ cm}^{-1}$  que son el resultado de los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces C-H, la banda característica del carbonilo (C=O) aparece en **d**= $1638\text{ cm}^{-1}$ , en tanto que la banda **e**= $1542\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la amida no asociada, la banda **f**= $1260\text{ cm}^{-1}$  corresponde al alargamiento C-N y la flexión fuera del plano del enlace C-H banda **g**= $687\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de distintas concentraciones de nanotubos de carbono en los nanocompuestos obtenidos no propicia la aparición de nuevas bandas en los espectros, por lo que las bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en el Nylon 6 predominan.



**Figura 6.** Espectros de FTIR (ATR) de SWCNT, Nylon 6 y nano compuestos Ny 6- SWCNT (con 0.1, 0.5 y 1%).

El Nylon 6 es un polímero semicristalino y por lo tanto presenta un patrón de difracción característico. En la Figura 7 se presentan los difractogramas del polímero y de los nanocompuestos. El Nylon 6 presenta 2 señales de difracción de la fase  $\alpha$  asociadas a los

planos cristalinos (200) y (002, 220), y aparecen en desplazamientos en  $2\theta$  de  $19.9^\circ$  y  $23.9^\circ$ . Estas señales se atribuyen a las fuertes interacciones inter moleculares al formarse puentes de hidrogeno entre el C=O y el grupo N-H de las cadenas vecinas. Los patrones de difracción Ny 6-SWCNT (0.1%, 0.5% y 1%) son similares al correspondiente difractograma de Nylon 6, lo cual indica que los nanocompuestos contienen la fase cristalina  $\alpha$ .



**Figura 7.** Patrones de difracción de Nylon 6 y nanocompuestos Nylon 6-SWCNT.

Las transiciones térmicas de temperatura de cristalización ( $T_c$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ) y el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) obtenidos por DSC, se resumen en la Tabla 1. El grado de cristalinidad fue determinado para analizar el efecto de los SWCNT en la matriz polimérica y se calculó como sigue:

$$X_c(\%) = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100$$

$\Delta H_m$  es el calor de fusión obtenido del segundo calentamiento y  $\Delta H_m^0$  es el calor de fusión de un Nylon-6 que es 100% cristalino, donde el valor referencia fue  $190\text{ J/g}$ .

La presencia de SWCNT en la  $T_c$  del polímero se incrementa hasta en  $5^\circ\text{C}$ , comparado con la  $T_c$  del Nylon 6 en ausencia de nanotubos; este comportamiento puede explicarse asumiendo que los SWCNT actúan como eficientes agentes de nucleación, incrementando la velocidad de cristalización del Nylon. Este efecto también podría explicar el incremento en el grado de cristalinidad. La temperatura de fusión está relacionada con la estabilidad y la distribución de los cristales. Se observó la presencia de dos picos de fusión  $T_{m1}$  y  $T_{m2}$  en el Nylon 6 y en los nanocompuestos. *Kelar y col.*<sup>7</sup> observaron un comportamiento similar y mencionan

que el origen del doble pico de fusión ha sido objeto de debate para el Nylon 6 y sus nanocompuestos, existiendo explicaciones contradictorias, sin embargo, se considera que la historia térmica conduce a la formación de cristales con diferente perfección. Es probable que la adición de nanotubos de carbono pueda dificultar el movimiento de las cadenas del polímero, conduciendo a una menor perfección de los cristales y/o a la generación de diferentes poblaciones de estos.

**Tabla 1.** Propiedades térmicas obtenidas por DSC para Nylon 6 y nanocompuestos<sup>3</sup> Ny 6-SWCNT

%SWCNT	Tm1	Tm2	Tc	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc (%)
0	215.9	221.9	193	79.9	42
0.1	217.2	221.3	198	96.1	50.5
0.5	217.4	222.1	197	88.6	46.6
1	215	221.5	196	85.6	45.1

### Conclusiones.

La obtención de 4-AMAB y 4-AMSt fue corroborada mediante <sup>1</sup>H RMN con el seguimiento a la señal del metileno unido inicialmente a un halógeno (Cl), la cual aparece a un desplazamiento químico menor cuando se encuentra unido a la azida. La principal observación del éxito de las reacciones por FTIR fue la aparición de la señal en  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  característica de la azida (N=N=N). La funcionalización covalente de SWCNT con 4-AMAB y 4-AMSt fue confirmada mediante FTIR y TGA. Considerando 1 g de SWCNT-f, se obtuvieron 29.57 grupos funcionales del 4-AMAB y 25.25 grupos del 4-AMSt por cada 1000 carbonos. Se obtuvieron nanocompuestos Ny6-SWCNT mediante una polimerización in situ con distinto contenido de SWCNT. La presencia de distintas concentraciones de nanotubos de carbono no genera la aparición de nuevas bandas en los espectros FTIR, predominando las bandas de nylon 6. La Tc de los nanocompuestos se incrementa en 5°C respecto al nylon 6 solo. Se observaron dos picos de fusión Tm<sub>1</sub> entre 215-217 °C y Tm<sub>2</sub> entre 221-222 °C posiblemente debidas a la generación de diferentes poblaciones de cristales.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen al CONACYT proyecto 256727 de ciencia básica por el financiamiento para la realización de este trabajo. También se agradece al M.C. J. Guadalupe Telles, L.C.Q. Jorge Félix Espinosa,

L.C.Q. Guadalupe Méndez y al Ing. Jesús Alfonso Mercado, por el apoyo técnico en las distintas técnicas de caracterización.

### Referencias.

- (1) Kumar, I.; Rana, S.; Cho, J. W. Cycloaddition Reactions: A Controlled Approach for Carbon Nanotube Functionalization. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (40), 11092–11101.
- (2) Holzinger, M.; Vostrowsky, O. Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes. *Angew. Chemie ...* **2001**, No. 21, 4002–4005.
- (3) Gao, C.; He, H.; Zhou, L.; Zheng, X.; Zhang, Y. Scalable Functional Group Engineering of Carbon Nanotubes by Improved One-Step Nitrene Chemistry. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (2), 360–370.
- (4) Leinonen, H.; Rintala, J.; Siitonen, A.; Lajunen, M.; Pettersson, M. New Nitrene Functionalizations onto Sidewalls of Carbon Nanotubes and Their Spectroscopic Analysis. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (9), 2425–2434.
- (5) Setaro, A.; Adeli, M.; Glaeske, M.; Przyrembel, D.; Bisswanger, T.; Gordeev, G.; Maschietto, F.; Faghani, A.; Paulus, B.; Weinelt, M.; et al. Preserving  $\pi$ -Conjugation in Covalently Functionalized Carbon Nanotubes for Optoelectronic Applications. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14281.
- (6) Kingston, C.; Zepp, R.; Andrad, A.; Boverhof, D.; Fehir, R.; Hawkins, D.; Roberts, J.; Sayre, P.; Shelton, B.; Sultan, Y.; et al. Release Characteristics of Selected Carbon Nanotube Polymer Composites. *Carbon N. Y.* **2014**, *68*, 33–57.
- (7) Kelar, K.; Jurkowski, B. Properties of Anionic Polymerized  $\epsilon$ -Caprolactam in the Presence of Carbon Nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104* (5), 3010–3017.
- (8) Modifications in the Synthesis of Caprolactam and Nylon 6. **1979**, *2115* (1948), 52101.
- (9) Ando, Y.; Tomita, Y.; Haba, Y. Preparation of Ethyl Magnesium Bromide for Regiospecific Analysis of Triacylglycerols. *J. Oleo Sci.* **2008**, *57* (8), 459–462.
- (10) Hussain, S.; Jha, P.; Chouksey, A.; Raman, R.; Islam, S. S.; Islam, T.; Choudhary, P. Spectroscopic Investigation of Modified Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT). *J. Mod. Phys.* **2011**, *02* (06), 538–543.

## Remoción de Cromo (VI) presente en aguas sintéticas utilizando resinas de impresión molecular como adsorbentes

Dulce Ivette Vázquez Corona<sup>a,b</sup>, Judith Cardoso Martínez<sup>a\*</sup>, Eloisa Anleu Avila<sup>b</sup>

a) Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Depto Física, Área Polímeros, San Rafael Atlixco 186, Col Vicentina Cp. 09340, Cd. Mex; b) Universidad Nacional Autónoma de México. FES-Z, Av. Guelatao 66 Col. Ejército de Oriente CP. 09230, Cd Mex. jcam@xanum.uam

**Resumen:** Para mejorar la capacidad y velocidad de adsorción selectiva de Cr (VI) presente en aguas residuales, se sintetizó un copolímero mediante polimerización de impresión molecular por radicales libres en solución a pH 4, utilizando 4-vinilpiridina como monómero funcional, dimetacrilato de etilenglicol como agente entrecruzante y dicromato de potasio como analito. El producto se obtuvo en polvo café claro y etiquetado como R6 IIPUAM. La técnica de FTIR confirmó la presencia del grupo piridínico y del carbonilo del dimetacrilato de etilenglicol; con el análisis termogravimétrico se determinó que es higroscópico, sorbiendo 10% de su peso y estable hasta 300 °C. , los resultados mostraron que el material tiene una capacidad máxima de adsorción de 163.58 mgCr(VI)/g de resina, comportándose de acuerdo con los modelos de Redlich-Peterson y como su parámetro  $g$  cercano a 1, su comportamiento se acerca al modelo de Langmuir. El estudio cinético se realizó con una concentración de 200 ppm a un pH 2 durante 1 h, ajustándose al modelo de pseudo segundo orden, lográndose el equilibrio de adsorción en 3 minutos, indicando un proceso de quimisorción, debido a las interacciones electrostáticas entre la carga positiva del N protonado de la piridina y del anión  $(HCrO_4)^{-1}$ .

### Introducción.

El cromo es una de las sustancias de gran potencial tóxico para el ser humano generado con mayor frecuencia en efluentes industriales no tratados, como las fábricas que participan en procesos de galvanoplastia, producción textil, fabricación de acero, protección de la madera natural y artificial y producción de fertilizantes, dando como resultado la contaminación ambiental y destrucción ecológica. Existen dos estados de oxidación del cromo: +3 y +6, que son estables en entornos acuosos, siendo la forma más tóxica la hexavalente, cromo (VI), porque puede ser absorbido por el ser humano con mayor facilidad que la otra, ya que afecta el metabolismo de las células y ocasiona alteraciones dermatológicas (dermatitis), en los ojos (conjuntivitis), en cavidad oral y en vías respiratorias (inflamación e irritación de la mucosa nasal); además es considerado un cancerígeno. (Cuellar,2015)

La norma NOM-002-SEMARNAT-1996 establece que los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales, a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal y generadas por la industria, es en promedio diario de 0.75 mg/L de cromo total. (SEMARNAT,1998)

La contaminación por cromo y el impacto en la salud pública, ha conducido al hombre a buscar alternativas para resolver este problema, utilizando métodos tradicionales como son: ósmosis inversa

electrodialisis, electrodesionización, ultrafiltración, intercambio iónico, precipitación química y adsorción. Entre ellos, el proceso de adsorción es el método más popular para eliminar Cr (VI) a partir de soluciones acuosas debido a su alta eficiencia, bajo costo, fácil operación y la capacidad de regeneración.

La técnica de impresión molecular (MIT) es una técnica de polimerización para producir materiales de reconocimiento molecular con alta selectividad y afinidad, basada en la plantilla de una molécula en particular. (Chen et al., 2011)

La tecnología de impresión de iones es una rama importante de MIT. En la preparación de polímeros de impresión molecular(IIP), es elegido un ión objetivo como la plantilla para formar un prepolímero con monómeros funcionales, usando enlaces de interacción o coordinación electrostática, y posteriormente se realiza la polimerización utilizando un agente de reticulación y polímeros funcionales (Wulff et al., 1973),con lo cual se obtienen los sitios de reconocimiento después de que el ión plantilla es removido; varios iones pueden ser utilizados como plantillas: Cd (II), Co (II), Cu (II), Hg (II), Ni (II), y Zn (II)(Rao et al., 2002). Sin embargo, su tasa de adsorción y la capacidad deben ser mejorados para aplicaciones industriales. El objetivo de este trabajo es sintetizar, caracterizar y evaluar la capacidad de adsorción del polímero de impresión molecular formado con 4-vinilpiridina y dimetacrilato de

etilenglicol para la remoción de Cromo (VI) presente en aguas sintéticas.

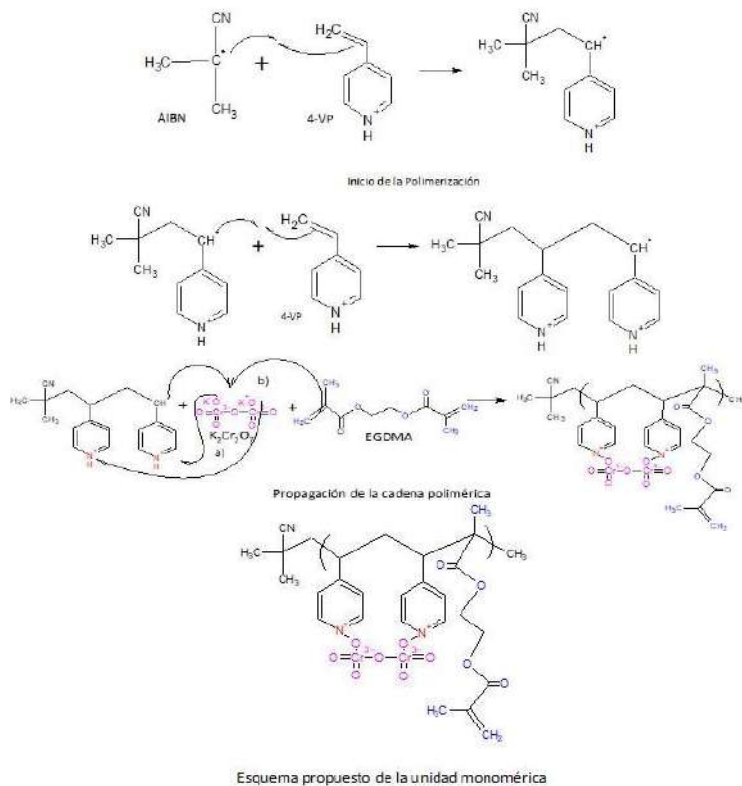
**Parte experimental.**

**Materiales.**

Reactivos grado analítico: Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), 4-vinil piridina(4-VP), dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), acetona, ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), hidróxido de sodio (NaOH) y 1,5-difenilcarbazida. Como iniciador de la polimerización fue el azodiisobutironitrilo (AIBN). Todos los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y utilizados sin posterior purificación, excepto los monómeros.

**Síntesis del Polímero de Impresión Molecular con Cromo (VI).**

En un matraz bola de tres bocas se disolvió 13.6 mL de monómero funcional 4-vinilpiridina en 100 mL de acetona, se dejó en agitación durante unos minutos y al mismo tiempo se monitoreaba el pH de la mezcla, con ácido sulfúrico concentrado se ajustó el pH a 4 para así añadir gota a gota 10 mL de solución del anión Cr (VI) de  $5000 \text{ mg L}^{-1}$ , con agitación continua a temperatura ambiente durante 1 h.



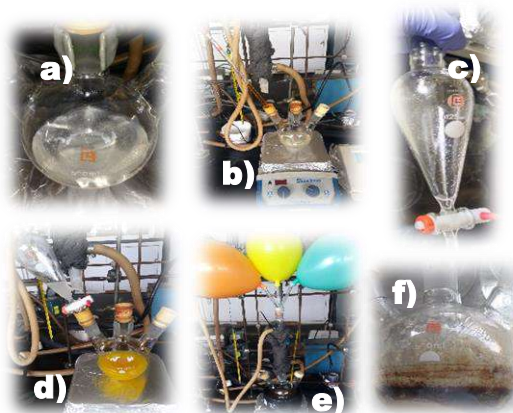
**Figura 1.** Mecanismo de reacción propuesto de la síntesis del polímero de impresión molecular R6 IPUAM.

Posteriormente, en un matraz de adición se mezclaron 0.5 g de AIBN y 11.2 mL EGDMA y se transfirió gota a gota al matraz bola de tres bocas. Después de 15 min la mezcla se purgó con nitrógeno durante 10 min para eliminar el oxígeno disuelto, se selló y se dejó a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 h.

El polímero resultante fue triturado, molido en un mortero y posteriormente se tamizó. Con el fin de eliminar los iones Cr (VI) confinadas en la cavidad selectiva del polímero, se llevaron a cabo lavados sucesivos con 0.1 M de una solución acuosa de NaOH y simultáneamente monitoreadas usando espectroscopia UV. Después de la extracción completa, el polímero se lavó exhaustivamente con agua desionizada y se secó a  $50^\circ\text{C}$ . El producto fue etiquetado como R6 IPUAM.

**Instrumentación.**

La morfología del polímero se evaluó por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio DSM 940, Zess, Vertrieb, Deutschland. Con espectroscopia infrarroja (con accesorio ATR, Perkin Elmer Spectrum GX) se monitoreo el esqueleto molecular del R6 IPUAM. Se empleó un analizador termogravimétrico (TGA, Perkin Elmer Pyris 1) para determinar su termoestabilidad. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (Agilent, Cary 8454) para monitorear y controlar la concentración de Cr (VI) en soluciones acuosas. Con un potenciómetro se utilizó para ajustar la acidez de las soluciones acuosas.



**Figura 2.** Proceso de síntesis de R6 IPUAM. a) Preparación del copolímero, mezcla de 4VP con acetona; b) Adición del analito (dicromato de potasio); c) Mezcla de EGDMA y AIBN; d) Adición del entrecruzante y el iniciador; e) Purga con N y sellado del sistema inerte y f) Resultante del polímero de impresión molecular.

**Procedimientos experimentales de adsorción**  
**Isotermas de adsorción**

Los experimentos de adsorción por lotes se llevaron a cabo mediante la mezcla de 0.1 g de a resina de R6 IIPUAM en 10 mL de una solución de dicromato de potasio a diferentes concentraciones: 50 ppm, 100 ppm, 300 ppm, 500 ppm, 700 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm y 5000 ppm, cuyo pH se ajustó a 2 usando HCl concentrado, y la mezcla se agitó con el agitador multipropósitos Scientific CVP-2000P durante 72 h a 25 °C.

La concentración de Cr (VI) se determinó usando el método de difenilcarbazida (Herrera et al.,2013).

La capacidad de adsorción de R6 IIPUAM se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

Donde: Q representa la capacidad de adsorción del polímero (mg g<sup>-1</sup>), C<sub>0</sub> and C<sub>t</sub> son la concentración inicial y final, respectivamente, de los iones metálicos en solución acuosa (L) y m es el peso de los polímeros agregados a la solución (g).

**Cinética de adsorción**

Los experimentos de cinética se realizaron con base en la capacidad máxima de adsorción (Q max) que nos resultó de la isoterma de acuerdo al modelo de Langmuir. En un sistema por lotes se pusieron 0.1 g de R6 IIPUAM en 10 mL de una solución acuosa que contiene 200 mg L<sup>-1</sup>, cuyo pH se ajustó a 2 ,usando HCl concentrado, y la mezcla se agitó con el equipo multipropósitos Scientific CVP-2000P durante 1 h a 25 °C, pero monitoreando en cada cierto tiempo la concentración de iones Cr(VI) que se encuentran en la solución con espectroscopia UV-Vis.

**Resultados y discusión.**

De la resina resultante (R6 IIPUAM), se obtuvieron 20 g por lote, en forma de polvo relativamente fino y color café claro. Véase Fig.3



Figura 3. R6 IIPUAM resultante después del secado a 50°C

**Caracterización del R6 IIPUAM**

El espectro infrarrojo mostró el esqueleto del R6 IIPUAM, como se muestra en la Fig. 5. El R6 IIPUAM con 4-VP tiene la banda de vibración de tensión característica a 3300-3400 cm<sup>-1</sup> para -OH, que pertenece a la agente de reticulación, EGDMA; la banda de vibración de tensión en 2934.0 cm<sup>-1</sup> para CH, y en 1723.0 cm<sup>-1</sup> para C = O, también pertenece a EGDMA. El pico en 1597.0 cm<sup>-1</sup> representa los grupos funcionales 4-VP. Se observó una nueva banda en 1416 cm<sup>-1</sup>, que podrían ser asignados a la vibración de tensión característica del grupo piridina después de la formación de complejos de Cr (VI) aniones.

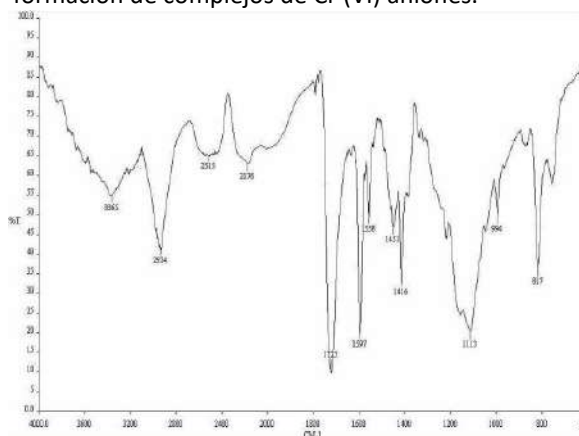


Figura 5. Espectro Infrarrojo de R6 IIPUAM

La estabilidad térmica de la R6 IIPUAM se determinó por medio de un análisis termogravimétrico (TGA). Los resultados se muestran en la Fig. 6. Se observó que la descomposición térmica se realizó en tres etapas: La primera fue de 50°C a 200°C con un 5% debido a la pérdida de agua fisisorbida en el polímero; la segunda fue de 220°C a 450°C con un 85% que corresponde a la descomposición del copolímero, siendo más rápida y pronunciada y la tercera fue de 500°C a 600°C.

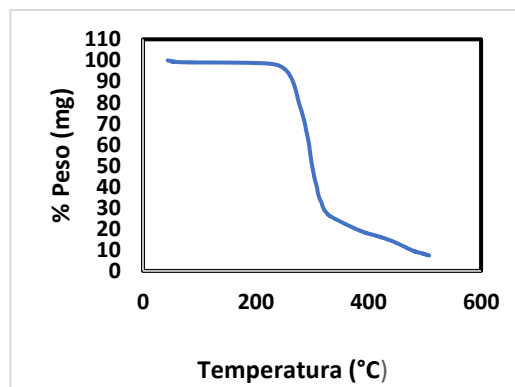


Figura 6. Análisis Termogravimétrico (TGA) de R6 IIPUAM

El remanente del polímero es del 10%. Los resultados mostraron que la temperatura operativa del material polimérico debe ser menor de 300°C y que es un material higroscópico y térmicamente estable hasta esa temperatura.

**Isotermas de adsorción**

Los modelos de isoterma en forma no lineal de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson se utilizaron para analizar las propiedades termodinámicas de adsorción.

**Modelo de Langmuir**

Este modelo asume que la adsorción ocurre en un número finito y definido de sitios localizados idénticos y equivalentes energéticamente que forman una monocapa. Esto ocurre sin ninguna interacción lateral o impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas.

Esta isoterma en su forma no lineal se define como:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:  $q_e$  es la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente en  $mg\ g^{-1}$ ;  $Q_0$ ,  $b$  son las constantes empíricas de Langmuir siendo  $Q_0$  la capacidad máxima de adsorción en  $mg\ g^{-1}$  y  $C_e$  es la concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción en  $mg\ g^{-1}$ .

**Modelo de Freundlich**

Este modelo es una ecuación empírica que se utiliza para la descripción de adsorción multicapa con interacción entre adsorción de moléculas. El modelo se aplica a la adsorción sobre superficies heterogéneas con una distribución de energía uniforme y a la adsorción reversible.

Esta isoterma en su forma no lineal se define como:

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

Donde:  $Q_e$  es la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente en  $mg\ g^{-1}$ ;  $K_f, n$  son las constantes empíricas de Freundlich siendo  $n$  es una constante asociada al grado de adsorción en  $mg\ L^{-1}$  y  $C_e$  es la concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción en  $mg\ g^{-1}$ .

**Modelo de Redlich- Peterson**

Este modelo que integra a Freundlich y Langmuir, con tres parámetros que pueden utilizarse para representar equilibrios de adsorción sobre un amplio intervalo de concentraciones, y puede aplicarse de forma homogénea o heterogénea debido a su versatilidad, solo que no sigue un mecanismo de adsorción de monocapa.

Esta isoterma en su forma no lineal se define como:

$$Q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g}$$

Donde:  $Q_e$  es la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente en  $mg\ g^{-1}$ ;  $A$ ,  $B$  son las constantes empíricas de Redlich-Peterson en  $L\ g^{-1}$  y  $L\ mg^{-1}$ , respectivamente;  $C_e$  es la concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción en  $mg\ L^{-1}$  y  $g$  es el exponente de Redlich-Peterson el cual tiene un valor entre 0 y 1.

**Tabla 1.** La comparación de los contactos de los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Redlich- Peterson

Langmuir					
Q exp (mg g <sup>-1</sup> )	Q max (mg g <sup>-1</sup> )	b	SSE	CHI <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
163.583	163.152	0.0269	447.394	8.4895	0.9989
Freundlich					
Kf	N	SSE	CHI <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	
27.2945	3.1951	3.733X10 <sup>3</sup>	1.417X10 <sup>2</sup>	0.9968	
Redlich- Peterson					
aR	Kr	g	SSE	CHI <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
0.0182	3.8797	1.0352	418.582	9.6999	0.9979

Se obtuvieron los parámetros de los tres modelos se dan en la Tabla 1. Los resultados mostraron que el modelo de Redlich- Peterson era el más apropiado sin embargo al observar que el valor de  $g$  es cercano a 1 se concluyó que el comportamiento del polímero se acopla al modelo de Langmuir. Véase Fig.7 La cantidad máxima de adsorción,  $Q_{max}$  (163.152  $mg\ g^{-1}$ ) era muy cerca de la cantidad experimental,  $Q_{exp}$  (163.583  $mg\ g^{-1}$ ).

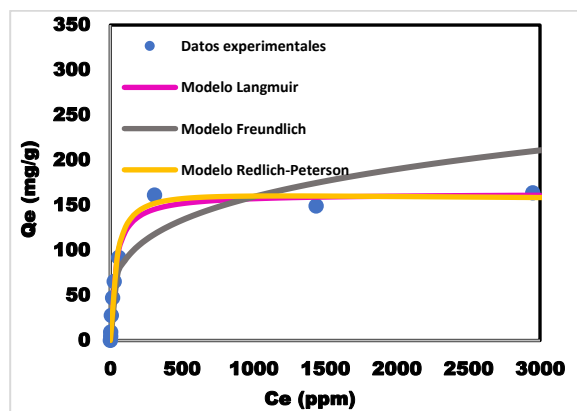


Figura 7. Isotermas de adsorción de R6 IIPUAM



**Cinéticas de adsorción**

Las cinéticas de adsorción se emplean para determinar el tiempo para establecer las condiciones de equilibrio para el desarrollo de isotermas de adsorción. Estas muestran la velocidad de adsorción en el material empleado.

El fin de estudiar la cinética de la adsorción es para observar en que tiempo la adsorción llega al equilibrio, para esto la tasa de adsorción se investigó a un pH de 2.0 y una temperatura de 25°C, se trabajó a una concentración inicial de Cr (VI) de 200 mgL<sup>-1</sup>.

Los modelos más empleados para describir las cinéticas de metales pesados con diferentes tipos de adsorbentes, se tiene el modelo de Lagergren o de pseudo-primero orden y el modelo de Ho o de pseudo-segundo orden.

**Modelo de Pseudo-primero orden**

Este modelo describe la adsorción de un soluto en una disolución en un sistema sólido-líquido y se basa en la capacidad del sólido. Describe la velocidad de adsorción y depende de los sitios disponibles en el adsorbentes para un proceso de fisiorción.

Su forma no lineal es la siguiente:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Donde:  $q_e$  y  $q_t$  son la concentración de adsorbato en el adsorbente en el equilibrio y al tiempo  $t$  respectivamente en mg g<sup>-1</sup>;  $k_1$  es la constante de velocidad de adsorción de primer orden en min<sup>-1</sup> y  $t$  es el tiempo de contacto entre el polímero y la disolución en min.

**Modelo de Pseudo-segundo orden**

Este modelo representa la quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente y el adsorbato en una monocapa en la superficie.

Su forma no lineal es la siguiente:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Donde:  $q_e$  y  $q_t$  son la concentración de adsorbato en el adsorbente en el equilibrio y al tiempo  $t$  respectivamente en mg g<sup>-1</sup>;  $k_2$  es la constante de velocidad de adsorción de segundo orden en g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> y  $t$  es el tiempo de contacto entre el polímero y la disolución en min.

Se obtuvieron los parámetros de los dos modelos cinéticos se dan en la tabla 2.

El coeficiente de correlación (R2) para la ecuación de pseudo-primero orden fue 0.9968 y correspondiente al valor teórico de  $q_{e1}$  fue significativamente menos que el valor experimental. Los datos experimentales en la ecuación de pseudo-segundo orden con coeficientes

correlación (R2) de 0.9996 y el valor calculado de  $q_{e2}$  (19.2763 mg g<sup>-1</sup>) era un poco más cercano del resultado experimental (19.3585 mg g<sup>-1</sup>). Los resultados mostraron que el mecanismo de adsorción de R6 IIPUAM se puede considerar como un proceso de adsorción pseudo-segundo orden.

Tabla 2. Parámetros por los modelos de cinética de adsorción

q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Modelo cinético Pseudo-primero orden</b>			
19.3585	19.2405	0.9853	0.9968
<b>Modelo cinético Pseudo-segundo orden</b>			
19.3585	19.2763	1.1916	0.9996

Para un mayor análisis de la ecuación de pseudo-segundo orden, como puede verse en la Fig. 8, el R6 IIPUAM permite separar las etapas en que se desarrolla el proceso. Las velocidades de pseudo-segundo orden van en incremento marcadamente y llegando al equilibrio en los primeros 3 min, indicándonos que el material es poroso y con un mecanismo de difusión externa y posteriormente hay incrementos muy leves como en una difusión intraparticular. Esto fue principalmente debido las interacciones electrostáticas fuertes entre los átomos de N protonados y el anión Cr (VI).

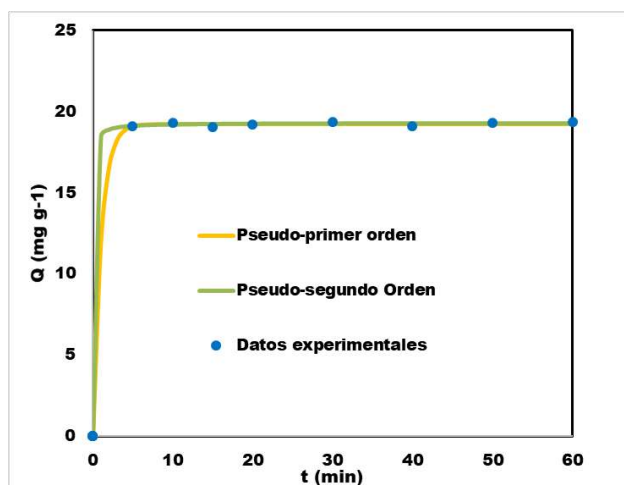


Figura 8. Cinética de adsorción de R6 IIPUAM

**Conclusiones.**

En este trabajo se sintetizó un copolímero nombrado R6 IIPUAM, mediante polimerización de impresión molecular, siendo ésta una de las técnicas con mayor

porcentaje de adsorción en el ámbito de velocidad y selectividad con los iones a trabajar.

Algunos factores que influyen en el proceso de los polímeros de impresión molecular es el tipo de monómero funcional que en este caso fue la 4-vinilpiridina, se eligió debido a que es un monómero funcional básico y por el analito plantilla que fue el dicromato de potasio, ya que ambos tienen interacciones complementarias que aumentan la afinidad y la selectividad de las cavidades generadas en la matriz polimérica. Las cantidades adicionales de monómero funcional y agente de reticulación tuvieron influencias significativas en el rendimiento de adsorción de los R6 IIPUAM, mientras que las influencias del iniciador y el disolvente fueron menores. El R6 IIPUAM preparado se caracterizó por espectroscopía FTIR y TGA. La adsorción de cromo con R6 IIPUAM fue causada principalmente por las interacciones electrostáticas entre los átomos de N protonados del grupo funcional piridina y las especies aniónicas de cromo. El modelo cinético que describe mejor el proceso de adsorción fue el de pseudo-segundo orden, lo que indica que se produce una quimisorción del cromo sobre el R6 IIPUAM. En tanto que, los datos experimentales de las isotermas se ajustaron al modelo de Redlich-Peterson, que por el valor del parámetro  $g$  (cerca de 1), se acopla mejor al modelo propuesto por Langmuir, indicando que el proceso de adsorción es en monocapa. La capacidad de adsorción de R6 IIPUAM depende del pH en la solución acuosa, lo que podría afectar las valencias de iones del cromo y la interacción entre el polímero y los aniones de Cr (VI). La concentración inicial de Cr (VI) afectaría la adsorción por la fuerza motriz de transferencia de masa. La capacidad máxima de adsorción de Cr (VI) fue de hasta  $163.152 \text{ mg g}^{-1}$ ; que en comparación de otros adsorbentes tiene una alta capacidad de adsorción, debido a la pequeña área superficial del polímero. En resumen, el adsorbente recientemente sintetizado demostró una alta capacidad de adsorción y una velocidad de adsorción rápida en la captura de Cr (VI).

#### Agradecimientos.

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a través del proyecto CB-2013-01 220132.

#### Referencias.

- [1] Soto Rueda, E.M., Landazuri, P. y Loango, N., Remoción de Cromo Hexavalente de aguas residuales con microorganismos adaptados a medios ricos en cromo, *Rev.Asoc.Col.Cienc.*, **2017**, 29, 49-87.
- [2] Doria Herrera, G.M., Paz Ordoñez, D.A. y Hormaza Anaguan, A., Estandarización de la difenilcarbazida como indicador y acomplejante en la identificación de cromo hexavalente Cr(VI), *Producción + Limpia*, **2013**, Vol.8, No.2, 9-20.
- [3] Zhongpi, R., Delong, K., Keyuan, W. y Weidong, Z., Preparation and Adsorption characteristics of an imprinted polymer for selective removal of Cr (VI) ions from aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2, 17952-17961.
- [4] Cheong, W., Yang, S. y Ali, F., Molecular imprinted polymers for separation science: A review of reviews, *J. Sep. Sci*, **2013**, 36, 609-628
- [5] Artunduaga Cuellar, O.F., Tratamientos para la remoción de Cromo (VI) presente en aguas residuales, *NOVA Grupo de investigación*, **2015**, 66-73.
- [6] Espinosa, G., Mera, G., Alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalente en residuos líquidos de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño, Tesis pregrado, Universidad de Manizales, 2015, Colombia.
- [7] Cela M.C., Síntesis y Caracterización de Polímeros de Impresión Molecular para aplicaciones analíticas, Tesis doctoral, Universidad da Coruña, 2015, España.
- [8] Bayramoglu G.; Yakup A.M., Adsorption of Cr(VI) onto PEI immobilized acrylate-based magnetic beads: isotherms, kinetics and thermodynamics study, *Chemical Engineering Journal, Elsevier*, **2008**, 139, 20-28.
- [9] Rao M.; Parwate A.V.; Bhole A.G., Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using baggasse and fly ash, *Waste Management, Pergamon*, **2002**, 22, 821-830.
- [10] Chen L.; Xu S.; Li J., Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications, *Chem.Soc.Rev.*, **2011**, 40, 2922-2942.
- [11] Wulff G.; Sarhan A. and Zabrockik, Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates, *Tetrahedron Letters, Pergamon*, **1973**, 44, 4329-4332.

## Estudio de la velocidad de envejecimiento en membranas de poli(oxiindole bifenilileno) a través del entrecruzamiento y descomposición térmica simultánea de grupos laterales

Hugo Hernández-Martínez<sup>a\*</sup>, Francisco Alberto Ruiz-Treviño<sup>a</sup>

Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de la Reforma No. 880, Lomas de Santa Fe, Ciudad de México 01219

[hughmar13@yahoo.com.mx](mailto:hughmar13@yahoo.com.mx)

**Resumen:** El envejecimiento físico es un fenómeno que provoca una disminución en el volumen específico de polímeros amorfos y consecuentemente en sus propiedades de transporte de gases. En este trabajo, se estudió el efecto simultáneo de remover un grupo termolábil, BOC, y el entrecruzamiento con un grupo insaturado, propargilo ( $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), de un poli(oxiindole bifenilileno), en la combinación de propiedades de selectividad-permeabilidad de las membranas resultantes para analizar las variaciones en los coeficientes de permeabilidad con el tiempo de envejecimiento. Estudios realizados a partir de TGA, DSC y permeación de gases, revelan que un tratamiento térmico a 240 °C por 1h en películas de 12-20  $\mu\text{m}$  de espesor produce membranas químicamente robustas y físicamente más resistentes ya que la velocidad de reducción de la permeabilidad se aproxima a cero. La membrana entrecruzada mostró coeficientes de permeabilidad más bajos; pero mayor selectividad con respecto a la membrana no entrecruzada. Por ejemplo, la  $P(\text{H}_2)$  disminuyó de 60 a 42 Barrers; y la selectividad de  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  incrementó en un factor de 2. Las propiedades de selectividad-permeabilidad para los pares de gases  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en la membrana entrecruzada no presentaron variaciones drásticas con el tiempo de envejecimiento, al menos durante las 2000 h estudiadas.

### Introducción.

La tecnología de membranas para separar gases es rentable y de bajo consumo energético<sup>1</sup>. Los criterios para su aplicación son muy rigurosos<sup>2</sup> ya que los polímeros amorfos, por debajo de su temperatura de transición vítrea, al no estar en equilibrio termodinámico presentan una lenta y gradual aproximación hacia el equilibrio. Este fenómeno se denomina envejecimiento físico<sup>3</sup> y provoca, entre otros cambios en propiedades, una disminución gradual en el volumen específico del polímero (densificación), y por lo tanto, en la permeabilidad de gases.<sup>4</sup> En este trabajo se estudia el desempeño en la permeabilidad de gases de un copolímero con la característica primordial de tener grupos termolábiles e insaturados en la unidad repetitiva. El objetivo es hacer una modificación sistemática de la estructura química mediante tratamientos térmicos en su estado sólido para paralelamente: 1) favorecer la distribución de volumen libre mejorando las propiedades de selectividad-permeabilidad al eliminar los grupos termolábiles; y 2) disminuir total o parcialmente la velocidad de densificación mediante el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas a través de sus grupos insaturados.

### Parte experimental.

**Materiales.** Todos los materiales fueron adquiridos en Aldrich Chemical. El Di-tert-butil dicarbonato, (BOC), 4-dimetilaminopiridina y el bromuro de propargilo se utilizaron sin purificación previa. La N-metil-2-pirrolidinona (NMP) fue destilada antes de ser utilizada.

El copolímero fue sintetizado a partir de modificaciones químicas del polímero basado en isatina y bifenilo. Se utilizó el método de evaporación de solvente a temperatura ambiente para la formación de membranas para medición de permeabilidad.

**Instrumentación.** Para la caracterización de las mismas se utilizaron las técnicas de DSC y TGA. Los cambios en los coeficientes de permeabilidad ( $P_i$ ) en función del tiempo ( $t$ ) para gases puros y la selectividad ideal para pares de gases fueron medidos a 35 °C y 2 atm, utilizando el método estándar de volumen constante, presión variable.

### Resultados y discusión.

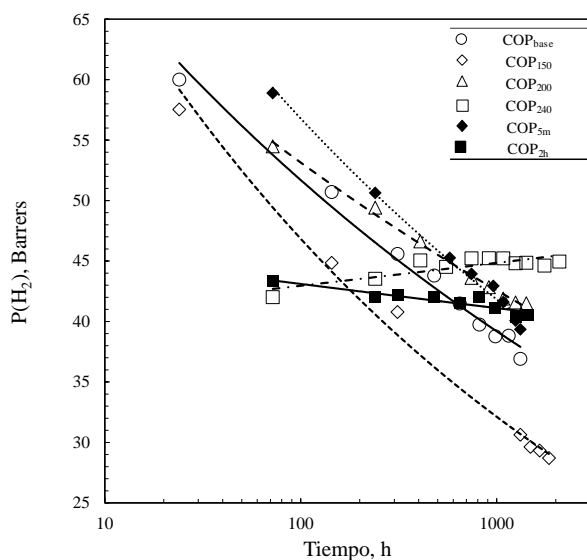
Se estudiaron los efectos en los cambios en la estructura química del copolímero basado en  $[(\text{PN-BOC})_x-(\text{PN-Pr})_y]_n$ , así como la relación permeabilidad-

selectividad hacia pares de gases a distintos tratamientos térmicos al vacío (~1 mmHg) (ver Tabla 1).

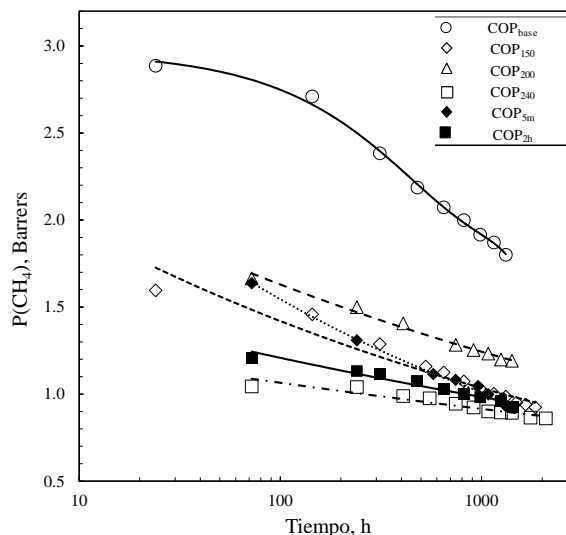
**Tabla 1.** Tratamientos térmicos del copolímero [(PN-BOC)<sub>x</sub>(PN-Pr)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>

Tratamiento térmico, °C	Tiempo, h	Notación
80	24	COP <sub>base</sub>
150	1	COP <sub>150</sub>
200	1	COP <sub>200</sub>
240	1	COP <sub>240</sub>
240	0.083	COP <sub>5m</sub>
150 + 240	1 + 1	COP <sub>2h</sub>

El envejecimiento físico ha sido monitoreado por más de 1000 horas para diferentes gases, en la Figura 1 se muestran los resultados de permeabilidad vs tiempo para H<sub>2</sub>, y en la Figura 2 para CH<sub>4</sub>. En todos los tratamientos térmicos y para todos los gases se observa una notoria disminución en la permeabilidad, en menor medida para el COP<sub>2h</sub>. El cambio más importante se observa para el COP<sub>240</sub> en el H<sub>2</sub> el cual tiene una ganancia en los coeficientes de permeabilidad de aproximadamente 7 % durante el tiempo estudiado, lo cual sugiere que los cambios en la estructura del copolímero ha llevado a mejoras en la permeabilidad que dependen del diámetro cinético del gas, ya que para el CH<sub>4</sub> aún sigue disminuyendo en función del tiempo de envejecimiento.

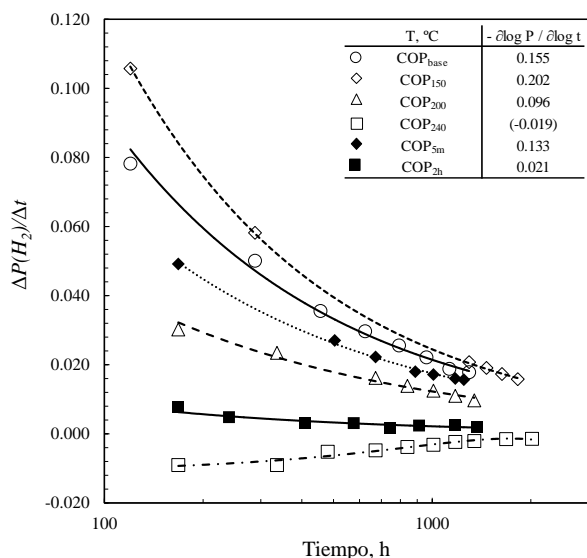


**Figura 1.** Coeficientes de permeabilidad de H<sub>2</sub> en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero [(PN-BOC)<sub>x</sub>(PN-Pr)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>

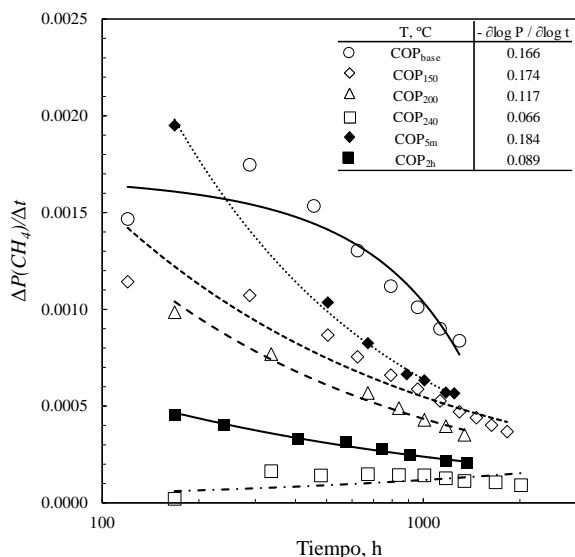


**Figura 2.** Coeficientes de permeabilidad de CH<sub>4</sub> en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero [(PN-BOC)<sub>x</sub>(PN-Pr)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>.

Un análisis de la velocidad de cambio de los coeficientes de permeabilidad de gases con el tiempo de envejecimiento,  $\Delta P(i)/\Delta t$ . (ver Figuras 3 y 4) muestra que conforme aumenta la temperatura del tratamiento, la caída en permeabilidad vs tiempo es menor. Puede observarse que el COP<sub>240</sub> en el H<sub>2</sub> presenta una velocidad de cambio que es positiva, esto significa que  $P(H_2)$  está ligeramente incrementando con el tiempo, indicando que se ha inducido, parcial o totalmente, el entrecruzamiento, y en consecuencia, reducido o eliminado la densificación, al menos en el periodo de tiempo y para los espesores de membrana estudiados.



**Figura 3.** Velocidad de cambio de los coeficientes de permeabilidad de H<sub>2</sub> como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC)<sub>x</sub>(PN-Pr)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>.



**Figura 4.** Velocidad de cambio de los coeficientes de permeabilidad de CH<sub>4</sub> como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC)<sub>x</sub>(PN-Pr)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>.

La selectividad ideal para los gases estudiados en cada uno de los copolímeros durante el tiempo de envejecimiento estudiado no presentó grandes variaciones. Los cambios mostrados se observan solo por efecto del tratamiento térmico (envejecimiento acelerado por efecto de la temperatura) y no por el tiempo durante el cual fue monitoreado. Específicamente para el par de gases H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, la

selectividad incrementó de 40 a 50, lo cual confirma que el proceso de densificación está ocurriendo, incluso que ha sido mitigado por efecto del entrecruzamiento.

### Conclusiones.

Un análisis de la  $dP_i/dt$  muestra que hay una reducción en la densificación conforme la temperatura de tratamiento aumenta, siendo prácticamente cero (supresión de densificación) en el tratamiento a 240 °C/1 h debido al entrecruzamiento parcial o total del copolímero.

El efecto de la temperatura de tratamiento fue notorio en los valores de permeabilidad, los cuales disminuyeron al incrementar la temperatura, en cambio los valores de selectividad se vieron mejorados con respecto al copolímero base (COP<sub>base</sub>). Tomando como referencia el copolímero entrecruzado (COP<sub>240</sub>) el efecto neto en la disminución de la permeabilidad, está asociado a incrementos en la selectividad, que fueron dependientes de diámetro cinético.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen a Conacyt por el apoyo al proyecto [ref. 184156] y la beca de doctorado.

### Referencias.

- Sanders, D. F.; Smith, Z. P.; Ribeiro, C. P. Jr.; Goo, R.; McGrath, J. E.; Paul, D. R.; Freeman, B. D. Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA). *J. Membr. Sci.* **2012**, 409-410, 232-241.
- Baker, R. W.; Low, B. T. Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromol.* **2014**, 47, 6999-7013.
- Struik, L. C. E. Physical aging in Plastics and other glassy materials. *Polym, Eng. Sci.* **1977**, 17, 165-173
- Murphy, T. M.; Langhe, D. S.; Ponting, M.; Baer, E.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. Physical aging of layered glassy polymer films via gas permeability tracking. *Polymer.* **2011**, 52, 6117-6125.

## “Incorporación de Aditivos Poliméricos Reactivos Basados en GMA y GMA/MMA para Reforzar las Propiedades Térmicas y Mecánicas de PLA”

Eduardo Martínez-Mercado<sup>a\*</sup>, F. Alberto Ruiz-Treviño<sup>a</sup>, Luis E. Lugo-Uribe<sup>b</sup>, Alfonso González-Montiel<sup>c</sup>, Leticia Flores-Santos<sup>c</sup>.

*a\** - Universidad Iberoamericana, Prolongación paseo de la Reforma No. 880. Lomas de Santa Fe, 01219. Ciudad de México.

[eduardo.mtz.iq@gmail.com](mailto:eduardo.mtz.iq@gmail.com)

*b* - CIATEQ-EdoMex., Circuito de la Industria Poniente Lote 11, Manzana 3, No. 11, Col. Parque Industrial Exhacienda Doña Rosa, Lerma, Estado de México.

*c* - RHEOMOD DE MEXICO, Jesús del Monte No. Exterior 39- 2B, Jesús del Monte, Huixquilucan, Estado de México.

### Resumen:

Esta investigación evaluó el efecto que tiene el incorporar aditivos con un porcentaje de funcionalidad epoxi del 15 y 20 %, basados en copolímeros de estireno, glicidil metacrilato y metil metacrilato (ST/GMA/MMA) sobre las propiedades reológicas en el estado fundido, mecánicas y térmicas que resultan de modificar un PLA 3251D, grado moldeo por inyección (PLA3), y un PLA 7001D, grado moldeo por inyección-soplado (PLA7). Propiedades tales como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ), presentan cambios mínimos en sus valores con niveles bajos de los copolímeros con funcionalidad epoxi. Por otra parte, el porcentaje de cristalización ( $\chi_c$ ), cambia significativamente en todas las muestras analizadas, aparentemente por la formación de ramificaciones estructurales en las cadenas de PLA. Los estudios de caracterización sugieren el desarrollo de estructuras complejas en las muestras modificadas, lo cual se refleja en un incremento en el peso molecular, la viscosidad y cambios en la estabilidad térmica.

### Introducción.

En la actualidad, la mayoría de los plásticos utilizados en el mundo provienen de recursos no renovables. En años recientes ha ido aumentando el interés en aquellos polímeros basados en recursos renovables, un ejemplo de ellos es el ácido poliláctico (PLA), principalmente por su baja huella de carbono, buena biodegradabilidad, biocompatibilidad, alta resistencia mecánica y excelentes propiedades de moldeo (Han, y otros, 2015). El PLA es uno de los polímeros biodegradables más comunes, ha sido estudiado y aplicado en muchos campos, incluyendo liberación de fármacos, aplicaciones de ingeniería, pero sobre todo, como material de embalaje (Yueyun, Lifa, Wenyong, Guangsheng, & Yi, 2015). Las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de este biopolímero, difieren de las requeridas en muchas aplicaciones comerciales establecidas para materiales basados en fuentes no renovables. Las propiedades del PLA, sin embargo, pueden modificarse mediante la incorporación de agentes externos (aditivos) que mantengan el carácter biobasado de este polímero, tales como algunos aditivos multifuncionales. Este tipo de moléculas multifuncionales son adicionadas en etapas de procesamiento en reactor o extrusor con el propósito de minimizar la pérdida de peso molecular,

por el reacoplamiento de las cadenas del policondensado que se ha depolimerizado hasta cierto punto (Karayan & Villalobos, 2004). Está ampliamente estudiado que la introducción de aditivos multifuncionales de bajo peso molecular, tales como anhídrido maleico (MAH), 1,4 butadieno, 1,4 diisocianato de butano y compuestos epóxidos, incrementan  $\bar{M}_n$  o cambian la estructura molecular a través de cambios en las propiedades viscoelásticas (De, Jian-ping, Yu, & Ping, 2014). La funcionalidad química más reactiva ante los poliésteres en estado fundido, es el grupo epóxido (oxirano), pues es capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo y ácido carboxílico terminales de los poliésteres (Jiji, Sharika, Soney, & Sabu, 2017), (Al-Itry, Lamnawar, & Maazouz, 2014) (Hale, Keskkula, & Paul, 1999).

### Parte experimental.

#### Materiales.

Tanto los biopolímeros PLA 3251D y PLA 7001D, como los agentes de ramificación Addico 9302 (E20) y Addico 9320 (E15), son productos comerciales cuyas características se describen a detalle en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades de biopolíesteres y copolímeros acrílicos epóxicos utilizados.

Material	Codificación	$\bar{M}_n$ (g/mol)	GMA (%)	Proveedor
PLA 3251D	PLA3	33951	---	Nature Works LLC
PLA 7001D	PLA7	75000	---	Nature Works LLC
Addico 9302	E20	30,000 – 35,000	20	Rheomod de México
Addico 9320	E15	50,000 – 60,000	15	Rheomod de México

#### Procesamiento.

El ácido poliláctico (PLA) fue secado en un horno de vacío a 100 °C durante una noche, previo a la extrusión. Los copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi, E15 y E20 fueron empleados tal como se recibieron del proveedor y se adicionaron en concentraciones de 0.5, 1.0 y 2.0 % en peso. El PLA y los diferentes copolímeros fueron premezclados antes de añadirlos a la tolva del extrusor. Las mezclas fueron procesadas vía extrusión reactiva en una extrusora PSHJ-20 Xinda co-rotativa de doble usillo a una velocidad de 250 rpm. El equipo tiene una relación L/D = 45 y D = 20 mm. Las temperaturas de procesamiento a lo largo de las 6 zonas de calentamiento de la extrusora fueron de 60, 160, 170, 175, 180 y 180 °C desde la zona de alimentación hasta el dado.

#### Propiedades Reológicas.

Las propiedades reológicas, tales como viscosidad dinámica ( $\eta$ ), módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de pérdida ( $G''$ ) se evaluaron a una temperatura constante de 180 °C en un reómetro oscilatorio TA Instruments modelo AR2000 en configuración de platos paralelos de 25 mm de diámetro y una distancia de separación entre platos de 1 mm.

#### Resistencia al Impacto.

Se realizó una prueba de impacto ranurado de acuerdo a la norma internacional ISO 180. Se evaluó la resistencia de las probetas inyectadas en un medidor de impacto tipo péndulo XJU-22 de Jinjian Testing Instrument Co., Ltd. Se evaluaron cinco probetas de cada muestra, conforme lo indica la norma.

Una vez obtenida la  $\eta$  de las muestras, se utilizó el modelo matemático de Carreau para estimar la viscosidad en la primera región newtoniana,  $\eta_0$ , a partir de los datos de viscosidad vs rapidez de corte. Mediante  $\eta_0$  fue posible estimar el peso molecular de cada muestra utilizando el modelo de reptación (Tuminello, 2000) (ecuación 1).

$$\eta_0 = K_H(\bar{M}_n)^{3.4} \quad (1)$$

#### Calorimetría Diferencial de Barrido.

Las pruebas se realizaron en un DSC Q20 de TA Instruments, bajo un flujo continuo de nitrógeno de 50 ml/min y una rampa de 20 °C/min desde una temperatura de 0 a 190 °C en el primer barrido y, en un segundo barrido, de 25 hasta 280 °C. El porcentaje de cristalización de las muestras,  $\chi_c$ , fue determinado utilizando el programa TA Universal Analysis, en donde fue necesario indicar el calor de fusión teórico de un PLA 100 % cristalizado (93.7 J/g) para realizar el cálculo.

#### Análisis Termogravimétricos.

Estas pruebas se realizaron en un TGA Q50 de TA Instruments, bajo un flujo continuo de nitrógeno de 60 ml/min. Los barridos se realizaron a una rampa de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C. El peso de la muestra osciló entre 40 - 50 mg.

#### Inyección de Muestras

Las probetas para las pruebas de impacto se hicieron en una inyectora Sumitomo DEMAG IntElect 100 en un molde para probetas tipo ISO. La boquilla, zona 3, zona 2, zona 1 y el área de alimentación, se mantuvieron a 200, 195, 185, 175 y 52 °C respectivamente. El tiempo de enfriamiento fue de 30 segundos, una presión de inyección de 1800 bar y una velocidad de 80 – 100 mm/s.

#### Índice de Fluidéz.

Se utilizó un medidor de índice de fluidez modelo XNR-400B de Jinjian Testing Instruments Co., Ltd., el cual se operó a una temperatura de 230 °C, 2.16 kg, 5 cortes, uno cada 60 segundos. Los materiales se secaron previamente, de acuerdo a la temperatura recomendada en la ficha técnica del PLA3 y PLA7.

**Resultados.**

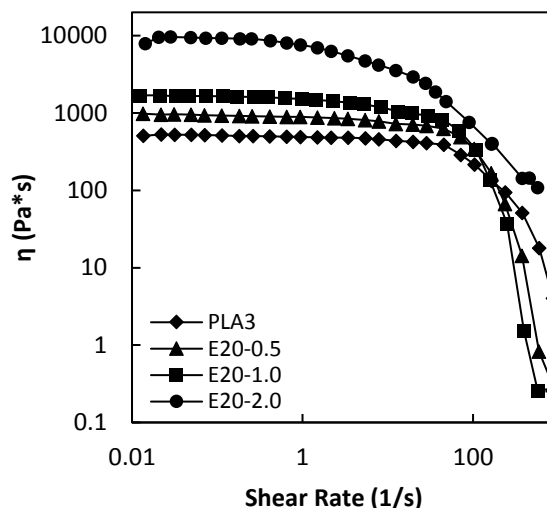
**Peso Molecular.**

Los pesos moleculares estimados para las diferentes muestras, usando la ecuación 1, se reportan en la Tabla 2. Los datos de  $\eta_0$  obtenidos mediante un estudio reológico, fueron utilizados para realizar este cálculo. En dicha tabla se puede observar un incremento en el  $\bar{M}_n$  estimado, lo cual se correlaciona con el aumento de la concentración de los diferentes aditivos empleados (E15 y E20).

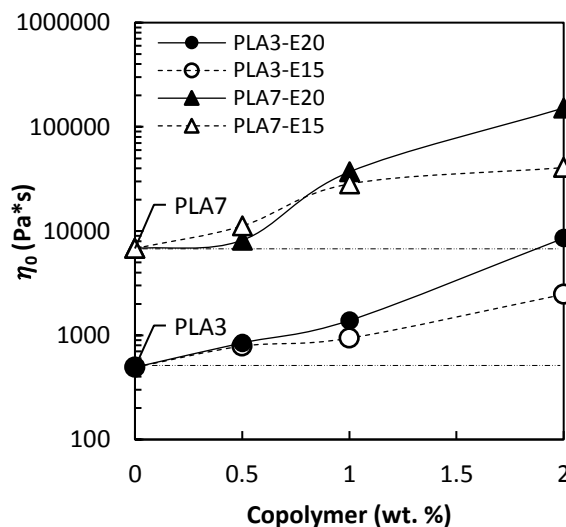
**Tabla 2.** Efecto de la concentración de dos copolímeros acrílicos epóxicionales, E12 y E20, en el índice de fluidez, *MFI*, evaluado a 230 °C y 2.16 kg, en PLA3 y PLA7.

Copolímero Acrílico con Funcionalidad Epoxi	%	$\bar{M}_n$ (g/mol)		MFI (g/10 min) [230 °C/2.16 Kg]	
		PLA3	PLA7	PLA3	PLA7
---	0	33951	75000	182.0	15.5
E12	0.5	38951	86805	87.1	4.2
	1.0	41019	114042	76.2	0.7
E20	2.0	54535	126817	27.4	0.1
	0.5	39776	79100	73.4	5.6
E20	1.0	46017	123308	52.3	1.5
	2.0	78551	186816	2.2	0.1

La Figura 1 ilustra como la resina PLA3 presenta incrementos en la viscosidad conforme se incrementa la concentración del aditivo con funcionalidad epoxi E20, ocurriendo el mayor cambio cuando el copolímero está a una concentración del 2%, pues la  $\eta$  presenta un cambio de magnitud mayor a una década. Un efecto similar se pudo observar en la mezcla de PLA3 con el copolímero con funcionalidad epoxi E12 y también en las mezclas del PLA7 con E15 y E20. Por otra parte, la Figura 2, muestra el efecto de incorporar distintas concentraciones de los copolímeros con funcionalidad epoxi en  $\eta_0$ , obtenida de ajustar el modelo de Carreau a las curvas de flujo.



**Figura 1.** Efecto de adicionar el copolímero acrílico epoxifuncional, E20, a distintas concentraciones, sobre  $\eta$  de PLA3, medido a 180 °C.



**Figura 2.** Efecto en  $\eta_0$  de PLA3 (círculos) y PLA7 (triángulos) de dos copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi, E15 (símbolos abiertos) y E20 (símbolos cerrados) incorporados a distintas concentraciones.

Hay un claro efecto de incorporar distintos porcentajes de los copolímeros con funcionalidad epoxi E20 y E15, sobre  $\bar{M}_n$  de PLA3 y PLA7. La observación anterior es particularmente notoria en aquella muestra de PLA7 que contiene un 2 % del



aditivo con funcionalidad epoxi E20, ya que  $\bar{M}_n$ , llega a incrementarse en un factor de 2.5, pues pasa de 75,000 a 189,000 g/mol. En el caso del PLA3, el incremento va de 34,000 a 78,000 g/mol. Estos resultados soportan, en gran medida, una reacción entre los grupos funcionales disponibles del PLA (–COOH y –OH) y el grupo reactivo oxirano presente en los aditivos acrílicos con funcionalidad epoxi por presencia del metacrilato de glicidilo (GMA) (Hale, Keskkula, & Paul, 1999) (Al-Itry, Lamnawar, & Maazouz, 2014).

### Índice de Fluidiez.

La Tabla 2 muestra el efecto de incorporar los copolímeros con funcionalidad epoxi E15 y E20, en distintas concentraciones, en el *índice de fluidiez (MFI)* de los biopolímeros PLA3 y PLA7. De acuerdo a la teoría, a mayor  $\bar{M}_n$  el índice de fluidiez a condiciones de temperatura y peso constantes tiende a disminuir, pues las estructuras morfológicas desarrolladas cambian las propiedades considerablemente, debido a la arquitectura estructural y a los enmarañamientos, los cuales juegan un papel muy importante (McKee, Unal, Wilkes, & Long, 2005).

### Calorimetría Diferencial de Barrido.

Los resultados de DSC (Tabla 3), muestran que hay cambios significativos en aquellas muestras que contienen un pequeño porcentaje del copolímero acrílico con funcionalidad epoxi en su composición, pues la  $T_g$  del PLA modificado estructuralmente, se incrementa ligeramente conforme se aumenta la concentración del copolímero. El mayor incremento en la  $T_g$  se da en el PLA7 con E15 al 2%, al pasar de 62 a 68 °C, mientras que, en el resto, los incrementos, en promedio, son de 3.5 °C. El efecto en la  $T_c$  de incorporar los copolímeros E20 o E15, en ambos PLAs, tiene una tendencia con magnitudes similares a la  $T_g$ . Por otra parte, el efecto que tienen estos aditivos sobre  $\chi_c$ , parece estar relacionado con la morfología de las cadenas del PLA ya que, en el caso de la serie PLA3,  $\chi_c$  se mantiene siempre por arriba del valor inicial del PLA (12.1 %), independientemente del nivel de concentración del copolímero, alcanzando su valor máximo cuando E15 o E20 se incorporan al 0.5 % (50 y 51 % respectivamente), lo cual representa un incremento en  $\chi_c$  del 314 y 324 %. De igual forma, la serie del PLA7, muestra un incremento en  $\chi_c$  cercano al 130 % cuando E15 o E20 son incorporados al 0.5 %, sin embargo, en concentraciones mayores (1.0 y 2.0

%), hay una tendencia de disminución, llegando a un valor menor que el del PLA puro cuando E15 o E20 se incorporan en un 2%.

**Tabla 3.** Temperatura de transición vítrea, de cristalización, de fusión y porcentaje de cristalinidad de mezclas de PLA3 y PLA7, procesadas con distintas concentraciones de los copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi, E15 y E20.

Copolímero Acrílico con Funcionalidad Epoxi	%	$T_g^a$	$T_c^a$	$T_m^a$	$\chi_c^a$	$T_{dmax}^b$	
		(°C)	(°C)	(°C)	(%)	(°C)	
---	0	61.7	113.2	160.7	12.1	386	
	0.5	64.6	114.2	161.7	51.3	366	
	E15	1	65.5	115.8	161.8	39	367.4
		2	65.2	116.9	161.9	31.4	362.9
	E20	0.5	64.4	113.2	160.7	50.1	383.9
		1	64.8	111	160.3	49.2	386.7
2		66.1	114.5	161.6	44.5	386	
%		PLA7	PLA7	PLA7	PLA7	PLA7	
---	0	62.2	110.7	148.9	1.9	377.8	
	0.5	64.2	112.2	147.7	4.5	372.9	
	E15	1	64.2	112.5	147.5	1.3	371.4
		2	68.3	116.5	149.1	0.8	370.2
	E20	0.5	64.7	113	147.9	4.4	393.2
		1	64.3	115.6	147.9	2.1	390.4
2	65.1	117.8	148.3	0.7	395.9		

<sup>a</sup> Obtenidos mediante DSC

<sup>b</sup> Obtenidos mediante TGA

La temperatura en donde se presenta la máxima velocidad de descomposición térmica ( $T_{dmax}$ ), puede asociarse con la estabilidad térmica de un material, siendo este un indicador del régimen en el que la mayor parte del componente de la muestra está en proceso de descomposición (Tiwari & Hihara, 2009). La  $T_{dmax}$  del PLA3 cambia dependiendo del tipo de aditivo con que se mezcle. Cuando se mezcla con E15, su valor cae hasta 23 °C, en cambio, en el caso del aditivo E20, la estabilidad se mantiene sin cambio significativo alguno. Para el PLA7 se tiene un panorama distinto, pues  $T_{dmax}$  disminuye 8°C cuando

este material se ha mezclado con E12, pero incrementa 18 °C cuando se ha modificado con E20.

**Resistencia al Impacto.**

Se puede apreciar en la Tabla 4, que el incremento en la resistencia al impacto, en general, es poco significativo en aquellas muestras de la serie PLA3, sin embargo, es evidente que tanto el copolímero con funcionalidad epoxi, E12 y E20, incrementan la resistencia al impacto cerca de 40 % en el caso de la serie PLA7. Este incremento en el PLA7 modificado, independientemente del extensor de cadena utilizado, puede explicarse en gran medida por el hecho de haber disminuido el porcentaje de dominios cristalinos medidos con la fracción de cristalización, ya que, efectivamente el  $\chi_c$  del PLA7 se redujo cerca de un 60 %.

**Tabla 4.** Efecto del extensor de cadena, E12 y E20, mezclado a distintas concentraciones, sobre la resistencia al impacto para muestras de PLA3 y PLA7.

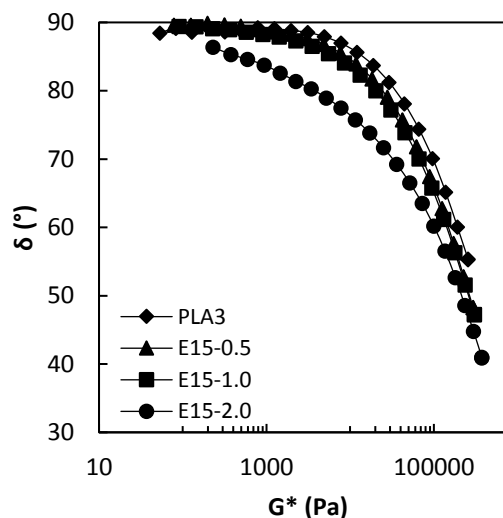
Copolímero Acrílico con Funcionalidad Epoxi	%	Izod IS (KJ/m2)	
		PLA3	PLA7
---	0	6.9	7.6
E12	0.5	7.6	9.7
	1.0	7.5	9.8
E20	2.0	7.7	10.2
	0.5	7.4	7.6
	1.0	7.5	7.7
	2.0	7.6	10.6

**Discusión.**

Los resultados obtenidos de la modificación estructural de los PLAs con distintas concentraciones de los aditivos con funcionalidad epoxi, muestran diferencias significativas en su comportamiento, las cuales, solamente pueden ser explicadas con base a cambios en la morfología de las cadenas. Es por ello que se decidió hacer un estudio reológico para comprender y tener un panorama más amplio acerca de la modificación de las cadenas del PLA.

El uso de las gráficas de van Gorp-Palmen (vGP) que relacionan el ángulo de fase ( $\delta$ ) y el módulo complejo ( $G^*$ ), es una herramienta muy útil que permite determinar el comportamiento termorreológico, simple o complejo, de un material (Van Gorp &

Palmen, 1996). Tal como se observa en la Figura 3, el ángulo de fase del PLA cambia conforme se incorporan los copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi, pues a mayor contenido de éstos, menor es el ángulo de fase. Este comportamiento es comúnmente asociado a una modificación morfológica de la estructura molecular debido al incremento de la densidad de injercción por el desarrollo de ramificaciones y/o extensión de cadenas (García-Franco, Harrington, & Lohse, 2005). Por lo tanto, el efecto de incorporar distintas concentraciones de los copolímeros con funcionalidad epoxi E15 y E20, soporta el hecho de estar modificando la estructura morfológica de ambos polímeros, llevando a desarrollar estructuras más complejas por medio de una reacción que promueve la ramificación y/o incrementa la densidad de injercción de cadenas, es decir, hay un cambio en el comportamiento termorreológico de simple a complejo, lo cual se asocia a modificaciones estructurales debidas a la formación de cadenas ramificadas largas (LCB) en el PLA (Cailloux, O. Santana, & Ll. Maspoeh, 2015).



**Figura 3.** Ángulo de fase vs módulo complejo (gráfica vGP), para mezclas de PLA3, procesadas con distintas concentraciones de copolímero acrílicos con funcionalidad epoxi E12.

Mediante un estudio que relaciona el *módulo de almacenamiento* ( $G'$ ), como una función de la velocidad angular, se determinó el comportamiento viscoelástico del PLA3 y PLA7 al incorporar diferentes

concentraciones de los copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi E15 y E20. Existe una tendencia en todas las muestras hacia una zona de *plateau* a valores de *frecuencia angular* ( $\omega$ ) elevados, lo cual sugiere que a altas velocidades, el movimiento de las cadenas es independiente de la estructura molecular, por muy ramificadas que estén (Kasehagen, Macosko, Trowbridge, & Magnus, 1996), es decir, hay una gran relación con el peso molecular estimado, más que con la estructura de las moléculas. Un comportamiento similar se presenta en los datos de  $G''$ .

Al analizar los resultados de la cristalización, se podría inferir que los copolímeros con funcionalidad epoxi están reaccionando con ambos PLAs mediante una modificación morfológica del material por la formación de estructuras ramificadas y/o enmarañamientos, y con ello, induciendo a la formación de cristales más grandes, tal y como sucede como cuando se incorporan aditivos con funcionalidad epoxi en diversos poliésteres (Baimark & Cheerarot, 2015). Esto podría deberse a que a concentraciones de copolímero con funcionalidad epoxi de 0.5 %, se generan cadenas más largas, las cuales cristalizan con mayor facilidad. Sin embargo, en el caso de las mezclas con un 1.0 y 2.0 % del copolímero, es probable que se formen no solo cadenas más largas, sino que se hayan formado ramificaciones estructurales complejas (hiperramificadas, de cadena larga, mancuerna o de tipo estrella), lo cual tendería a disminuir el porcentaje de cristalinidad, pues se sabe que el porcentaje de cristalinidad guarda una relación inversa a la densidad de injercción/ramificación (Chirila, Geroge, & Wentrup-Byrne, 2010).

### Conclusiones.

La adición de los copolímeros con funcionalidad epoxi permitió mejorar las propiedades en estado fundido de ambos PLAs, resultando en la formación de estructuras complejas, las cuales modificaron las propiedades viscoelásticas, estabilidad térmica, peso molecular, porcentaje de cristalización y resistencia al impacto. Las pruebas reológicas (oscilatorias) sugieren cambios en aquellas muestras modificadas, pasando de un comportamiento simple a uno complejo. De acuerdo a esto, la densidad de injercción y las formaciones estructurales complejas desarrolladas en los PLAS, son muy diferentes entre ellos, lo cual se ve reflejado en su comportamiento

termorreológico. De acuerdo al análisis de datos, cuando los copolímeros con funcionalidad epóxido al 15 y 20% de GMA son incorporados al 0.5 % en masa en los PLAs, se promueve la injercción y formación de cadenas largas (LCB) en la estructura del PLA, algo muy distinto cuando se incorporan los mismos aditivos al 1.0 y 2.0 % pues es probable que no solo se formen cadenas largas sino también estructuras ramificadas complejas (hiperramificadas, estrella y/o peine), lo cual justificaría los cambios en viscosidad, estabilidad térmica y porcentaje de cristalización.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen al CONACYT por la beca otorgada a C. Eduardo Martínez Mercado.

### Referencias.

1. Al-Itry, R., Lamnawar, K., & Maazouz, A. (2014). Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. *European Polymer Journal*, 58, 90-102. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013
2. Baimark, Y., & Cheerarot, O. (2015). Effect of Chain Extension on Thermal Stability Behaviors of Polylactide Bioplastics. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(2), 635-641. doi:10.13005/ojc/310204
3. Cailloux, J., O. Santana, O., & Ll. MasPOCH, M. (2015). Using viscoelastic properties to quantitatively estimate the amount of modified poly(lactic acid) chains through reactive extrusion. *The Society of Rheology*, 1191-1227.
4. Chirila, T. V., Geroge, K. A., & Wentrup-Byrne, E. (2010). Carbodiimide-Mediated Synthesis of Poly(L-lactide)-Based Network. *Polymer*, 1670-1678. doi:10.1016/j.polymer.2010.02.009
5. Cooper, T. R., & Storey, R. F. (2008). Poly(lactic Acid) and Chain-Extended Poly(lactic acid)-Polyurethane Functionalized with Pendent Carboxylic Acid Groups. *Macromolecules*, 41(3), 655-662. doi:10.1021/ma0707180
6. Corneillie, S., & Smet, M. (2015). PLA architectures: the role of branching. *Polymer Chemistry*, 6, 850-867. doi:10.1039/c4py01572j
7. Corre, Y.-M., Duchet, J., Reignier, J., & Maazouz, A. (2011). Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains. *Rheological Acta*, 50(7-8), 613-629. doi:10.1007/s00397-011-0538-1
8. De, G., Jian-ping, W., Yu, W., & Ping, Z. (2014). Effect of melt viscosity on the cell morphology and properties of poly (lactic acid) foams. *Journal of Cellular Plastics*, 52(2), 175-187. doi:10.1177/0021955X14566210
9. Frenz, V., Scherzer, D., Villalobos, M., Awojulu, A. A., Edison, M., & Van der Meer, R. (2008). Multifunctional Polymers as Chain Extenders and Compatibilizers for

Polycondensates and Biopolymers. *Technical conference; 66th, Society of Plastics Engineers: plastics encounter at ANTEC 2008; 2008*. 3, págs. 1678-1682. Milwaukee, WI: Society of Plastics Engineer.

10. Garcia-Franco, C., Harrington, B., & Lohse, D. (2005). On the rheology of ethylene-octene copolymers. (Springer, Ed.) *Rheologica Acta*, 44, 591-599. doi:DOI 10.1007/s00397-005-0441-8

11. Hale, W., Keskkula, H., & Paul, D. (1999). Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers. *Polymer*, 40(2), 363-377. doi:[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00189-X)

12. Han, T., Xin, Z., Shi, Y., Zhao, S., Meng, X., & Xu, H. (20 de Mayo de 2015). Control of Thermal Degradation of Poly(lactic acid) Using Polysilsesquioxane Microspheres as Chain Extenders. *Appl. Polym. Sci.*, 132(20), 41977-41988. doi:10.1002/app.41977

13. Jiji, A., Sharika, T., Soney, C. G., & Sabu, T. (2017). Rheological Percolation in Thermoplastic Polymer Nanocomposites. *Rheology: Open Access*, 1(1), 1-15.

14. Karayan, V., & Villalobos, M. (2004). Cesa-extend a User Friendly Technology to Enhance Reprocessing and Recycling of Condensation Plastics. *Global Plastics Environmental Conference 2004*. 52. Detroit: GPEC.

15. Kasehagen, L. J., Macosko, C. W., Trowbridge, D., & Magnus, F. (1996). Rheology of long-chain randomly branched. *Journal of Rheology*, 40, 689-709. doi:10.1122/1.550732

16. Khankrua, R., Pivsa-Art, S., Hiroyuki, H., & Suttiruengwong, S. (16 de 04 de 2017). Effect of Chain Extenders on Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) at High Processing Temperatures: Potential Application in PLA/Polyamide 6 Blend. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 232-240. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.019

17. McKee, M. G., Unal, S., Wilkes, G. L., & Long, T. E. (2005). Branched polyesters: recent advances in synthesis and performance. *Progress in Polymer Science*, 30, 507-539. doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.01.009

18. Ohya, Y., Maruhashi, S., & Ouchi, T. (1998). Graft Polymerization of L-Lactide on Pullulan through the Trimethylsilyl Protection Method and Degradation of the Graft Copolymers. *Macromolecules*, 31(14), 4662-4665. doi:10.1021/ma980377d

19. Rahalkar, R. (1989). Correlation between the crossover modulus and the molecular weight distribution using the Doi-Edwards theory of reptation and the Rouse theory. *Rheologica Acta*, 28(2), 166-175. doi:10.1007/BF01356977

20. Tiwari, A., & Hihara, L. (2009). Thermal stability and thermokinetics studies on silicone ceramer coatings: Part 1-inert atmosphere parameters. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1754-1643. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.010

21. Trinkle, S., & Friedrich, C. (2001). Van Gorp-Palmen-plot: a way to characterize polydispersity of linear polymers. *Rheol Acta*, 322-328. doi:10.1007/s0039700001

22. Trinkle, S., Walter, P., & Friedrich, C. (2002). Van Gorp-Palmen Plot II: classification of long chain branched polymers by their topology. *Rheol Acta*, 103-113. doi:10.1007/s0039702000

23. Tuminello, W. H. (2000). Determining Molecular Weight Distribution from the Rheological Properties of Polymer Melts. *Rheology Bulletin*, 69(2), 1-17.

24. Van Gorp, M., & Palmen, J. (1996). Time-temperature superposition for polymeric blends. *Time-temperature superposition for polymeric blends* (págs. 134-135). Quebec City: Canadian Rheology Group.

25. Yueyun, Z., Lifa, L., Wenyong, L., Guangsheng, Z., & Yi, C. (2015). Preparation and Characteristic of PC/PLA/TPU Blends by Reactive Extrusion. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-9. doi:<http://dx.doi.org/10.1155/2015/393582>

## Fibras naturales, derivadas de desechos de la industria mexicana, como agentes retardantes al fuego en biocompuestos de almidón

Guadalupe Sanchez Olivares<sup>a\*</sup>, Sebastian Rabe<sup>b</sup>, Ricardo Pérez Chávez<sup>a</sup>, Bernhard Schartel<sup>b</sup>

a) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany. b) CIATEC, A.C. Center of Applied Innovation in Competitive Technologies, Omega No. 201, Fracc. Industrial Delta, León, 37545, Guanajuato, Mexico. gsanchez@ciatec.mx.

**Resumen:** En el presente trabajo, se investigó el efecto de las fibras de queratina y coco, derivadas de desechos de la industria mexicana, como agentes retardantes al fuego y refuerzos mecánicos. El efecto de retardo al fuego de las fibras se comparó con el aditivo retardante comercial polifosfato de amonio. Los biocompuestos se obtuvieron por el proceso de extrusión, empleando un biopolímero termoplástico de almidón como matriz polimérica. Se estudió la morfología, estabilidad térmica, comportamiento ante el fuego en diferentes escenarios, las propiedades mecánicas y reológicas de los biocompuestos. Se encontró que cuando las fibras se adicionan en combinación con el PFA, ocurre un efecto sinérgico que permite reducir el contenido del aditivo comercial polifosfato de amonio, de 20 a 10% en peso, mostrando el efecto retardante al fuego de las fibras en los biocompuestos.

### Introducción.

Las fibras naturales, derivadas de los desechos agroindustriales, han sido objeto de estudio en la ciencia de polímeros por muchos años. Principalmente por la búsqueda de alternativas para reemplazar las fibras sintéticas por recursos renovables, de menor costo, más ligeros y por la variación de propiedades que se han logrado. Las propiedades finales de los materiales compuestos fibra natural-polímero están influenciadas por diversas variables. Por ejemplo, el tipo de fibra, su relación de aspecto, concentración, orientación y dispersión de la fibra, la matriz polimérica seleccionada, el método de obtención de los materiales compuestos, el proceso de modificación de la fibra y las características de la interface fibra-matriz polimérica [1]. Las investigaciones se han enfocado, principalmente, en utilizar las fibras naturales como refuerzos mecánicos en una matriz polimérica. Sin embargo, en estudios recientes se ha demostrado que las fibras naturales en combinación con aditivos retardante a la flama, presentan efectos de retardo al fuego muy interesantes. Por ejemplo, disminuye considerablemente la tasa de liberación de calor, la rapidez de crecimiento del fuego y la liberación total de combustible [2-3].

### Parte experimental.

**Materiales.** Biopolímero termoplástico de almidón (BIO), 100% compostable de la compañía Novamont SpA. Fibra de queratina (FQ) obtenida de los desechos de la industria de la curtiduría de la ciudad de León, Gto. México. Fibra de coco (FC) obtenida de los

desechos de la industria del coco del Estado de Colima, México. Aditivo retardante al fuego Polifosfato de amonio (PFA), con 31-32 % de fósforo y un tamaño de partícula de D50>17 micras de la compañía Clariant GmbH.

La fibra de queratina se recolectó de los desechos de la etapa de ribera, después del proceso de pelambre del cuero, durante el proceso de curtido del cuero. Se realizó un tratamiento específico a la fibra de queratina para poder ser utilizada durante el proceso de extrusión. El tratamiento de la fibra de queratina se lleva a cabo en tambores de laboratorio para recurtido y consiste en 2 etapas principales. En la primera, se adiciona bisulfito de sodio y sulfato de amonio en bajas concentraciones para eliminar el exceso de hidróxido de calcio, después de la adición de cada producto químico se lleva a cabo un lavado. El proceso se repite hasta tener un pH de 7.5-8.5. La segunda etapa consiste en eliminar las grasas del tejido adiposo, que por naturaleza del cuero están presentes, adicionando tenso activos y aplicando lavados. Finalmente, la fibra se drena y se seca en una estufa a 75°C durante 12 h. La fibra de coco se pulverizó dos veces en un pulverizador de 7.5 HP de potencia, usando una malla de 5 mm y 1 mm de abertura. Posteriormente la fibra de coco se separó utilizando una malla #60 (250 micras). La fibra de coco se secó en una estufa a 80°C durante 12h.

**Instrumentación.** Los estudios morfológicos se llevaron a cabo, en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F, utilizando las muestras

fracturadas de la prueba de impacto Izod. Los análisis térmicos se llevaron a cabo en un termogravimétrico Netzsch TG 209 F1 Iris en atmosfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10°/min. La prueba de inflamabilidad se realizó siguiendo el método UL94 en posición vertical. La determinación de índice de oxígeno se llevó a cabo de acuerdo a la norma ISO 4589. El comportamiento ante el fuego en combustión forzada se evaluó en un cono calorimétrico FTT aplicando un flujo de calor de 50 kW/m<sup>2</sup> a una distancia de 35 mm. Las propiedades de tensión se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D638 y la resistencia al impacto Izod conforme a la norma ASTM D256. Los estudios reológicos se llevaron a cabo en un reómetro Ares G2 de deformación controlada, utilizando flujo en corte oscilatorio de pequeña amplitud en el régimen de viscosidad lineal.

Los biocompuestos se obtuvieron por el proceso de extrusión, utilizando un extrusor Leistritz Micro 27, extruyendo dos veces los biocompuestos para mejorar la dispersión de los componentes. Ambas extrusiones se realizaron con una velocidad rotacional de 120 RPM. El contenido de cada componente de los biocompuestos obtenidos se describe en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Descripción de la concentración de los componentes de los biocompuestos.

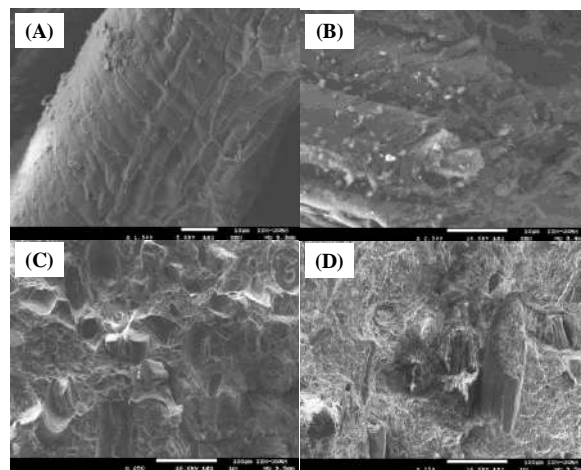
ID	QF [%]	CF [%]	PFA [%]
<b>BIO</b>			
BIO_20FQ	20		
BIO_30FQ	30		
BIO_20FC		20	
BIO_30FC		30	
BIO_10PFA			10
BIO_20PFA			20
BIO_20FQ/10PFA	20		10
BIO_20FC/10PFA		20	10

## Resultados y discusión.

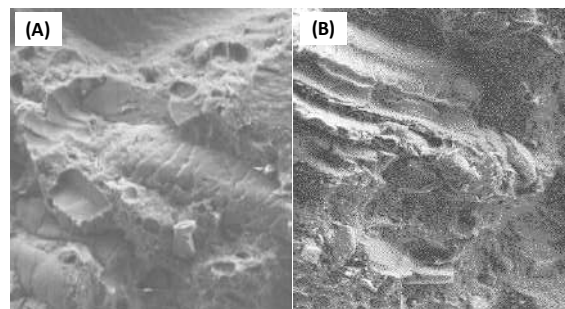
### 1. Morfología

La morfología de las fibras de queratina y coco, así como de los biocompuestos obtenidos se estudió por microscopía electrónica de barrido. La Figura 1 muestra la morfología de la fibra de queratina (A), coco (B), la superficie fracturada de los biocompuestos utilizando 30% de FQ (C) y 30% FC (D). De acuerdo a la Figura 1-A, la fibra de queratina muestra una morfología de forma cilíndrica, con un

diámetro aproximadamente de 80 micras, en donde se observan capas superpuestas, atribuidas a la cutícula. La morfología de la fibra de coco (1-B), muestra claramente las microfibras, que constituyen la fibra de coco, con diferentes tamaños de partículas, 10-15 micras aproximadamente. La morfología del biocompuesto BIO\_30FQ, se muestra en la Figura 1-C, en donde se puede observar la dispersión de la FQ y los espacios vacíos causados por el pul-out durante la fractura del biocompuesto. La Figura 1-D, presenta la morfología del BIO\_30FC, en donde se pueden observar espacios vacíos alrededor de algunas fibras, lo cual indica falta de adhesión con la matriz polimérica, posiblemente debido a que la fibra de coco no se modificó, ni se utilizó algún agente compatibilizante. La Figura 2, presenta la morfología de los biocompuestos BIO\_20FQ/10PFA (A) y BIO\_20FC/10PFA (B), en donde se observa mejor adhesión de las fibras a la matriz polimérica con la presencia del aditivo PFA, con respecto a la morfología sin el PFA.



**Figura 1.** Morfología de la fibra de queratina (A), fibra de coco (B), biocompuesto BIO\_30FQ (C) y BIO\_30FC (D).



**Figura 2.** Morfología de los biocompuestos BIO\_20FQ/10PFA (A) y BIO\_20FC/10PFA (B).

**2. Estabilidad térmica**

Las Figuras 3, 4 y 5, presenta los resultados de la evaluación de la estabilidad térmica, en términos de pérdida de peso y la rapidez o tasa de pérdida de peso de la fibra de queratina y coco (Fig. 3) y de los biocompuestos obtenidos (Fig. 4 y 5). Como se puede observar en la Fig. 3, ambas fibras presentan una pérdida de peso con respecto a la temperatura muy similar, la temperatura de degradación principal se presenta en 300°C aproximadamente. Sin embargo, la fibra de coco presenta una rapidez de pérdida de peso mayor con respecto a la fibra de queratina, lo cual indica que la fibra de queratina es térmicamente más estable que la de coco, atribuida a la estructura química de la fibra de queratina, ya que es una proteína que presenta enlaces disulfuro que con el incremento de la temperatura presenta estructuras térmicamente estables.

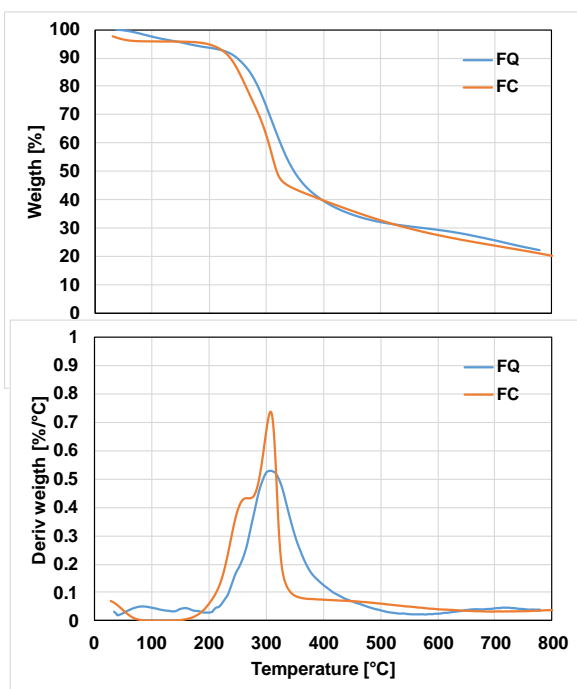


Figura 3. Pérdida de peso y su derivada de la fibra de queratina y coco con respecto a la temperatura.

Las Figuras 4 y 5, muestran los resultados de los análisis termogravimétricos para determinar la estabilidad térmica de los biocompuestos. Se puede observar que la formación de residuos a 800°C es proporcional con el incremento de la concentración de las fibras. También se puede observar que la presencia de las fibras de coco y queratina en el biopolímero de almidón, reducen la rapidez de

pérdida de masa de la matriz polimérica. La combinación de las fibras de coco y queratina con el aditivo PFA, reducen considerablemente la rapidez de pérdida de masa e incrementado los residuos a 800°C. Los resultados indican que la combinación del aditivo PFA y las fibras contribuye a incrementar la estabilidad térmica en términos de la rapidez de pérdida de peso y formación de residuos estables a alta temperatura.

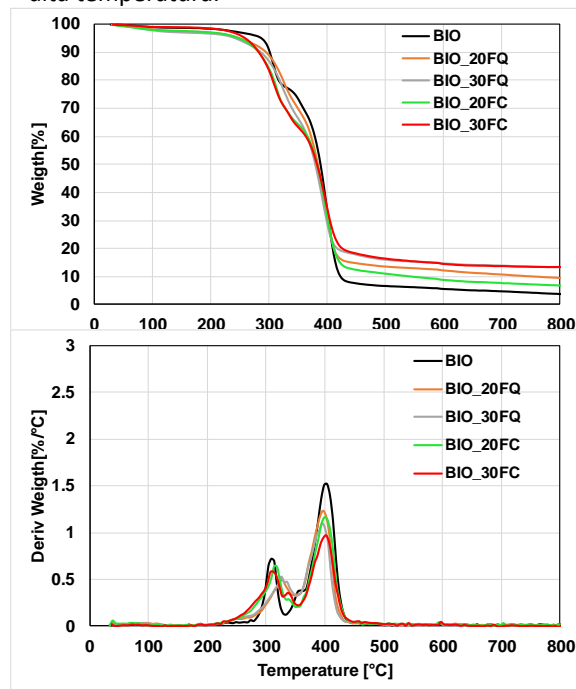
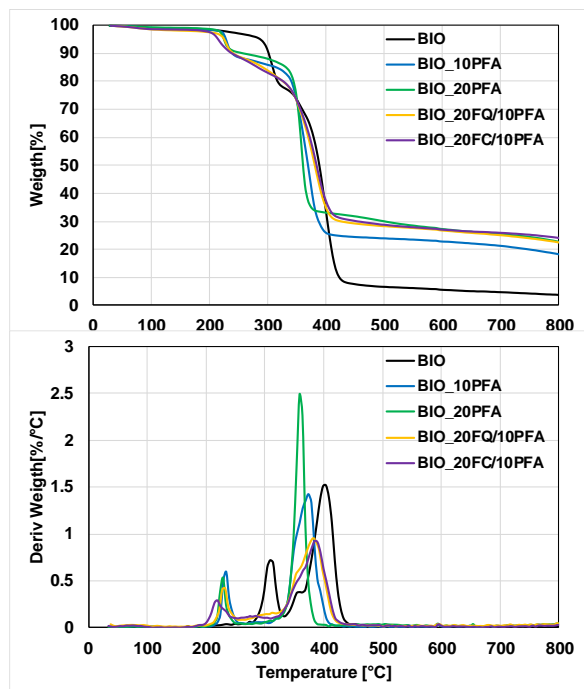


Figura 4. Pérdida de peso y su derivada con respecto a la temperatura, del biopolímero (BIO) y los biocompuestos conteniendo 20 y 30% de las fibras de queratina y coco (BIO\_20FQ, BIO\_30FQ, BIO\_20FC y BIO\_30FC).



**Figura 5.** Pérdida de peso y su derivada con respecto a la temperatura, del biopolímero (BIO) y los biocompuestos conteniendo 10 y 20% del aditivo PFA (BIO\_10PFA y BIO\_20PFA), 20% FQ y 10% PFA (BIO\_20FQ/10PFA) y con 20% FC y 10% PFA (BIO\_20FC/10PFA).

### 3. Prueba de inflamabilidad UL94 posición vertical

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la evaluación de las propiedades de inflamabilidad e índice de oxígeno de los biocompuestos. De acuerdo a los resultados de las propiedades retardantes a la flama de los biocompuestos, se muestra que la combinación de las fibras de queratina y de coco con el aditivo PFA presentan un efecto sinérgico en el comportamiento ante el fuego de los materiales compuestos BIO\_20FQ/10PFA y BIO\_20FC/10PFA. Dicho efecto se presenta al utilizar alta concentración de fibras (20%) en combinación con 10% PFA obteniendo clasificación V2, ya que cuando solo se utiliza 10% del aditivo PFA, el biopolímero no presenta ninguna clasificación. El efecto de las fibras de queratina y de coco, muestra que pueden utilizarse como aditivos retardantes a la flama en el biopolímero, remplazando el uso de un aditivo comercial como es el PFA.

El comportamiento ante el fuego en atmosfera controlada de los biopolímeros, se estudió por medio de la determinación del índice de oxígeno. La combinación de la fibra de queratina y coco con el aditivo PFA presentan valores de índice de oxígeno

entre 26 y 28 vol%. Con el objetivo de determinar el efecto sinérgico de la combinación de las fibras con el PFA, se calculó el índice del efecto sinérgico del índice de oxígeno. El índice sinérgico para la combinación de la fibra de queratina con el PFA (BIO\_20FQ/10PFA) resultado de 1.08, mientras que cuando se utiliza la fibra de coco en combinación con el APP (BIO\_20FC/10PFA) el índice de efecto sinérgico es de 1.25. Los resultados indican que la combinación de las fibras de queratina y coco con el PFA sí presentan efecto sinérgico, especialmente la fibra de coco muestra mayor efecto sinérgico.

**Tabla 2.** Resultados de la prueba de inflamabilidad UL94 posición vertical y la determinación del índice de oxígeno de los biocompuestos.

ID	UL-94 vertical	Índice de oxígeno (vol%)
BIO	n. r.	19.3
BIO_20FQ	n. r.	20.7
BIO_30FQ	n. r.	21.1
BIO_20FC	n. r.	20.3
BIO_30FC	n. r.	20.4
BIO_10PFA	n. r.	24.4
BIO_20PFA	V-0	29.0
BIO_20FQ/10 PFA	V-2	26.3
BIO_20FC/10 PFA	V-2	26.9

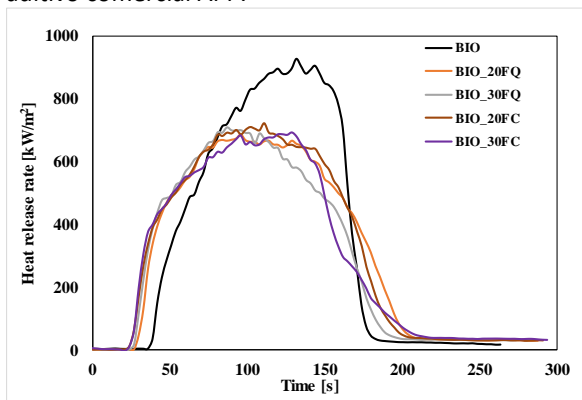
### 4. Combustión forzada

El comportamiento ante el fuego en combustión forzada de los biocompuestos se evaluó por medio de la prueba de cono calorimétrico. Las Figuras 6 y 7 se muestra la rapidez de liberación de calor (HRR) con respecto al tiempo. Es interesante notar que la combinación de la FQ y el aditivo PFA, tiene un efecto muy notable en la reducción del HRR, el valor más alto del HRR (pkHRR) se reduce a 407 kW/m<sup>2</sup>. El patrón de las curvas del HRR del BIO\_20FQ/10PFA indica que el efecto de la capa protectora que se forma por la adición del PFA permanece aún con la adición de la fibra de queratina.

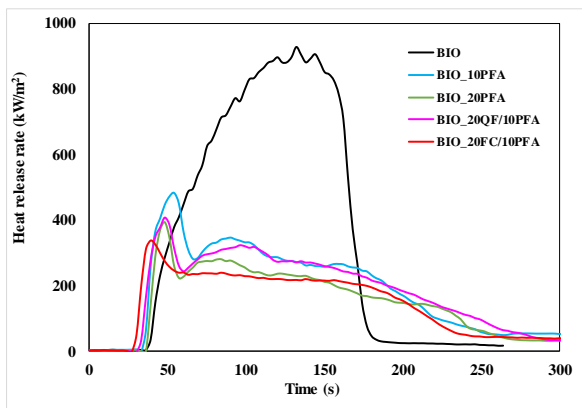
La combinación de la fibra de coco con el aditivo PFA, resultó una muy buena estrategia para reducir el uso del PFA y remplazarlo por fibra de coco. Ya que el biopolímero BIO\_20FC/10PFA muestra una importante reducción en el HRR, mayor que cuando se utiliza alta concentración del aditivo PFA (BIO\_20PFA). El pkHRR se reduce a 338 kW/m<sup>2</sup>, Estos resultados indican que la combinación de fibra de



coco con el aditivo PFA reduce alrededor del 64% el pkHRR con respecto al biopolímero. Por lo tanto, la fibra de coco puede ser utilizada como aditivo retardante a la flama sustituyendo una parte del aditivo comercial APP.



**Figura 6.** Rapidez de liberación de calor con respecto al tiempo del biopolímero (BIO) y los biocompuestos conteniendo 20 y 30% de las fibras de queratina y coco (BIO\_20FQ, BIO\_30FQ, BIO\_20FC y BIO\_30FC).



**Figura 7.** Rapidez de liberación de calor con respecto al tiempo del biopolímero (BIO) y los biocompuestos conteniendo 10 y 20% del aditivo PFA (BIO\_10PFA y BIO\_20PFA), 20% FQ y 10% PFA (BIO\_20FQ/10PFA) y con 20% FC y 10% PFA (BIO\_20FC/10PFA).

### 6. Propiedades mecánicas

La presencia de las fibras de queratina y coco producen materiales rígidos, siendo la fibra de coco la que incrementa con mayor magnitud el módulo de Young. La deformación a la ruptura y la resistencia al impacto disminuyen con respecto al aumento en la concentración de las fibras, lo cual indica que las fibras no están bien adheridas a la matriz polimérica, actuando como cargas. Sin embargo, la combinación de las fibras de queratina y coco con el aditivo PFA, producen materiales menos rígidos, ya que la

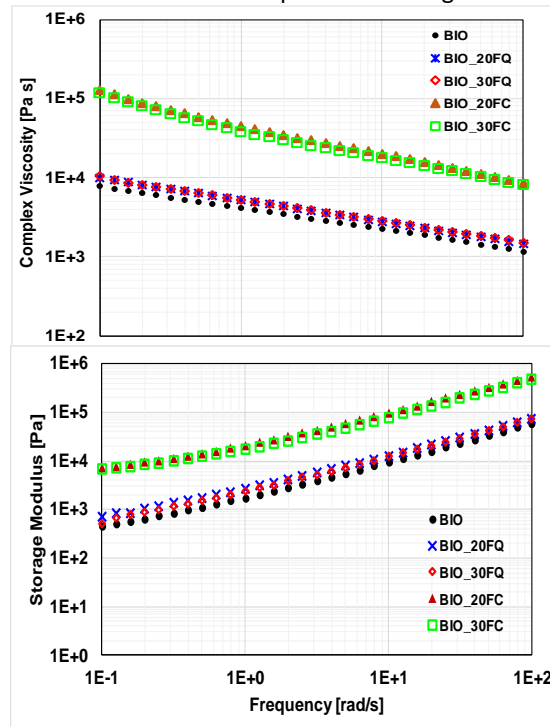
resistencia al impacto Izod y la deformación a la ruptura presentan valores mayores con respecto a los biocompuestos con la misma concentración de carga (30%), BIO\_30FQ y BIO\_30FC.

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas de los biocompuestos.

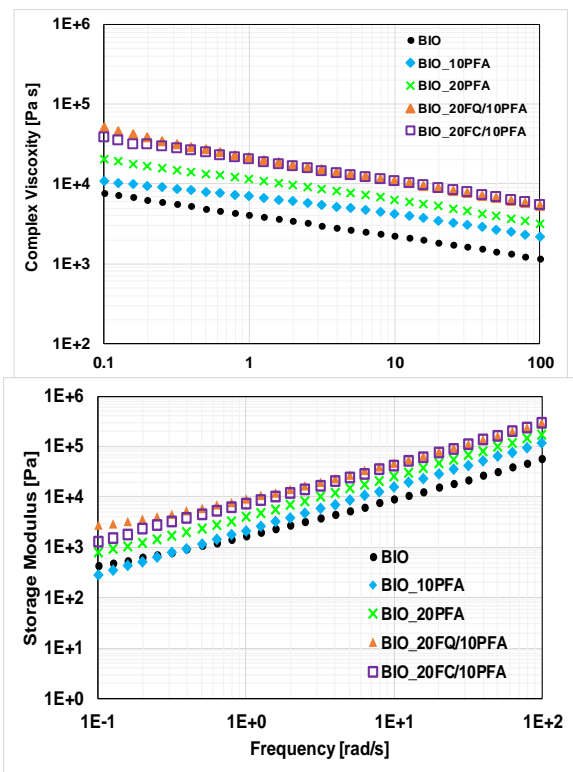
ID	Modulo Young $\pm\sigma$ [MPa]	Resist. tension $\pm\sigma$ [MPa]	Deform. ruptura $\pm\sigma$ [%]	Resist. impacto Izod $\pm\sigma$ [J/m]
BIO	128±6	23±1	463±16	*NB
BIO_20FQ	165±13	11±0.4	137±23	137±0
BIO_30FQ	229±17	10±0.1	26±10	81±14
BIO_20FC	322±8	16±1	40±4	230±22
BIO_30FC	474±25	18±1	13±2	81±20
BIO_10PFA	124±7	18±0.5	368±9	*NB
BIO_20 PFA	163±8	17±0.3	233±11	213±30
BIO_20FQ/10 PFA	243±3	13±0.1	45±3	128±8
BIO_20FC/10 PFA	387±5	14±0.3	19±5	95±14

### 7. Propiedades reológicas

Las Figuras 8 y 9 muestran la Viscosidad compleja y el módulo de almacenamiento con respecto a la frecuencia de los biocompuestos investigados.



**Figura 8.** Viscosidad compleja y módulo de almacenamiento con respecto a la frecuencia del biopolímero (BIO) y los biocompuestos conteniendo 20 y 30% de las fibras de queratina y coco (BIO\_20FQ, BIO\_30FQ, BIO\_20FC y BIO\_30FC).



**Figura 9.** Viscosidad compleja y módulo de almacenamiento con respecto a la frecuencia del biopolímero (BIO) y los biocompuestos conteniendo 10 y 20% del aditivo PFA (BIO\_10PFA y BIO\_20PFA), 20% FQ y 10% PFA (BIO\_20FQ/10PFA) y con 20% FC y 10% PFA (BIO\_20FC/10PFA).

**Conclusiones.**

Los resultados indican que la fibra de queratina puede utilizarse como aditivo retardante al fuego en combinación con el aditivo APP, lo cual contribuye en la reducción del uso de un aditivo comercial como es el APP y dando valor agregado a la fibra de queratina obtenida de los desechos de la industria de la curtiduría.

**Agradecimientos.**

Al Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT/266441 Project) por el financiamiento otorgado.

**Referencias.**

1. Pickering, K.L., Aruan Efendy, M.G., Le, T.M. Composites: Part A 83, 98–112, (2016).
2. Gallo, E., Sánchez-Olivares, G., Schartel, B. Polimery, 58, 395-402 (2013).
3. Sanchez-Olivares G., Sanchez-Solis A., Calderas F., Alongi, A. Polym Degrad Stab, 140, 42-54 (2017).

## PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-CO-ACRILATO DE BUTILO PARA EL DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIELECTROLÍTICAS

Luana Francisco Vieira, Roberto Benavides Cantú, Diana Morales Acosta

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, 25294. Saltillo, Coahuila, México

\*Tel: +52844-4389830 E-mail: [roberto.benavides@ciga.edu.mx](mailto:roberto.benavides@ciga.edu.mx); [diana.morales@ciga.edu.mx](mailto:diana.morales@ciga.edu.mx)

**Resumen:** Las membranas polielectrolíticas son ampliamente utilizadas en distintos procesos industriales y sistemas de energía. Para ello, se requiere que los polímeros utilizados tengan la capacidad de formación de películas, con propiedades térmicas y mecánicas específicas dependiendo de su aplicación. En este trabajo se presenta la síntesis del copolímero estireno-acrilato de butilo (St:BuA) variando la relación de los comonómeros (90:10, 80:20 y 70:30, respectivamente) mediante polimerización en masa vía radicales libres, utilizando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador de la reacción. Se prepararon membranas de los copolímeros sintetizados utilizando el método casting. A partir del RMN  $^1\text{H}$  se confirmó la composición de los copolímeros mientras que por GPC se determinó que el peso molecular del copolímero incrementa con el aumento en el contenido de St. Por otro lado, se observó una ligera reducción en su estabilidad térmica (de 404 a 394 °C) con el aumento de la concentración del BuA, según resultados de TGA. El análisis termomecánico (TMA) muestra que efectivamente, a mayor contenido de BuA se incrementa la flexibilidad del copolímero.

### Introducción.

Existen en la industria diversos procesos de separación que utilizan membranas electrolíticas, los cuales son conocidos como de última generación. Son encontrados en el tratamiento de agua, producción de agua potable, en las industrias de semiconductores, alimentaria, farmacéutica y química (electrolisis de cloro – álcali). En su gran mayoría se utilizan materiales poliméricos químicamente inertes, tales como, polipropileno (PP), polietileno (PE), polisulfona (PSU), poli(éter sulfona) (PES), poliacrilonitrilo (PAN) entre otros. Por otro lado, los polímeros considerados “cargados” (con grupos funcionales pendientes en su estructura) también pueden actuar en diversos tipos de procesos de separación, sin embargo deben contener grupos intercambiadores o selectores para que sean efectivos. Estos últimos se aplican en electrodiálisis, electrodeionización y conversión o almacenamiento de energía (celdas de combustible, baterías, etc.)<sup>1</sup>.

Una membrana electrolítica es un electrolito sólido, que además de ser un transportador de iones, actúa como un separador y previene la mezcla del combustible y oxidante, que se encuentran en ambos lados de la membrana<sup>2,3</sup>.

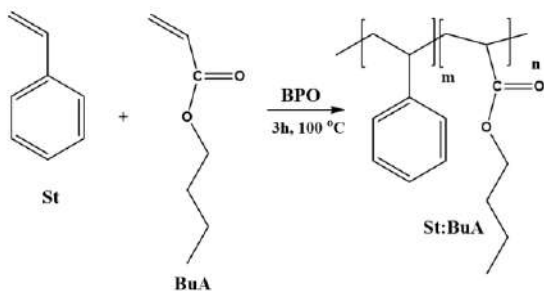
Los copolímeros basados en polímeros estirénicos (Ps) es considerado como un polímero común o de bajo costo y fácil procesabilidad; también son de gran

relevancia debida la presencia del anillo bencénico, que facilita la sulfonación para posibilitar la propiedad de intercambio iónico<sup>4</sup>. El Ps sulfonado (sPs) ha mostrado buenas propiedades de intercambio protónico, sin embargo su flexibilidad necesita ser mejorada para que pueda ser empleado como membrana y que a su vez puede ser logrado mediante la copolimerización de otro monómero. El objetivo de ese trabajo es sintetizar copolímeros de estireno-co-acrilato de butilo (St:BuA) con distintas concentraciones de los comonómeros con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de las membranas.

### Experimental.

**Materiales.** Monómeros de estireno (St, 99%), acrilato de butilo (BuA, 99%), peróxido de benzoilo (BPO, 98%). Metanol (99%) y acetona (98%) fueron adquiridos de J.T. Baker.

**Copolimerización** - La reacción se llevó a cabo mediante polimerización en masa vía radicales libres, utilizando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador de la reacción. Los copolímeros fueron obtenidos variando la concentración entre ambos comonómeros St:BuA en 90:10, 80:20 y 70:30, siendo el monómero de estireno el de mayor proporción. El esquema 1 muestra el mecanismo de copolimerización.



Esquema 1. Síntesis del poli(estireno-co-acrilato de butilo).

**Preparación de las membranas** – Las membranas fueron obtenidas mediante el método casting. Consiste en solubilizar el copolímero en el disolvente previamente seleccionado en las pruebas de solubilidad. En un vaso de precipitado, el copolímero sólido y el disolvente son mezclados mediante agitación magnética por aproximadamente 30 minutos. Después de total solubilidad del copolímero, la solución fue vertida en un molde de vidrio y secada en campana a temperatura ambiente.

**Instrumentación.** Los copolímeros St:BuA sintetizados fueron caracterizados para comprobar la obtención de las estructuras propuestas mediante RMN <sup>1</sup>H en un equipo Bruker Avance 3 operando a frecuencia de 500 MHz y utilizando cloroformo deuterado como disolvente (CDCl<sub>3</sub>). El análisis de FTIR fue realizado mediante transmitancia, utilizando un espectrofotómetro Nicolet Magna – IRTM Spectrometer 550, en la región del espectro de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. El peso molecular fue evaluado en un GPC Waters Alliance 2695 operado a temperatura ambiente, utilizando tetrahidrofurano grado HPLC como disolvente (1mg·mL<sup>-1</sup>) y un detector ultravioleta, calibrado con estándares de poliestireno. La estabilidad térmica de los copolímeros se realizó utilizando un equipo TA Instruments modelo Q500 en el intervalo térmico de 25 a 600 °C y una rampa de calentamiento de 10°C·min<sup>-1</sup> con atmósfera de nitrógeno.

Las propiedades mecánicas como membrana se caracterizaron a partir de análisis termomecánico (TMA) en un equipo TA

Instruments modelo Q400, con un accesorio de flexión de tres puntos, a temperatura constante de 35 °C y variación de fuerza de deformación.

### Resultados y discusión.

En la Figura 1 se presenta el espectro de RMN <sup>1</sup>H del copolímero St:BuA 90:10. Se observa el desplazamiento característico del grupo acrilato de butilo entre 4 - 3.5 ppm, asignado a los 2 protones del grupo acrilato de butilo –OCH<sub>2</sub>–, como muestra un ejemplo en la (Figura 1 – f) y a las señales anchas con desplazamiento en 7.5 – 6.3 ppm (Figura 1 – a), resultantes de los protones (5H) del anillo aromático del estireno <sup>5</sup>. El mismo comportamiento fue observado para todas las relaciones del copolímero St:BuA (no mostrado).

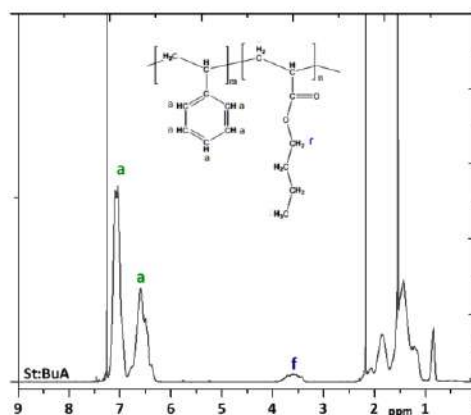


Figura 1. RMN <sup>1</sup>H del copolímero St:BuA 90:10.

A partir del análisis de RMN <sup>1</sup>H fue posible obtener la composición química de los comonómeros en los copolímeros St:BuA. En la tabla 1 se presenta la composición química real obtenida para las distintas concentraciones teóricas iniciales. Se observa que las composiciones químicas obtenidas son muy cercanas a la concentración teórica inicial, como se aprecia en la concentración 90:10 obteniéndose una composición de 89:11.

Tabla 1. Composición química de los copolímeros de St:BuA.

Concentración teórica	Composición real
90:10	89:11
80:20	83:17
70:30	75:25

En la Figura 2 se presentan los espectros de FTIR para el polímero base de Ps (Figura 2 – (a)) y los copolímeros de St:BuA 90:10, 80:20 y 70:30 (Figura 2 – (b), (c) y (d), respectivamente). Todos los materiales presentan bandas de absorción entre 3100-3000 cm<sup>-1</sup>, características del estiramiento del enlace C-H<sub>ar</sub>, en 1600 cm<sup>-1</sup> las bandas referentes al estiramiento del

enlace C=C<sub>ar</sub>, mientras las bandas en 2962-2865 cm<sup>-1</sup>, son atribuidas a la deformación asimétrica y simétrica de los grupos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, respectivamente, así como las bandas de absorción en 1494 cm<sup>-1</sup> y 1450 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la deformación del C-H, presentes en la cadena polimérica del copolímero. Además, las bandas de absorción en 756 – 700 cm<sup>-1</sup> son características de las deformaciones fuera del plano del enlace C-H<sub>ar</sub>, del anillo bencénico presente en el monómero de estireno. La señal característica C=O del grupo éster, presente en el monómero del BuA, se observa en la banda de absorción intensa en 1728 cm<sup>-1</sup> y en 1163 cm<sup>-1</sup> la que corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del O-C(O)-C<sup>6</sup>.

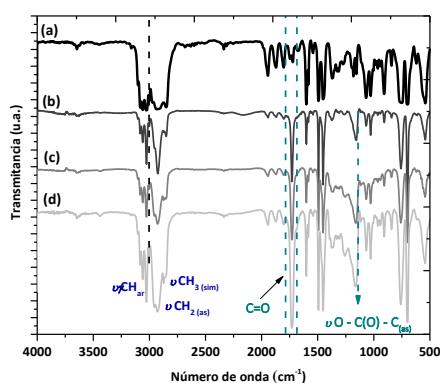


Figura 2. FT-IR de los polímeros (a) Poliestireno y los copolímeros St:BuA (b) 90:10, (c) 80:20 y (d) 70:30.

Estudios previos han reportado que para una preparación favorable de las membranas, un polímero debe de presentar un peso molecular por encima de los 100,000 g·mol<sup>-1</sup><sup>7</sup>. Mediante el análisis de GPC se obtuvo el peso molecular promedio en número (M<sub>w</sub>) de los copolímeros sintetizados, estos valores variaron de 215,308 g·mol<sup>-1</sup> (90:10) a 192,684 g·mol<sup>-1</sup> (70:30), que corresponde a valores por encima del peso molecular necesario.

Las propiedades térmicas de un polímero dependen de su estructura y del tipo de sustituyentes presentes en la cadena principal<sup>8</sup>. Los termogramas obtenidos para los copolímeros del sistema St:BuA son mostrados en la Figura 3.

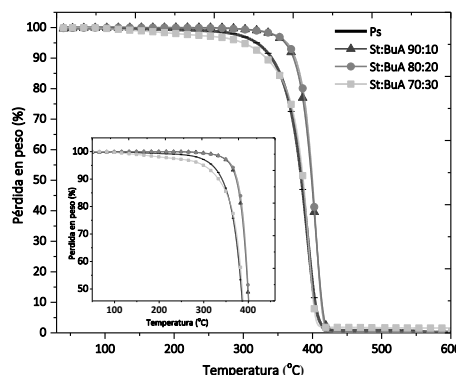


Figura 3. Termogramas de los copolímeros

Para análisis comparativo se incluye también el termograma del Ps. Es notable que conforme aumenta la concentración de BuA, la estabilidad térmica del copolímero disminuye de 404 a 394 °C, llegando hasta un comportamiento similar al del polímero base de estireno. Esa pequeña pérdida puede estar asociada al BuA, que en la estructura del copolímero, proporciona un espaciado mayor entre las cadenas del St, permitiendo mayor movilidad de las cadenas y afectando su estabilidad térmica. Sin embargo, esta variación no es significativa pues siguen manteniendo una temperatura de descomposición elevada, alrededor de 394 °C. Para las tres composiciones del copolímero de St:BuA, se observó una única caída en las curvas por alrededor de los 390 – 400 °C, lo que confirma la buena estabilidad térmica para todos los copolímeros. Se realizó una serie de pruebas de solubilidad para todas las composiciones, con el propósito de encontrar el disolvente más adecuado para la preparación de las membranas.

Tabla 2. Solubilidad de los copolímeros St:BuA.

Disolvente	St:BuA		
	90:10	80:20	70:30
Tetrahidrofurano	+++	+++	+++
Cloroformo	+++	+++	+++
Acetona	+	+	+
Tolueno	++	++	++
Agua	■	■	■

+++ Soluble  
 ++ Soluble con agitación  
 + Soluble con agitación y calentamiento  
 ■ No presenta solubilidad

Los resultados en la tabla 2, indican que el poli(estireno-acrilato de butilo), es mayormente

soluble en tetrahidrofurano, cloroformo y tolueno, para todas las composiciones químicas. Todas las composiciones son completamente insolubles en agua, lo cual es altamente deseado para la aplicación en celdas de combustible.

La principal finalidad de la copolimerización del estireno con acrilato de butilo fue de obtener materiales con características de flexibilidad.

Mediante análisis de TMA se observó el comportamiento mecánico de las membranas bajo un determinado esfuerzo, los resultados, como valores de modulo complejo ( $E^*$ ) son presentados en la tabla 3.

**Tabla 3.** Módulo de Young de las membranas de St:BuA.

St:BuA	$E^*$ (kPa)
90:10	62.5
80:20	45.0
70:30	14.4

Los resultados indican que el incremento del monómero de acrilato de butilo en el copolímero St:BuA, efectivamente proporciona una mayor flexibilidad al material, de acuerdo a los valores de  $E^*$  obtenidos.

### Conclusiones.

Se confirmó la obtención de los copolímeros como muestra en el análisis de RMN  $^1\text{H}$  y FT-IR. Los materiales presentaron excelente estabilidad térmica, mecánica y característica favorable para aplicación como membranas polielectrolíticas.

### Agradecimientos.

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos 6377 (SEP-Conacyt) y 294030 (LANIAUTO). LFV agradece por la beca otorgada para sus estudios de doctorado.

### Referencias.

- (1) Vogel, C.; Meier-Haack, J. Preparation of Ion-Exchange Materials and Membranes. *Desalination* **2014**, *342*, 156–174.
- (2) Banerjee, S.; Kar, K. K. Impact of Degree of Sulfonation on Microstructure, Thermal, Thermomechanical and Physicochemical Properties of Sulfonated Poly Ether Ether Ketone. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *109*, 176–186.
- (3) Zhao, Y.; Li, X.; Wang, S.; Li, W.; Wang, X.;

- Chen, S.; Chen, J.; Xie, X. Proton Exchange Membranes Prepared via Atom Transfer Radical Polymerization for Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Recent Advances and Perspectives. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (50), 30013–30028.
- (4) Kumar, P.; Dutta, K.; Das, S.; Kundu, P. P. Membrane Prepared by Incorporation of Crosslinked Sulfonated Polystyrene in the Blend of PVdF-Co-HFP/Nafion: A Preliminary Evaluation for Application in DMFC. *Appl. Energy* **2014**, *123*, 66–74.
- (5) McManus, N. T.; Penlidis, A.; Dube, M. A. Copolymerization of Alpha-Methyl Styrene with Butyl Acrylate in Bulk. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (5), 1607–1614.
- (6) Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, D. J. K. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; Jonh Wiley & Sons, Inc: New York, 2005.
- (7) Melo, L.; Benavides, R.; Martínez, G.; Da Silva, L.; Paula, M. M. S. Degradation Reactions during Sulphonation of Poly(Styrene-Co-Acrylic Acid) Used as Membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *109*, 343–352.
- (8) Cerrada, M. L.; Fuente, J. L. De; Madruga, E. L.; Ferna, M. Preparation of Poly ( Tert -Butyl Acrylate- g -Styrene ) as Precursors of Amphiphilic Graft Copolymers : 2 . Relaxation Processes and Mechanical Behavior. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43*, 3173–3179.

## “Diseño y construcción de un equipo de micro-tensión para películas poliméricas.”

E. Garcia-Betanzos, A. Olarte-Paredes, A.M. Salgado Delgado, E. García-Hernández, J.E Ramírez-Ruíz, R. Rodríguez Robledo.

Instituto Tecnológico de Zacatepec /División de Estudios de Posgrado e Investigación/Departamento de Metal-Mecánica/Departamento Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Tecnológico No. 27, Zacatepec Morelos, México C.P.62780, E-mail: [alfredo.op@itzacatepec.edu.mx](mailto:alfredo.op@itzacatepec.edu.mx).

**Resumen:** En el presente trabajo se desarrolla la construcción y el control de una máquina de micro tensión para la medición de esfuerzo-deformación mediante el análisis de fuerzas de tensión y compresión, así como la instrumentación mediante el software de instrumentación virtual el cual le permitirá al usuario tener una interfaz de comunicación con un entorno más amigable, el control de la máquina y la adquisición de datos es mediante tarjetas ARDUINO, estas son el puente de comunicación entre la máquina y el usuario, se mostrara los métodos de programación adecuada para poder utilizar sensores como celdas de carga las cuales utilizan una programación de 22 bits para la resolución de los datos y el control de un motor paso a paso ya que es difícil que el software lea y escriba al mismo tiempo, se usan dos métodos distintos de programación para poder lograr la meta deseada y que la maquina funcione sin problemas

### Introducción.

En varios procesos de manufactura que pueden ir desde la fabricación de un juguete hasta una prótesis ortopédica, es necesario utilizar materiales adecuados para que dicho producto tenga una correcta construcción y funcionamiento. Por ejemplo, en el diseño de una prótesis, es posible emplear hierro para hacerla resistente a los golpes, sin embargo, esta no sería útil para una persona discapacitada debido al peso que este material implica. Es por ello, que es importante estudiar y analizar las características mecánicas de los materiales para establecer los posibles usos que tendrá. Así, los materiales deben tener ciertas propiedades mecánicas (elasticidad, dureza, etc.), químicas (corrosión, reactividad, etc.) y térmicas (expansión térmica, conductividad térmica, etc.), para satisfacer los requerimientos de las aplicaciones en donde serán utilizados. Tradicionalmente, estas propiedades se miden a partir de pruebas experimentales que deforman y/o dañan el material provocando que cambie su estructura interna e incluso pueda llegar a la fractura. Estas pruebas se conocen como ensayos destructivos. Por otro lado, existen experimentos en donde el material no sufre modificaciones o daños y estas pruebas se conocen como ensayos no destructivos. Los ensayos destructivos utilizan sustancias químicas, impactos, fuego, etc. que ocasionan que el material ya no pueda ser utilizado después de la prueba ya que sus propiedades físicas e inclusive químicas cambiaron. Ejemplo de algunos de estos ensayos son: fatiga, ductilidad, dureza, entre otros.

El objetivo de este trabajo fue diseñar y llevar a un prototipo de ensayo por micro-tensión a una escala menor a las maquinas comerciales y que pueda aplicar una fuerza controlada a una probeta en pruebas destructivas. El desarrollo del prototipo inició con el diseño de las partes mecánicas como, el marco estructural y el sistema de transmisión. También se llevó a cabo el diseño de los circuitos electrónicos para instrumentar y controlar la máquina al igual que su interfaz. Después de analizar los diseños, se fabricaron las partes mecánicas utilizando diferentes técnicas de maquinado. Los circuitos impresos se hicieron utilizando un concepto modular para escalar las propiedades de la máquina a futuro. Los circuitos impresos se realizaron a una cara y se utilizaron, en la mayoría, componentes de montajes superficiales para obtener circuitos impresos pequeños.

### Parte experimental.

#### Arduino

Arduino es una plataforma de electrónica de código abierto basada en hardware y software fácil de usar. Las placas Arduino pueden leer entradas (luz en un sensor, un dedo en un botón o un mensaje de Twitter) y convertirlo en una salida, activar un motor, encender un LED y publicar algo en línea. Puede decirle a su tablero qué hacer enviando un conjunto de instrucciones al microcontrolador en el tablero. Para hacerlo, utiliza el lenguaje de programación Arduino (basado en el cableado) y el software Arduino (IDE), basado en el procesamiento. [1]

## Instrumentación Virtual y Real

Antes de hablar de instrumentos reales y virtuales, lo que nos interesa, primero es necesario saber que es un instrumento; un instrumento es un objeto, herramienta, aparato, etc., que sirve para hacer una operación, producir un efecto, etc., es decir, es una herramienta que nos ayuda a comprender mejor los eventos físicos que ocurren a nuestro alrededor. Un instrumento virtual consiste de una computadora del tipo industrial, o una estación de trabajo equipada con poderosos programas (software), hardware económico, tales como tarjetas para insertar, y controladores (drivers) que cumplen en conjunto, las funciones de instrumentos tradicionales. Los instrumentos virtuales representan un apartado fundamental en los sistemas de instrumentación que están basados completamente en hardware, ya que aprovechan la potencia de cálculo, productividad, exhibición y capacidad de conexión de las populares computadoras de escritorio y estaciones de trabajo para sustituir parte de este hardware por un software que haga la misma tarea. Aunque la PC y la tecnología de circuitos integrados han experimentado avances significativos en las últimas dos décadas, es el software el que realmente provee la ventaja para construir sobre una potente base de hardware para crear instrumentos virtuales, proveyendo mejores maneras de innovar y de reducir costos significativamente. Con los instrumentos virtuales, los ingenieros construyen sistemas de medición y automatización que se ajustan exactamente a sus necesidades, en lugar de estar limitados por instrumentos tradicionales de funciones fijas. [2]

Los instrumentos tradicionales, tales como osciloscopios y generadores de ondas, son muy poderosos, caros y diseñados para llevar a cabo una o más tareas específicas definidos por el fabricante. Sin embargo, el usuario por lo general no puede extender o personalizar esas tareas. Las perillas y botones del instrumento, sus circuitos electrónicos y las funciones disponibles para el usuario son todas específicas a la naturaleza del instrumento. Además, debe desarrollarse tecnología especial y costosos componentes para construirlos, los cuales los hace muy caros y lentos para adaptarlos. Los ingenieros y científicos cuyas necesidades, aplicaciones y requerimientos varían muy rápidamente, necesitan flexibilidad para crear sus propias soluciones, por lo que muchas veces optan por los instrumentos

virtuales. Los instrumentos virtuales aprovechan los beneficios de la última tecnología de las computadoras, haciéndolos igual de robustos que un instrumento tradicional. Uno puede adaptar un instrumento virtual a las necesidades particulares sin necesidad de reemplazar todo el instrumento dado que posee el software de aplicación instalado en la computadora y al amplio rango de hardware para instalar en ella. El instrumento virtual muchas veces sólo está limitado por el software que se utiliza. [2]

**Instrumentación.** Si es necesario, puedes describir el equipo de caracterización que utilizaste.

**Tabla 1.** Instrumentos Tradicionales contra Instrumentos Virtuales

Instrumentos Tradicionales	Instrumentos Virtuales
Definidos por el Fabricante	Definidos por el Usuario
Función específica, conectividad limitada.	Sistema orientado a la aplicación con conectividad a redes, periféricos y aplicaciones.
El hardware es la clave.	El software es la clave.
Alto costo.	Bajo Costo Reutilizable.
Cerrado, Funcionalidad fija.	Abierto, Funcionalidad flexible.
Cambios lentos en la tecnología (5-10 años de ciclo de vida)	años de ciclo de vida) Adaptación rápida a los cambios tecnológicos.
Costos de desarrollo y mantenimiento altos.	El software minimiza los costos de desarrollo y mantenimiento.

## Normas bajo las cuales operan las maquinas universales para ensayos en polímeros

**La Norma ISO 527-1** especifica el general principios para determinar las propiedades de tracción de Plásticos y compuestos plásticos bajo definición condiciones Se definen varios tipos diferentes de muestras de prueba para adaptarse a diferentes tipos de materiales que se detallan en las partes subsiguientes de **ISO 527**

**La Norma ISO 527-2** especifica las condiciones de prueba para determinar las propiedades de tracción del moldeado y plásticos de extrusión, basados en los principios generales dados en **ISO 527-1**.

**La ASTM D 638** en este método de prueba cubre la determinación de la tensión propiedades de plásticos no reforzados y reforzados en la forma de especímenes de prueba con forma de mancuerna estándar cuando se prueban bajo condiciones definidas de pretratamiento, temperatura, humedad y probando la velocidad de la máquina.

## Ensayo de tracción en plásticos - ISO 527-1, ISO 527-



**2, ASTM D 638**

Objetivo del ensayo:

En el ensayo de tracción se determinan las principales propiedades mecánicas de materiales de moldeo. Generalmente, los valores característicos se utilizan para fines comparativos. Dichos valores característicos son: Tensión de tracción: Fuerza referida a la sección inicial de la probeta

- + Deformación: Variación de la longitud de medición referida a Longitud inicial
- + Módulo de tracción: Gradiente de la curva en el diagrama de tensión-deformación
- + Punto de fluencia: Tensión y deformación en el punto de la curva donde el gradiente es cero
- + Punto de rotura: Tensión y deformación en el momento de rotura de la probeta
- + Coeficiente de Poisson: relación negativa de deformación transversal respecto a deformación longitudinal

Tanto la norma **ISO 527-1/-2** como la **ASTM D 638** especifican métodos para el ensayo de tracción. Ambas normas son técnicamente equivalentes, pero no ofrecen resultados completamente comparables ya que las geometrías de las probetas, velocidades de ensayo y la manera de hallar los resultados difieren entre sí [3]

Para cumplir con lo establecido en las normas y con las tecnologías antes mencionadas antes se empezaron a trabajar en códigos fuente en las diferentes plataformas de programación, así como las simulaciones para el desarrollo de los circuitos de instrumentación y el análisis de esfuerzos para seleccionar los materiales para la construcción del Prototipo

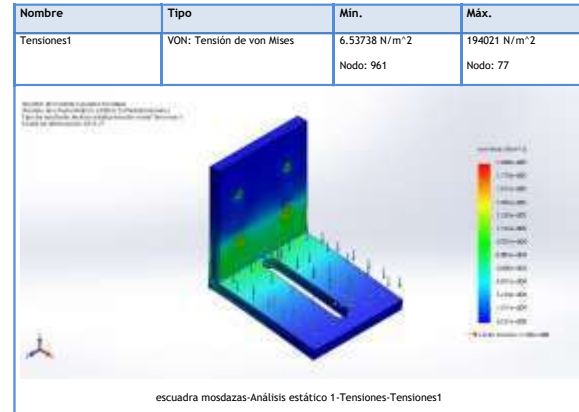
**HARDWARE**

- + Tarjetas Arduino Uno R3
- + Driver motor paso a paso
- + Motor Nema 27
- + Celda de Carga
- + Convertidor Analógico/Digital
- + Fuente de Voltaje 24v/10A
- + Esqueleto de aluminio Estructural
- + Esparrago de Bolas
- + Guías de Acero

Al diseñar la maquina se realizaron análisis a las piezas para conocer las capacidades y encontrar los

materiales correctos para cada una de ellas tales como Aluminio, Acero, Naila min.

**Tabla 2.** Análisis de Esfuerzos



Para la fabricación de los componentes del esqueleto se utilizaron maquinarias como cortadoras de banda, taladro de banco, torno convencional y la fresa convencional estos equipos fueron fundamentales para la creación de las mordazas las bases de las mordazas y la base de la celda de carga el cuadro de la torre principal fue cortado y rectificado para que ensamblara perfectamente para la sujeción de este se maquinaron escuadras de unión las cuales permiten unir el perfil estructural sin tener que perforarlo estas van sujetas al perfil con tuercas TM6 3030 las cuales fueron diseñadas especialmente para este tipo de perfil, la construcción se realizó envase al diseño de una maquina INSTRON con la cual cuenta el instituto pero por sus características no le es posible leer esfuerzos tan bajos



**Figura 1.** Esqueleto de la maquina

**SOFTWARE**

- + Arduino
- + Software de Instrumentación Virtual

**Microsoft Office**

La programación e instrumentación son la pieza clave que le darán a esta máquina las características para poder realizar los análisis necesarios debido a que la interpretación de los datos obtenidos mediante los sensores de fuerza y el control del motor para el cual se utilizan subrutinas para que este tenga un paso muy fino la programación se dividió en dos para que el programa permitiera leer y escribir la programación esta en dos lenguajes de programación como lo son C y por Bloques el lenguaje de c en la plataforma de Arduino controla la parte de adquisición de datos con el sensor de fuerza y el convertidor analógico digital.



Figura 2. Código de Arduino

En el lenguaje de bloques con el software de instrumentación virtual se controla el motor conto y sus paros de emergencia, así como la interfaz del usuario el cual le permite al usuario colocarlos parámetros para diferentes tipos de probetas y que todos los ensayos sean realizados bajo norma, en este mismo programa se reúnen todos los demás aquí es donde se conjuntan todos los datos y se mandan a guardar en un archivo de tipo Excel

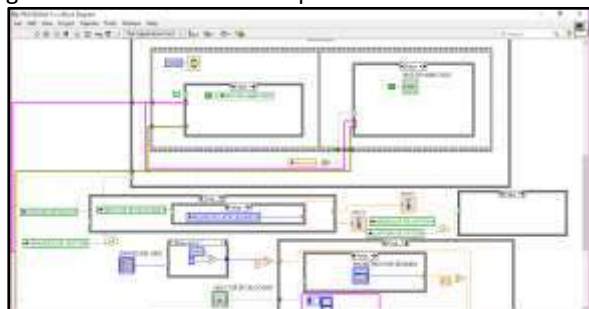


Figura 3. Diagrama de Bloques

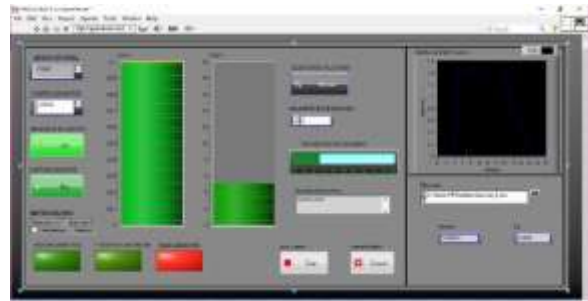


Figura 3. Interfaz de Usuario

**Resultados y discusión.**

Se le realizo un análisis de varianza para establecer un grado de error de la maquina de acuerdo a las normas con las que se trabajo

Sin carga el equipo mostro un error de lectura de - 0.0001 a 0.0002 de acuerdo con los resultados obtenidos se observan en la figura 4

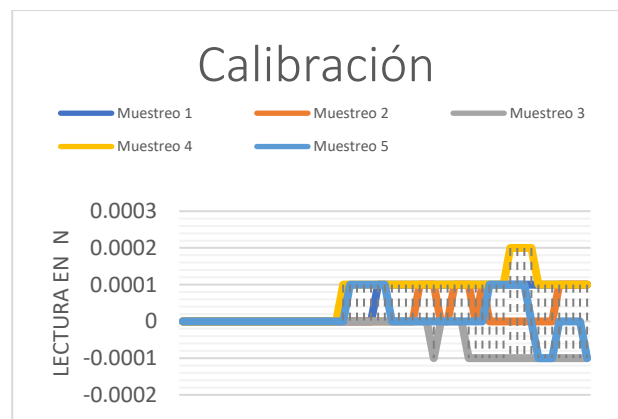


Figura 2. Grafica de mediciones.

Así mismo se realizaron estudios a probetas estandarizadas y de materiales de la misma con posición a diferentes concentraciones para obtener un análisis de varianza con tensión continua de acuerdo a las normas para ensayos de tracción y compresión en polímeros

**Conclusiones.**

Se realizó el diseño y la construcción de un equipo de micro-tensión, la estructura de adquisición de datos de realizo mediante una tarjeta arduino, el desarrollo de la comunicación mediante software de instrumentación virtual, la

calibración del equipo arroja datos con errores en un intervalo aceptables de error de error. La programación y el diseño del equipo. El Empalme de las diferentes tecnologías hacen a este diseño fácil de utilizar con un acopio de datos fácil y directo para el tratamiento de datos experimental.

**Agradecimientos.**

Aquí puedes escribir los agradecimientos y fuentes de financiamiento.

**Referencias.**

- [1] ARDUINO. (2018). QUE ES ARDUINO. 2018, de Arduino Sitio web:  
<https://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction>
- [2] Instrumentación virtual: adquisición, procesado y análisis de señales, Antoni Mànuel, Joaquim Olivé, Biel Soleanchez Robertlive, Antoni Mànuel, Francesc J. Ediciones Alfa Omega, 2002.
- [3] Zwick/Roell. (2018). Ensayo de tracción en plásticos - ISO 527-1, ISO 527-2, ASTM D 638. 2018, de Zwick/Roell Sitio web:

## ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS Y NANO FIBRAS DE PVA/PEDOT-PSS/GO PARA APLICACIÓN EN BATERÍAS

B. U. Mendoza Enríquez<sup>1</sup>, A. Olarte Paredes<sup>1\*</sup>, R. Salgado Delgado<sup>1</sup>, A.M. Salgado Delgado<sup>1</sup>, V.M. Castaño<sup>2</sup>, E. García Hernández<sup>1</sup>, A. Álvarez Castillo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Zacatepec /División de Estudios de Posgrado e Investigación/Departamento de Metal-Mecánica/Departamento Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Tecnológico No. 27, Zacatepec Morelos, México C.P.62780, <sup>2</sup>Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, 17Boulevard Juriquilla 3001, Querétaro, Querétaro 76230, México. 5.

Corresponding: [alfredo.op@itzacatepec.edu.mx](mailto:alfredo.op@itzacatepec.edu.mx).

**Resumen:** En el presente trabajo se obtuvieron películas y nanofibras eléctricamente conductoras compuestas por poli (alcohol vinílico) (PVA), óxido de grafeno (GO) y poli (3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT-PSS), mediante el proceso de obtención de casting y electrospinning, Para el proceso por electrospinning se utilizó un voltaje de 25 kV con una velocidad de rotación de colector de 800 rpm, se analizó la viscosidad y el peso molecular de la matriz con un viscosímetro de Ubbelohde para su uso en el electrospinning el resultado del peso molecular promedio fue de 143,318, con lo cual se obtuvieron fibras con un diámetro de 200 nm, mostrado en la Microscopia Electrónica de Barrido, además de caracterizar por medio de FTIR, donde el espectro muestra los picos característicos de los componentes individuales del PVA/PEDOT-PSS/GO, como los enlaces C-S del PEDOT y la presencia de enlaces C-O-C característicos del GO.

### Introducción

Unos de los principales temas que se discuten en relación a la demanda energética es la gran cantidad de gases contaminantes que se están liberando debido al uso de combustibles fósiles para generar energía. Por ello, las instituciones se han puesto manos a la obra y están llevando a cabo reformas para incrementar el uso de energías renovables y así reducir dichos gases. Sin embargo, este tipo de energías son intermitentes por lo que es necesario el uso de sistemas de almacenamiento energético. Hoy en día entre los más utilizados están los sistemas hidroeléctricos y de aire comprimido. Sin embargo, estos tienen una gran desventaja puesto que están limitados geográficamente por ello se necesita otro tipo de sistema de almacenamiento como podrían ser las baterías que almacenan la energía eléctrica en energía química y la liberan cuando la demanda lo requiere. Entre las baterías se pueden encontrar las de plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel metal hidruro, baterías de flujo, sodio-azufre y ion-litio. En un futuro cercano, aunque los hidrocarburos seguirán dominando el panorama energético, las energías renovables comenzarán a ascender a la categoría de segunda mayor fuente de recursos. [1]

Las baterías de iones de litio (LIB) son ciertamente un gran contendiente y en las últimas dos décadas se ha visto un aumento dramático de interés en ellas [2]. En esta perspectiva, el sodio proporciona una alternativa debido a su abundancia natural amplia distribución geográfica y similitudes con el litio en electroquímica. De hecho, se estudiaron las baterías de iones de sodio (SIB) paralelo a LIB de vuelta a la década de 1980 [3-4], pero en general se deja de lado debido para el éxito comercial de LIB en la década de 1990. No fue hasta que hace unos años, las SIB y sus actividades de investigación se han expandido rápidamente y una gran cantidad de materiales para su uso cátodos, ánodos y electrolitos han sido explorados. El desarrollo de SIB ahora está en pleno apogeo.

### Parte experimental.

#### Materiales.

Polyvinyl alcohol (PVA) (Mw 46,000–186,000, 87-89+% hydrolyzed), Poli(3,4-ethylenedioxythiophene)-poli(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS, 9) 3-4% en H<sub>2</sub>O, Grafene oxide (GO) 2 mg/ml dispersión en H<sub>2</sub>O. Todo el material es grado analítico y adquirido en Sigma Aldrich.

### Preparación de la solución PVA/ PEDOT-PSS/ GO.

La solución de PVA se prepara mediante un proceso de termoagitación a una temperatura que oscila los 60 – 70 °C durante 1 h hasta que la solución alcance la homogenización en un medio de agua desionizada (DI wáter y etanol, con un porcentaje en peso de 10 -15 wt%. Para la preparación de PVA/PEDOT-PSS/GO se agregaron en diferentes concentraciones de suspensiones de GO Y PEDOT-PSS respectivamente a la solución acuosa de PVA.[5] La mezcla se zonificó mediante un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 2 h para promover la dispersión y homogenización de la solución, antes de ser sometido al proceso de electrospinning y casting

### Elaboración de películas por el método de casting.

La solución de PVA/PEDOT-PSS/GO una vez zonificada se vertieron en cajas Petri de 5 cm de diámetro, y puestas en un horno a una temperatura de 30 °C y a vacío durante 12 h posteriormente fueron guardadas en desecadores hasta el momento de las caracterizaciones. [6]

### Elaboración de nanofibras de PVA/PEDOT-PSS/GO por medio de Electrospinning.

Para la elaboración de las nanofibras se agregaron 5 ml de la solución del polímero compuesto a un sistema de inyección que consta de una jeringa de vidrio y una aguja de acero inoxidable 21 G x 32 mm conectada a un generador de alto tensión marca spellman con un rango de voltaje de 25 kv durante el proceso del electrohilado ,la electrodeposición de las nanofibras se hicieron en un papel cera adherido por medio de cinta doble cara al colector, el colector esta hecho de aluminio y aterrizado a tierra y conectado a un motor que lo hace rotar para lograr una mayor dispersión de las nanofibras , la distancia de la aguja al colector es de 14 cm y el tiempo de deposición fue de 2 h en un ambiente cerrado y a temperatura ambiente.[7-8]

### Resultados y discusión.

#### Determinación del peso molecular por viscosimetría

Se determinó la viscosidad debido a que es un parámetro esencial para la elaboración del electrohilado, se utilizó un viscosímetro ubbelohd serie 1b astm d445 - astm d446 - iso 3104 - iso 3105.[8] La técnica consiste el medir el tiempo que tarda el flujo de la solución de disolvente puro en este caso agua destilada en pasar de un punto a otro dentro del viscosímetro y comparándola con el tiempo que tarda la solución de disolvente del polímero a una temperatura de 25 °C tal y como lo marca la norma ASTM D445 .

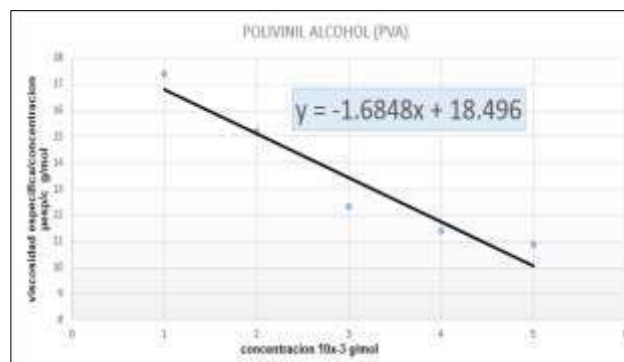
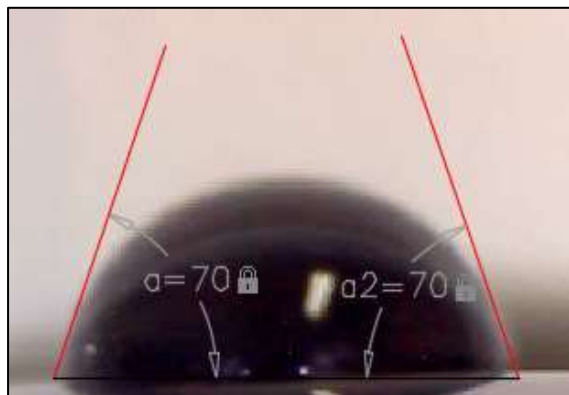


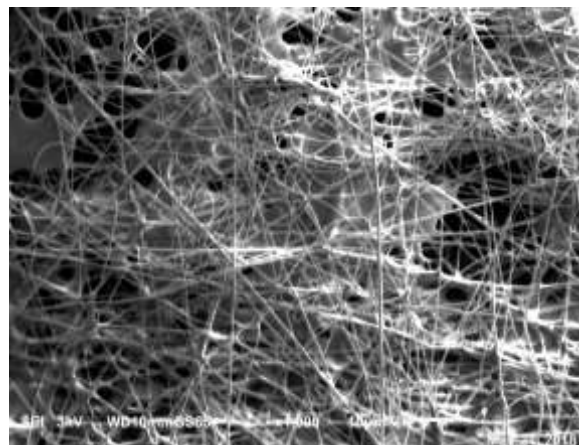
Figura 1. Microscopia (SEM) de nanofibras de PVA/PEDOT-PSS/GO

#### Prueba de Angulo de contacto

Para determinar la hidrofiliicidad de nuestro material compuesto, se midió el ángulo de contacto usando un goniómetro diseñado en el Instituto Tecnológico Zacatepec, México. La prueba fue llevada a una temperatura constante de 33 °C. Se colocó una gota de agua en la superficie de la película polimérica y se tomaron 10 fotografías con una cámara de video óptica (Steren 1003) equipado con el software AVACAM, que permitió determinar los valores promedios de ángulos de contacto de cada muestra.



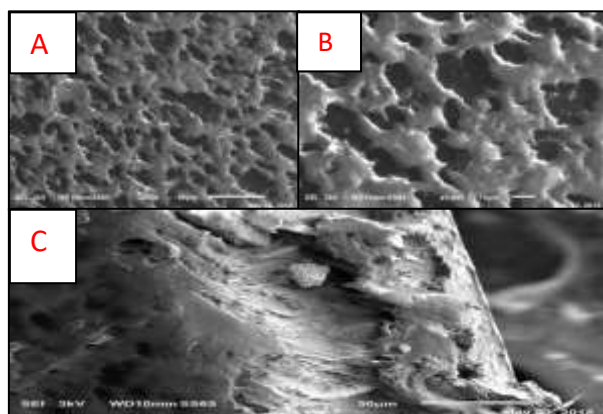
**Figura 2.** Microscopia (SEM) de nanofibras de PVA/PEDOT-PSS/GO



**Figura 4.** Microscopia (SEM) de nanofibras de PVA/PEDOT-PSS/GO

### Microscopia electrónica de barrido

Las pruebas de microscopia electrónica de barrido se realizaron mediante un equipo marca JEOL modelo JSM-6010 que se encuentra en el instituto tecnológico de Zacatepec. En la figura 1 se presentan la vista general de la sección superficial y transversal de películas obtenidas a partir de la mezcla de PVA, PEDOT-PSS Y GO y en figura 2 se presentan las nanofibras respectivamente.



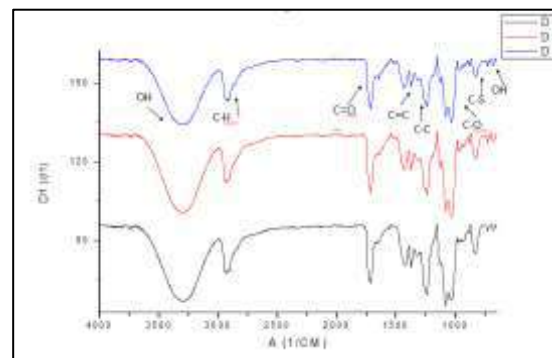
**Figura 3.** Microscopia (SEM) de películas de PVA/PEDOT-PSS/GO

En la Figura 3 se observa un cambio en la superficie y presenta una zona irregular, y accidentada, muy diferente a la superficie lisa observada en las películas de PVA. Esa superficie irregular puede estar evidenciando la presencia del PEDOT-PSS Y GO esto confirma que si hay un cambio físico en nuestro material.

Las imágenes SEM de la figura 4 se revelaron que al someterlo a un voltaje de 25 kV se obtuvieron diámetros promedio de la nanofibra  $200 \pm 126$  nm. Con lo que concuerda con estudios hechos previamente donde nos establece que al a mayor voltaje mayor la magnitud de la eléctrica del campo, así como la fuerza de repulsión electrostática que finalmente resulta en un hilado más fino y homogéneo. [9]

### Fourier Transform Infrared (FTIR)

La caracterización se realizara mediante un espectrofotómetro marca PerkinElmer Spectrum two software spectrum en el rango de número de onda de 500-3500 a una resolución de  $cm^{-1}$ . Los espectros FTIR de PVA, GO, PEDOT, PVA / PEDOT, PVA-GO y se presentan en las figura



**Figura 4.** Microscopia (SEM) de nanofibras de PVA/PEDOT-PSS/GO

Un pico ancho observado a 3270  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de GO corresponde a las fuertes vibraciones del grupo O-H, mientras que el pico observado a 1445  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de estiramiento simétricas de C-O del grupo carboxilo. El pico pequeño apareció a 1190  $\text{cm}^{-1}$  representa el C-OH vibración de estiramiento, mientras que el pico a 1030  $\text{cm}^{-1}$  es el pico característico del grupo epóxido. La vibración en 1664 y 1752  $\text{cm}^{-1}$  están asignados al modo de estiramiento C = C y C = O estiramiento de la vibración del grupo carboxilo, respectivamente. Las bandas a 632  $\text{cm}^{-1}$  y 1110  $\text{cm}^{-1}$  en la Figura 4 son atribuido a la interacción C-S en el anillo de tiofeno, y grupo etilendioxi en PEDOT, respectivamente. Como se esperaba, el pico característico de PEDOT a 1840 y 1637  $\text{cm}^{-1}$  que atribuido al estiramiento C-C o C = C de la quinoidal. Estos resultados sugieren que el PEDOT-PSS/GO están depositados en el PVA y lo podemos corroborar en el SEM.[10]

## Conclusiones.

Los procesos de preparación de las muestras por métodos como casting y electrospinning del compuesto PVA-GO / PEDOT-PSS fue exitosamente logrado. La incorporación de PEDOT-PSS Y GO .SE confirmó mediante espectroscopia FTIR Y SEM. Las imágenes SEM revelaron que el polímero base PVA está recubierto con partículas de PEDOT-PSS Y GO. Las introducciones de estas cargas mediante una unión física causaron una superficie activa y conductiva

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante los dos años de estudios y a todos los investigadores del Instituto Tecnológico de Zacatepec que han formado parte de este proyecto. Y a el Tecnológico Nacional de México campus I.T. de Zacatepec por el apoyo otorgado en la convocatoria de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica en los Programas Educativos de los Institutos Tecnológicos Federales y Centros.

## Referencias.

- [1]S.M. Chen, R. Ramachandran, V. Mani, R. Saraswathi, Recent advancements in electrode materials for the high-performance electrochemical supercapacitors: a review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4072e4085.  
[2] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes,

*Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520e2531.

[3] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, V. Efthimiou, Overview of current and future

energy storage technologies for electric power applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 1513e1522.

[4]A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris, A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 273e287.

[5] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ion.* 148 (2002) 493e498.

[6] H. Gomez, M.K. Ram, F. Alvi, P. Villalba, E. Stefanakos, A. Kumar, Grapheneconducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors, *J. Power Sources* 196 (2011) 4102e4108.

[7] L. Tong, K.H. Skorenko, A.C. Faucett, S.M. Boyer, J. Liu, J.M. Mativetsky,

W.E. Bernier, W.E. Jones Jr., Vapor-phase polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) on commercial carbon coated aluminum

foil as enhanced electrodes for supercapacitors, *J. Power Sources* 297 (2015) 195e201.

[8]Z. Feng, D. Mo, W. Zhou, Q. Zhou, J. Xu, B. Lu, S. Zhen, Z. Wang, X. Ma, Electrosynthesis and electrochemical capacitive behavior of a new nitrogen PEDOT analogue-based polymer electrode, *New J. Chem.* 40 (2016) 2304e2314.

[10] B. Wang, Z. Chen, J. Zhang, J. Cao, S. Wang, Q. Tian, M. Gao, Q. Xu, Fabrication of PVA/graphene oxide/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers through electrospinning and

interface solegel reaction: effect of graphene oxide on PVA nanofibers and growth of TiO<sub>2</sub>, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects* 457 (2014)

[11]Y.Y. Qi, Z.X. Tai, D.F. Sun, J.T. Chen, H.B. Ma, X.B. Yan, B. Liu, Q.J. Xue, Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanofibrous

biocomposite scaffolds, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 1885e1894.

[

## Estudio y caracterización mecánica de materiales compuestos de ceniza de caña de azúcar/ resina epóxica.

Cesar Delfino Ortega-Rodríguez, Jessica Nashelly Salgado-Delgado, Alfredo Olarte-Paredes\*, Areli Marlen Salgado-Delgado, Rene Salgado-Delgado, Oscar Sarmiento-Martinez.

Instituto Tecnológico de Zacatepec /División de Estudios de Posgrado e Investigación/Departamento de Metal-Mecánica/Departamento Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Tecnológico No. 27, Zacatepec Morelos, México C.P.62780, E-mail: [alfredo.op@itzacatepec.edu.mx](mailto:alfredo.op@itzacatepec.edu.mx).

**Resumen:** En el presente estudio, se analizaron tres tipos de ceniza de caña que fueron utilizados por mallas que fueron 30,40 y 50 procedentes del ingenio de Zacatepec. Una vez ya obtenido las muestras se pasó a realizar una matriz de trabajo con la resina epóxica. Las muestras obtenidas se pasó a caracterizar mecánicamente por medio a la tensión y flexión con la ayuda de la máquina universal Instron; así como pruebas de conductividad térmica que se realizaron a una temperatura de 100°C y microscopia electrónica de barrido (SEM).

De esto se concluye que la ceniza dependiendo la malla y el porcentaje utilizado en algunas su esfuerzo era casi similar pero con cambios en la deformación.

### Introducción.

En la actualidad, los materiales compuestos a base de matrices de cerámicos, plásticos y cemento incorporan fibras para mejorar sus propiedades físicas y mecánicas, tales como la resistencia a la tensión, a la compresión, al agrietamiento, al impacto, a la abrasión y la tenacidad. [Juárez, 2018]

Se están realizando diversos estudios alrededor del mundo sumando esfuerzos por conseguir materiales compuestos completamente bio-degradables, para así poder de alguna manera mitigar el daño ecológico que se ha venido dando al medio ambiente por la producción en masa de productos sintéticos a lo largo de la segunda mitad del siglo pasado. [Tapia et al, 2006]

Un gran volumen de residuos sólidos de tipo vegetal y agroindustrial se generan y acumulan en la naturaleza cada año, lo que acarrea consigo una serie de implicaciones negativas tanto en la salud humana como en el medio ambiente, desperdiciando además, una fuente potencial de productos de alto valor agregado. La industria de la caña de Azúcar genera una parte importante de estos residuos. [Vidal et al, 2014]

Las fibras naturales están disponibles en razonablemente grandes cantidades en muchos países y representan una fuente renovable continua. A finales de los años sesenta, se llevó a cabo una evaluación sistemática de las propiedades de ingeniería de las fibras naturales, y de los compuestos hechos de estas fibras con el cemento. [Vidal et al, 2014]

La industria azucarera genera anualmente enormes cantidades de residuos. Entre estos se encuentra la denominada ceniza de bagazo de caña (CBC) que

resulta de la combustión de este subproducto y cuya dispersión en el ambiente contamina el aire y afecta la salud humana. [Vidal et al, 2012]

### Parte experimental.

#### Materiales.

**Ceniza de caña de azúcar:** La ceniza de caña es aquella que se obtiene cuando se quema la hoja de la caña antes de ser cortada y llevada al ingenio que en este caso es el de Zacatepec, esto se hace para poder ser más accesible de llevar y que cada caña al ser quemada su hoja ocupa menos lugar y en el transporte que se utiliza.

**Resina epóxica:** La resina epóxica mpt -xv es un producto 100% puro, no contiene diluyentes ni solventes, utilizada para impregnar fibra de vidrio, colchoneta, velo, petatillo, roving etc... Logrando laminados con buenas características mecánicas y químicas. **Presentación:** La resina epóxica mpt-xv está formulada por dos componentes no. 1 parte resina en presentación de un kilogramo, no. 2 parte endurecedor en presentación de 100 ml.

#### Métodos:

**Mezcla de la resina y ceniza:** Separación de la ceniza de caña en mallas y peso. Se procedió a realizar el mezclado de la resina epóxica y la ceniza variando con tres tipos de mallas utilizadas las cuales fueron 30,40 y 50 y además con diferente porcentaje en peso de la ceniza.

*Tabla 1 Composición de material compuesto*

Numero de malla de la ceniza	Peso de la ceniza



Malla #30	3g 2.4% peso	5g 4% peso	7g 5.5% peso
Malla #40	3g 2.4% peso	5g 4% peso	7g 5.5% peso
Malla #50	3g 2.4% peso	5g 4% peso	7g 5.5% peso

En la tabla 1 se muestra la composición de las probetas realizadas, por cada composición se realizaron tres replicas.

**Evaluación Mecánica:** Una vez obtenidos las probetas se sometieron a ensayos empleando la norma American Society for Testing Materials (ASTM): tensión (ASTM D-638; la cual es la norma general para evaluar el comportamiento tensil de polímeros [ASTM D-638, 2002]); flexión (ASTM D-790; es un método para medir las propiedades de flexión mediante el establecimiento de una barra de ensayo a través de dos soportes y empujando hacia abajo en el medio hasta que se rompa o se doble una distancia especificada. [ASTM D-790, 2003]) se utilizó una maquina universal Instron. Para evaluar las propiedades mecánicas de tensión se utilizaron probetas tipo V de acuerdo a la norma ASTM D-638 con una velocidad de 30 m/s.

Al finalizar el ensayo, además de la curva esfuerzo-deformación, se obtiene el valor del esfuerzo máximo alcanzado durante la prueba y se realiza los cálculos necesarios para obtener el valor del módulo de Young ( $\epsilon$ ).

**Análisis Superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):** El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido (SEM) que tiene acoplado un detector de rayos X con el fin de poder realizar análisis químicos cualitativos y cuantitativos en un punto, en una zona o en toda la imagen de la muestra. Dispone de un detector de electrones secundarios (SE) que nos da idea de la estructura superficial de la muestra y un detector de electrones retrodispersados (BSD) que da información composicional [Gondra et al, 2018]. Para el análisis se colocó en el SEM para observar el amarre mecánico que cada material compuesto tenia.

**Evaluación de la Conductividad térmica:** Para este estudio, se usó un sistema de placa calefactora basado en la guía ASTM C177-97 (Método de prueba estándar para mediciones de flujo de calor en estado estable y propiedades de transmisión termal mediante el aparato de placa caliente protegida.

[ASTM C177-97, 2004]). Este sistema consta de los siguientes elementos: una placa calefactora, muestras de los materiales, dos placas frías, una a cada lado del sistema, un sistema de montaje, una cámara de aislamiento y los mecanismos necesarios para puesta a punto y medición. [Salgado et al, 2016]

**Resultados y discusión.**

Ensayo de tensión:

Se empleo la norma American Society for Testing Materials (ASTM): Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus, [ASTM E-111-97,1997]; ASTM E-111-97; es un método para medir el modulo de Young.

Tabla 2 Resultados del modulo de Young

Material compuesto	$\epsilon$ (MPa)	
Resina	0.436	
M-30	2.4%	0.510
	4%	0.395
	5.5%	0.375
M-40	2.4%	0.476
	4%	0.422
	5.5%	0.431
M-50	2.4%	0.396
	4%	0.386
	5.5%	0.602

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en la prueba de tensión en donde se observa que el material compuesto que tiene mejor modulo de Young es la de Malla 50 con 5.5% de ceniza.

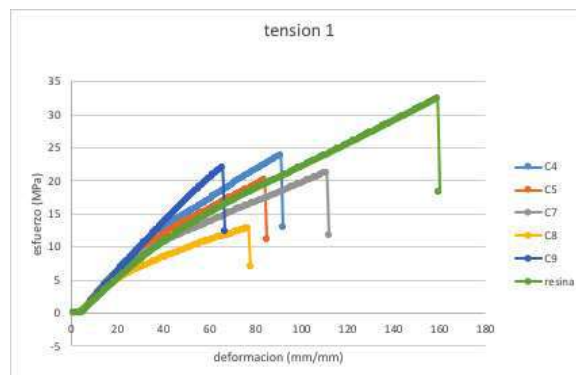


Figura 1 Ensayo de tensión

La figura 1 muestra la grafica de deformación vs esfuerzo, con los datos obtenidos en el ensayo de tensión.

Ensayo de flexión de probetas.

Tabla 3 Resultados del ensayo de flexión

Material compuesto		Ensayo de tensión	
		$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon$ (MPa)
Resina		110.6302	16838.07
M-30	2.4%	54.448	8287.11
	4%	44.583	6785.712
	5.5%	86.747	13203
M-40	2.4%	89.889	13680.905
	4%	73.281	11153.463
	5.5%	58.061	8836.995
M-50	2.4%	62.161	9461.099
	4%	61.972	9432.304
	5.5%	81.063	12337.888

En la tabla 3 se muestran los resultados del ensayo de tensión en donde  $\sigma_{max}$ (MPa) es el esfuerzo máximo y  $\epsilon$  (MPa) es el modulo de elasticidad de la probeta, por lo que quien obtuvo un mejor esfuerzo y modulo de elasticidad con respecto a la resina epoxica fue el material compuesto malla 50 5.5%.

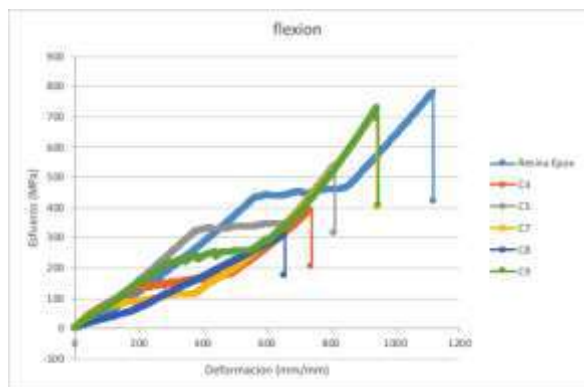


Figura 2 Grafica Esfuerzo- Deformación

La figura 2 nos muestra la grafica deformación-esfuerzo, en donde nos muestra quien obtuvo mejores resultados en el ensayo de flexión fue malla 50 5.5% (C9) como se había mencionado anteriormente en la tabla 3.

Conductividad térmica.

Para medir la conductividad térmica, las muestras se colocaron en el aparato de placa calefactora, que mantuvo una temperatura entre 70 y 230 °C durante 4 horas, con una temperatura de 10 °C en la placa fría.

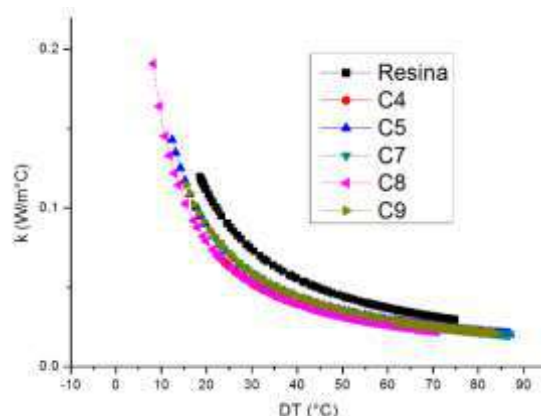


Figura 3 Resultados de conductividad térmica

Las conductividades térmicas del material compuesto se presentan en la figura 2. De acuerdo a los datos obtenidos la conductividad termica disminuyo con la ceniza en malla 50 5.5% (C9) y presentando una mejor diferencia de temperatura con respecto a la resina epoxica.

Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy).

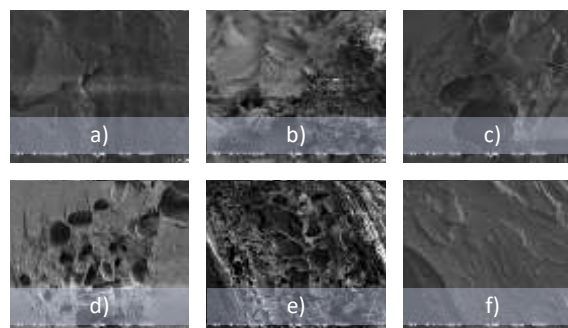


Figura 4 Compuesto de resina x1,000 a) malla 40 3gr de ceniza b) malla 40 5gr de ceniza c) malla 50 5gr de ceniza d) malla 50 7gr de ceniza e) Ceniza malla 50 f) Resina epóxica

En la figura 5 se observa en a) tuvo un mejor amarre mecanico, la ceniza se adhirió mas uniforme con la resina, en tanto b), c) y d) se observa que se generan grietas y hay una separación de fases entre ellas.

**Conclusiones.**

Con este proyecto se concluyó que el material dependiendo el tipo de malla y el porcentaje en peso si variaba sus propiedades mecánicas pero si en algunos casos si se logró un buen esfuerzo hablando en las pruebas de tensión. En las pruebas de flexión si

se observaba claro el cambio ya que cada tipo de muestra y su esfuerzo se disminuía a comparación de la resina sola y solo dos muestras se observaron similares y con poca disminución en el esfuerzo con de la resina sola. Para las pruebas de dureza no se pudieron realizar por falta del equipo ya que no se pudo adquirir.

#### Referencias.

1. Askeland, Donald R. & Phulé Pradeep P., Ciencia e Ingeniería de los Materiales. México, International Thomson Editores, S.A., **2004**.
2. ASTM C 177-97, Standard Test Method for Steady State Heat Flux Measurements and thermal Transmission Properties by Means of the Guarded Hot Plate Apparatus, **2004**.
3. ASTM D 638-02, Standard test method for tensile properties of plastics, **2002**.
4. ASTM D 790-17, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating, **2003**.
5. ASTM E-111-97, Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus, **1997**.
6. Giraldo-Escandón C, Vidal-Velasco D, Martínez-López C, Torres-Ágredo J, González-Salcedo L. Ceniza de bagazo de caña como aditivo al cemento portland para la fabricación de elementos de construcción, **2002**.
7. Giraldo-Escandón C, Vidal-Velasco D, Martínez-López C, Torres-Ágredo J, González-Salcedo L. Estudio comparativo de cenizas de bagazo de caña como adición, **2002**.
8. Freitas, Osuna A., Rodríguez M., Romero H., Salazar M., Estudio de la resistencia a compresión en mezclas de concreto, sustituyendo el 10% en peso de cemento por cenizas de las hojas secas de la palma chaguaramo como material puzolánico, **2013**.
9. Guzmán, Gutiérrez C., Amigó V., Mejía de Gutiérrez R., Delvasto S., Valoración puzolánica de la hoja de la caña de azúcar, **2011**.
10. Gómez de Salazar J., M.I. Barrena M, Merino C., Plaete O., G. Morales G., Preparación y estudio de materiales compuestos nanofibras de carbono/poliéster laminados con fibra de vidrio, **2007**.
11. Gutiérrez J., González A., (2012). Determinación experimental de conductividad térmica de materiales aislantes naturales y de reciclado, **2012**.
12. Juárez-Alvarado C., Concretos base cemento Portland reforzados con fibras naturales (Agave Lechugilla), como materiales para construcción en México, **2018**.
13. Quesada-Solís K, Alvarado-Aguilar P., Sibaja-Ballesteros R., Baudrit J., Utilización de las fibras del rastrojo de piña (Ananas comusus, variedad champaka) como material de refuerzo en resinas de poliéster, **2005**.
14. N. Martínez Mateos, D. Busquets Mataix, M.D. Salvador Moya y V. Amigó Borrás. Propiedades mecánicas de compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas cerámicas, obtenidos por extrusión de polvos, **2002**.
15. Pontón P., Guerrero V., Obtención de materiales compuestos de matriz poliéster reforzados con fibra de abacá mediante estratificación manual, **2010**.
16. Chaos-Morán R., Gude M., Escalera M., Ureña A., Comportamiento mecánico de materiales compuestos nanoreforzados epoxi/nanofibras de carbono, **2008**.
17. Rico, Beltran M, Marcilla-Gomis A., Tecnología De Polímeros: Procesado y Propiedades. 1st ed., Publicaciones De La Universidad De Alicante, **2012**.
18. Smith, William Fortune, et al. Fundamentos De La Ciencia e Ingeniería De Materiales. 4th ed., McGraw-Hill Interamericana Editores, **2014**.
19. Tapia, C., Paredes, C., Simbaña, A. and Bermúdez, J. Aplicación de las fibras naturales en el desarrollo de materiales compuestos y como biomasa, **2006**.

## **Evaluación mecánica y térmica de un material compuesto a base de resina epóxica-bagazo de caña**

Jessica Nashelly Salgado-Delgado<sup>1</sup>, \*Alfredo Olarte-Paredes<sup>1</sup>, Areli Marlen Salgado-Delgado<sup>1</sup>, Rene Salgado-Delgado<sup>1</sup>, Efrain Rubio-Rosas<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Zacatepec /División de Estudios de Posgrado e Investigación/Departamento de Metal-Mecánica/Departamento Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Tecnológico No. 27, Zacatepec Morelos, México C.P.62780, E-mail: [alfredo.op@itzacatepec.edu.mx](mailto:alfredo.op@itzacatepec.edu.mx). <sup>2</sup>Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 Sur 104 Centro Histórico C.P. 72000.

**Resumen:** Resumen: En el presente proyecto, se preparó un material compuesto de bagazo de caña y resina epóxica, haciendo una comparación entre bagazo con tratamiento alcalino de hidróxido de sodio (NaOH) al 20% y bagazo sin tratamiento. Se estudiaron las propiedades mecánicas, ángulo de contacto y conductividad térmica. En este estudio se encontró que el material compuesto con las fibras de bagazo de caña de la malla 60 y 3.5% en peso de bagazo sin tratamiento presentaron un módulo de Young de 3.048 GPa, de acuerdo con el análisis de conductividad térmica también presenta un mejor aislamiento térmico, por otra parte, la muestra que presento un mejor ángulo de contacto fue la malla 40 con 3.5% en peso de bagazo sin tratamiento.

**Palabras clave:** Resina epóxica, Bagazo, tratamiento alcalino, material compuesto.

### **Introducción.**

El crecimiento económico actual y el desarrollo tecnológico están motivando la búsqueda de nuevos materiales para cumplir desafíos tecnológicos modernos y, al mismo tiempo, servir al medio ambiente. [Oliveira et al, 2017]

El bagazo es el residuo del proceso de fabricación del azúcar a partir de la caña, el remanente de los tallos de la caña después de ser extraído el jugo azucarado que ésta contiene, se ha empleado como materia prima para la producción de energía en las calderas de los ingenios azucareros, además de la fabricación de paneles aglomerados de fibras y de partículas y celulosa para derivados farmacéuticos y aditivos de alimentos. [Aguilar, 2011]

Las resinas epóxica se usan tanto en la construcción de moldes como de piezas maestras, laminados, extrusiones y otras ayudas a la producción industrial. Los compuestos de fibras y epóxica, aunque son más caros que los de resinas de poliéster o de éster de vinilo, producen piezas más resistentes. Esta cuenta con una gran cantidad de beneficiosas características como son su alta resistencia térmica de hasta 70° C en exposiciones ocasionales y 45° C para casos de exposición prolongada. Además, también presenta gran resistencia eléctrica y a los procesos químicos. En cuanto a la resistencia física, es capaz de soportar 65 N de fuerza por metro cuadrado. [ Jaramillo et al, 2017]

### **Parte experimental.**

#### **Materiales.**

**Fibra:** Se utilizó bagazo de caña obtenido del corporativo azucarero Beta San Miguel ubicado en Zacatepec Morelos.

**Matriz:** Al momento de fabricar materiales compuestos de matriz polimérica, la selección de la matriz cumple un papel de vital importancia. [Taborda et al, 2017] Una resina epoxi o poliepóxido es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o «endurecedor».

**Hidróxido de sodio (NaOH):** El Hidróxido de Sodio es una base fuerte, se disuelve con facilidad en agua generando gran cantidad de calor y disociándose por completo en sus iones, se produce por electrólisis de soluciones acuosas de cloruro de sodio o por la reacción de carbonato de sodio con hidróxido de calcio.

#### **Métodos**

**Tratamiento a la fibra de bagazo de caña:** El bagazo de caña se le realizó un tratamiento alcalino, solución acuosa de NaOH al 20% se dejó reposar por 24h, posteriormente se lavó con agua destilada para eliminar la cantidad de NaOH que estaba presente. Otra parte de bagazo de caña se hizo un tratamiento con agua destilada para eliminar la suciedad que el bagazo pudiera tener.

**Tamizado de la fibra de caña:** El bagazo con tratamiento alcalino y natural se tamizo con mallas del

número 40 y 60 y obtener diferentes tamaños de partículas para realizar el material compuesto.

**Material compuesto:** Para la elaboración de estos compuestos se mezcló resina epóxica 137.5g y bagazo de caña con tratamientos alcalino y natural con 3.5%. De cada muestra se realizaron dos replicas.

**Evaluación Mecánica:** Una vez obtenidos las probetas se sometieron a ensayos empleando la norma American Society for Testing Materials (ASTM): tensión (ASTM D-638; la cual es la norma general para evaluar el comportamiento tensil de polímeros [ASTM D-638, 2002]); flexión (ASTM D-790; es un método para medir las propiedades de flexión mediante el establecimiento de una barra de ensayo a través de dos soportes y empujando hacia abajo en el medio hasta que se rompa o se doble una distancia especificada. [ASTM D-790, 2003]) se utilizó una maquina universal Instron. Para evaluar las propiedades mecánicas de tensión se utilizaron probetas tipo V de acuerdo a la norma ASTM D-638 con una velocidad de 30 m/s.

Al finalizar el ensayo, además de la curva esfuerzo-deformación, se obtiene el valor del esfuerzo máximo alcanzado durante la prueba y se realiza los cálculos necesarios para obtener el valor del módulo de Young ( $\epsilon$ ).

**Tensión superficial:** Para el análisis del ángulo de contacto se realizó en un equipo por inyección en donde se utilizó una gota de agua destilada sobre el material compuesto posteriormente se evaluó que este formaba.

El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido.

**Análisis de espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR):** Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. El equipo dotado de una sonda con fibra óptica permite el análisis directo de la superficie del objeto de estudio. [Zara et al, 2017]

**Análisis Superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):** El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido (SEM) que tiene acoplado un detector de rayos X con el fin de poder realizar análisis químicos cualitativos y cuantitativos en un punto, en una zona o en toda la imagen de la muestra. Dispone de un detector de electrones secundarios (SE) que nos da idea de la estructura superficial de la muestra y un detector de electrones retrodispersados (BSD) que da información composicional [Gondra et al, 2018]. Para le análisis se colocó en el SEM para observar el amarre mecánico que cada material compuesto tenía.

**Evaluación de la Conductividad térmica:** Para este estudio, se usó un sistema de placa calefactora basado en la guía ASTM C177-97 (Método de prueba estándar para mediciones de flujo de calor en estado estable y propiedades de transmisión termal mediante el aparato de placa caliente protegida. [ASTM C177-97, 2004]). Este sistema consta de los siguientes elementos: una placa calefactora, muestras de los materiales, dos placas frías, una a cada lado del sistema, un sistema de montaje, una cámara de aislamiento y los mecanismos necesarios para puesta a punto y medición. [Salgado et al, 2016]

### Resultados y discusión.

Ensayo de tensión:

Se tomo como referencia la probeta de resina epóxica comparando la probeta que presentaba un mejor modulo de Young.

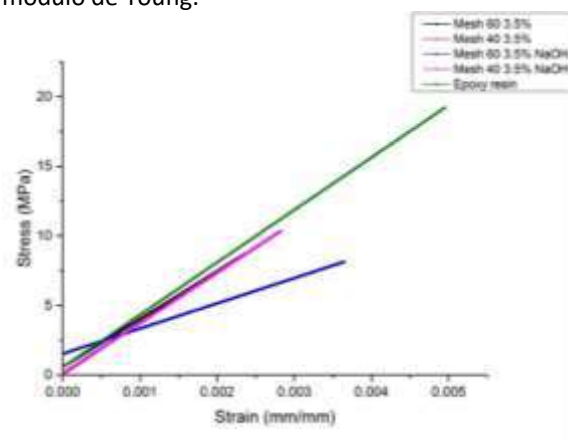


Figura 1 Grafica de Esfuerzo-Deformación 3.5% en peso probetas con mayor tamaño (tipo V norma ASTM D-638)

A continuación se presenta la grafica extensión-carga, para el análisis de modulo de Young se empleo la norma American Society for Testing Materials (ASTM): Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus, [ASTM E-111-97, 1997]; ASTM E-111-97; es un método para medir el modulo de Young.

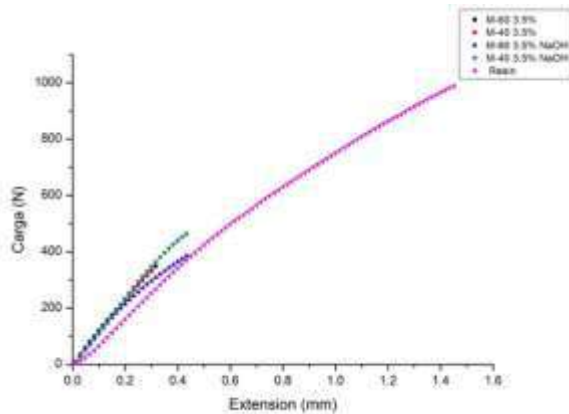


Figura 2 Grafica de carga-extensión

En la figura 2 se presenta la grafica carga-extensión, es muy parecida a la que se presento anteriormente (Figura 1)

Tabla 1 Resultados del modulo de Young (tipo V norma ASTM D-638)

Material compuesto 3.5% de bagazo		Ensayo de tensión	
		$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon$ (MPa)
Resina epóxica		541.918	0.436
Natural	M-60	178.330	0.304
	M-40	165.692	0.644
NaOH	M-60	212.493	0.538
	M-40	242.344	0.647

La tabla (1) muestra los datos obtenidos del módulo de Young con las probetas de tipo V según la norma ASTM D-638, como se observa presenta un mejor módulo de Young el material compuesto malla 40 con 3.5% de fibra sin tratamiento en comparacion de la resina epoxica.

Ensayo de flexión:

El máximo desplazamiento que se observó de las probetas es en 0.85mm del material compuesto M-40 3.5% en peso de fibra sin tratamiento se puede decir

que frente a flexión la probeta tiene un comportamiento dúctil y antes de producirse la rotura se produce una deformación.

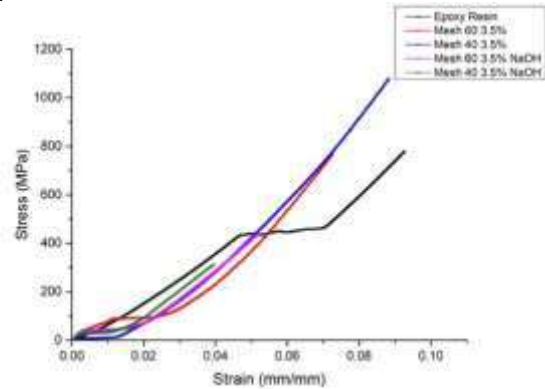


Figura 3 Grafica de Esfuerzo-deformación

Tabla 2 Resultados de la prueba de flexión

Material compuesto	Ensayo de flexión		
	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon$ (MPa)	
Resina epóxica	110.6302	16838.07	
Natural	M-60	39.9209	6076.019
	M-40	53.4085	7302.186
NaOH	M-60	23.3806	3558.559
	M-40	16.3395	2312.378

En la tabla 3 se muestran los resultados del ensayo de tensión en donde  $\sigma_{max}$ (MPa) es el esfuerzo máximo y  $\epsilon$  (MPa) es el modulo de elasticidad de la probeta, por lo que quien obtuvo un mejor esfuerzo y modulo de elasticidad con respecto a la resina epoxica fue el material compuesto malla 40 sin tratamiento.

Análisis de espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR):

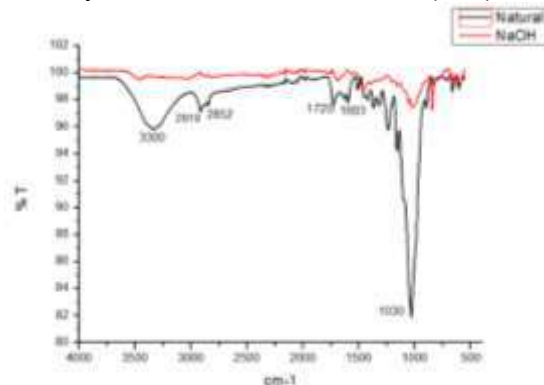


Figura 4 Grafica de analisis de FTIR

La figura 4 muestra el espectro FTIR del bagazo de caña natural en la zona de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ , se compara con bagazo de caña tratado con NaOH. Se aprecia en 3300  $\text{cm}^{-1}$  se refiere a la vibración de tensión y estiramiento de grupo hidroxilo -OH presente en los sacáridos, los siguientes dos picos 2919 y 2852  $\text{cm}^{-1}$  son de estiramiento del enlace C-H. A 1720  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento C=O, seguido de una vibración por flexión del enlace -OH, podría ser absorción de agua a 1603  $\text{cm}^{-1}$ . En 1030  $\text{cm}^{-1}$  se muestra vibraciones de C-O-C, C-OH pertenecientes a la celulosa, al anillo  $\beta$ -glucopiranososa de celulosa característicos de los azúcares piranósicos. [Zara et al, 2010]

Ángulo de contacto:

Tabla 3. Resultados del ángulo de contacto

Malla	40	60	40	60	Resina
	NaOH		Natural		
%	3.5	3.5	3.5	3.5	100
Ángulo	117	120	122	121	121

Los datos obtenidos se muestran en la tabla 3, se observa que el material compuesto con mayor carácter hidrofóbico es el de malla 40 con 3.5% de bagazo de caña sin tratamiento.

Análisis Superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):

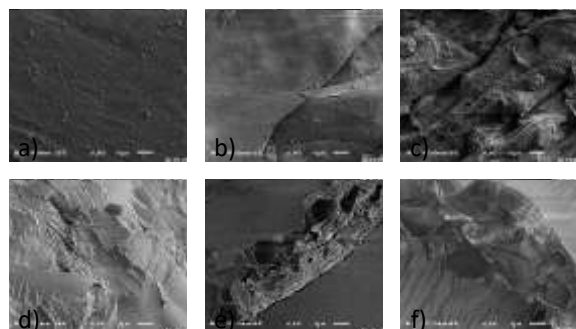


Figura 5 Análisis de SEM a) Resina epóxica b) fibra sin tratamiento c) fibra con tratamiento d) Malla 60 sin tratamiento 3.5% e) Malla 60 con tratamiento 3.5% f) Malla 60 sin tratamiento 3.5%

En la figura 5 se observa en b) y c) existe un cambio en la fibra al ser tratada con NaOH, ya que con este tratamiento alcalino se generan grietas en la superficie de la fibra, lo que nos comprueba la

eliminación de componentes lignoselulósicos [Zara et al, 2010].

En cuanto a los materiales compuestos de resina epóxica y fibra sin tratamiento (figura 9d) y con tratamiento (figura 9f), se observa en el área de corte después del análisis de esfuerzo a la tensión donde los materiales compuestos con fibra tratada se observa una separación de fases mientras que con fibra sin tratar la resina se adhirió mas uniformemente a la fibra.

Conductividad térmica:

Para medir la conductividad térmica, las muestras se colocaron en el aparato de placa calefactora, que mantuvo una temperatura entre 70 y 230  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas, con una temperatura de 10  $^{\circ}\text{C}$  en la placa fría.

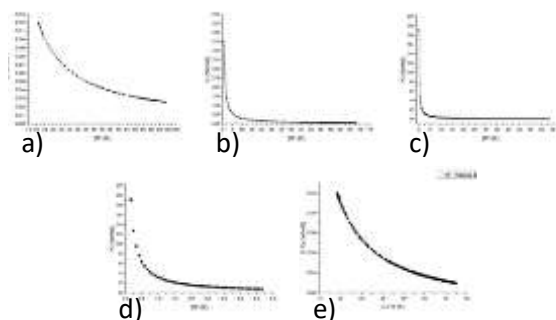


Figura 10. Grafica de conductividad térmica-temperatura 3.5% en peso a) malla 60 sin tratamiento b) malla 40 sin tratamiento c) malla 60 con tratamiento d) malla 40 con tratamiento e) resina epóxica

Las conductividades térmicas del material compuesto se presentan en la figura 10. De acuerdo a los datos obtenidos quien presento una menor conductividad térmica fue la probeta de malla 60 con 3.5% de fibra sin tratamiento como se observa en la (figura 10a).

Tabla 4 Resultados de conductividad térmica

Material compuesto 3.5 %		Conductividad térmica	
		K (W/mK)	D (K)
Resina epóxica		0.1177	56.4
Natural	M-60	0.1198	87.5
	M-40	4.4680	67.8
NaOH	M-60	19.15	58.33
	M-40	19.15	4.17

En la tabla (4) se muestran los resultados de la conductividad térmica, como se menciono anteriormente el que presenta mejor conductividad

térmica es la malla 60 fibra sin tratamiento con 0.1198 W/mK) y una diferencia de temperatura de 87.5 comparando con la resina epóxica.

**Conclusión:**

Los resultados mostraron que el tamaño de la fibra del bagazo de la caña de azúcar mejora considerablemente el ángulo de contacto obteniendo así un material altamente hidrofóbico siendo de menor importancia el tratamiento alcalino. Con respecto a las pruebas mecánicas y térmicas se tiene una mayor respuesta del material compuesto y no influye con el tratamiento alcalino y una partícula pequeña de bagazo obteniendo un mejor amarre mecánico entre la resina epóxica y el bagazo de caña.

**Referencias.**

Aguilar-Rivera N., Effect of Storing of Sugar Cane Bagasse on Physical Properties from Cellulose for Paper, *Journal: Ingeniería Investigación y Tecnología*, **2011**, 12(2):189-197.

ASTM C 177-97, Standard Test Method for Steady State Heat Flux Measurements and thermal Transmission Properties by Means of the Guarded Hot Plate Apparatus, **2004**.

ASTM D 638-02, Standard test method for tensile properties of plastics, **2002**.

ASTM D 790-17, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating, **2003**.

ASTM E-111-97, Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus, **1997**.

Gondra, K., Neira, S., Allue, S., Greaves, W. and Ruiz, J. Estudio del proceso de fabricación de composites de polipropileno reforzados con fibras continuas. *Asociación Española de Materiales Compuestos*, **2018**, 1(1).

Jaramillo, Isaac; Morales, Carolina; Betancur, Argemiro; Cruz, Javier; Gañán, Piedad, Estudio del curado de resinas epóxicas empleando espectroscopía infrarroja, *Dyna*, vol. 71, núm. 143, **2017**, pp. 67-80.

Oliveira, C., Margem, F., Monteiro, S. and Lopes, F. Comparison between tensile behavior of epoxy and polyester matrix composites reinforced with eucalyptus fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, **2017**, 6(4), pp.406-410.

Rodrigues S, Henrique C, Varella R, Fernando F, Flexural strength and modulus of elasticity of different

types of resin-based composites, *dental materials* 21(1),16-21, **2007**.

Salgado-Delgado R., Olarte-Paredes A., Salgado-Delgado A., Vargas-Galarza Z., Lopez-Lara T., Hernández-Zaragoza J., Rico-Rodríguez I., Martínez-Barrera G. An Analysis of the Thermal Conductivity of Composite Materials (CPC-30R/Charcoal from Sugarcane Bagasse) Using the Hot Insulated Plate Technique. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2016**, pp.1-5

Taborda-Rios, J., Cañas-Mendoza, L. and Trisancho-Reyes, J. Estudio comparativo de las propiedades mecánicas de la resina poliéster reforzada con fibra de bambú, como material sustituto de la fibra de vidrio. *DYNA*, **2017**, 84(202), pp.35-41.

Zara, J., Yegres, F., Vargas, N., Cubillan, L., Navas, P., Márquez, M., Empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana Química Viva, vol. 16, núm. 3, **2017**, pp. 17-24 Universidad de Buenos Aires Buenos Aires, Argentina.



## “CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS PVA/Qui/Glu CON CARGAS CONDUCTORAS PPY/NTC”

D. Bravo – Salinas, A. Olarte – Paredes\*, A.M. Salgado – Delgado, R. Salgado – Delgado.

Instituto Tecnológico de Zacatepec /División de Estudios de Posgrado e Investigación/Departamento de Metal-Mecánica/Departamento Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Tecnológico No. 27, Zacatepec Morelos, México C.P.62780, E-mail: [alfredo.op@itzacatepec.edu.mx](mailto:alfredo.op@itzacatepec.edu.mx).

**Resumen:** En el presente trabajo se desarrollaron unas películas compuestas por PVA (PolyVinil Alcohol) con Quitosano. Partiendo de la elaboración de estas, se desarrolló una matriz añadiendo cargas poliméricas de PPy (Polypirrol) en diferentes concentraciones (0.1 g, 0.15 g, y 0.2 g), NTC (Nanotubos de Carbón) a una concentración de 0.005 g y Glutaraldehído el cual tiene como objetivo de que este polímero ayude a entrecruzar las cadenas poliméricas de los materiales obtenidos. Para analizar que el entrecruzamiento del Glutaraldehído fuera real entre estos materiales se hizo una matriz añadiendo 1 mL a la mezcla de los materiales antes señalados y se realizó otra matriz secándolos a vapor de Glutaraldehído. Se procedió a analizar cada una de las muestras obtenidas caracterizándolas por diferentes métodos. Entre ellos se realizó un Análisis mecánico por esfuerzo de tensión, para medir la elasticidad que el material presentaba y se obtuvo el módulo de Young de cada muestra. Se realizó un análisis de espectroscopia de FTIR (infrarrojos por transformada de Fourier) y un análisis SEM (microscopía electrónica de barrido).

### Introducción.

En la actualidad, el uso de plásticos derivados del petróleo a pesar de que ha dado muchas soluciones y es indispensable para la vida diaria ha generado grandes problemas, entre ellos la gran contaminación que se ha ido incrementando en los últimos años, afectando la flora y fauna del planeta. Una posible solución es el reciclaje de ellos. Lamentablemente la cultura de la sociedad no ha llegado a comprender la importancia de dicha acción.

Por tal motivo uno de las principales soluciones a estos problemas es usar materiales similares a los plásticos, pero elaborados sin utilizar petróleo, bio degradables y con las mismas capacidades que estos materiales no han proporcionado en la actualidad y que ahora son indispensables para el ser humano. La solución a esto es el uso de diversos polímeros, donde al mezclar cada uno de ellos se pueden obtener materiales alta mente resistentes, flexibles, con baja deformación, con propiedades físicas y químicas iguales o mejores y con costos menores que los plásticos. Así la mezcla de ellos, puede proporcionar un material de mejor calidad, con una vida útil mayor y con diversas aplicaciones dependiendo de que se esté buscando.

El creciente uso de biopolímeros en la creación de nuevos materiales que pueden tener características en pro al medio ambiente ha ayudado a que las grandes cantidades de desechos disminuyan a un periodo de largo plazo y con ello en un futuro

disminuya la contaminación, es por ello que la creación de un material a base de biopolímeros y cargas conductoras, junto con componentes entrecruzantes, incrementen sus propiedades mecánicas, para una posible aplicación en el campo de semiconductores.

### Parte experimental.

#### Reactivos

- PolíVinil Alcohol: No. de Modelo:PVA, Clasificación : Alcohol Aromático. Apariencia: Polvo, Hidroxilo No.: Monohidrox
- Quitosano: chitosan médium molecular weight, (Sigma - Aldrich. 448877-250G.)
- Glutaraldehído: solución 25%. 50 ml. Acofarma.
- Polipirrol (PPy) conductividad de 10- 50 S/c, (Sigma-Aldrich. CAS Number 30604-81-0)
- NanoTubos de Carbón (NTC): diámetro: 2nm, longitud: tubo corto 1-2um y tubo largo 5-20um, pureza: u0026gt; 91%, 95%, 99

#### Instrumentación.

Los análisis mecánicos por esfuerzo de tensión se realizaron en un equipo de pruebas universales INSTRON 3345, con capacidad de 5 KN.

El análisis por FTIR se realizó usando un equipo Spectrum Two Perkin Elmer en un rango de exploración de 4000-650 cm<sup>-1</sup>, con un grado de resolución de 0.5 cm<sup>-1</sup>.

Las micrografías (SEM) fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM modelo 6010A.

**Obtención de películas**

•Obtención de Quitosano (Qui) 3% peso/volumen  
Se pesó 3 g de Quitosano (peso medio) y se aforó con una solución de ácido acético 2% v/v. La mezcla se mantuvo en baño ultrasónico durante 4 h, hasta obtener una solución homogénea.

•Obtención de PVA/Qui  
Se preparó una solución al 10% p/v de PVA con 0.5 mL de glicerina, manteniendo en calentamiento (60°C) y agitación constante durante 20 min, hasta que el polímero se disolviera. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente y se agregaron 3 mL de Qui 3% p/v hasta homogenizar la mezcla.

•Tratamiento del Polipirrol (PPy)  
En 3 mL de ácido acético concentrado se agregaron las cantidades de PPy a trabajar. Se sometió a ultrasónico durante 4 h.

•Vapor de Glutaraldehído  
Para las muestras que fueron sometidas a vapor de Glutaraldehído se preparó una solución 25% v/v de Glutaraldehído, dejando las muestras expuestas al vapor durante 48 h. (Ver tabla 1).

**Resultados y discusión.**

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de las diferentes pruebas aplicadas a las muestras:

Espesor: (ver tabla 2).

**Caracterización de las películas**

Para la caracterización de las biopelículas obtenidas se hizo uso de 3 técnicas analíticas:

- Análisis Mecánico de Esfuerzo de Tensión
- FTIR
- SEM

**Análisis mecánico por esfuerzo de tensión**

Se obtuvieron diversos gráficos de los análisis de mecánico de esfuerzo de tensión de las muestras

analizadas. Teniendo para las muestras sin Glutaraldehído una mayor deformación y mayor esfuerzo con respecto a los que contenían Glutaraldehído y vapor de Glutaraldehído. (35.7142 MPa).

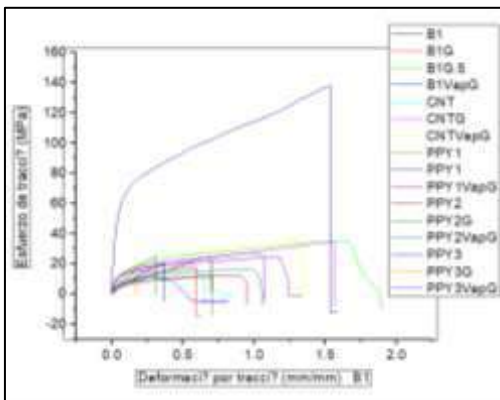
**Tabla 1.** Matriz de trabajo

Muestra	PVA/Qui (2g/3mL)	PPy (g)	Glut. (mL)	Vap. de Glut. 25% v/v	NTC (5 mg)
B1	✓				
PPY1	✓	0.1			
PPY2	✓	0.15			
PPY3	✓	0.2			
B1G	✓		1		
PPY1G	✓	0.1	1		
PPY2G	✓	0.15	1		
PPY3G	✓	0.2	1		
B1VapG	✓			✓	
PPY1 VapG	✓	0.1		✓	
PPY2 VapG	✓	0.15		✓	
PPY3 VapG	✓	0.2		✓	
NTC	✓				✓
NTCG	✓		1		✓
NTCVapG	✓			✓	✓
NTCPPY1	✓				✓
NTCPPY2	✓				✓
NTCPPY3	✓				✓
NTCPPY1G	✓		1		✓
NTCPPY2G	✓		1		✓
NTCPPY3G	✓		1		✓
NTCPPY1VapG	✓			✓	✓
NTCPPY2VapG	✓			✓	✓
NTCPPY3VapG	✓			✓	✓

- a) PVA = Polyvinyl Alcohol
- b) Qui = Quitosano
- c) PPy = Polipirrol
- d) Glut. = Glutaraldehído
- e) Vap. De Glut. = Vapor de Glutaraldehído
- f) NTC = NanoTubos de Carbon

**Tabla 2 -** espesor promedio de las muestras

Muestra	Espesor promedio (mm)
B1,B1G, B1VapG	0.373
PPY1, PPY1G, PPY1VapG	0.533
PPY2, PPY2G, PPY2VapG	0.513
PPY3, PPY3G, PPY3VapG	0.543
NTC, NTCG, NTCVapG	0.450
NTCPPY1, NTCPPY1G, NTCPPY1VapG	0.413
NTCPPY2, NTCPPY2G, NTCPPY2VapG	0.415
NTCPPY3, NTCPPY3G, NTCPPY3VapG	0.403



**Imagen 1:** Gráfico de muestras de muestras totales compuestas por PPy., nanotubos de carbono y Glutaraldehído añadido o secado a vapor.

Para las muestras que contenían PPy 0.1g y Glutaraldehído añadido y secado a vapor se muestra una deformación mayor con un esfuerzo de tracción de 25 MPa., en la muestra utilizada secada a vapor de Glutaraldehído. (2.0833 MPa.).

Al modificar el contenido de PPy en una cantidad de 0.15 g., se presenta que al ser añadido directamente el Glutaraldehído el esfuerzo de tracción alcanza los 25 MPa sin embargo su deformación es menor con respecto a las otras muestras. Mientras que la muestra secada a vapor de dicho polímero tiene un esfuerzo de tracción menor, 15 MPa., pero su deformación incrementa.

Para las muestras de PPy 0.2g., se puede observar que la muestra sin Glutaraldehído a vapor o añadido tiene una mayor deformación y un esfuerzo de tracción superior con respecto a los gráficos totales analizados. Comparando con las muestras utilizando Glutaraldehído, se observa que la muestra de mayor deformación es la que fue secada a vapor de este polímero.

Se muestran películas con Nano Tubos de Carbono con Glutaraldehído añadido y secado a vapor. Se observa en la muestra secada a vapor que presenta un esfuerzo de tracción de 35 Mpa y su deformación está por debajo de la muestra que tiene Glutaraldehído añadido.

Para las películas de PPy 0.1g con Nano tubos de carbono y Glutaraldehído añadido y secado a vapor, se observa que la muestra que contiene Glutaraldehído añadido tiene un esfuerzo de tracción mayor a comparación de las muestras presentadas en el gráfico, y tiene una deformación menor en comparación con ellas.

También se observa que la que no tiene Glutaraldehído añadido o a vapor tiene una deformación mayor pero un esfuerzo de tracción menor en comparación con la muestra que contiene Glutaraldehído añadido.

En el gráfico obtenido para las muestras de PPy 0.15 g., nanotubos de carbono y Glutaraldehído añadido o secado a vapor, se observa que la muestra que no tiene Glutaraldehído añadido o secado a vapor presenta un esfuerzo de tracción mayor que las demás muestras analizadas y una mayor deformación. La muestra que fue secada a vapor es la muestra que tiene un esfuerzo de tracción considerable y tiene una deformación igual que la muestra que tiene Glutaraldehído añadido.

El gráfico de las muestras que contienen PPy 0.2 g., nanotubos de carbono y Glutaraldehído añadido o secado a vapor, se puede observar que la muestra que contiene únicamente cargas de PPy y NTC sin Glutaraldehído añadido o a vapor tiene una deformación mayor que el resto de las muestras analizadas pero la muestra que contiene Glutaraldehído añadido, tiene un esfuerzo de tracción mayor que el resto.

Muestra	Esfuerzo de tracción (MPa)	Deformación (mm)	Módulo de Young (MPa)
B1	25	0.7	35.7142
PPy1VapG	25	1.2	2.0833
PPy2G	25	0.3	83.3333
PPy2VapG	15	1	15
PPy3	140	1.55	90.3225
PPy3VapG	25	1.1	22.7272
NTCVapG	35	1.3	26.923
NTCG	33	1.6	20.625
NTCPPy1G	20	0.4	50
NTCPPy1	13	0.9	14.4444
NTCPPy2	20	1.2	16.6666
NTCPPy3	5	0.8	6.25
NTCPPy3G	13	0.25	52

**Tabla 3.** Comparación de resultados de las muestras totales analizadas.

En la tabla 3 se puede analizar los diferentes resultados obtenidos de los gráficos totales analizados y se observa el módulo de Young obtenido de cada muestra.

A continuación, se presenta la tabla 4 con los datos obtenidos igualados a un esfuerzo de tracción de 25 MPa para su mejor comparación entre ellos.

### Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

Se realizaron las pruebas de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier a las diversas muestras para analizar los grupos funcionales de las moléculas compuestas y la interacción que hubo entre ellas y su desplazamiento, observando dichos cambios con los picos que aparecen dentro de las zonas correspondientes a los grupos funcionales.

Muestra	Esfuerzo de tracción (MPa)	Deformación (mm)	Módulo de Young (MPa)
B1	25	0.7	35.7142
PPy1VapG	25	1.2	2.0833
PPy2G	25	0.3	83.3333
PPy2VapG	25	1.66	15.06
PPy3	25	0.276	90.3225
PPy3VapG	25	1.1	22.7272
NTCVapG	25	0.928	26.923
NTCG	25	1.21	20.625
NTCPPy1G	25	0.5	50
NTCPPy1	25	1.73	14.4444
NTCPPy2	25	1.5	16.6666
NTCPPy3	25	4	6.25
NTCPPy3G	25	0.48	52.08

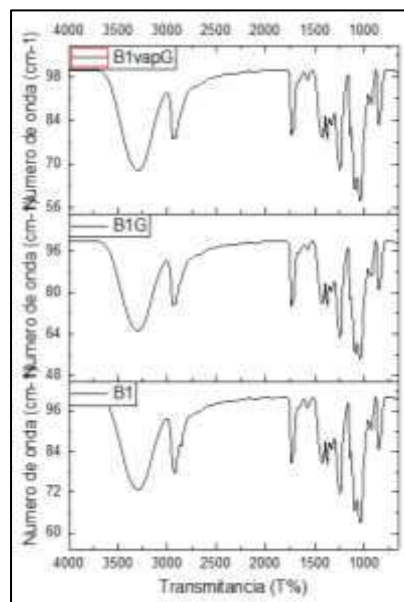
**Tabla 4.** Resultados obtenidos de los análisis mecánicos a un esfuerzo de tracción de 25 MPa

En la imagen 5 se observa en el espectro los resultados obtenidos de los análisis de FTIR aplicados a las muestras blanco de PVA/Qui/Glu secadas a vapor y con Glutaraldehido añadido. Los picos indican la presencia del grupo amino, un grupo funcional derivado del amoníaco o alguno de sus derivados alquilados por eliminación de uno de sus átomos de hidrógeno, donde presentan una tensión, pero no se puede percibir si es una amina primaria o secundaria por que se entrecruzan con las señales del grupo -OH. También se observa una señal exactamente en 1600 y 1500, lo que se puede interpretar con la presencia de una flexión de una amina secundaria, ya que se tienen 2 bandas presentes. Posteriormente se observan picos entre 1360 hasta 1030 donde se presentan los estiramientos del N-H y Calif.-N.

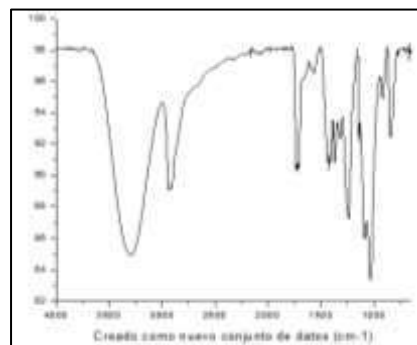
En el siguiente espectro de la imagen 6 se pueden observar los picos del grupo amino en la misma posición que los espectros obtenidos en las muestras blanco, cambiando un poco su posicionamiento debido a la presencia del PPy.

En la imagen 7 se pueden observar los espectros de las muestras con presencia de Nanotubos de Carbón

en la cual la zona alifática presenta un movimiento diferente entre los picos y puede presentarse en esa zona los estiramientos C-N del Carbón alifático. La imagen 8 presenta la presencia del grupo amina por sus diferentes picos. El cambio que se presenta es en la zona alifática donde los picos son más grandes y esto puede interpretarse por la concentración diferente del PPy y NTC.



**Imagen 5:** Comparación de resultados de los análisis de FTIR aplicados a las muestras blanco de PVA/Qui/Glu secadas a vapor y con añadiendo Glutaraldehido.



**Imagen 6:** FTIR de la película PVA/Qui/Glu/PPY

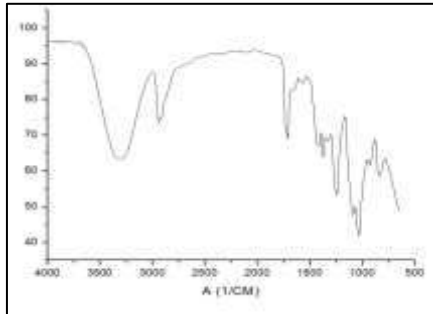


Imagen 7: FTIR de la película de PVA/Qui/Glu/NTC

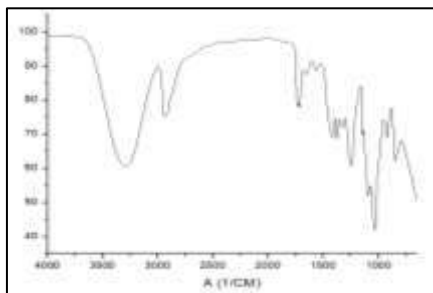


Imagen 8: comparación de FTIR de las muestras NTCPPY1G y NTCPPY3G

**Espectroscopia electrónica de barrido**

Se realizó una espectroscopia electrónica de barrido para observar el comportamiento físico del material.

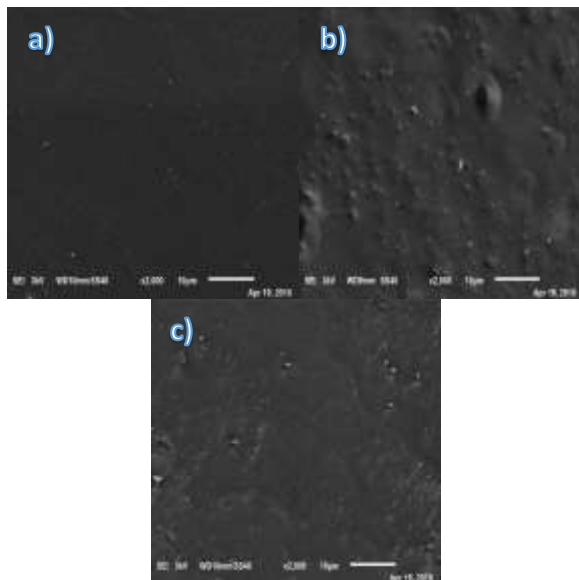


Imagen 10: Micrografía superficial de la muestra a) B1, b) B1G y c) B1VapG

En la imagen 10 se puede observar las muestras blanco, donde fue añadido el Glutaraldehido o fue secada la película a vapor de este. Se puede percibir

que la película sin glutraldehido tiene una superficie plana, en comparación con las películas que tienen Glutaraldehido. Cuando este polímero fue añadido directamente presenta grumos más grandes en comparación con los grumos que presenta la muestra secada a vapor de este.

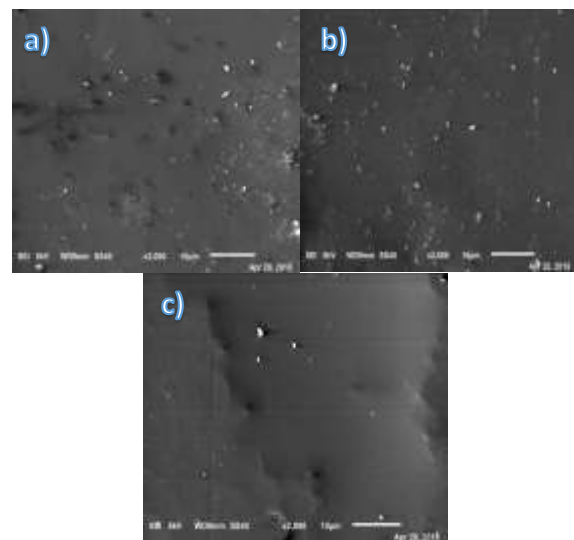


Imagen 11: Micrografía superficial de la muestra a) PPY, b) PPYG y c) PPYVapG

La imagen 11 se observan las micrografías obtenidas para las muestras de películas que tenían cargas de PPY y Glutaraldehido añadido y a vapor donde se puede observar diferentes zonas con grumos, pero al ser secada la muestra a vapor, los grumos no se presentan en forma de gránulos sino de una superficie con grumos más grandes.

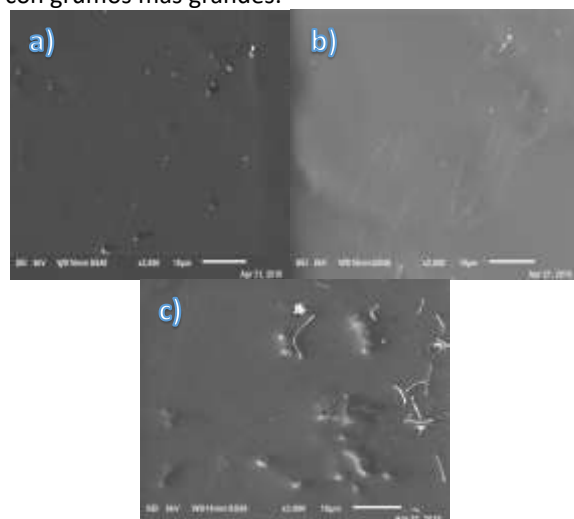


Imagen 12: Micrografía superficial de la muestra a) NTC, b) NTCG y c) NTCVapG

Las micrografías de las muestras de la imagen 12 presentan un mejor acoplamiento del material de Nanotubos de Carbón con Glutaraldehído en comparación con las micrografías anteriores presentadas en la micrografía de la imagen 11.

### Conclusiones.

De acuerdo con los datos obtenidos de los 3 análisis realizados a las muestras se realizaron comparaciones entre ellas y concluimos que las que tienen mejores propiedades tanto físicas como mecánicas son las muestras NTCPPy3G y NTCPPy1G, por que se buscó la inclusión de los elementos PVA/Qui, la cual fue la base de la película añadiendo las cargas poliméricas NTC Y PPy. el Glutaraldehído fue añadido para comparar si secado a vapor o añadido directamente podría realizarse el entrecruzamiento de las moléculas de estos polímeros, obteniendo una película más resistente y evitando la deformación al someterla a esfuerzos mecánicos.

Se obtuvo una deformación de las muestras NTCPPy3G de 0.48mm y un módulo de Young de 52.08 MPa. y de la muestra NTCPPy1G una deformación de 0.5 mm y un módulo de Young de 50 MPa. esto quiere decir que aun que se aplique un estiramiento más grande, en comparación con las demás muestras tendrán una deformación menor a su forma original, por tal motivo tienen propiedades mecánicas mejores y puede ser aplicado en diversos campos, los cuales se pueden ir investigando y orientando con esta información para futuras investigaciones de este tema o similares.

Con respecto al Glutaraldehído se concluye que se obtienen mejores propiedades de resistencia de este material en conjunto con otros polímeros al ser añadido directamente y no secado a vapor.

Se recomienda continuar con esta investigación modificando un poco la cantidad de Glutaraldehído añadida y comparándolas con estos datos ya obtenidos.

### Agradecimientos.

Agradezco a los colaboradores de este artículo, por el apoyo para realizar esta investigación la cual no hubiese sido posible sin ellos. Y a el Tecnológico Nacional de México campus I.T. de Zacatepec por el apoyo otorgado en la convocatoria de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica en los Programas Educativos de los Institutos Tecnológicos Federales y Centros.

### Referencias.

- Gülmen, S. S., Güvel, E. A., & Kızılcın, N. (2015). Preparation and Characterization of Chitosan/ Polypyrrole/Sepiolite Nanocomposites. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 1623–1632.
- C Lárez. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Av. Quim.*, 1(2), 1-15(2006)
- A.M. Salgado-Delgado, 2016. Caracterización morfológica y térmica de un biomaterial compuesto de alta porosidad pHEMA quitosano-cerámica (hidroxiapatita); Vol. 15, No. 2 (2016) 625-632 *Revista Mexicana de Ingeniería Química*.
- Olarte-Paredes, Alfredo. Caracterización eléctrica y térmica de un material compuesto de HDPE/PPy/CB/CNT *Acta Universitaria*, vol. 26, núm. 2, marzo-abril, 2016, pp. 55-62. Universidad de Guanajuato Guanajuato, México.
- K. Tanaka, T. Yamabe, & K. Fukui, (1999). The science and technology of carbon nanotubes (págs. 2-3). Kidlington, Oxford: Elsevier Science Ltd.
- D. V. Benítez Maldonado, (2016). ANÁLISIS ELÉCTRICO Y MORFOLÓGICO DE MATERIALES COMPUESTOS DE Cs/PPY/MWCNT.
- Yi Fang, Yalong Ni, Guohui Zhang, Chun Mao, Xiaohua Huang, Jian Shen, Biocompatibility of CS-PPy nanocomposites and their application to glucose biosensor *Bioelectrochemistry* 88 (2012) 1–7
- Lee, R., Temmer, R., Tamm, T., Aabloo, A. and Kiefer, R. (2013). Renewable antioxidant properties of susceptible chitosan-polypyrrole composites. *Reactive and Functional Polymers*, 73(8), pp.1072-1077.
- Upadhyay, J., Kumar, A., Gupta, K. and Mandal, M. (2015). Investigation of physical and biological properties of polypyrrole nanotubes-chitosan nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 132, pp.481-489.

## Obtención y caracterización de aerogeles compuestos a base de sílice por proceso sol-gel utilizando Nanotubos de Carbón, Negro de Humo y Polipirrol.

René Salgado Delgado<sup>1\*</sup>, Areli M. Salgado Delgado<sup>1</sup>, Alfredo Olarte Paredes<sup>1</sup>, Juan Carlos Ochoa Jaimes<sup>1</sup>, Zully Vargas Galarza<sup>1</sup>, Edgar García-Hernández<sup>1</sup>, Apolonio Vargas Torres<sup>2</sup>, Efraín Rubio Rosas<sup>3</sup>.

1 Tecnológico Nacional de México (TecNM)/Instituto Tecnológico de Zacatepec (ITZ),. Calzada Tecnológico No. 27, C.P. 62780, Zacatepec de Hidalgo, Morelos, México.

2 Instituto de Ciencias Agropecuarias, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Tulancingo, México.

3 Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, BUAP, Prolongación de la 24 Sur y Av. San Claudio, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel C.P. 72570, Puebla, Puebla, México

René Salgado Delgado (renesalgado@hotmail.com).

**Resumen:** En los últimos años, se han llevado a cabo muchos trabajos de investigación sobre aerogeles de sílice debido a sus propiedades y potenciales aplicaciones en áreas tecnológicas. En el presente trabajo, se obtuvieron aerogels compuestos de matriz de sílice y empleando como cargas a NTC / CB / PPY. Los resultados del análisis FTIR muestran la señal de estiramiento para el Si-O-Si del TEOS, así como el estiramiento del C = C del polipirrol y los nanotubos de carbono. Los difractogramas de rayos X corroboran la presencia de la sílice amorfa y diferentes cargas. Sin embargo, en nuestros resultados podemos ver un nuevo pico que se observa en  $2\theta = 13^\circ$  la cual no está reportada. En las micrografías SEM de los Aerogeles podemos observar las cargas y los microporos del material. Las cargas están causando que absorban más agua y también tengan una mayor estabilidad térmica en la primer etapa de degradación debido al enlace de hidrógeno. El análisis de impedancia demuestra que los materiales obtenidos presentan una conductividad eléctrica dentro del rango de los semiconductores. Los resultados de este trabajo generan una contribución al estado del arte para investigaciones futuras en esta área.

### Introducción.

El desarrollo de nuevos materiales con ciertas características controladas es un requisito de las nuevas tecnologías, incluidos los materiales nanoestructurados que pueden tener dimensiones entre 1 y 100 nm [1], la síntesis de estos materiales en condiciones controladas permite obtener una estructura con moléculas organizadas que puede conferir al compuesto: elasticidad, color, transparencia, baja reactividad química, propiedades eléctricas, resistencia térmica y acústica, así como su resistencia a la fractura, entre otras propiedades [2]. En 1930, Kistler propuso reemplazar la fase líquida de un hidrogel por un gas y obtuvo el primer aerogel en 1931 [3]. Los aerogeles tienen grandes propiedades tales como densidad de baja densidad (0.01-0.3 g / cm<sup>3</sup>), área superficial específica alta (100-2000 m<sup>2</sup> / g) y baja conductividad térmica (<0.02 W / mK), debido a su alta porosidad (hasta 99%) nanoestructurado [2,6,7,4]. En general, la formación de aerogeles comprende dos pasos principales: la formación de un

gel húmedo y el secado del gel húmedo para formar un aerogel. Se pueden fabricar diferentes tipos de aerogeles, utilizando sílice, alúmina, óxido de cromo, estaño o carbono como base. La gran mayoría de los aerogeles de sílice que se preparan actualmente utilizan precursores de alcoxi de silicona. Los más utilizados son el tetrametilortosilano (TMOS: Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) y el tetraetilortoosilano (TEOS: Si (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) [4,5,6,8]. Algunas de las aplicaciones de los aerogeles son: como el aislamiento térmico, el aislamiento acústico, los soportes catalíticos, las aplicaciones aeroespaciales [3,9,10,11,12,14]. Los semiconductores son elementos que tienen una conductividad eléctrica menor que un conductor metálico pero más altos que un buen aislante. A temperaturas muy bajas, los semiconductores puros se comportan como aislantes. Sometida a altas temperaturas, mezclada con impurezas o en presencia de luz, la conductividad de los semiconductores puede aumentar drásticamente y alcanzar niveles cercanos a los de los metales. Debido

a esta gran necesidad de obtener aerogeles para el aislamiento térmico, la conducción eléctrica y mecánica es necesario desarrollar nuevos materiales más eficientes con aplicaciones específicas, por eso el presente trabajo obtendrá aerogeles compuestos de una mezcla ternaria (Nanotubos de Carbono / Humo Negro) / Polipirrol) para obtener un nuevo aerogel con propiedades de sinergia [19,20,21,22,23].

**Parte experimental.**

**Materiales.**

Tetraethylorthosilicate (TEOS) CAS:78-10-4, SiC8H20O4 , 208.33 g/mol; Hydrochloric acid (HCl) CAS: 7647-01-0; Ethanol (CH3CH2OH) CAS: 64-17-5 ; Ammonium hydroxide (NH4OH), CAS: 1336-21-6 ; Carbon nanotubes (NTC) Sigma-aldrich CAS:308068-56-6; Carbon Black(CB), CB: Química Meyer, CAS: 1333-86-4; polypyrrole(PPY) Sigma-Aldrich CAS: 30604-81-0. Ultrapure CO2 , Infra SA. de CV.

**Preparación.**

Se preparó TEOS / etanol / agua en una relación molar 1/9/6 mediante agitación constante en un baño ultrasónico. Se añadió HCl 1N hasta pH = 2. La mezcla resultante se colocó en un recipiente sellado y se sometió al baño ultrasónico a 60 ° C durante 1 h. Después de este tiempo, se añadió hidróxido de amonio en la misma proporción que HCl, continuando con agitación durante 24 h. Los aerogeles obtenidos se secaron en condiciones supercríticas (1000 psi) en una atmósfera de CO2 [16, 17, 18]. Este mismo procedimiento se siguió para el resto de la matriz de trabajo al agregar las cargas en diferentes proporciones en % en peso TEOS/NTC/CB/PPY : mezcla binaria: 99.4/0.6 ; mezcla ternaria: 99.4/0.3/0.3; mezcla cuaternaria: 99.4/0.2/0.2/0.2. Los aerogeles obtenidos se caracterizaron estudiando sus propiedades mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de impedancia (IES) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

**Resultados y discusión.**

**Análisis de Espectroscopia Infrarroja (FTIR)**

Los aerogeles se caracterizaron por análisis FTIR; La figura 1 muestra los espectros FTIR de aerogeles con los principales picos de adsorción característicos. El pico en 1080 cm-1 corresponde al modo vibratorio de estiramiento del Si-O-Si de la estructura TEOS (esta señal ya se ha informado en cuanto a la red de silicio

denso presente) [24,25]. En 1600 cm-1 podemos observar un pico que corresponde al modo vibratorio de estiramiento del C = C presente en estructuras de polipirrol y nanotubos de carbono. Los diferentes rellenos utilizados reducen la resistencia de la señal de estiramiento O-H (3000-3500 cm-1). Esto se debe a la estructura alifática de los rellenos.

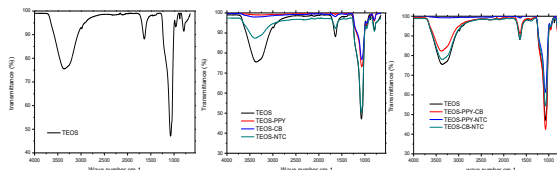


Figura 1. Espectros FT-IR of a) the silica aerogel, b) TEOS, TEOS-NTC, TEOS-PPY ,TEOS-CB and c) TEOS, TEOS-PPY-CB, TEOS-PPY-NTC and TEOS-CB-NTC

**Propiedades Térmicas**

**(Análisis Termogravimétrico, TGA).**

Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TGA) (Netzsch, instrumento STA449F3 Jupiter) calentando muestras en polvo de 25 a 800 ° C a 10 ° C / min en una atmósfera de nitrógeno.

Las muestras presentan una señal de pérdida en peso a 105 ° C (ver Figura 2) que se atribuye principalmente a la pérdida de agua contenida en nuestro material, la mayor pérdida de peso se observa en el rango de 150 ° C a 500 ° C y está directamente relacionado con la deshidroxilación de la superficie, para aerogeles que contienen PPY, NTC o CB como material de refuerzo.

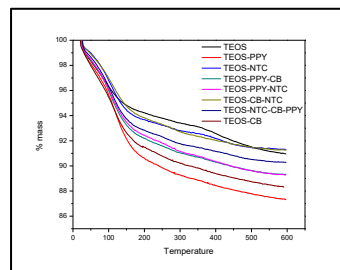


Figura 2. Análisis termogravimétrico de aerogeles de sílice (TEOS) y aerogeles con las diferentes cargas utilizadas (PPY, NTC, CB).

Lo anterior se discute en un trabajo previo al usar solo el PPY donde se menciona que esta carga desaparece cerca de los 200 ° C [22]. Los datos TGA para muestras se presentan en la Tabla 1.



Los resultados muestran que las cargas utilizadas aumentan la estabilidad térmica de los materiales en la primera etapa de degradación correspondiente a la liberación del agua absorbida. Se puede observar que las cargas utilizadas en estos materiales disminuyen el porcentaje de residuos en el análisis térmico de los aerogeles obtenidos.

Tabla 1. Análisis Termogravimétrico. Resultados de Temperatura y Pérdida en peso 1a Etapa de Degradación..

Aerogel : Material compuesto	Temperatura (°C)	% Pérdida en peso
TEOS/CB	123.744	6.028
TEOS/PPY	122.015	6.004
TEOS/CB/NTC	111.521	3.596
TEOS/NTC	109.64	3.731
TEOS/NTC/CB/PPY	108.354	4.212
TEOS/PPY/NTC	107.189	4.362
TEOS/PPY/CB	105.546	4.403
TEOS	96.531	3.519

**Análisis de Difracción de Rayos X**

Se utilizó un difractor de rayos X, modelo D8 Discovery, marca Bruker, 40 kV y 40 mA con una fuente de radiación de CuKα1, en un rango de 20 a 5-65 °C y de 5-45 °C. Usando un tiempo de paso de 43.2 s. a temperatura ambiente.

La Figura 3 muestra que los difractogramas de rayos X de los aerogeles obtenidos y pueden corroborar la presencia del pico aproximadamente  $2\theta = 23^\circ$  son típicos para la sílice amorfa [19] y un ángulo de  $26.6^\circ$  (Figura 3a) corresponde a la parte amorfa del polipirrol. Sin embargo, en nuestros resultados podemos ver un nuevo pico que se observa en  $2\theta = 13^\circ$  que no se reporta en la literatura (Figura 3c).

Es importante tener en cuenta que al agregar las cargas, esta señal desaparece, lo que indica que hay cambios estructurales en los materiales. Podemos observar un ángulo de difracción de  $26.6^\circ$  que corresponde a la banda amorfa para el polipirrol y dos

ángulos de difracción a  $24^\circ$  y  $44^\circ$  para el negro de humo, de los cuales el primero coincide con la estructura amorfa del TEOS a  $23^\circ$  y polipirrol  $26^\circ$ . Cabe señalar que la señal de  $44^\circ$  es muy pequeña [17, 21].

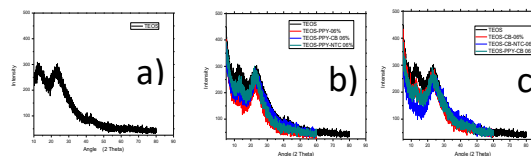


Figure 3. X-ray diffraction. Silica aerogels (TEOS) and aerogels with the different loads used (PPY, NTC, CB).

**Espectroscopia de Impedancia.**

La Figura 4 muestra la conductividad específica de los aerogeles compuestos. La mezcla cuaternaria (TEOS-CB-NTC-PPY) es la que presenta el mayor valor de conductividad eléctrica  $1.4 \times 10^{-10}$  siemens/cm seguido de las mezclas binarias (TEOS-CB, TEOS-NTC y TEOS-PPY). En general, la conductividad eléctrica específica obtenida para estas mezclas binarias es de aproximadamente  $1,0$  a  $1,2$  ( $\times 10^{-10}$  siemens/cm). La conductividad eléctrica de todas las mezclas (binarias, ternarias y cuaternarias) es de aproximadamente  $8 \times 10^{-11}$  a  $1.4 \times 10^{-10}$  con una frecuencia de  $1 \times 10^{-13}$ . Hay informes de polietileno con PPY con una conductividad eléctrica de  $1.052 \times 10^{-10}$  siemens/cm (usando concentraciones del 5% de PPY en comparación con nuestros materiales) [13,15, 26,27]. Es importante tener en cuenta que podemos usar menos cantidad de carga para lograr conductividades eléctricas apropiadas.

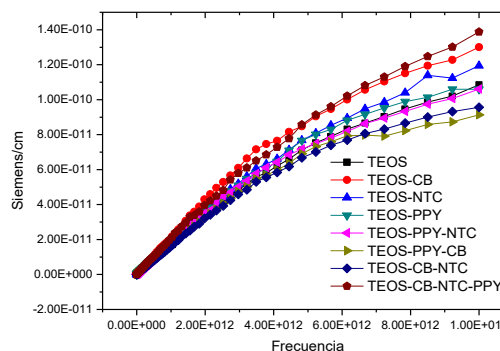


Figure 4. Conductividad Especifica de los Aerogeles compuestos. Aerogeles de sílice (TEOS) y aerogeles de sílice con diferentes cargas (PPY, NTC, CB).

La Tabla 2 muestra un análisis estadístico de varianza con un factor de la respuesta a la resistividad eléctrica de los aerogeles obtenidos en función de las cargas. El análisis se realiza utilizando una tabla de ANOVA con un nivel de significancia de 0.05 estableciendo una Hipótesis nula ( $H_0$ : TEOS = TEOS-CB = TEOS-NTC = TEOS-PPY = TEOS-CB-NTC = TEOS-PPY-CB = TEOS-PPY-NTC = TEOS-NTC-CB-PPY) y una hipótesis alternativa ( $H_1$ : los medios de los tratamientos son diferentes).

Si  $F_{calc} > F_{tab}$  entonces  $H_1$  es aceptado y  $H_0$  es rechazado.

Si  $F_{tab} > F_{calc}$ , entonces se acepta  $H_0$  y se rechaza  $H_1$

Los resultados muestran que  $F_{calc} > F_{tab}$  por lo tanto acepta  $H_1$  cuando se demuestra que los tratamientos son diferentes, por lo que el uso de las cargas influye significativamente en los resultados.

Tabla 2. Análisis de varianza de los resultados de conductividad eléctrica de los aerogeles compuestos.

Origen de la variación	Suma de Cuadr.	Grados de Libertad	Promedio de Cuadrados	F(calc)	Prob.	Valor crítico de F(Tab)
Entre los Grupos	6.47 05E+ 14	7	9.2436 E+13	1069 1.72 23	3.06 09E- 15	3.50 0463 86
Dentro de los Grupos	6.91 64E+ 10	8	864552 7621			
Total	6.47 12E+ 14	15				

$H_0$ : TEOS = TEOS-CB = TEOS-NTC = TEOS-PPY = TEOS-CB-NTC = TEOS-PPY-CB = TEOS-PPY-NTC = TEOS-NTC-CB-PPY  
 $H_1$ : Los tratamientos son significativos.

**Caracterización Morfológica**

Para el estudio de la distribución de carga, se utilizará un microscopio electrónico de barrido JEOL (SEM), modelo JSM-6010A. Se empleó un alto vacío, 3500x a 20kV. La Figura 5 muestra las micrografías (SEM) de nuestros aerogeles. En estas imágenes puede ver la porosidad de nuestros materiales y también la presencia de algunas de las cargas que se agregaron a nuestros aerogeles como el NTC (figuras 5c), CB (figura 5e) y PPY (figura 5g). Los aerogeles tienen microporos de aproximadamente 0,03 micras

correspondientes a 33 nm (micrografías SEM a 1700X: b, d, f, h, j). La Figura 6 muestra los microporos del material y en la Figura 7 podemos ver el diámetro de los nanotubos que es aproximadamente de 83 nanómetros. En la literatura, existen informes de aerogeles de TEOS en los que se menciona que se han obtenido una porosidad o espacios internos del material de 50 a 100 nm coincidiendo con los que estamos obteniendo [23].

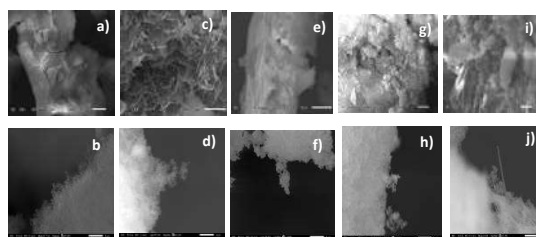


Figura 5. SEM micrografías de los aerogeles compuestos. a-b:TEOS , c-d:TEOS-NTC, e-f:TEOS-CB, g-h:TEOS-PPY, i-j:TEOS-CNT-CB-PPY.

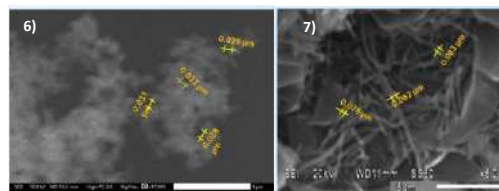


Figure 6. SEM micrografías de aerogeles compuestos. d: TEOS-CB to 17000X.

Figure 7. SEM micrografía de aerogeles compuestos. c: TEOS-NTC to 5000X.

**Conclusiones.**

En este trabajo, los aerogeles compuestos se obtuvieron utilizando la técnica de sol-gel con diferentes cargas (NTC, CB, PPY) los cuales se secaron en condiciones supercríticas. Los aerogeles compuestos se caracterizaron por diferentes técnicas. FTIR muestra los grupos funcionales característicos de la red de aerogeles de TEOS y las diferentes cargas. La adición de estas cargas está causando ciertas propiedades hidrofílicas a nuestros aerogeles ya que absorben más agua y también tienen una mayor estabilidad térmica en esta primera etapa de degradación debido a enlaces de hidrógeno que son generados por el agua. El análisis de rayos X muestra algunos cambios estructurales en nuestro material debido a la presencia de cargas; por otro lado, la espectroscopia de impedancia nos muestra que el uso de cargas en nuestro material

contribuye a dar una respuesta de conductividad eléctrica en órdenes de  $\times 10^{-10}$  (siemens / cm) como ya se ha informado en otros trabajos en el empleo de otras cargas. Los resultados estadísticos muestran que las cargas utilizadas influyen de manera significativa en la resistividad eléctrica del aerogel obtenido con niveles de confianza de 0.05 (5%).

La porosidad de los aerogeles se confirma mediante SEM que tiene un valor promedio de 0,03 micrómetros equivalente a 33 nm. Los resultados proporcionan información importante para el trabajo futuro relacionado con la obtención de aerogeles con propiedades eléctricas y resistencia térmica.

### Referencias.

- [1] Foladori, G. *Probl. Desarro.* 2016, 47(186), 59–81.
- [2] Soleimani Dorcheh, A. and Abbasi, M. H. J. *Mater. Process Technol.* 2008, 199, 1, 10–26.
- [3] Kistler, S. S. J. *Phys. Chem.*, 1931, 36(1), 52–64.
- [4] Anderson, A. M; Wattley, C. W. and Carroll, M. K. J. *Non. Cryst. Solids.* 2009, 355( 2), 101–108.
- [5] Tamon, H; Kitamura, T; and Okazaki, M. J. *Colloid Interface Sci.*, 1998, 197(2), 353–9.
- [6] Sarawade, P. B; Kim, J.K; Kim, H.K. and Kim, H.T. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 254(2), 574–579.
- [7] Hrubesh, L. W. J. *Non. Cryst. Solids*, 1998, 225(0), 335–342.
- [8] Gleiter, H. *Pergamon Nan&tructurcd Mater.*, 1995, 6(1-4), 3-14.
- [9] Cuce, E; Cuce, P. M; Christopher, J. Wood C.J; Riffat, S.B. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, 34, 273–299.
- [10] Memioğlu, F; Bayrakçeken, A; Öznülüer, T. and Ak, M. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37(21), 16673–16679.
- [11] Macías, C; Haro, M; Parra, J. B; Rasines, G; and Ania C.O; *Carbon N. Y.*, 2013, 63, 487–497.
- [12] Li, Z; Cheng, X; He, S; Shi, X. and Yang, H. J. *Sol-Gel Sci. Technol.*, 2015, 76(1), 138–149.
- [13] Ying S. et al., *Synthetic Metals*, 2016. 218, 50–55.
- [14] Li, Z.; Gong, L; Cheng, X; He, S; Li, C. and Zhang, H. *Mater. Des.*, 2016, 99, 349–355.
- [15] Nahar L. and Arachchige I. *JSM Nanotechnol. Nanomedicine*, 2013. 1, 1–6,
- [16] Guangwu, L; Xingyuan, N. and Yangang, L. *Synthesis and Characterization of silica aerogel and its composite materials*, Ed. IEEE: China; 2015, p. 156–159.
- [17] Zhou, S; Wang, M; Chen, X. and Xu, F. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2015, 3(12), 3346–3354.
- [18] Yang, Q; Wang, L; Xiang, W; Zhou, J. and Hua Tan, Q. *Polymer (Guildf.)*, 2007, 48(12), 3444–3451.
- [19] Tadjarodi, A; Haghverdi, M. and Mohammadi, V. *Mater. Res. Bull.*, 2012, 47(9), 2584–2589.
- [20] Noparvar-Qarebagh, A; Roghani-Mamaqani, H. and Salami-Kalajahi, M. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, 224, 58–67.
- [21] Rasines, G; Lavela, P; Macías, C; Zafra, M. C; Tirado, J. L. and Ania, C. O., *J. Electroanal. Chem.*, 2015, 741, 42–50.
- [22] Cheng, Q; Pavlinek, V; Li, C; Lengalova, A; He, Y. and Saha, P. *Materials Chemistry and Physics.*, 2006, 98, 504–508.
- [23] Jennings, A. R; McCollum, J; Wilkins, A. J; Manni, S. M. and Iacono, S. T. *RSC Adv.*, 2017, 7(35), 21962–21968.
- [24] Muller, D; Pinheiro, G.K; Bendo, T; Gutiérrez Aguayo A.J.; Barra, G. M. O. and Rambo, C.R. *Journal of Nanomaterials.*, 2015, 2015, 1-6.
- [25] Al-Oweini, R. and El-Rassy, H. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 919(1–3), 140–145.
- [26] Tang, W; Santare, M. H; & Advani, S. G. *Carbon*, 2003, 41(14), 2779–2785.
- [27] Salgado-Delgado, R., Olarte-Paredes, A., Salgado-Delgado, A. M., Vargas-Galarza, Z., García-Hernández, E., Rubio-Rosas, E., López-Lara, T., & Hernández-Zaragoza, J. B.. *Acta Universitaria*, 2016, 26(2), 55-62.

## Obtención de ceras a partir de PEBD degradado en presencia de zeolita

Ma. Guadalupe Sánchez- Anguiano<sup>\*</sup>, Nancy A. Pérez-Rodríguez, Perla Elizondo-Martínez, María C. García López

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, Av. Universidad s/n. CP 66451, Nuevo León, México. [maria.sanchezang@uanl.edu.mx](mailto:maria.sanchezang@uanl.edu.mx)

**Resumen:** En el presente trabajo se obtuvo un compuesto derivado de la degradación térmica del polietileno de baja densidad (PEBD) en presencia de zeolita, con el fin de probar su potencial aplicación en la remoción de hidrocarburos fracción media presentes en agua. La degradación del PEBD se realizó en un sistema sólido-sólido. En un vaso de precipitado se colocó el PEBD en polvo y zeolita natural en relación 1:1 w/w, la mezcla se introdujo en una estufa a 200 °C, variando el tiempo en 2, 4 y 6 h. El producto obtenido, denominado cera, se separó de la zeolita mediante extracciones con tolueno, la cera se caracterizó mediante FT-IR, GPC y DSC. Las ceras provenientes del PEBD degradado se probaron en la remoción de diésel, los productos se pusieron en contacto con 8.0 mL de una solución acuosa de 1000 ppm de diésel bajo agitación constante durante dos horas. Transcurrido este tiempo, se separó la cera y se le extrajo el diésel que absorbió con cloruro de metileno, para ser analizado mediante CG/FID.

### Introducción.

El PEBD es uno de los polímeros que se desechan en grandes cantidades, al ser un material inerte es difícil su degradación siendo uno de los contaminantes ambientales plásticos de mayor abundancia en el ambiente. Por lo que es importante el reciclaje de este material, dándole uso a los desechos o degradándolos para obtener otros materiales de aplicación industrial.

Por otro lado, el gran crecimiento de la industria petrolera genera ocasionalmente problemas de contaminación en mantos acuíferos por derrames de hidrocarburos; ya sea en descargas residuales, en mares o en ríos<sup>[1]</sup>.

El 16 de agosto del 2014 un derrame de petróleo afectó siete kilómetros del río San Juan en Cadereyta N.L. por una toma clandestina en el oleoducto Madero-Cadereyta, el principal objetivo de las labores de contención fue evitar que los contaminantes llegaran a la presa el cuchillo, una de las principales reservas de agua en Nuevo León<sup>[2]</sup>. Una de las principales estrategias usadas durante la primera etapa del derrame son las barreras de contención, fabricadas con materiales sintéticos como las fibras de polietileno; por lo que el uso de matrices poliméricas es un área de estudio en la remoción de hidrocarburos (HC), en este tipo de aplicaciones el diámetro de la fibra y la porosidad del polímero son aspectos importantes en la remoción de HC, al igual que algunas propiedades del petróleo como viscosidad y tamaño de cadena de los HC

presentes, estos son factores importantes en la capacidad de retención utilizando plásticos como barrera de contención<sup>[3]</sup>. El polietileno de baja densidad (PEBD) se utiliza ampliamente en estas aplicaciones, por lo que una de las alternativas es degradarlo parcialmente para obtener cadenas cortas que potencialmente creen atracción hacia las cadenas cortas del petróleo que no fueron retenidas en la primera barrera de contención. Con el fin de degradar el PEBD, se pueden aplicar catalizadores como las zeolitas y calentamiento térmico de hasta 500 °C, y de esta manera obtener productos semejantes a los combustibles<sup>[4,5]</sup>.

Las zeolitas son minerales de aluminio-silicato, y tienen diferentes estructuras moleculares, dependiendo de su composición, estos minerales ayudan a acelerar la ruptura de las cadenas del PEBD, disminuyendo la temperatura de degradación hasta 200-300 °C<sup>[6]</sup>. El objetivo de este trabajo es degradar parcialmente el PEBD en presencia de zeolitas para obtener un material con potencial aplicación en la remoción de diésel presente en agua.

### Parte experimental.

**Materiales.** Se utilizó tolueno grado analítico (Sigma, 99.8%), PEBD (SCG chemicals, pellets), zeolita (ZeoMex), nitrógeno gas, todos los reactivos fueron utilizados tal como se recibieron, sin purificación previa

**Instrumentación.** FT-IR (Thermo, NICOLET380), DSC (TA Instruments SDT Q600) y GPC (YL9100 de HPLC System), CG/FID (Varian Mod 3700).

**Metodología.** La zeolita se activó mediante calentamiento a 200°C durante 2 h<sup>[7]</sup>. Para la degradación se pesó PEBD y zeolita natural en relación de 1:1, la mezcla se introdujo en una estufa a 200 °C durante 2, 4 y 6 h.

Al producto de degradación se le adicionaron 60 mL de tolueno y se calentó a 70 °C durante 30 min, la solución se filtró utilizando papel filtro Whatman 2, al líquido resultante se le evaporó el tolueno. El producto obtenido fue denominado cera y se caracterizó mediante DSC, IR y GPC.

Para los ensayos de remoción se preparó una solución de 1000 ppm de diésel. Se colocaron 8 mL de la solución en tubos de ensayo con rosca y se le adicionó 0.1 mg de la cera, se mantuvo en agitación a 200 rpm y 25 °C durante 2 h. Enseguida se separó la cera de la solución, y se le extrajo el diésel con cloruro de metileno. El diésel removido se analizó mediante cromatografía de gases.

**Resultados y discusión.**

En la Tabla 1 se muestran los productos obtenidos de la degradación, así como la cantidad de cera extraída de cada uno y la cantidad de compuestos volátiles que perdió durante la degradación.

Tabla 1. Cera obtenida en la degradación de PEBD.

Clave	Tiempo (h)	% Cera
ZePE1	2	4.18
ZePE2	2	4.33
ZePE3	4	4.73
ZePE4	4	4.32
ZePE5	6	5.96
ZePE6	6	6.7

Los compuestos volátiles que se generan son menor al 2%; lo que indica que bajo las condiciones utilizadas el rompimiento de cadenas del PEBD no llega hasta la formación de gases, en cuanto a extracción de cera no existe una tendencia que diga que el tiempo de degradación entre dos y cuatro afectaría la obtención de esta. La degradación es un proceso de ruptura de cadenas intenso, aleatorio y no alcanza a estabilizarse (alcanzar un equilibrio) durante las primeras cuatro horas, por lo que no

existe una tendencia tanto en la pérdida de peso como en la formación de cera. En cambio durante seis horas de calentamiento, hay mayor ruptura de enlaces, por lo que se obtiene mayor cantidad de producto. Los materiales de partida así como las ceras se caracterizaron por FT-IR.

En el espectro FT-IR del PEBD utilizado para la degradación presenta en 2916 y 2849 cm<sup>-1</sup> dos bandas de tensión características del C-H de las cadenas del polietileno y una banda característica de la flexión del grupo metileno en 1467 cm<sup>-1</sup> como se puede observar en la Figura 1.

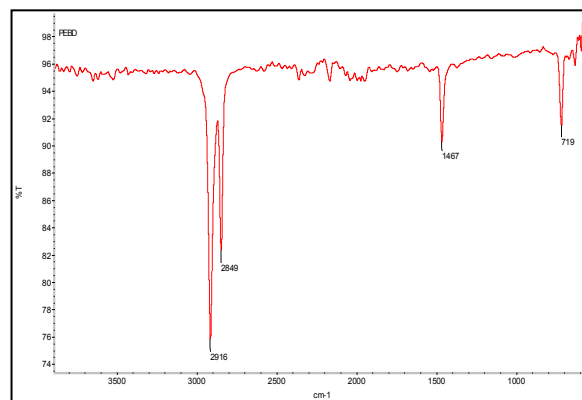


Figura 1. Espectro del PEBD sin degradar.

Como se observa en la Figura 2, en el espectro FT-IR de uno de los productos obtenidos de la degradación (cera), se presentan en 2918 cm<sup>-1</sup> y 2851 cm<sup>-1</sup> las bandas de tensión de C-H y en 1462 cm<sup>-1</sup>, la banda de flexión del grupo metileno, bandas características de una cera de PEBD, sin embargo; a 1713 cm<sup>-1</sup> se presenta una banda que se atribuye a grupos carbonilo (C=O) lo que indica la formación de este grupo en el producto final. Se cree que los radicales formados por la ruptura de las cadenas de PEBD en la degradación interactúan con el O<sub>2</sub> del medio.

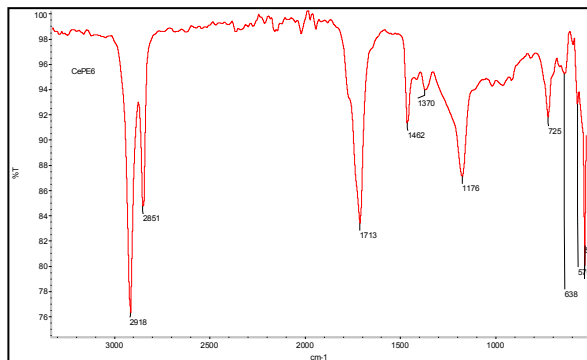


Figura 2. Espectro de la cera obtenida al degradar PEBD.

Los resultados de GPC de las ceras obtenidas a diferente tiempo de degradación se muestran en la Tabla 2, no fue posible determinar el PM del PEBD sin degradar debido a su insolubilidad. Sin embargo, al obtener productos (ceras) solubles, se infiere que sí resultó degradado durante el proceso de calentamiento en presencia de zeolita.

Tabla 2. Resultados obtenidos de GPC en el PEBD degradado.

Producto	Mw	Mn	Pd
ZePE1	2789	1535	1.82
ZePE3	2719	1531	1.77
ZePE5	2280	1387	1.64

La masa molecular de la cera ZePE1 es  $2789 \text{ gmol}^{-1}$ , lo que quiere decir que el PEBD se degradó a un promedio de cadenas de 99 unidades repetitivas (UR), para la ZePE3 es  $2719 \text{ gmol}^{-1}$  teniendo cadenas con promedio de 97 UR y en la ZePE5 la MM es de 2280 con cadenas de 81 UR.

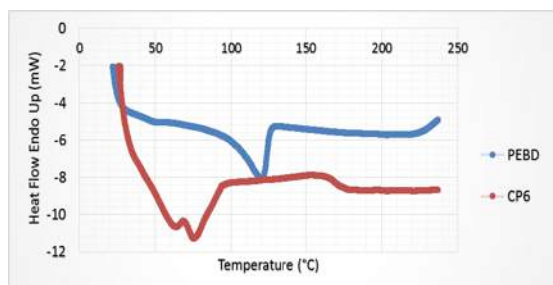


Figura 3. Termograma DSC del PEBD y la cera CP6.

En la Figura 3 se observan las gráficas obtenidas mediante DSC del PEBD sin degradar y uno de los productos de degradación, se aprecia para el polietileno (línea azul) el proceso de la fusión ( $T_f$ )

aproximadamente en  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , en la cera (línea roja) la  $T_f$  disminuye entre  $60$  y  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , debido a la disminución del tamaño de sus cadenas, comprobando mediante este medio la degradación del PE.

### Remoción de diésel

En la Tabla 3 se muestra la cantidad de diésel removido al poner en contacto una solución acuosa de  $8 \text{ ppm}$  con cada una de las ceras. Adicionalmente se utilizó la zeolita para remover diésel bajo las mismas condiciones. El diésel removido (segunda columna), corresponde a la cantidad de diésel absorbido por la cera y que fue extraído con cloruro de metileno. Partiendo de una solución acuosa contaminada con  $500 \text{ ppm}$  de diésel, se determinó que la cera obtenida del PEBD degradado a seis horas, fue la que removió mayor cantidad. La capacidad de absorción de diésel reportada para el PEBD sin degradar es  $1.4 \text{ mgg}^{-1}$  [8].

Tabla 3. Remoción de diésel de los productos de degradación.

Muestra	diésel removido (mg)	Adsorbente (g)
ZePE1	2.06	0.110
ZePE3	3.41	0.101
ZePE5	4.27	0.091
Zeolita	0.64	0.107

La remoción se determinó de manera semicuantitativa comparando el área bajo la curva en el cromatograma de gases, de un estándar de  $500 \text{ ppm}$ , contra el área bajo la curva del diésel extraído directamente de la cera con cloruro de metileno, Figura 4. Comparativamente es apreciable que el área bajo la curva es menor para el diésel extraído de la cera del PEBD degradado. El trabajo a futuro del presente proyecto consiste en determinar la capacidad de remoción de la cera obtenida del PEBD degradado, así como la cinética de remoción.

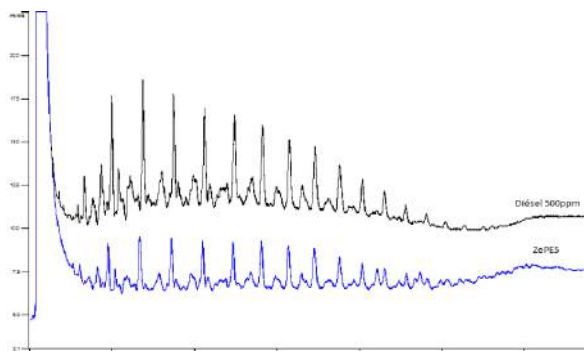


Figura 4. Cromatograma de diésel correspondiente a estándar de 500 ppm (negro) y el extraído de cera de PE (azul).

### Conclusiones.

Se logró degradar térmicamente PEBD con zeolita obteniendo un material que potencialmente se puede aplicar en la remoción de diésel presente en agua contaminada. Se demostró mediante GPC que la cera obtenida a 2 h de calentamiento en presencia de zeolita presenta un promedio de 99 unidades repetitivas, al aumentar el tiempo a 6 h se favorece la dispersidad y se disminuye el tamaño de cadenas a 81 UR. Por lo que al aumentar el tiempo de calentamiento, se obtiene un producto que presenta mayor capacidad de remoción de diésel, sin embargo, esta remoción no es significativa comparada con la cera obtenida con cuatro horas de calentamiento. Por lo que en futura aplicación a nivel industrial, sería preferible fijar el proceso a cuatro horas.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por las facilidades otorgadas.

### Referencias.

1. Pemex petroquímica. Foro 2013 <http://www.ptq.pemex.mx/productosyservicios/ev>

entosdescargas/ (Accesado el 28 de agosto de 2015).

2. LAJORNADA.UNAM- <http://www.jornada.unam.mx/ultimas/2014/08/25/sacan-15-mil-toneladas-de-material-contaminado-del-rio-san-juan-nl-9972.html>(Accesado el 10 de septiembre de 2015).
3. Jing, W.; Nü, W.; Li, W.; Hua, D.; Yong, Z.; Lei, J. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity. *Appl. Mater. Interfaces*. 2012, 4, 3207–3212.
4. Wang, G.; Guo-Ming, Z.; Bo, W. Catalytic degradation of low-density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, 84, 493-497.
5. Bustamante, P. La degradación de los plásticos. *Revista Uviresidad Eatif*, 2012, 94, 67-86.
6. Botello, F.; Avalos F.; Camporredondo, E. Pirólisis del polietileno en presencia y ausencia de catalizadores arcillosos. *Prospect*, 2010, 8(1), 95-100.
7. Javier, R.; Maria, S. Degradación parcial de polietileno de baja densidad usando zeolita o arcilla como catalizador. Tesis para el grado de Licenciatura, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, Nuevo León, México, 2011, 1-5.
8. Edoga, M.; Kovo, A.; Oledibe, C. Remediation of a simulated petroleum polluted water using pulverised used: Water sachet (Polyethylene). *J. Chem. Eng. Mater. Sci*, 2014, 5, 33-36.

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIÉSTERES-URETANOS ENTRECruzADOS

Cecilia Vela-Rea<sup>a</sup>, Angel Marcos-Fernández<sup>b</sup>, Antonio Martínez-Richa<sup>a\*</sup>.

<sup>a</sup> División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato. Noria Alta S/N, Noria Alta, 36050. Guanajuato, Gto. México. <sup>b</sup> Departamento de Física de Polímeros, Elastómeros y Aplicaciones Energéticas, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC)

**Resumen:** En este trabajo se realizó la síntesis de varios poliésteres-uretanos a partir de diferentes materias primas: tres diferentes PCL-dioles lineales (obtenidos a partir de  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) y un diol mediante biocatálisis), dos diferentes isocianatos y dos derivados de la PCL con funcionalidad mayor a 2. Se obtuvieron 24 diferentes combinaciones de los anteriores reactivos, utilizando una relación de a) 80:20 y de b) 90:10, de PCL-diol:Poliol (PCL-polioles con funcionalidades mayor a 2). Los poliuretanos obtenidos se caracterizaron por diferentes técnicas, tales como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), Calorimetría diferencial de barrido (DSC), y sus propiedades mecánicas (gráficas de esfuerzo-deformación). Asimismo, se llevaron a cabo pruebas de solvatación para determinar la pérdida en peso durante el proceso de solvatación, el porcentaje de hinchamiento y el porcentaje de fracción gel. Este estudio permite observar las diferentes propiedades de los poliuretanos a medida que se modifica la estructura de las cadenas poliméricas debido a la existencia de entrecruzamiento.

### Introducción.

Los polímeros juegan un papel muy importante en nuestra vida diaria, en donde los investigadores aportan constantemente nuevas contribuciones en el área, así como también desarrollan diferentes alternativas para que la contaminación de éstos no sea tan repercutible en años posteriores.

En el grupo de Polímeros del Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato se ha dado a la tarea de realizar investigaciones para contribuir en el mejoramiento de materiales que sean amables con el medio ambiente, por ejemplo se han utilizado enzimas como catalizadores (biocatálisis) para la síntesis de polímeros biodegradables.

Las polimerizaciones con catálisis enzimáticas son un método versátil para la producción de poliuretanos sostenibles, la lipasa, por ejemplo, es un catalizador renovable con altas actividades catalíticas. La polimerización enzimática puede ser considerada como un proceso amigable con el medio ambiente, proporcionando un buen ejemplo de "química verde de polímeros".<sup>1</sup>

Los poliuretanos constituyen un grupo de materiales poliméricos que, si se diseñan de manera apropiada, pueden ser utilizados en aplicaciones en biomedicina como andamios en ingeniería de tejidos o en liberación controlada de fármacos. Los poliuretanos se caracterizan por tener en la unidad repetitiva al grupo uretano -NHCOO-, el cuál se forma a partir de

la reacción entre un grupo hidroxilo y un grupo isocianato.<sup>2</sup>

La longitud de las moléculas poliméricas y el grado de entrecruzamiento tienen influencia notable en algunas de las propiedades de los polímeros, manifestándose principalmente en sus propiedades mecánicas.

En base a las propiedades observadas para poliuretanos lineales en general, se espera que al introducir un bajo grado de entrecruzamiento se tendrán cambios importantes en propiedades como el grado de cristalinidad y la solubilidad.

El objetivo del presente trabajo es el de obtener poliésteres-uretanos alifáticos con un bajo grado de entrecruzamiento, utilizando polioles derivados de la PCL con funcionalidades  $f = 3$  y  $f = 4$ , y el de caracterizarlos mediante diferentes técnicas.

### Parte experimental.

**Materiales.** Los reactivos que se utilizaron en la síntesis de poliuretanos con bajo grado de entrecruzamiento son tres PCL-dioles (obtenidos por polimerización por apertura de anillo mediante biocatálisis, a partir de  $\epsilon$ -CL y a) Etilenglicol (EG), b) Dietilenglicol (DEG) y c) Polietilenglicol (PEG)), dos polioles de la PCL con funcionalidad mayor a 2 ( $f > 2$ ) actuando como extendedor de cadena: el poliol trifuncional CAPA<sup>TM</sup>3091 y el poliol tetra-funcional CAPA<sup>TM</sup>4101 (Perstorp UK Limited, Warrington WA4



6HA, UK), y dos diisocianatos a) 1,6-Diisocianatohexano (HDI) y 4,4'-Diisocianatodiclohexilmetano ( $H_{12}$ MDI).

2-etilhexanoato de estaño (II)  $Sn(Oct)_2$ , etilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicol, 1,2 dicloroetano (anhidro 99,8%) y los dos diisocianatos fueron adquiridos de Sigma Aldrich.

#### Síntesis de PCL-diol

La síntesis de PCL-dioles a partir de CL y a) etilenglicol (EG), b) dietilenglicol (DEG) y c) polietilenglicol (PEG) se llevó a cabo de acuerdo a la referencia 3

#### Síntesis de los poliuretanos

La polimerización se llevó a cabo en disolución, empleando como disolvente 1,2-dicloroetano. Se utilizó como catalizador el 2-etilhexanoato de estaño (II),  $Sn(Oct)_2$ .

En un matraz redondo de 25 ml, se colocan el PCL-diol y el diisocianato. La mezcla se agita hasta obtener una consistencia homogénea, y posteriormente se añade el polioliol con  $f > 2$  disuelto en 2 ml de 1,2-dicloroetano. Se añadió etilhexanoato de estaño (II) ( $Sn(Oct)_2$ ) (1% mol con respecto al número de moles totales de PCL-diol y PCL-polioliol), en un baño de aceite con temperatura fija de 80 °C y agitación constante.

El término de la reacción se determina cuando en el espectro de FT-IR ya no se detecta la señal del isocianato (a 2266  $cm^{-1}$ ). La mezcla de reacción se coloca en una caja Petri con cubierta de teflón, de dimensiones 5.6 cm de diámetro y 1 cm de alto, dejando evaporar el disolvente a temperatura ambiente sobre una parrilla nivelada. Posteriormente el material se fundió a 100°C durante 10 horas en un desecador termostático al vacío. Las películas fueron separadas de los recipientes y se procedió con la caracterización.

#### Instrumentación.

Las mediciones de RMN se llevaron a cabo en un equipo Bruker Avance 500. Los espectros de FT-IR se obtuvieron en el rango de 4000  $cm^{-1}$  a 650  $cm^{-1}$ .

mediante la técnica de ATR en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR. Se utilizaron 4 escaneos con una resolución de 4 $cm^{-1}$ . Los datos espectrales se procesaron mediante el software Origin 6.1. Los termogramas de Calorimetría Diferencial de Barrido se obtuvieron en un equipo Mettler Toledo DSC822e. Se llevaron a cabo tres programas de calentamiento-enfriamiento: 25°C a 80°C, de 80°C a -100°C y de -100°C a 80°C a una velocidad de 10°C/min. El equipo se calibró con un estándar de Indio. Las pruebas mecánicas de tensión-elongación para las películas de poliuretano se llevaron a cabo en el dinamómetro de pruebas mecánicas universales Instron QTest™ 1/L MTS equipada con una celda de carga de 100 N, a una velocidad de ensayo de 200 mm/min. Se utilizaron 5 probetas de cada película de poliuretano, a cada una se midieron tres puntos distribuidos a lo largo de la probeta con el espesímetro Permascope Fischer MPO, y se realizó un promedio de las tres mediciones por muestra.

#### Pruebas de solvatación

Una muestra previamente pesada se colocó en un vial de 10 ml. Se añadió 1 ml de disolvente (1,2-dicloroetano). Se dejó por 24 horas a temperatura ambiente, se retiró el disolvente del vial y se pesó de nuevo el vial (con la muestra dentro). Se secó a vacío en un desecador termostático "Vacuo-Temp" con campana de vidrio a 40 °C durante 24 horas y se volvió a pesar vial. Esto con la finalidad de saber el grado de entrecruzamiento. A partir de estas mediciones se obtiene el porcentaje en pérdida de peso, el porcentaje de hinchamiento y la fracción en gel.

#### **Resultados y discusión.**

##### Obtención de los poli(ésteres-uretanos)

Tres PCL-dioles (HO-PCL-OH) fueron obtenidos mediante biocatálisis empleando a) EG, b) DEG y c) PEG como iniciadores.<sup>3</sup> El peso molecular de los PCL-dioles se calculó mediante RMN de  $^1H$  del derivado obtenido después de la adición de Anhídrido

Trifluoroacético (TFA). El peso molecular del PCL-diol obtenido utilizando EG fue de 1818 g/mol. Para los dioles obtenidos a partir de DEG y PEG, los pesos moleculares fueron 1112 g/mol y 1106 g/mol respectivamente.

Una vez obtenidos los PCL-diol (HO-PCL-OH), éstos se usaron en combinación con el polioliol con  $f > 2$  para obtener el poli(éster-uretano) al hacerlos reaccionar con el diisocianato. En la figura 1 se representa la reacción para la mezcla de PCL-diol, el diisocianato HDI y el polioliol tri-funcional Capa™ 3091. Los rendimientos son cuantitativos (>90%)

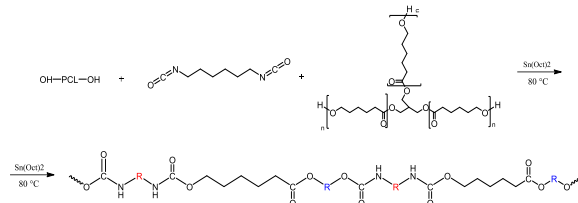


Figura 1. Síntesis de poliésteres-uretanos; R=iniciador de la polimerización de CL y R=diisocianato HDI, con el polioliol trifuncional y el diisocianato HDI.

### Espectroscopía infrarroja

En los espectros de las muestras se observan las bandas características de absorción para poliuretanos: la señal del grupo -NH a  $3335\text{ cm}^{-1}$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al enlace de hidrógeno -NH de alargamiento y -NH de deformación, y las bandas de alargamiento del grupo C=O a  $1721$  y  $1704\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a carbonilos libres y unidos por puente de hidrógeno, respectivamente.<sup>4</sup>

Otra señal importante es la banda de absorción que se observa a  $1100\text{ cm}^{-1}$  debido a los enlaces C-O del grupo poliéster presentes en la cadena del polímero.

La ausencia de la señal a  $2266\text{ cm}^{-1}$  debido al alargamiento que corresponde al grupo isocianato -N=C=O, indica que el diisocianato se ha consumido totalmente (ver figura 2).

### Calorimetría diferencial de barrido

Para todos los poliuretanos obtenidos se obtuvieron los termogramas mediante DSC. La división de la curva calorimétrica en varios tramos permite un análisis más profundo de la energía liberada en cada

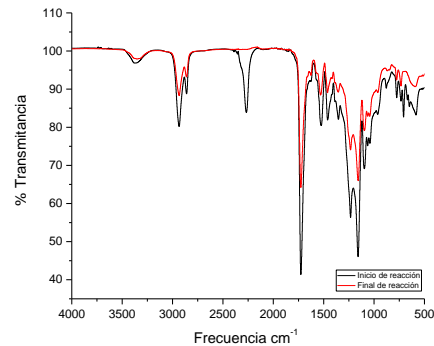


Figura 2. Espectros de FT-IR ATR al inicio y al final de la reacción.

zona. Durante el segundo calentamiento, se observan dos máximos en la transición correspondiente a la temperatura de fusión  $T_m$ , lo cual indica una naturaleza al menos bifásica de los polímeros. El área bajo la curva de esta señal (entalpía de fusión) en el segundo calentamiento, es ligeramente inferior a la obtenida durante el primer barrido. Posteriormente se determinó la Temperatura de transición vítrea  $T_g$  con el punto de inflexión luego del cambio en la línea base del termograma. En la figura 3 se observan las señales del poliuretano obtenido a partir de DEG PCL-diol, Capa 3091 y HDI, con una razón 90:10 de PCL-diol:Triol.

El grado de cristalización fue determinado con la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m(T_m)}{\Delta H_m^0(T_m)}$$

Donde:

$X_c$  = Grado de cristalización

$\Delta H_m(T_m)$  = Entalpía de fusión

$\Delta H_m^0(T_m)$  = Entalpía de fusión de PCL completamente cristalina,  $139.3\text{ J/g}$ .<sup>4</sup>

Con los datos obtenidos, se puede observar que de todos los polímeros analizados, el polímero que presenta mayor grado de cristalinidad es el poliéster-uretano obtenido a partir de DEG PCL-diol, el monómero trifuncional Capa 3091 y del diisocianato HDI, empleando una razón 90:10 PCL-diol:Triol.

Tanto la temperatura de fusión,  $T_m$ , como la entalpía de fusión,  $\Delta H_m$  es mayor para los poliuretanos obtenidos a partir del poliol tri-funcional, en comparación con los que fueron sintetizados a partir del poliol tetra-funcional. Al comparar los datos de las muestras que fueron obtenidas a partir de polioles tri-funcionales y tetra-funcionales, Capa 3091 y Capa 4101 respectivamente, se obtuvo un mayor grado de cristalización,  $\%X_c$ , para los polímeros obtenidos a partir de polioles tri-funcionales, debido a su menor grado de entrecruzamiento.

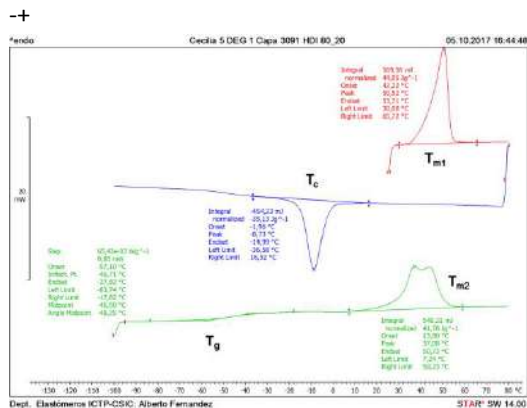


Figura 3. Termograma DSC del poliuretano DEG Capa 3091 obtenido a partir de HDI con una razón 90:10 PCL-diol:Triol.

Con respecto al PCL-diol utilizado, se encontró que existen mayores valores medidos de temperatura de fusión,  $T_m$ , como en la entalpía de fusión,  $\Delta H_m$ , para las muestras de PCL-dioles sintetizados con EG, con respecto a aquellos que contienen DEG y PEG. Esto se debe a que la longitud de cadena del PCL-diol que contiene EG es de casi 2000 Da, mientras que para los otros dos el valor de  $M_n$  es de alrededor de 1100 Da. Existe por lo tanto una mayor fracción del polímero que cristaliza en la muestra de PCL-diol, lo que se manifiesta en valores mayores de punto de fusión y entalpía de fusión  $\Delta H_m$ .

Los poliuretanos sintetizados a partir del diisocianato  $H_{12}$ MDI tienen valores bajos e incluso nulo de entalpía de cristalización  $\Delta H_c$ . Lo anterior es debido a que el segmento duro de estas muestras tiende a tener un menor número de arreglos cristalinos debido al anillo alifático, con respecto a los

poliuretanos obtenidos a partir de HDI, los cuales tienen una estructura alifática de cadena abierta.

#### Pruebas mecánicas

Haciendo una correlación entre los datos de las propiedades mecánicas y el análisis de DSC, en general, los polímeros que tienen mayor grado de cristalinidad  $\% X_c$ , presentan también una mayor resistencia a la tensión máxima de la rotura y un valor mayor del módulo de Young. Este es el caso de los polímeros sintetizados a partir de PCL-diol EG, ya que estas muestras tienen una mayor cristalinidad (como se discutió anteriormente) en comparación con los poliuretanos que contienen DEG y PEG.



Figura 4. Tipos de roturas de las probetas de los poliuretanos: a) formación de zonas cristalinas, b) formación de zona transparente y c) rotura instantánea

En la figura 4 se muestran los tres tipos de roturas observadas durante los ensayos realizados. Para las muestras de la figura 4a se observa la formación de zonas blancas, las cuales fueron apareciendo al aplicar la fuerza de tracción. Estas zonas son el resultado de formación de cristalitas o zonas de cristalinidad durante la extensión de las cadenas poliméricas. Esto ocurrió solamente para el poliuretano EG Capa 3091 HDI, sintetizado a partir de la mezcla PCL-diol:Poliol 90:10, el cual, mediante los termogramas de DSC, es el poliéster-uretano que presenta el mayor porcentaje de cristalinidad,  $\%X_c$ , de todas las muestras analizadas. En la figura 4b se puede observar una zona transparente que se forma debido a la fuerza de tracción. En las demás probetas, como en la 4c, los especímenes se rompen sin que se observe la formación de zonas transparentes o blanquecinas, esto es debido a que el porcentaje de deformación a la rotura en estos casos, es muy bajo.

### Pruebas de solvatación

El proceso de solvatación depende de la temperatura, el peso molecular, el grado de cristalinidad y el grado de reticulación del polímero. No todos los poliuretanos fueron solubles debido a las diferencias en el grado de entrecruzamiento presente en ellos. Se obtuvo que los poliésteres-uretanos son más solubles cuando se sintetizan a partir del diisocianato HDI, con el polioliol tri-funcional, la razón en peso del PCL-diol: Polioliol de 90:10 y los PCL-dioles DEG y PEG, como era de esperarse. En cuanto al porcentaje de hinchamiento los que presentaron mayores valores, en general, fueron los que tenían menor grado de entrecruzamiento, y de igual manera fueron los que obtuvieron mayor porcentaje en pérdida de peso. Mientras que para el % fracción en gel se tuvieron valores menores cuando el entrecruzamiento era menor.

### **Conclusiones.**

Este estudio nos permitió observar las diferencias en ciertas propiedades de los poliuretanos a medida que el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas se modifica.

Se observó que a menor grado de entrecruzamiento en los poliésteres-uretanos, el porcentaje de cristalinidad en las cadenas poliméricas es mayor. La solubilidad disminuye con la presencia de entrecruzamiento.

Al tener un grado de entrecruzamiento menor y una menor cristalinidad los poliuretanos tuvieron características elastoméricas, los cuales corresponden a los poliésteres-uretanos sintetizados con los PCL-dioles DEG y PEG, mientras que al introducir entrecruzamiento y tener mayor cristalinidad (EG) se obtuvieron características propias de termoplásticos elastoméricos.

El poliéster-uretano sintetizado con EG Capa 3091 HDI razón PCL diol:Polioliol 90:10 presentó zonas de cristalinidad en la prueba de tracción y obtuvo mayor porcentaje de cristalinidad mediante la caracterización por DSC.

### **Agradecimientos.**

Este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Polímeros del Departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato y en el Grupo de Elastómeros del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, en Madrid, España.

Este trabajo fue apoyado por CONACYT con una beca para Cecilia Vela-Rea de ayudante de investigador Nivel 3.

### **Referencias.**

1. Barrera-Rivera, K. A., Martínez-Richa, A. (2015). Biocatalytic Synthesis of Polymers: A Contribution to Green Chemistry, 1 (October), 978–981.
2. Carraher, R. B. (2002). Introducción a la Química de los Polímeros. New York: Marcel Dekker, Inc. New York.
3. Barrera-Rivera, K. A., Peponi, L., Marcos-Fernández, Á., Kenny, J. M., & Martínez-Richa, A. (2014). Synthesis, characterization and hydrolytic degradation of polyester-urethanes obtained by lipase biocatalysis. *Polymer Degradation and Stability*, 108.
4. Barrera-Rivera, K.A., Flores-Carreón A., Martínez-Richa A. (2008), Enzymatic Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone by a New Lipase from *Yarrowia lipolytica*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109** (2), 708-719

## Nanocápsulas de PLGA para almacenamiento y transporte de proteínas

Ma. Concepción Peña-Juárez<sup>a</sup>, Gerardo Cedillo-Servín<sup>a</sup>, Ricardo Vera-Graziano<sup>a\*</sup>

a) Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Circuito Exterior S/N, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, 04510 Ciudad de México, CDMX. \*Contacto del autor correspondiente: graziano@unam.mx

**Resumen:** La actividad farmacológica o terapéutica de algunas moléculas bioactivas puede ser disminuida debido a su exposición a condiciones de degradación propias del ambiente fisiológico de la ruta de administración, tales como condiciones específicas de pH, hidrólisis o enzimas endógenas. Por esto, recientemente ha surgido interés en diseñar sistemas de transporte de moléculas con actividad farmacológica, del tal forma que se permita su traslado hasta sus respectivas dianas terapéuticas sin que su cantidad y actividad sean afectadas. En el presente trabajo se elaboraron nanopartículas poliméricas de poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) mediante la técnica de electrorrociado (*electrospraying*) horizontal, empleando un sistema hilador coaxial de bajo costo, el cual permitió el encapsulamiento de lactoferrina bovina (bLf), elegida como proteína modelo. Además se evaluaron los perfiles de liberación y la morfología de las nanopartículas encapsulantes. **Palabras clave:** Nanocápsulas, proteínas, polímeros, nanomedicina, transporte de fármacos.

### Introducción.

El uso farmacéutico y biomédico de las micro y nanoestructuras poliméricas se ha dirigido a la elaboración de sistemas de transporte y protección para el traslado de fármacos, péptidos, antígenos, e incluso células, que logren mantener su actividad terapéutica y viabilidad, reduciendo las posibilidades de que sufran degradación o metabolización antes de alcanzar su diana terapéutica o sitio específico de acción. Algunas de las limitantes para la actividad del agente terapéutico son su baja estabilidad en el ambiente de la ruta de administración, las barreras que dificultan la absorción como la mucosa gastrointestinal [1] y la barrera hematoencefálica [2], la baja solubilidad o biodisponibilidad en el medio fisiológico, entre otras. Por estas razones es esencial que el diseño de agentes terapéuticos considere no sólo su efectividad en el sitio de acción, sino también su forma de administración y transporte para tener mayor control sobre el comportamiento farmacocinético del agente activo.

Ante este reto, las estructuras poliméricas representan una plataforma versátil de encapsulación, protección y liberación controladas, ya que pueden adquirir diversas morfologías atribuidas, entre otras razones, a sus propiedades macromoleculares físicas y químicas, sus capacidades de autoensamblaje, y de manera importante, la variedad de técnicas para su preparación. La

naturaleza química y el tamaño molecular de la especie encapsulada determinarán el procedimiento de preparación y el polímero empleado. Entre las morfologías poliméricas empleadas para el transporte de moléculas, diseñadas con base en necesidades para aplicaciones y rutas de administración específicas, se encuentran los hidrogeles [3,4], las micelas [5], los complejos polímero-fármaco [6], los polímeros injertados tipo cepillo [7,8] y los dendrímeros [9].

En particular, las cápsulas o partículas poliméricas son estructuras cuasiesféricas que pueden alcanzar un tamaño nano o micrométrico dependiendo de la técnica de elaboración [10], lo que les permite evadir ciertas barreras físicas y fisiológicas dentro del anfitrión, alcanzar su diana de manera intacta y aumentar su penetración celular. Estos sistemas de transporte pueden tomar la forma de una partícula de polímero con el agente bioactivo solubilizado o dispersado de manera homogénea en ella, o la de una coraza de polímero que engloba a un núcleo del fármaco. Dado que se necesita de la solubilización o suspensión del fármaco en el polímero para generar partículas homogéneas, existen fuertes limitantes para la aplicabilidad de este sistema. En cambio, las partículas de tipo núcleo-coraza no requieren de alta afinidad fisicoquímica entre ambos componentes, por lo que ofrecen una mayor versatilidad en la encapsulación, además de mayor dispersabilidad,

estabilidad térmica y química, y en el caso de aplicaciones biomédicas, mayor citocompatibilidad y mejor conjugación con agentes bioactivos [11].

Una de las técnicas que continúan teniendo prevalencia en la formación de nanopartículas con estructura núcleo-coraza, especialmente para el desarrollo de sistemas con fines biomédicos, es el electrorrociado (en inglés, *electrospraying*), el cual junto con su análogo para la formación de nanofibras (el electrohilado, en inglés, *electrospinning*), tiene una larga historia en la producción de micro y nanoestructuras desde los años sesenta, aunque su existencia se conoce desde mucho antes [12]. El fundamento físico de esta técnica es la aplicación de un alto campo eléctrico (1-2 kV/cm) sobre una solución polimérica, la cual se inyecta mediante un capilar metálico conectado a una fuente de voltaje. Al formarse una gota de solución en la punta del capilar, el campo eléctrico genera sobre la superficie de la gota una gran cantidad de cargas libres que se repelen entre sí. Esto actúa en contra de la tensión superficial y la elasticidad fluidica de la solución, deformando la gota hasta que adquiere una forma cónica, conocida como cono de Taylor. Si el campo eléctrico aplicado y la repulsión superficial aumentan más allá de un cierto umbral, el cono de Taylor comienza a lanzar un chorro de solución hacia el colector: una superficie conectada a tierra física. Debido a inestabilidades de flexión y a la evaporación de solvente, el chorro se adelgaza, se estira e incluso se fracciona en partículas mientras transita del capilar al colector, donde finalmente se recogen partículas o fibras sólidas del polímero. La viscosidad de la solución, la presión de vapor y constante dieléctrica del solvente, así como el voltaje aplicado, la distancia inyector-colector y la temperatura y humedad ambientales, todos son parámetros importantes y muy específicos para producir nanopartículas con morfologías y distribuciones de tamaño regulares.

El diseño de estructuras a escala que permitan el transporte eficiente de fármacos se ha fundamentado en técnicas ingenieriles que fueron diseñadas en un inicio para la elaboración de membranas fibrosas, cuya peculiaridad es la de tener dimensiones nanométricas. Su uso principal estaba dirigido a las áreas tecnológicas como la electrónica, filtración de fluidos, gases y elaboración de prendas de protección. Conforme avanzó el conocimiento en este método de fabricación, se investigó acerca de su

aplicación en la liberación de fármacos, lo que ha arrojado resultados prometedores e incluso ha llevado a la modificación de la técnica, lo que ha permitido la elaboración no sólo de estructuras fibrosas, sino cuasiesféricas, o bien, particuladas. El electrorrociado es la modificación del electrohilado que permite la elaboración de estructuras micro o nanométricas, cuasiesféricas, particuladas o, mediante el uso de un sistema coaxial durante su elaboración, estructuras con morfología núcleo-coraza, las cuales son útiles para el encapsulamiento de moléculas biológicas de fácil degradación.

El objetivo de este trabajo fue diseñar y elaborar nanocápsulas de PLGA mediante la técnica de electrorrociado para el almacenamiento y transporte de la proteína lactoferrina bovina (bLf), esto con vistas al desarrollo de sistemas encapsulantes que puedan optimizar la administración dirigida de agentes terapéuticos. En esta investigación se eligió a la lactoferrina bovina como proteína modelo no sólo debido a su alta estabilidad térmica en un amplio rango de pH [13], sino a sus diversas aplicaciones biomédicas, tales como modulador de diferenciación celular [14], inhibidor viral con actividad antimicrobiana [15] y regulador inmunológico [16].

### Parte experimental.

#### Materiales.

Los reactivos y solventes empleados fueron: poli (ácido láctico-co-glicólico) en proporción 50:50 con terminales ácidos, MW = 38-54 kDa; lactoferrina bovina, MW = 80 kDa; etanol, cloroformo, ácido acético, N,N-dimetilformamida, acetona, tetrahidrofurano, cloruro de sodio; todos adquiridos de Sigma-Aldrich.

#### Electrorrociado para producción de partículas encapsulantes.

Se diseñó y fabricó un sistema hilador para inyección coaxial, empleando dos capilares de acero inoxidable de calibre 22G y 16G, uno acoplado dentro del otro, cada uno conectado mediante mangueras de silicón a dos jeringas de 3 mL. Las soluciones se inyectaron con ayuda de bombas para jeringa programables New Era NE-1000. La solución de bLf se inyectó por el capilar interior con un flujo de 0.15 mL/hr y la solución de PLGA por el capilar exterior a una tasa de 0.7 mL/hr. Se aplicó un voltaje de 15 kV entre las

aguja y una placa colectora de aluminio de 8x8 cm a una distancia de 9 cm conectada a tierra física, generando un sistema de colección de tipo horizontal.

#### Caracterización morfológica y de liberación.

Se recolectaron las partículas producidas y se recubrieron con una monocapa de oro mediante la técnica de *sputtering*. Posteriormente se observaron mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F a 500x, 2500x y 5000x.

El monitoreo de liberación de la proteína a partir de las cápsulas se realizó mediante espectroscopía UV-Vis. Después de elaborar las nanocápsulas por el método de electrorrociado, éstas se sometieron a un proceso de evaporación del solvente a baja presión en un horno de secado al vacío TMAX DZF-6051, sometiendo las cápsulas a una temperatura de 30°C y una presión de 120 psi (0.8 MPa) durante un tiempo de 40 min. Posterior al secado, se colocaron las cápsulas en un vaso de precipitados sumergidas en un volumen de 6.5 mL de solución salina isotónica al 0.9% (NaCl 0.9%) a temperatura ambiente y una agitación constante de 200 rpm con ayuda de un agitador magnético C-MAG H57. Después de 5 min de agitación constante, se recolectó la solución salina y se centrifugó a 3500 rpm a 4°C, el sobrenadante se recuperó y posteriormente se adicionaron de nuevo 6.5 mL de solución salina isotónica a la pastilla de nanocápsulas que quedaron en el tubo de plástico. Este procedimiento se repitió 9 veces más, poniendo en agitación las cápsulas y recolectando el sobrenadante al transcurrir los siguientes tiempos: 10, 20, 40, 60 y 120 min, y 4, 8, 16 y 24 hrs. Para hacer una mejor determinación de la presencia de proteína liberada y suspendida en la solución salina, se realizó la cuantificación de proteína total mediante el método de Lowry, efectuando la medición de la absorbancia en un espectrofotómetro de placas de ELISA a una longitud de onda de 750 nm. Se empleó este procedimiento debido a su alta sensibilidad y precisión en la detección de proteínas.

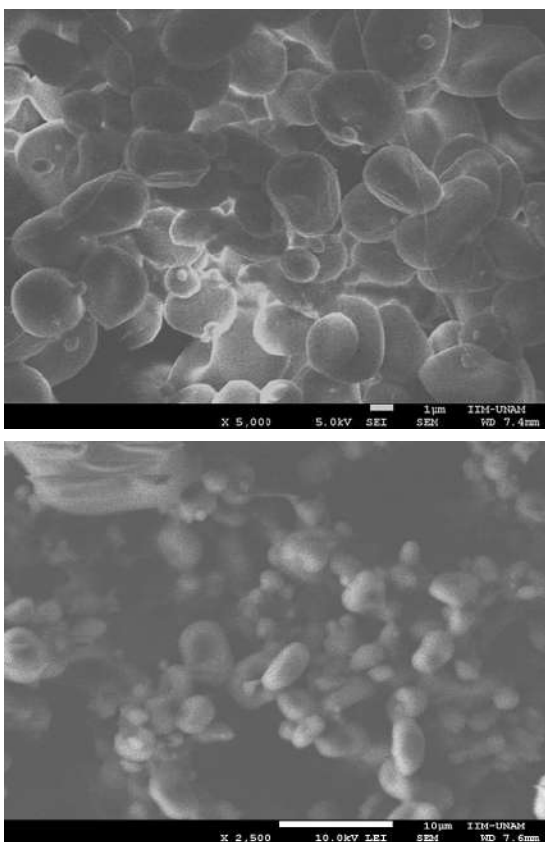
Instrumento	Marca y modelo	Parámetros
Microscopio electrónico de barrido	JEOL JSM-7600F	500x, 2500x, 5000x.
Horno de secado al vacío	TMAX DZF-6051	120 psi, 30°C, 40 min
Agitador termomagnético	C-MAG H57	200 rpm, 22°C
Espectrofotómetro para microplacas	Eon™	750 nm
Espectrofotómetro UV-Vis	Specord 200 plus, Analytikjena, Germany	265 nm
Cámara de electroforesis	Mini-protean Tetra Cell, Bio-rad	120 V, 60 min
Bomba para jeringa	New Era NE-1000	Interno: 0.15 mL/hr, Externo: 0.7mL/hr

**Tabla 1.** Equipos empleados en la elaboración y caracterización de cápsulas de PLGA/bLf

#### Resultados y discusión.

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

Mediante la microscopía electrónica de barrido, se observaron cápsulas de topografía rugosa y tamaños micro y nanométrico con algunas nanofibras que se aprecian por encima de ellas. Con la técnica de electrorrociado se produjeron tanto estructuras capsulares vacías (fig. 1a) como partículas con estructura núcleo-coraza que almacenan bLf en su interior (fig. 1b). El diámetro de ambos tipos de cápsulas fue difícil de controlar debido al calibre de los capilares empleados en el sistema coaxial, de lo cual se observó que en ambos casos dichas partículas muestran dimensiones micrométricas. El uso de capilares con diámetros internos pequeños redujo el flujo del polímero y de la proteína a través de ellos debido a su viscosidad, por lo que se elaboraron con el mismo calibre del sistema coaxial, descrito en el apartado de metodología. Por otro lado, modificar la viscosidad del polímero y disminuir la concentración de la proteína redujo notablemente la capacidad de formación de partículas esféricas. Con el avance de nuestras pruebas se obtuvieron partículas capsulares de tamaños menores (fig. 1b) del rango nanométrico, aunque éstas no presentan la misma uniformidad en sus dimensiones y morfología que las de tamaños mayores.



**Figura 1.** Partículas capsulares elaboradas con PLGA mediante la técnica de electrorrociado por sistema coaxial. a) Microcápsulas de PLGA (superior); b) Microcápsulas de PLGA con estructura núcleo-coraza que albergan bLf en su interior (inferior).

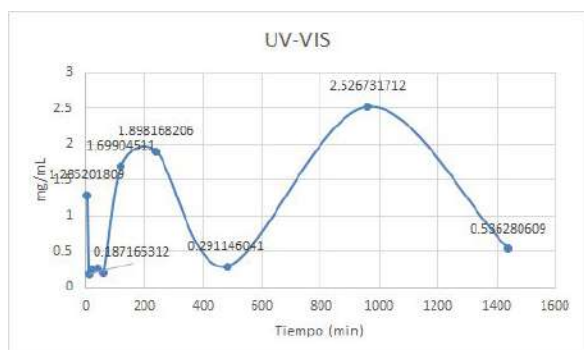
#### Cinética de liberación de bLf.

Se evaluó la solubilidad tanto de la bLf como del PLGA en diferentes solventes orgánicos: etanol, cloroformo, ácido acético, N,N-dimetilformamida, acetona y tetrahidrofurano (THF). El THF resultó ser el disolvente más adecuado para el PLGA, ya que en los ensayos de liberación es el que no interfiere en el rango de emisión del espectro de luz visible (UV-Vis) de los 265 nm y en el que se observó que la bLf se mantenía estable durante un periodo de tiempo de 48 hrs. Esta estabilidad permite que la solución de bLf pueda entrar en contacto con la solución de PLGA en THF sin comprometer las estructuras secundarias y terciarias de la proteína, por tanto, su actividad. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se observaron nanocápsulas de aproximadamente 50

nm con morfología esférica y topografía rugosa. Los perfiles de liberación obtenidos mediante el ensayo de absorción del espectro de UV-Vis reflejaron que al incrementar los tiempos de agitación de las nanocápsulas de PLGA en solución salina isotónica, el contenido de bLf se incrementa, ya que es probable que la erosión del polímero con respecto a la concentración y el tiempo propicie que la bLf se libere hacia el medio de manera constante, durante las primeras 16 y 24 hrs.

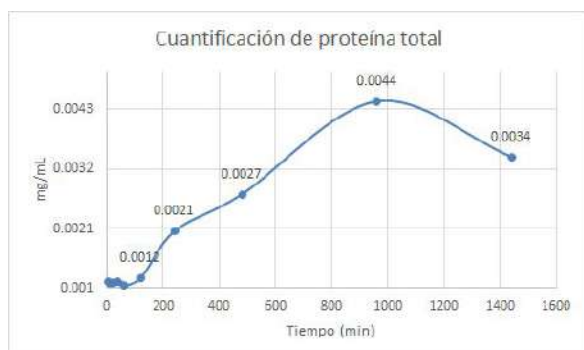
Al analizar la concentración de proteína liberada con respecto a los tiempos definidos para esta cinética, se observó que durante el tiempo 1 (5 min), existe una elevación drástica en la concentración de la proteína, que muy probablemente se asocia al desprendimiento de toda aquella proteína que no fue encapsulada y que quedó adherida a la superficie externa de las partículas, por lo que se desprendió de estas superficies casi de manera inmediata al ponerlas en contacto con el medio acuoso (fig. 2). Durante tiempos posteriores, que van de los 10 a los 120 min (2 hrs), se observa una señal muy intensa que podría estar relacionada con un comportamiento similar al que ocurrió durante el tiempo 1, o bien, de igual manera, podría relacionarse con defectos en el encapsulamiento de la proteína y/o la porosidad del polímero, lo cual, favorecido por la agitación constante del medio acuoso, podría permitir su rápida erosión y como consiguiente la liberación de su contenido. A partir de los 240 min (4 hrs), el comportamiento de la liberación deja de ser constante con respecto al tiempo; incluso se observa una disminución en la absorbancia, que se registra de los 240 a los 480 min (4-8 hrs) (fig. 2), en donde probablemente disminuyó la erosión de la coraza de la partícula capsular debido a la concentración de PLGA empleada para su elaboración, lo que indica que necesita de tiempos mayores para que se lleve a cabo la erosión y liberación. El mismo comportamiento se observa de las 16 a las 24 hrs (960-1440 min) (fig. 2), lo que implica que estas cápsulas que fueron las últimas en liberar proteína presentaban una coraza más gruesa y uniforme que las que iniciaron la liberación en periodos más cortos. Estos datos serán clave para futuros estudios, en los que se trabajará en la modificación de los parámetros de electrorrociado para producir partículas capsulares de morfología y estructura más homogénea.





**Figura 2.** Concentración proteica con respecto al tiempo durante la cinética de liberación.

Para determinar con mayor precisión y confiabilidad la presencia y concentración proteica en el medio líquido, se realizó la medición de la absorbancia por reducción de cobre por proteínas totales mediante el ensayo de Lowry, con lo que se observó que la proteína está presente en el medio líquido y en mayor concentración a partir de los 960 min (16 hrs) (fig. 3), posteriores al inicio de la liberación, aunque hay un descenso notorio a las 24 hrs, efecto que podría relacionarse con la concentración del polímero de la coraza (estructura y morfología), ya que éste podría no erosionar de manera constante al llegar a este tiempo y requerir de periodos mayores para completar la liberación de su contenido, para lo que sería necesario reajustar los tiempos de cuantificación y medición de absorbancia. Mediante la técnica de SDS-PAGE se determinó la viabilidad estructural de la proteína, de donde se concluye que no sufre modificaciones durante el proceso de encapsulación ni durante su almacenamiento.



**Figura 3.** Concentración de proteína total liberada al medio durante 24 hrs.

### Conclusiones.

La técnica de electrorrociado, utilizada en este trabajo para la elaboración de cápsulas para transporte y almacenamiento de agentes bioactivos, permite almacenar proteínas del rango de los 80 kDa, sin que éstas pierdan funcionalidad para que puedan llegar intactas a su diana. En contraste, las técnicas tradicionales para la elaboración de cápsulas solamente permiten la encapsulación de ciertos péptidos y otras moléculas de bajo peso y tamaño molecular. Se encuentra bajo estudio la actividad terapéutica *in vivo* de este sistema mediante un modelo murino.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por el proyecto PAPIIT no. IN108116

### Referencias.

- [1] Ensign, L.M.; Cone, R.; Hanes, J. Oral drug delivery with polymeric nanoparticles: The gastrointestinal mucus barriers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2012**, *64*, 557-570.
- [2] Abbott, N.J. Blood-brain barrier structure and function and the challenges for CNS drug delivery. *Journal of Inherited Metabolic Disease*, **2013**, *36*(3), 437-449.
- [3] Bhattarai, N.; Gunn, J.; Zhang, M. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2010**, *62*, 83-99.
- [4] Fang, G.; Zhou, J.; Qian, Y.; Gou, J.; Yang, X.; Tang, B. Development and evaluation of thermo-sensitive hydrogel system with nanocomplexes for prolonged subcutaneous delivery of enoxaparin. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **2018**.
- [5] Rösler, A.; Vandermeulen, G.W.M.; Klok, H.-A. Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2012**, *64*, 270-279.
- [6] Lakkakula, J.R.; Maçedo-Krause, R.W. A vision for cyclodextrin nanoparticles in drug delivery systems and pharmaceutical applications. *Nanomedicine*, **2014**, *9*(6), 877-894.
- [7] Islas, L.; Burillo, G.; Ortega, A. Graft Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate onto Chitosan Using Radiation Technique for Release of Diclofenac. *Macromolecular Research*, **2018**, *26*(8), 690-695.

- [8] Nalam, P.C.; Lee, H.S.; Bhatt, N.; Carpick, R.W.; Eckmann, D.M.; Composto, R.J. Nanomechanics of pH-Responsive, Drug-Loaded, Bilayered Polymer Grafts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, *9*(15), 12936-12948.
- [9] Madaan, K.; Kumar, S.; Poonia, N.; Lather, V.; Pandita, D. Dendrimers in drug delivery and targeting: Drug-dendrimer interactions and toxicity issues. *Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences*, **2014**, *6*, 139-150.
- [10] Raoa, J.P.; Geckeler, K.E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, **2011**, *36*, 887-913.
- [11] Chatterjee, K.; Sarkar, S.; Rao, K.J.; Paria, S. Core/shell nanoparticles in biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2014**, *209*, 8-39.
- [12] Tucker, N.; Stanger, J.J.; Staiger, M.P.; Razzaq, H.; Hofman, K. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fabrics & Fibers*, **2012**, *7*(3), 63-73.
- [13] Sreedhara, A.; Flengsrud, R.; Langsrud, T.; Kaul, P.; Prakash, V.; Vegarud, G.E. Structural characteristic, pH and thermal stabilities of apo and holo forms of caprine and bovine lactoferrins. *Biometals*, **2010**, *23*, 1159-1170.
- [14] Perdijk, O.; van Neerven, R.J.J.; van den Brink, E.; Savelkoul, H.F.J.; Brugman, S. Bovine Lactoferrin Modulates Dendritic Cell Differentiation and Function. *Nutrients*, **2018**, *10*, 848.
- [15] Janssen, H.; Hancock, R.E.W. Antimicrobial properties of lactoferrin. *Biochimie*, 2009, *91*, 19-29.
- [16] Peña-Juárez, M.C.; Campos-Rodríguez, R.; Godínez-Victoria, M.; Cruz-Hernández, T.R.; Reyna-Garfias, H.; Barbosa-Cabrera, R.E.; Drago-Serrano, M.E. Effect of Bovine Lactoferrin Treatment Followed by Acute Stress on the IgA-Response in Small Intestine of BALB/c Mice. *Immunological Investigations*, **2016**, DOI: 10.1080/08820139.2016.1202959.

## Incorporation of a rheological synergist to eliminate sagging of a coating based on unsaturated polyester resin

Erick Espiridión-Galindo, Heriberto Rodríguez-Tobías, Edgardo Casas-Rodríguez, Abigail Cuevas-González, Alma Martínez-Arellano\*

Reacciones Químicas S.A de C.V., Carretera a Saltillo Kilómetro 7, Santa Catarina, Nuevo León, México, C.P. 66359

**Abstract:** Unsaturated polyester resins (UPRs) are used in two main areas: design of fiber-reinforced composite materials and generation of multi-functional coatings. The versatility of the UPRs final properties has led to an increasing demand into the construction and automotive industry. UPR paints are complex polymeric systems whose rheological properties have to be controlled in order to circumvent problems associated with pigment sedimentation and viscosity reduction throughout the shelf-life, which could lead to problems during their application. In this context, this work addresses the study of different rheological parameters of isophthalic UPRs containing a polyamide-based rheological synergist. So that, the oscillatory rheometry technique was applied to estimate the viscosity at different shear rates, the yield stress and viscosity recovery of the as-prepared UPRs and those stored for 30 days, with the aim of determining their long-term stability. In conclusion, thixotropic synergist was highly effective for maintaining the viscosity of UPRs systems throughout the range of shear rate analyzed. Likewise, the yield stress did not suffer substantial changes (*ca.* 25 Pa·s) while the viscosity recovery was 95% after 12 s, thus producing UPR systems with excellent sagging resistance and levelling suitable for designing flawless coatings.

### Introduction

Unsaturated polyester resins (UPRs) were introduced to the market in 1935, however, they have recently reached great demand in two main industrial applications: design of fiber-reinforced polymer composites and generation of multi-functional coatings. UPR-based paints consist of a complex mixture of reactive polyesters and monomers, inhibitors, promoters, fillers, pigments and/or functional additives, and organic peroxides are necessary for their application as coating [1, 2].

Coatings based on UPR are applied by different processes, *e.g.* hand lay-up and spray-up, in which is essential that the resin does not drain down (sagging) from inclined or vertical surfaces before curing takes place. Thixotropic agents are commonly added to UPR systems to circumvent the sagging. Silica and organic-modified clays are well-known thixotropic agents, which form a tridimensional network by interaction between chemical groups of the silica or clay particles and carbonyl groups of the UPR, thus increasing the viscosity of the system (thickening). Viscosity of the system is decreased when subjected to shear

deformation since the network is broken down, and then it is partially recovered after ceasing the shear deformation [3, 2, 1].

Generally, this thixotropic behavior prevents the sagging of UPR systems as long as excellent dispersion is achieved, which is quite complicated by means of the typical dispersion equipment. Rheological synergists are suitable compounds for increasing the interaction between UPR and thixotropic agents, thus improving the dispersion and, consequently, sagging is inhibited [4, 3].

Taking into account the aforementioned, this work addresses the rheological study of UPR systems containing a polyamide-based rheological synergist in different concentrations. Furthermore, a relationship between rheological parameters and short/long term sagging is also elucidated.

### Experimental section.

#### Materials and equipment

Isophthalic-based UPR dissolved in styrene was used as binder. Titanium dioxide as pigment (rutile), hydrophilic pyrogenic silica as thixotropic agent, substituted hydroquinone as inhibitor and cobalt and potassium organic salts as promoters. The curing process was carried out by adding methyl ethyl ketone peroxide (MEKP). Finally, polyamide-based additive was used as rheological synergist.

Rheological measurements were performed using a DHR-2 rheometer (TA instruments) equipped with a cone-plate configuration (diameter = 50 mm, angle = 1°) and solvent trap.

### Fabrication and characterization of UPR-based paints and coatings

UPR-based paints were fabricated by using a cowles disperser. UPR, TiO<sub>2</sub> and silica were vigorously mixed at 1000-1200 rpm during 10 min. Then, promoters, inhibitor and rheological synergist were incorporated at the same conditions. The final solids content was 70% and the ratio of the previously mentioned components was constant.

Sagging resistance of the fabricated UPR paints was evaluated under de conditions described in the ASTM D4400 [5]. Additionally, rheological studies of the UPR paints consisted of viscosity *versus* shear rate measurement, thixotropy assessment and creep tests. It is important to mention that linear viscoelastic region was determined by the corresponding study resulting in a maximum value of 2 Pa.

### Results and discussion

It is well-known that UPR-based coating application depends on the gel time, which is the time needed to the curing reaction proceeds sufficiently so that the coating achieves a flexible but non-flowing structure. In this context, Table 1 discloses the gel time values of the fabricated UPR paint containing different amount of the polyamide-based rheological synergist (PARS). It was observed that an increase of PARS from 0.1 to 0.2 wt.-% has not a significant influence on the gel time, since the value was *ca.* 16-21 min. Further addition of PARS (0.3-0.5) increased the gel time up to 60 min, thus limiting the use of these UPR paints in typical applications.

Regarding de viscosity of the fabricated UPR paints, an optimal PARS content was detected at 0.2 wt.-% which provoked a maximum in Brookfield viscosity at *ca.* 4780 cP. Considering these experimental results, the observed curing behavior of UPR paints could be attributed to catalytic effect of the free amine groups of PARS. Then, this effect is diminished by the increase of viscosity which, eventually, hinders a suitable mass transfer [6]

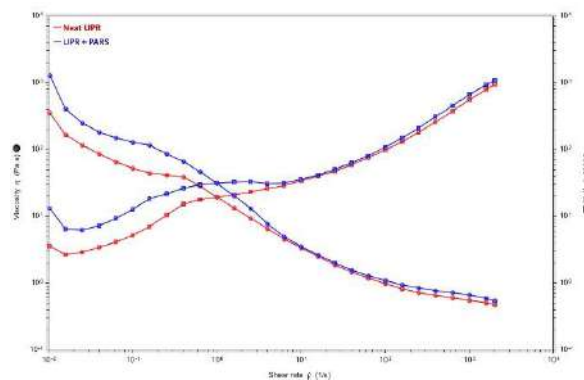
**Table 1.** Gel time and Brookfield viscosity of the UPR paint containing different amount of PARS

PARS content (wt.-%)	Gel time (min) <sup>a</sup>	Brookfield viscosity (cP) <sup>b</sup>
0	21	2770
0.10	18	3750
0.15	18	4570
0.20	16	4780
0.30	26	3930
0.40	50	4030
0.50	66	3190

a) Measured at 25°C

b) Measured at 25°C in a Brookfield viscometer

To get a better insight into the rheological properties of the UPR paints, viscosity vs. shear rate patterns were obtained by a cone-plate rheometer at 25°C. The UPR paints showed significant differences at low shear rate (up to 6 s<sup>-1</sup>), the viscosity of the UPR + PARS paint was higher than that without PARS. At shear rate higher than 6 s<sup>-1</sup> the viscosity values were similar for both neat and UPR + PARS. The increase of viscosity at low shear rate could be explained in terms of interaction between the free amine/amide groups of PARS and hydroxyl groups of the silica, pigment and UPR which are broken down at higher shear rate, thus decreasing the viscosity of both UPR.



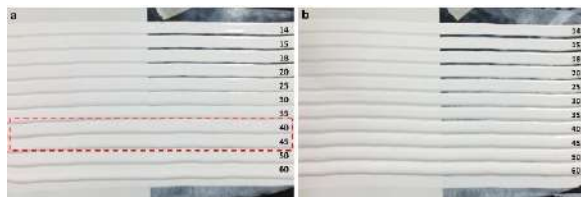
**Figure 1.** Viscosity of UPR paints with and without PARS as a function of shear rate.

The rheological performance could have repercussions on the sagging resistance, since this

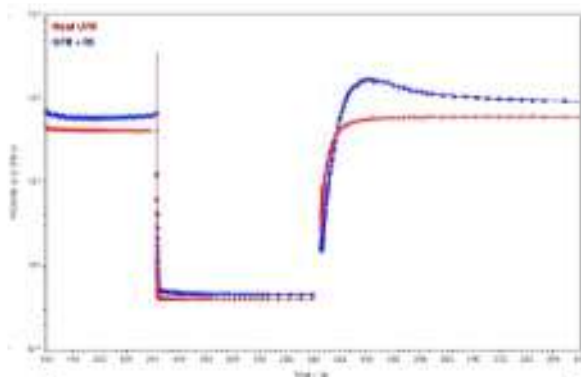
problem appears at low shear rate. Additionally, yield stress of the paints was determined by means of the rheological patterns (using Casson model), which were 23 and 15 Pa for UPR + PARS and neat UPR, respectively. These yield stress values can be used to predict the sagging resistance by the following equation:

$$A = \tau_y / (\rho \cdot g)$$

Where A is the thickness of the layer coating at which sagging will occur,  $\tau_y$  is the yield stress,  $\rho$  is the density and g is the gravity. The A values were 39 and 76 mil for neat UPR and UPR + PARS, respectively, which were in good agreement with the experimental values (40 and 60 for neat UPR and UPR + PARS, respectively, see Figure 2).



**Figure 2.** Sagging test for UPR paint (a) without and (with) PARS. Sagging was determined by the overlapped paint lines (dotted rectangle).

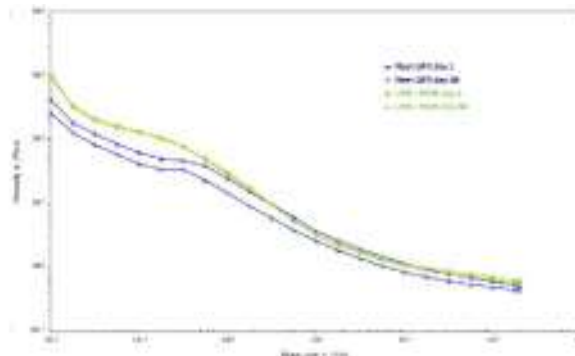


**Figure 3.** Viscosity of UPR paints with and without PARS as a function of time.

Additional information related to viscoelastic properties of UPR paints was inferred by thixotropy assessments [7]. Figure 3 shows the viscosity as a function of time throughout three stress regimes: (i) at low stress (15Pa, 30 s) the viscosity values were 45 and 70 Pa.s for neat UPR and UPR+PARS, respectively; (ii) at high shear rate (2000 s<sup>-1</sup>, 30 s) there was a decrease of the viscosity value of both UPRs, ranging from 0.4 and 0.5 Pa.s; and (iii) in the second cycle of low stress (15 Pa, 60 s), there was a recovery of

viscosity in both UPRs, but in a major extent for the UPR containing PARS. The thixotropy assessment evidenced that PARS not only increase the viscosity by hydroxyl bonds with TiO<sub>2</sub> and silica, but also a network with recovery properties could be formed, thus resulting in a highly thixotropic UPR paint. It is noteworthy that the recovery of viscosity leads to good levelling, thus forming flawless coatings, which is of paramount importance at industrial scale.

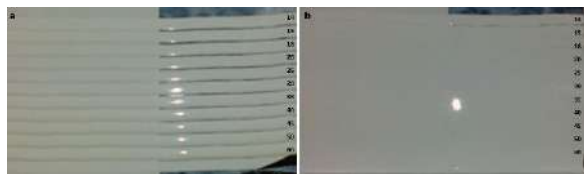
Agglomeration of pigment(s) and/or silica is an important problem that should be circumvented by paint manufacturers. In this context, samples of the UPR paints stored during 30 days were subjected to the previously performed rheological studies. Figure 4 displays the viscosity vs. shear rate, in which could be observed that the viscosity of neat UPR decreased ca. 35% throughout the analyzed range of shear rate. Conversely, UPR + PARS paint did not exhibit change in viscosity values in the same range of shear rate, thus suggesting the absence of agglomerates, and sufficiently strong interactions of components.



**Figure 4.** Viscosity of UPR paints (after 1 and 30 days) with and without PARS as a function of shear rate.

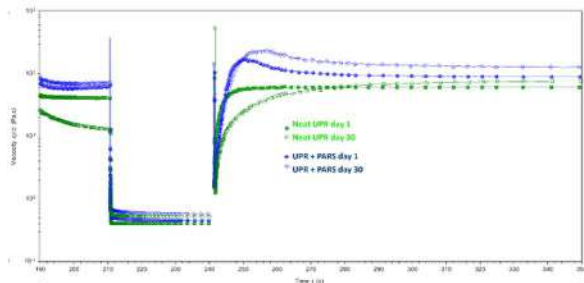
Regarding the sagging resistance, it was calculated the theoretical thickness of the layer coating at which sagging will occur, which resulted in 20 and 60 mil, for neat UPR and UPR + PARS system after 30 day of storage, respectively. The estimated values were in good accordance with the experimental ones obtained by the ASTM (18 and 73 mil for neat UPR and UPR + PARS, see Figure 5). It is important to mention that the sagging resistance of neat UPR decreased after 30 days of storage and, conversely, UPR containing PARS did not exhibit sagging at the evaluated scale. The deficient sagging resistance of the neat UPR could be associated with agglomeration

of the components, on the contrary, PARS could have promoted the formation of a stable network.



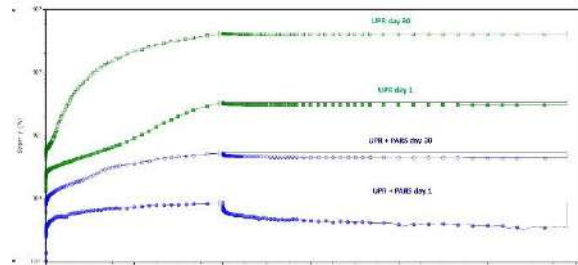
**Figure 5.** Sagging test for UPR paint (a) without and (with) PARS. Sagging was determined by the overlapped paint lines (dotted rectangle).

Concerning the evaluation of the thixotropy, all UPR paints recovered viscosity, but in major extent for systems containing PARS and stored only 1 day. The neat UPR stored during 30 days exhibited the lower viscosity recovery which take place after 30 s, which was not sufficient to mitigate the sagging as corroborated by sagging resistance tests (Figure 5).



**Figure 6.** Viscosity of UPR paints with and without PARS as a function of time after 1 and 30 days of storage.

Creep studies were complementary performed to elucidate the phenomenon governing the sagging resistance (Figure 7). The neat UPR paints were extremely deformed from the beginning of the test reaching up to 400% for the UPR stored 30 days. After deformation, there was no recovery thus confirming that viscous behavior is dominant for these paints. On the other hand, the presence of PARS promoted elastic behavior in the UPR paints since there was a recovery ranging from 18 to 60%, for UPR stored 30 and 1 days, respectively. Therefore, the use of PARS in UPR increases not only the viscosity but also the elastic behavior of the system, which in turn avoids the sagging and agglomeration of the resulting paints.



**Figure 7.** Creep test of the UPR-based paints with/without PARS evaluated after different storage time (1 and 30 days).

## Conclusions

UPR paints were subjected to several rheological studies to elucidate the effect of a polyamide-based rheological synergist (PARS) on the viscosity, viscosity recovery and sagging resistance. The presence of the PARS not only increased the viscosity of UPR but also promoted the recovery of viscosity probably due to the formation of a highly stable network between all components of the formulation, by means of hydrogen bonds. This rheological performance led to UPR systems with excellent sagging resistance and levelling even after 30 days of storage, thus extending the shelf life.

## Acknowledgements

Authors thank Esteban Torres for his technical support in the fabrication of UPR paints and sagging resistance tests.

## References

- [1] I. H. Updegraff, «Unsaturated Polyester Resins,» de *Handbook of Composites*, G. Lubin, Ed., Van Nostrand Reinhold Company, 1982, pp. 19-37.
- [2] P. Penczek, P. Czub y J. Pieliowski, «Unsaturated Polyester Resins: Chemistry and Technology,» de *Crosslinking in Materials Science*, Springer, 2005, pp. 1-95.
- [3] M. Bosma, R. Brinkhuis, E. Rensen y R. Watson, «A new method for the quantitative determination and prediction of sag and levelling of powder coatings,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, pp. 26-33, 2011.
- [4] E. Armelin, M. Martí, E. Rudé, J. Labanda, J. Llorens y C. Alemán, «A simple model to describe

the thixotropic behavior of paints,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 57, pp. 229-235, 2006.

- [5] R. K. Lade Jr., A. D. Musliner, C. W. Macosko y L. F. Francis, «Evaluating sag resistance with a multinotched applicator: correlation with surface flow measurements and practical recommendations,» *Journal of Coating Technology and Research*, vol. 12, nº 5, pp. 809-817, 2015.
- [6] D. Ramirez, G. Gómez y F. Jaramillo, «Gel Time and Polymerization Kinetics of Unsaturated Polyester Resin/Clay Montmorillonite Nanocomposites,» *Polymer Composites*, vol. 36, nº 10, pp. 1931-1940, 2014.
- [7] F. Meyer, Thermo Fisher Scientific. «Investigating the thixotropic and shear recovery behavior of paints and coatings using the Thermo Scientific HAAKE Viscotester iQ» Application Notes V-274.

---

## MECANOSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO *P*-FENILENBIS(FTALIMIDA)

---

Miguel Angel García Castro<sup>a</sup>, María Patricia Amador Ramírez<sup>b</sup>, Mariana López Ortega<sup>a</sup>, José Alberto Galicia Aguilar<sup>a</sup>, Johana Lizbeth De La Trinidad-Carreto<sup>a\*</sup>.

a) Facultad de Ingeniería Química, BUAP, 14 sur y Av. San Claudio Ciudad Universitaria, Puebla, Puebla, 72570, México; b) Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, 14 sur y Av. San Claudio Ciudad Universitaria, Puebla, Puebla, 72570, México. johana.delatrinidad@outlook.com

**Resumen:** En el presente trabajo se expone la síntesis y la purificación basada en la química sostenible de la macromolécula *p*-fenilenbis(ftalimida) [*p*-FBF], así como la caracterización térmica para la determinación de algunas de sus propiedades. Dicha *p*-FBF fue obtenida a partir del anhídrido ftálico (AF) y la 1,4-fenilendiamina (FDA) utilizando 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) como catalizador en una reacción en fase sólida inducida por mecanosíntesis (reacción amigable con el medio ambiente) proporcionándole energía en forma de calor para disminuir el tiempo de síntesis. El producto de la reacción se purificó por sublimación, en el tenor de evitar el uso de disolventes. La muestra se caracterizó experimentalmente por métodos térmicos como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para obtener el grado de pureza, punto de fusión, entalpías de fusión, y por termogravimetría (TG) para obtener la entalpía de sublimación. A su vez estos resultados experimentales se compararon con datos estimados por el método de contribución de grupos funcionales tipo Marrero-Gani.

### Introducción.

En química orgánica, las imidas son grupos funcionales derivadas del ácido carboxílico, que contienen dos grupos acilo unidos a un nitrógeno mediante enlaces simples. Las ftalimidias, grupo funcional perteneciente a las iminas cíclicas, fueron sintetizadas por primera vez en 1973 en fase líquida, mediante una reacción del anhídrido ftálico y amoníaco bajo condiciones de temperaturas de 235 a 300°C, utilizando imidazol como catalizador en un reactor tubular.<sup>1</sup> Este proceso se optimizó en el 2005 gracias a M.M. Heravi y colaboradores, lograron sintetizar mediante una reacción en fase sólida utilizando DABCO como catalizador.<sup>2</sup>

En la actualidad las reacciones orgánicas en fase sólida libres de disolventes se han convertido en un método para la disminución de residuos generados, obteniendo reacciones más limpias. En este contexto, es necesario aclarar el término "libre de disolventes". En su forma más simple, la síntesis implica la reacción entre los reactivos "secos", es decir, en ausencia de cualquier líquido añadido que reaccione como un disolvente. Sin embargo, algunas reacciones en esta categoría pueden dar como resultado la generación de líquido durante la reacción.

La mecanosíntesis, como método eficaz de reacción en fase sólida, se produce cuando se mezclan y trituran análisis bajo ciertas condiciones de reacción, para formar productos ya sea dentro de un molino de

bolas o partir de un mortero con pistilo. Se ha observado que las transformaciones se aceleran cuando el analito es un hidrato, es decir, cuando uno de los reactivos genera agua líquida durante la reacción, o cuando los subproductos líquidos como el agua se generan como condensados durante la reacción.<sup>3</sup>

Un desafío continuo asociado con la reacción de imidación es lograr un buen rendimiento entre el anhídrido ftálico y una diamina orgánica para la formación de una bis(ftalimida) con un tiempo de reacción comercialmente útil.<sup>4</sup>

En las transformaciones que se llevan a cabo durante la reacción tanto físicas como químicas, involucra una gran cantidad de energía que es valorada por termodinámica, ciencia encargada del estudio de la relación entre el calor y el trabajo, propiedades que deben ser tomadas en cuenta, ya que son la base del diseño y las condiciones de operación de diferentes procesos. Sin embargo, no siempre se encuentran los valores en la literatura por lo que surge la necesidad de utilizar métodos experimentales para la caracterización térmica del analito en cuestión, por lo que surge la necesidad de utilizar métodos térmicos. Las caracterizaciones térmicas son aquellas en las cuales una propiedad física de una sustancia o sus productos de reacción se mide en función de la temperatura. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica térmica cualitativa y cuantitativa,



mide la diferencia de energética existente entre el compuesto a analizar y la referencia, bajo una atmosfera inerte. Esta determina el punto y la entalpia de fusión, así como las capacidades caloríficas. La termogravimetría (TG) registra la pérdida de masa en función del tiempo bajo una atmosfera inerte, la representación gráfica se llama termograma o curva de descomposición térmica. Este análisis tiene como función determinar el la temperatura y entalpia de sublimación, así como la de vaporización.<sup>5</sup>

Existe una gran variedad de grupos de estimación para determinar algunas de las propiedades de los compuestos tales como las energias de cambio de fase, Marrero-Gani es un nuevo método, donde se considera que la estructura molecular de un compuesto en una colección de tres tipos de grupos: grupos de primer orden, grupos de segundo orden y grupos de tercer orden.

El primer nivel proporciona una aproximación inicial, tiene la intención de describir la molécula completa, no deben existir fragmentos sin ser representados, se mejora en el segundo nivel y se refina (si es necesario) en el tercer nivel. El objetivo final de este esquema de estimación multinivel es mejorar la precisión, la fiabilidad y la gama de aplicaciones para un número de propiedades de componentes puros importantes.<sup>6</sup>

### Parte experimental.

#### Materiales.

Anhídrido ftálico (FA)

*p*-fenilendiamina (FDA)

1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO)

Parrilla

Mortero y pistilo

#### Instrumentación.

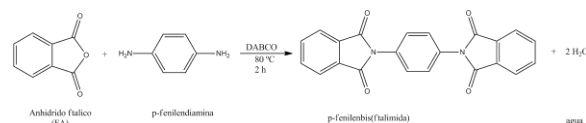
**Tabla 1.** Instrumentos térmicos

Equipo	Modelo	Marca
DSC	Q2000	TA Instrument
TGA	Q500	TA Instrument
Estufa	LAB-LINE	Thermo Scientific

### Resultados y discusión.

**Síntesis del producto.** El monómero *p*-fenilbis(ftalimida) [*p*-FBF] obtenido entre el FA, la FDA y el DABCO (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano) se llevó a cabo mediante mecanosíntesis aplicando un calentamiento a una temperatura de 80°C en un

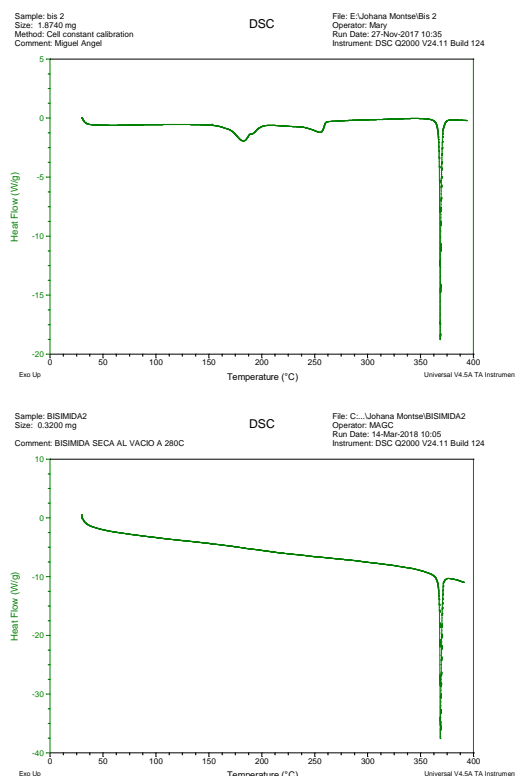
periodo aproximado de 2 horas, Figura 1. La purificación se realizó mediante secados al vacío a una temperatura aproximada de 280°C para la sublimación y evaporación de impurezas.



**Figura 1.** Síntesis de la reacción en estado sólido.

**Secado.** Condiciones de presión 21 inHg a una temperatura de 230°C durante 20 min.

**Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.** El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por la técnica de análisis térmico DSC (TA Instruments Q2000), hasta que se pudo identificar el monómero *p*-fenilbis(ftalimida) Figura 2.



**Figura 2.** Caracterización de la *p*-FBF por DSC

En la figura 2, se exponen dos termogramas correspondientes al seguimiento de la reacción, en el termograma de la izquierda, se observan dos señales antes del pico de fusión del monómero sintetizado

( $T_{fus} = 368.6^{\circ}\text{C}$ ) aproximadamente en  $143^{\circ}\text{C}$  y  $265^{\circ}\text{C}$  relacionadas con las impurezas, las cuales vaporizan a  $265^{\circ}\text{C}$ . Como una manera de purificar y validar que el compuesto no se descompone bajo la acción de la temperatura, se hizo un segundo barrido (segundo termograma) donde no se observó la evaporación del monómero residual y DABCO que no reaccionó. Las impurezas del compuesto sintetizado se sublimaron por arriba de los  $280^{\circ}\text{C}$ .

Con la *p*-fenilenbis(ftalimida) purificada se realizó un tercer termograma de DSC, Figura 3.

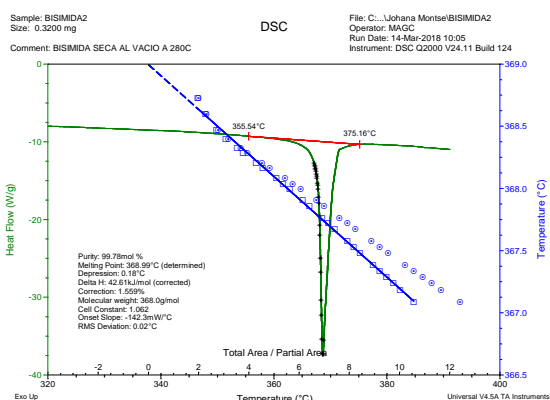


Figura 3. Propiedades térmicas de la *p*-fenilenbis(ftalimida)

En la figura 3 muestra los siguientes resultados una temperatura de fusión de  $368.6^{\circ}\text{C}$ , una entalpía de fusión de  $42.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y una pureza de 99.78%.

**Análisis termogravimétrico (TGA).** El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por la técnica de análisis térmico TGA (TA Instruments Q500) Figura 4.

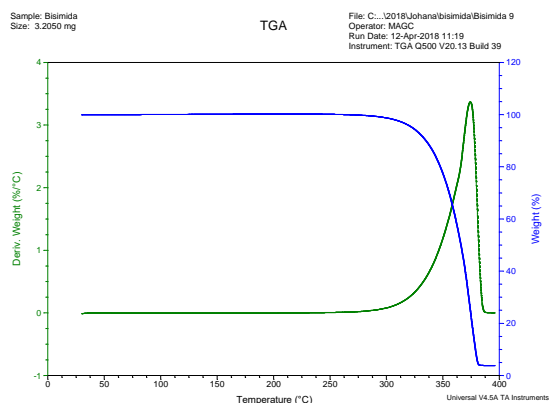


Figura 4. Caracterización de la *p*-FBF por TGA

En la figura 4 se observa el termograma correspondiente al análisis termogravimétrico, en donde se observa el inicio de la sublimación en un rango de temperatura de  $263$  a  $362^{\circ}\text{C}$ , posterior a este intervalo se presenta la temperatura de fusión.

Se analizaron los resultados obtenidos por TGA mediante la ecuación de Langmiur – Claius Clapeyron (ecuación 1) para determinar la pendiente del cambio de la energía del cambio de fase. Figura 5.

$$\ln v = C - \frac{\Delta_{fus}H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (1)$$

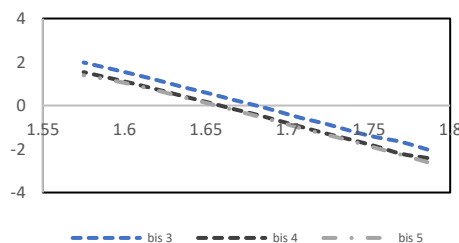


Figura 5. Energía de cambio de fase

En la gráfica 1. Se observa que 2 muestras bis 3 y bis 4 tienen la misma pendiente mientras que bis 5 se aleja un poco pero se encuentra en valores muy semejantes. Determinando de esta forma la entalpía de sublimación presentes en la Tabla 2.

Tabla 2. Entalpias de sublimación de la *p*-FBF

muestra	$x_i$ $\Delta_{sub}H$	$a_i$ Incertidumbre
Bis 3	-159.165538	0.79354883
Bis 4	-159.377372	0.990937
Bis 5	-159.868955	1.63571844

En la tabla 2 se establecen los valores correspondientes a la entalpía de sublimación.

**Métodos de estimación por contribución de grupos.** Estimaciones por el método Marrero-Gani

Tabla 3. Comparación entre resultados experimentales y estimados

	Valor estimado	Valor experimental	% error
$T_{fus}$	320.103728	368.65	13.16866182
$\Delta_{fus}H$	51.744	42.61	21.43628256

Comparando y analizando los resultados experimentales con los estimados con el método de contribuciones de grupos tipo Marrero-Gani, Tabla 3, se observa que el porcentaje de error de la  $\Delta_{fus}H$  es pequeño (ya que el valor experimental es muy cercano al estimado), mientras que en la  $T_{fus}$  el porcentaje de error es mayor.

**Conclusiones.**

Se logró sintetizar en fase sólida el derivado del anhídrido ftálico con catalizador DABCO, encontrando con el secado al vacío la metodología ideal para obtener la *p*-fenilbis(ftalimida) con un proceso completamente basado en la química verde, con un porcentaje aceptable de pureza. Al no estar reportadas las propiedades térmicas, se determinaron algunas propiedades por contribuciones de grupos y se compararon con los datos experimentales.

**Agradecimientos.**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA, ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES, UAEH.

LABORATORIO DE TERMOQUÍMICA, BUAP

**Referencias.**

- (1) BASF. Continuous manufacture of phthalimide. 486,678, 1974.
- (2) Heravi, M.; Hekmat, R.; Pedram, L. *elsevier B.V* 2005, 231, 89-91.
- (3) Bowmaker, Graham A. *Chem. Commun.*, 2013, 49, 334.
- (4) Hendrich Chiong. Methods of manufacture of bis(phthafimide)s and poeyetherimides, and bis(phthalimide)s, and polyetherimides formed therefrom. US 2014/0099510 A1, 2014.
- (5) Skoog, D.; Holler, F. *Principios del análisis instrumental*; 6th ed.; cengage learning: México, 2000; pp. 894-903.
- (6) Marrero, J., Gani, R. *elsevier B.V.* 1991, 183-208

## Flexible and conductive cellulose-polythiophenes composite materials as electrodes for pseudocapacitors

Francisco José González\*, Pilar Tiemblo, Mario Hoyos

*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), c/ Juan de la Cierva, 3, 28006, Madrid, España, Tel. (+34) 91 258 74 91  
[fgonzalez@ictp.csic.es](mailto:fgonzalez@ictp.csic.es)*

### Abstract

Cellulose composite materials were prepared incorporating different polythiophene derivatives: poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and alkylated derivatives of poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT). These polythiophenes were prepared by redox polymerization employing oxidizing agents as iron (III) tosylate and trifluoromethane sulfonate and were subsequently deposited by casting and spray coating methods on cellulosic substrates. Three different cellulose sources were tested: conventional filters papers as cellulose acetate and Whatman® and cellulose fibers from kraft pulp. The different composite materials were characterized by surface conductivity, optical profilometry and scanning electron microscopy, among others. The nanostructured PEDOT coating the cellulose fibers can be folded without breaking, and exhibits conductivity over 1 S/cm, thus becoming a composite material which can be suitable as flexible electrodes for energy storage applications.

### Introduction

The increase of the energy demand and the impact caused by the use of fossil fuels are two of the most relevant environmental problems to solve. Renewable energy sources such as solar and wind present the problem of their intermittent nature, making the need for the development of efficient energy storage systems, being either batteries or electrochemical capacitors or supercapacitors some of the most established [1].

Preparation of electrodes for energy storage devices from cellulose paper has drawn attention during last years as a versatile technology for electronic applications, due to its abundance, porous structure and roughness, which can be advantageous for supercapacitors. Different strategies and materials have been carried out to turn cellulose into a conductive material and use it as electrode material for supercapacitors [2], one interesting approach consisting on the deposition of electronically conductive polymers, which have been widely used due to their relatively high theoretical capacitance [3]. Some of the most employed as active material in flexible paper supercapacitors are polypyrrole (Ppy), polyaniline (PANI) and polythiophenes (PTs) [2,5,6]. Processability is one of the main drawbacks of conjugated polymers. One way to solve this issue

deals with the synthesis of alkylated-conjugated monomers to increase the solubility of the final polymer enhancing the solvent-affinity. Conjugated polymers also suffer of poor mechanical properties; thus, the choice of defined cellulose-substrates becomes very relevant. Differences in chemical structure, fiber size, cellulose source and crystallinity may have a direct impact in mechanical and electrical properties of composite materials.

In this work, we present the preparation of cellulose-conjugated polymer composite materials. Two polythiophenes were selected for this study, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and alkylated poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT) due to their moderate conductivity and stability under environmental conditions on their doped state. Three cellulosic substrates were tested: conventional cellulose and cellulose acetate filter paper and isolated cellulose fibers. Materials were fabricated by a simple casting method or spray coating and their surface topography and electrical properties were studied.

### Experimental

**Materials.** 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), oxidizing agents iron (III) tosylate hexahydrate (Fe(Tos)<sub>3</sub>), iron(III) trifluoromethane sulfonate

(Fe(Trif)<sub>3</sub>) and PEDOT:PSS aqueous dispersion were purchased from Aldrich and used as received. Synthesis of 2,2-dibutyl-3,4-propylenedioxithiophene (dibutylProDOT) is reported elsewhere [6]. Ethanol, methanol and dichloromethane (DCM) were reagent grade and used as received. Cellulose acetate esters filter membranes were obtained from (HAWP Millipore<sup>®</sup>, filter paper of grade 40 was provided by Whatman<sup>®</sup> and cellulose fibers from kraft pulp were provided by Stora Enso Innovation Centre.

**Cellulose membrane preparation.** Cellulose acetate and Whatman<sup>®</sup> filter papers were cut as disks of 20 mm of diameter. On their turn, cellulose fibers were dispersed in water by magnetic stirring at a concentration of 0.5 wt. % for 24 h after which 20 ml of the aqueous dispersion were filtered under vacuum, and then dried at room temperature overnight. Then, membranes were pressed using a hydraulic press at a pressure of 2 tons to obtain a cellulose fiber substrate.

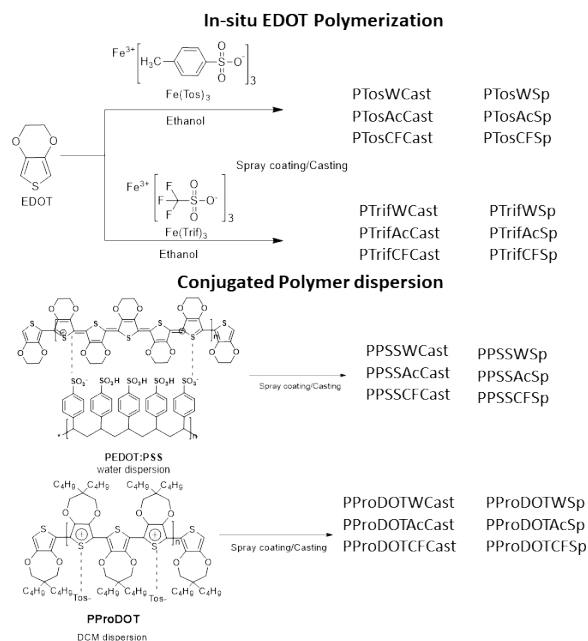
**Preparation of cellulose-polythiophene materials.**

**In-situ polymerization:** 0.1 ml of EDOT was added dropwise over the substrate, then a solution of (Fe(Tos)<sub>3</sub>) and (Fe(Trif)<sub>3</sub>) (oxidizing solution) was added either by casting (Cast) or spray coating (Sp). After that, samples were placed on a heating plate at 50 °C during 1 h and then dried at room temperature overnight. Samples were washed with methanol to remove starting materials and catalyst traces, to obtain clean PEDOT cellulose membranes. Details of the samples prepared are presented in **Table 1**.

**Conjugated polymers dispersion:** To prepare PEDOT:PSS cellulose composite materials, 2 ml of PEDOT:PSS aqueous dispersion was deposited over cellulose substrates either by Cast or Sp coating.

To obtain Poly(2,2-dibutyl-3,4-propylenedioxithiophene) (PProDOT) cellulose composite materials, dibutylProDOT monomer was polymerized using Fe(Tos)<sub>3</sub> in ethanol with a molar ratio monomer-oxidant of 1:2.3. After that, PProDOT was dissolved in DCM and processed by Cast or Sp. Scheme of sample preparation is summarized in **Figure 1**.

**Characterization.** Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed using a Hitachi SU-8000. 3D Optical profiles were obtained using a Zeta-20 3D profilometer.



**Figure 1.** Scheme of materials' preparation.

Surface conductivity ( $\sigma_s$ ) was measured by the 4-point probe method, employing a current range of 1 to 10 mA. Pure conjugated polymers' powders were pressed to obtain disk pellets of 13 mm diameter and approximately 0.5 mm of thickness. In the case of cellulose-conjugated polymer samples, no special sample preparation was performed.

**Results and discussion.**

The materials prepared in this work are aimed to be flexible cellulosic electrodes. Therefore, flexibility of samples is a key feature. A simple bending experiment was made and photographs of PEDOT samples are shown in **Figure 2**. Cellulose substrates were designated in the following way: 'W' for Whatman<sup>®</sup> filter paper, 'Ac' for Acetate filter paper and 'CF' for cellulose fibers. From photographs there is not a clear difference between PEDOT polymerized using (Fe(Tos)<sub>3</sub>) (P:Tosylate) and (Fe(Trif)<sub>3</sub>) (P:Triflate), moreover, as shown in Figure 2, both conjugated polymers deposited over W and CF can be easily folded without breaking, contrary to what happens on Ac samples, which are brittle and can be easily broken. Poor properties using Ac substrates are probably due to partial dissolution of cellulose acetate fibers with ethanol or methanol [7], the solvents employed during the polymerization of EDOT monomer and when washing the samples to remove iron traces. Partial dissolution of fibers

results in loss of mechanical properties of the composite materials.

When aqueous PEDOT:PSS is deposited over Ac membranes, they do not break or lose their properties, suggesting that cellulose acetate is not affected by water, however, the membranes prepared with PEDOT:PSS and W or CF became brittle, probably due to swelling of fibers with water, this effect being more notorious when PEDOT:PSS is deposited by casting because there is a much higher interaction of the solvent with the fibers in comparison with spray coating.



Figure 2. Photographs of PEDOT-cellulose materials.

Table 1 and 2 contain  $\sigma_s$  of samples prepared,  $\sigma_s$  of pure conjugated polymer of each group of samples is included. Brittle samples were not measured and neither were PProDOT samples, due to the low  $\sigma_s$  of the pure polymer in comparison with PEDOT. Though PProDOT is soluble in organic solvents as ethanol, methanol, acetone or DCM, its  $\sigma_s$  is much lower than that of PEDOT samples.

PEDOT:PSS samples present a considerably higher  $\sigma_s$  in comparison with P:Tosylate and P:Triflate, however PEDOT:PSS was only deposited on substrate's surface, making this coating not convenient for electrode development, which requires high specific area. From the results presented in Table 1 and Figure 1 it can be seen that P:Triflate and P:Tosylate composite materials show similar properties in terms of  $\sigma_s$  and mechanical flexibility, making them the best candidates among the samples prepared.

In order to analyze the surface of these materials, optical profilometry in combination with scanning electron microscopy was performed, and some images are presented in Figure 3.

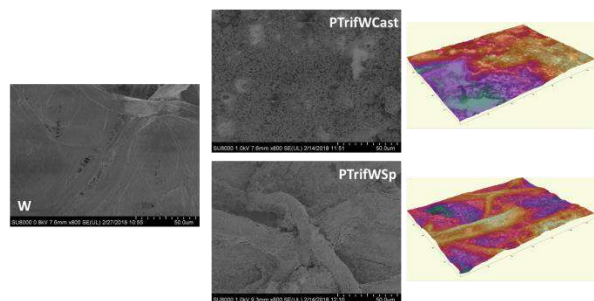
Table 1. Polythiophene-cellulose materials prepared by in-situ polymerization of EDOT

Sample	Substrate	Processing	Oxidizing agent	$\sigma_s$ , S/cm
P:Tosylate	Polymer		Fe(Tos) <sub>3</sub>	8.4
PTosWCast	W	Cast	Fe(Tos) <sub>3</sub>	-
PTosAcCast	Ac	Cast	Fe(Tos) <sub>3</sub>	-
PTosCFCast	CF	Cast	Fe(Tos) <sub>3</sub>	0.1
PTosWSp	W	Sp	Fe(Tos) <sub>3</sub>	-
PTosAcSp	Ac	Sp	Fe(Tos) <sub>3</sub>	-
PTosCFSp	CF	Sp	Fe(Tos) <sub>3</sub>	0.3
P:Triflate	Polymer		Fe(Trif) <sub>3</sub>	6.6
PTrifWCast	W	Cast	Fe(Trif) <sub>3</sub>	0.6
PTrifAcCast	Ac	Cast	Fe(Trif) <sub>3</sub>	-
PTrifCFCast	CF	Cast	Fe(Trif) <sub>3</sub>	0.1
PTrifWSp	W	Sp	Fe(Trif) <sub>3</sub>	0.5
PTrifAcSp	Ac	Sp	Fe(Trif) <sub>3</sub>	-
PTrifCFSp	CF	Sp	Fe(Trif) <sub>3</sub>	0.7

Table 2. Polythiophene-cellulose materials prepared using dispersions of PEDOT:PSS and PProDOT

Sample	Substrate	Processing	Polymer	$\sigma_s$ , S/cm
PEDOT:PSS	Polymer		PEDOT:PSS	49
PPSSWCast	W	Cast	PEDOT:PSS	-
PPSSAcCast	Ac	Cast	PEDOT:PSS	43
PPSSCFCast	CF	Cast	PEDOT:PSS	-
PPSSWSp	W	Sp	PEDOT:PSS	-
PPSSAcSp	Ac	Sp	PEDOT:PSS	-
PPSSCFSp	CF	Sp	PEDOT:PSS	-
PProDOT	Polymer		PProDOT	0.003
PProDOTWCast	W	Cast	PProDOT	-
PProDOTAcCast	Ac	Cast	PProDOT	-
PProDOTCFCast	CF	Cast	PProDOT	-
PProDOTWSp	W	Sp	PProDOT	-
PProDOTAcSp	Ac	Sp	PProDOT	-
PProDOTCFSp	CF	Sp	PProDOT	-

SEM micrographs of PTFWCast, PTFWSp and W substrate are shown for comparison. It can be seen that processing affects considerably the surface topology of composites. For instance, if PEDOT is deposited by spray coating the resulted layer is more homogeneous around fibers compared with casting process. Nevertheless, this does not seem to have a direct influence on  $\sigma_s$  (both quite lower than 1 S/cm), though the composite flexibility is considerably affected (Figure 1). This indicates that flexibility of composite materials depends of polymer coating over fibres, being Sp technique able to form a more uniform coating over fibres than Cast.



**Figure 3.** SEM Micrographs of PTrifWCast, PTrifWSp and W(left) and 3D surface topology of cellulose composite materials (right).

### Conclusions

Composite polythiophene cellulose materials were prepared either by depositing a predispersion of PEDOT:PSS and PProDOT or by performing an in-situ polymerization of EDOT monomer using  $\text{Fe}(\text{Trif})_3$  and  $\text{Fe}(\text{Tos})_3$  as oxidizing agents. Spraying the oxidizing agent over fibers pre-impregnated with EDOT results in more flexible materials as compared to the Cast method. Materials obtained by this method, employing  $\text{Fe}(\text{Trif})_3$  as oxidizing agent, deposited over Whatman® of CF (PTrifWSp and PTrifCSp) result in easy pliable materials with a  $\sigma_s \approx 1 \text{ S/cm}$  due to an effective covering of cellulose fibers by PEDOT particles. P:Tosylate and P:Triflate materials deposited over W and CF result as promising flexible conducting electrodes for energy storage devices such as supercapacitors.

### Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° PIFI-GA-2012-327563. F. González thanks CONACYT-SENER for the scholarship granted CVU 559770/Registro 297710 and Universidad International Menéndez Pelayo (UIMP) for the scholarship granted to attend this conference. We also deeply thanks to Gisela Cunha from Stora Enso Innovation Centre (Sweden) for providing the pulp cellulose fibers.

### References

1. Lin, Z.; Goikolea, E.; Balducci, A.; Naoi, K.; Taberna, P. L.; Salanne, M.; Yushin, G.; Simon, P. *Materials Today* **2018**, *21*(4), 419-436.

2. Zhang, Y. Z.; Wang, Y.; Cheng, T.; Lai, W. Y.; Pang, H.; Huang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*(15), 5181-5199.
3. Shown, I.; Ganguly, A.; Chen, L. C.; Chen, K. H. *Energy Sci. Eng.* **2015**, *3*(1), 2-26.
4. Snook, G. A.; Kao, P.; Best, A. S. *J. Power Sources* **2011**, *196*(1), 1-12.
5. Wang, Z.; Tammela, P.; Strømme, M.; Nyholm, L. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*(18), 1700130.
6. Nyholm, L.; Nyström, G.; Mihranyan, A.; Strømme, M. *Adv. Mater.* **2011**, *23*(33), 3751-3769.
7. Welsh, D. M.; Kloepfner, L. J.; Madrigal, L.; Pinto, M. R.; Thompson, B. C.; Schanze, K. S.; Abboud, K. A.; Powell, D.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2002**, *35*(17), 6517-6525.
8. Baluja, S.; Alnayab, E. A. M.; Hirapara A. *Acta Chim Pharm Indica* **2017**, *7*(4), 117

## MECANOSÍNTESIS DE UNA DIIMIDA DIÁCIDA Y SU APLICACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA

Johana Lizbeth De La Trinidad Carreto<sup>a</sup>, Monserrat Rodriguez Villagomez<sup>a</sup>, Miguel Ángel García Castro<sup>a</sup>, María De Los Angeles Velasco Hernandez<sup>a</sup>, Armando Niño Lozano<sup>a</sup>, María Dolores Guevara Espinosa<sup>a</sup>, Mariana Lopez Ortega<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Facultad de Ingeniería Química, BUAP, 14 sur y Av. San Claudio Ciudad Universitaria, Puebla, Puebla, 72570, México. johana.delatrinidad@outlook.com

**Resumen:** La mecanoquímica o mecano-síntesis implica la reacción entre reactivos "secos", es decir, en ausencia de cualquier líquido añadido que pueda actuar como disolvente, esto principalmente sobre la base de la "amabilidad" ambiental que el aspecto "libre de solventes" implica. En el presente trabajo se sintetizó una diimida diácida (p-DIDA) en fase sólida, a partir del anhídrido trimellítico (TMA), y de la 1,4-fenilendiamina (p-FDA), usando 1,4-diazabicyclo [2,2,2]octano (DABCO) como catalizador, posteriormente la purificación del compuesto se llevó a cabo por sublimación. Finalmente, el producto obtenido se utilizó para la formación y estabilización de nanopartículas de Au, sintetizadas por el método coloidal a diferentes concentraciones; el seguimiento de la proliferación se realizó mediante la espectrofotometría en el ultravioleta y visible (UV-VIS).

### Introducción.

El estudio de nanopartículas (NPs), en los últimos años ha ido incrementando, puesto que es necesario tener una comprensión más completa para identificar la amplia diversidad de aplicaciones que estas pueden tener. Los materiales a escala nanométrica se vuelven más interesantes para el campo de la investigación debido al cambio observado en sus propiedades fisicoquímicas, en la forma, la composición química y los métodos de síntesis utilizados.

Las metodologías químicas más comunes para la síntesis de NPs metálicas se basan en la reducción de iones metálicos en solución, que posteriormente se agregan para formar pequeños clústers o agregados, cuyo crecimiento controlado lleva a la formación de estas. Entre los métodos químicos más utilizados para sintetizar NPs se encuentra el hidrotérmico, pirólisis, sol-gel, precipitación química, poliol, micelar y coloidal (Zanella,2012).

La técnica de síntesis coloidal implica la disolución de sal metálica en un disolvente y la posterior la adición de un agente reductor, y el uso adicional de agentes estabilizantes, para evitar la aglomeración (Zanella,2012).

Cabe destacar que los disolventes y agentes reductores utilizados en estos procesos afectan las características físicas y morfológicas de las NPs sintetizadas, y a su vez, el uso en exceso de estos, pueden repercutir considerablemente en el nivel de toxicidad liberado al medio ambiente.

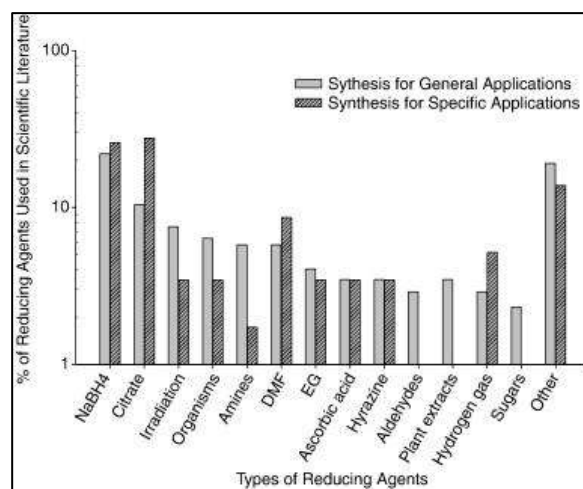


Fig. 1. Análisis de agentes reductores reportados en estudios de síntesis de nanopartículas de plata.



Un estudio basado sobre la perspectiva ambiental basado en evidencia de síntesis de nanopartículas metálicas en su caso de plata, indica que el  $\text{NaBH}_4$  (23%) y el citrato de sodio (10%) representaron el 33% de todos los agentes reductores más usados en los métodos de síntesis, Figura 1 (Thabet y Tolaymat, 2010).

Sin embargo, el uso del  $\text{NaBH}_4$  puede conducir a la contaminación debido a los átomos de hidrógeno presentes en el radical  $\text{BH}_4^-$ , puesto que los cuatro átomos de hidrógeno participan en el proceso de reducción dejando una partícula superficial que está contaminada con boruros. Por ejemplo, Bönnemann et al. (1994) informaron que la reducción del cloruro de níquel con borohidruro sódico da como resultado un polvo de níquel con un 5% de boro ((Thabet y Tolaymat, 2010)

Por lo que en los últimos años se ha incrementado el interés por obtener métodos de síntesis más ecológicos. Actualmente la mecanoquímica resulta ser una alternativa viable para la obtención de macromoléculas que puedan actuar como agentes estabilizadores y reductores para la síntesis de nanopartículas metálicas, puesto que esta técnica implica la reacción entre reactivos "secos", es decir, en ausencia de cualquier líquido añadido que pueda actuar como disolvente.

En el presente trabajo se pretende sintetizar nanopartículas de oro (Au), a partir de una macromolécula, cuyos grupos funcionales actúen como agentes reductores y que a su vez la estructura orgánica actué como agente estabilizante, por lo que no será necesario el uso de disolventes como el  $\text{NaBH}_4$ , cumpliendo así con uno de los principios de la química verde (Cabildo et al., 2012).

## Parte experimental.

### Materiales y métodos.

#### 1. Síntesis de macromolécula.

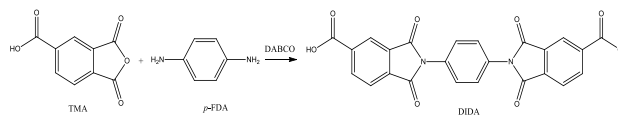


Figura 2. Síntesis en fase sólida de una DIDA

La DIDA se sintetizará en fase sólida utilizando TMA, y la p-FDA en presencia de DABCO (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano) como catalizador, Figura 2.



Fig. 3. Molienda manual para la obtención de la p-DIDA

Los reactivos se añadirán a un mortero, el cual se debe encontrar en una parrilla en un rango de temperatura de  $60^\circ\text{C}$ -  $80^\circ\text{C}$ , y se procederá a realizar la molienda, Figura 3.

La purificación se llevará a cabo por calentamiento a una temperatura aproximada de  $230^\circ\text{C}$  para la eliminación de los residuos por sublimación.

#### 2. Síntesis del electrolito

Con el compuesto obtenido se procederá a la formación de un electrolito el cual fungirá como agente reductor y estabilizante, para ello se prepara una solución 0.001 M de NaOH y la DIDA (coloración transparente).

### 3. Obtención de Nps de Au

Se prepara una solución 0.001 M de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (coloración amarilla) y se realizaron mezclas del electrolito y la solución de Au, a diferentes concentraciones.

#### Instrumentación.

La caracterización de un material implica una perturbación en la estructura del material, la respuesta obtenida a dicha perturbación permite conocer las propiedades de este.

#### ESPECTROFOTOMETRIA EN EL ULTRAVIOLETA Y VISIBLE (UV-VIS)

Se denomina espectrofotometría a la medida de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación y a las mediciones a una determinada longitud de onda.

Para el seguimiento de las nanopartículas se utilizará un Espectrofotómetro Perkin Lambda 25.

#### Resultados y discusión.

##### 1. Síntesis de la p-DIDA



Fig. 4. Coloración obtenida después de la purificación

El compuesto obtenido presentó una coloración amarilla una vez realizada la purificación, Figura 4.

##### 2. Caracterización de NPs DE Au

Antes de utilizar el equipo correspondiente para el monitoreo de las nanopartículas de Au, se realizó un análisis visual (color), ya que es una de las formas más rápidas de identificar si las NPs se están formando.

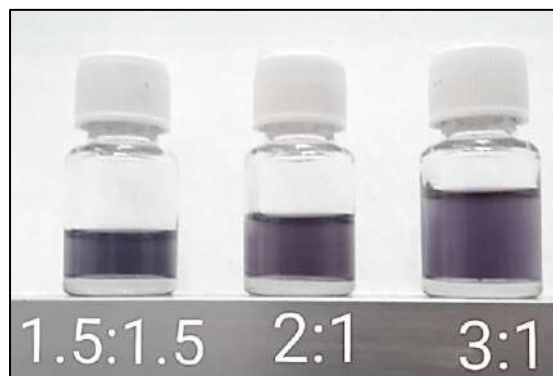


Fig. 5. Nanopartículas de Au coloidal

Al realizar las mezclas a diferentes concentraciones (ml) de las soluciones de la p-DIDA con NaOH (coloración transparente), y la solución de Au (coloración amarilla), se puede observar el cambio de tonalidad para cada una de estas, a mayor cantidad de p-DIDA, la coloración de cada mezcla se torna a un color uva más oscuro, este cambio de tonalidad indica la formación de nanopartículas de Au, Figura 5.

Mediante la espectroscopia de absorción de UV-Vis se puede obtener información sobre el proceso de formación y crecimiento de nanopartículas metálicas; a partir de espectros de absorción se observan cambios de intensidad de la banda, a una longitud de onda específica y posición del máximo pico (o banda) de absorción en función del tiempo de reacción (Khullar, 2011; Mortensen y Brown, 1993).

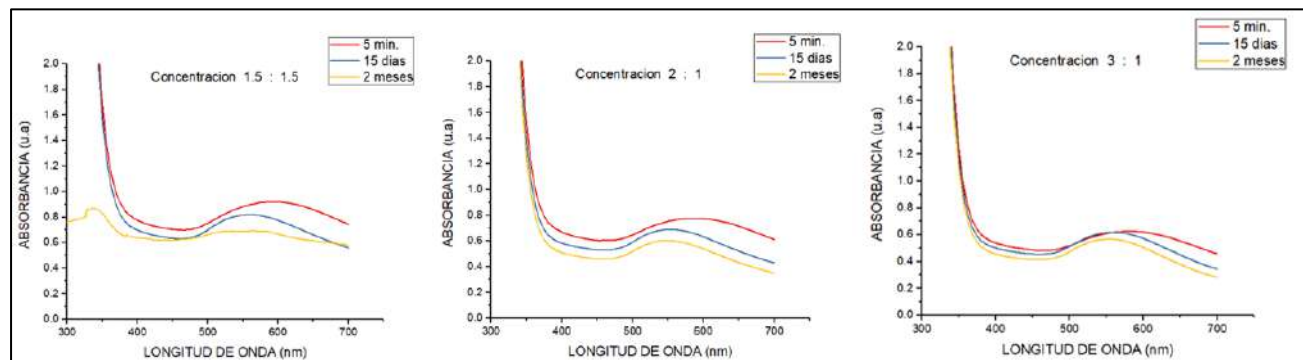


Fig. 6. Espectros de absorción de nanopartículas de oro a diferentes tiempos de reacción; a) 5 min, b) 15 días, c) 2 meses.

En la Figura 6, se presenta la comparación de la evolución de la absorbancia de las NPs de Au. Se puede observar la intensidad de absorbancia de la banda en el rango de 530-580 nm aproximadamente, esta región está asociada a la formación y estabilización de partículas de oro de forma esférica, y aunado a ello esta banda se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda bajas, conforme aumenta el tiempo de reacción, considerando que este comportamiento es característico de partículas de menor tamaño, se puede determinar que las NPs de oro obtenidas tienen diámetros aproximados de entre 35 y 60 nm (Eustis,2006; Mortensen, 1993; Sakai,2003).

Adicionalmente se observa que la banda alcanza un máximo de absorbancia a bajas concentraciones de p-DIDA, sin embargo, a concentraciones más altas disminuye.

### Conclusiones.

Una vez realizado el análisis de resultados se tienen las siguientes conclusiones

1. Se formaron nanopartículas de oro como resultado de la acción reductora y estabilizadora de la p-DIDA, mediante de una síntesis rápida y amigable con el ambiente.
2. Mediante la posición de la banda característica observada en los

espectros, se pudieron determinar los valores de diámetro de las nanopartículas las cuales se encuentran en un rango de 30-60 nm y además se pudo determinar que son de forma esférica.

3. Se puede apreciar que a mayores concentraciones de p-DIDA el tiempo de estabilización de nanopartículas se prolonga.

### Referencias.

- [1] Brunatti Carlos, Martin Ana Maria. "Introducción a la espectroscopia de absorción molecular ultravioleta, visible e infrarrojo cercano".
- [2] Cabildo Miranda M. del Pilar ; Cornago Ramirez M. del Pilar ; Escolastico León Consuelo; Esteban Santos Soledad; Farrán Morales M. de los Angeles; Torralba Pérez Marta; Sanz del Castillo Dionisia."Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde".Universidad Nacional de Educación a Distancia-Madrid,2012;Capítulo 1, pp 16-29.
- [3] Eustis S.; El-Sayed M.A., "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold:Noble metal Surface plasmon

- resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes”, *Chem,Soc,Rev.*,35,209-217,**2006**.
- [4] Khullar, Singh, M, “Tuning the Shape and Size of Gold Nanoparticles with Triblock Polymer Micelle Structure Transitions and Environments”, *Physical chemistry*,**2011**.
- [5] Mortensen K.; Brown W., “Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solution. The influence of relative block size”, *Macromolecules*, 26, 4128-4135, **1993**.
- [6] Sakai, T.; Alexandridis, P., “Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous Pluronic block copolymer solutions at ambient temperature”, *Langmuir*,220,8426-8430,**2003**.
- [7] Thabet M., Tolaymat, Amro M. "An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers.", *Science of the Total Environment*,408,999-1006,**2010**.
- [8] Zanella Rodolfo. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, **2012**, 5, No. 1.<http://revistas.unam.mx/index.php/nano/article/viewFile/45167/40717>

## Revisiting the Flory-Rehner equation

José Alberto Paulín Mérida <sup>a</sup>, Benoit Fouconnier <sup>b</sup>, Francisco López-Serrano <sup>a\*</sup>.

a) Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria. Cd. Mx. 04510, México; b) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana. Av. Universidad km 7.5. CP 96535. Coatzacoalcos, Veracruz. [lopezserrano@unam.mx](mailto:lopezserrano@unam.mx)

**Abstract.** The Flory-Rehner equation (FRE) has been extensively used to calculate the swelling behavior of microgels with temperature ( $T$ ), at equilibrium. The equation considers two contributions: one elastic, caused by the osmotic pressure inside the gel and the other due to mixing. The polymer volume fraction ( $\phi$ ) and temperature appear in both. In the first, the number of chains in the network ( $N_c$ ) and the polymer volume ( $V_0$ ) and its fraction ( $\phi_0$ ) in a reference state, appear. Within the second contribution the solvent molar volume ( $v_s$ ) and the Flory-Huggins interaction parameter ( $\chi$ ) are considered. It has been stated that  $\chi$  depends on two functions. One depending solely on temperature [ $\chi_1(T)$ ] and the other only on the polymer volume fraction [ $\chi_2(\phi)$ ]. In the case of  $\chi_2(\phi)$  a series expansion around  $\phi_0$  has been widely used. In 2017, López and Richtering<sup>1</sup>, analyzing several poly(N-isopropylacrylamide) [PNIPAM] data, demonstrated that the FRE describes adequately the swelling behavior of gels. However, the constants appearing in  $\chi_2(\phi)$  are not supported on physical grounds. Here, the FRE is revisited using PNIPAM data from the literature. We arrived to the conclusion that  $\chi_2$  depends on both  $\phi$  and temperature. The results are compared with data taken from the literature<sup>2</sup>, at hydrogel preparations from 5 to 35°C.

### Introduction.

After the presentation of hydrophilic gels for biological use by Wichterle and Lim<sup>3</sup> in 1960, the works regarding hydrogels have increased exponentially due to the various applications in areas such as food additives<sup>4</sup>, as separation agents<sup>5</sup>, for pharmaceutical and biomedical applications<sup>6</sup>, tissue engineering<sup>7</sup>, and so on.

The swelling behavior has been used for analyzing physical properties of elastomers. The criterion for swelling equilibrium was recognized by Frenkel<sup>8,9</sup> later, a general theory was established by Flory and Rehner<sup>10</sup> (FR). The FR theory is based mainly in two properties of elastomers. These absorb large amounts of solvent without becoming soluble, also can develop large deformations even with small stresses, as opposed to other solids. The main assumptions in the FR theory are that the change of free energy on the elastomer swelling is based on two contributions that are additive. These contributions are the free energy of mixing ( $\Delta G_m$ ) and the free energy of elastic deformation ( $\Delta G_e$ ). Therefore, the free energy change due to the solvent is given by Eq. 1.

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_e \quad (1)$$

It is worth mentioning that the FRE has been used to model the swelling behavior of hydrogels<sup>2,11-13</sup> successfully. Differently, Carvalhal<sup>14</sup> et al. in 2017,

applied three methods that use different equations for the Flory-Huggins<sup>15</sup> (FH) interaction parameter and two methods for the mechanical contribution. They reported that the sudden transition from the swollen to the collapsed state can be described by several models and in some cases the lack of parameter values occurred. In another recent study, López and Richtering<sup>1</sup> state that the FR equation can describe the swelling behavior. However, the parameters lack of physical meaning.

In this work, the data reported by Takata et al.<sup>2</sup>, regarding the polymerization of N-isopropylacrylamide (NIPA) from 5 to 35°C, is revisited using the FR equation. All the required parameters were also taken from that work.

### The Flory-Rehner (FR) framework.

The modified FRE<sup>2</sup> can be written as:

$$0 = \alpha \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] - \phi - \ln(1 - \phi) - \chi \phi^2 \quad (2a)$$

$$\alpha = v \frac{C_{NIPA} V_s}{C_{NIPA0}} \quad (2b)$$

In Eq. 2,  $v$  is the number of effective polymer chains per unit volume and  $C_{NIPA}$  and  $C_{NIPA0}$  are the initial and reference monomer concentrations, respectively. The

molar solvent volume is  $V_s$ . Being  $\gamma\phi$  the network volume fraction and  $\phi_0$  the corresponding reference state, both at equilibrium, and  $\chi(T, \phi)$  is the Flory interaction parameter. Takata et al.<sup>2</sup> proposed that  $v$  can be obtained from: stoichiometry arguments as:

$$v = \frac{2C_{BIS}\phi_0}{C_{NIPA}V_{NIPA}} \quad (3a)$$

$C_{BIS}$  crosslinker concentration and  $V_{NIPA}$  the monomer molar volume. The reference state can be related to:

$$\phi_0 = \frac{C_{NIPA}V_{NIPA}}{1000} \quad (3b)$$

The polymer fractions are related to the swelling diameters such as:

$$\frac{\phi_0}{\phi} = \left(\frac{d}{d_0}\right)^3 \quad (3c)$$

Where,  $d$  and  $d_0$  are the diameters of the gel during observation and at preparation, respectively.

It was proposed by Erman and Flory<sup>16</sup> that the interaction parameter was composed by two additive functions, one depending only on temperature and the other only on the network fraction  $\phi$ , such as:

$$\chi(T, \phi) = \chi_1(T) + \chi_2(\phi) \quad (4)$$

Being

$$\chi_1(T) = \frac{\Delta H - T\Delta S}{k_B T} \quad (4a)$$

In Eq. 4a,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  are the mixing enthalpy and entropy, respectively,  $k_B$  is the Boltzman constant and  $T$  the absolute temperature. The Erman and Flory<sup>16</sup> proposal for the  $\chi_2$  dependence on  $\phi$  was a polynomial expansion of the form:

$$\chi_2(\phi) = \chi_{21} + \chi_{22}\phi + \chi_{23}\phi^2 \dots \quad (4b)$$

### FRE analysis.

Inserting Eq. 4 into 2a and arranging one obtains:

$$\chi_2(\phi) = \frac{\infty}{\phi^2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] - \frac{1}{\phi} - \frac{\ln(1-\phi)}{\phi^2} - \chi_1(T) \quad (5)$$

Analyzing Eq. 5, it will be very fortuitous that a function depending only on  $\gamma\phi$  can describe a complex

behavior, as shown in the RHS of Eq. 5, that depends on both  $\gamma\phi$  and  $T$ . Actually, a simple linear function for  $\chi_2$  has been used<sup>2,11-13</sup> or a quadratic<sup>1</sup> one. Therefore, Eq. 5 is rewritten as:

$$\sigma(\phi, T) = \frac{\infty}{\phi^2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] - \frac{1}{\phi} - \frac{\ln(1-\phi)}{\phi^2} - \chi_1(T) \quad (6)$$

The purpose of this work is to find out if  $\sigma\gamma\phi$  depends only on  $\gamma\phi$  or on  $T$  or both.

### Experimental.

The analyzed data were taken from Takata et al.<sup>2</sup>. They used N-isopropylacrylamide (NIPA) at a 690 mM concentration, dissolved in distilled water and added 8.62 mM of N,N'-methylenebisacrylamide (BIS), 1.75 mM of ammonium persulfate (APS) as initiator, and 8 mM of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as accelerator. They performed the polymerizations from 5 to 35 °C.

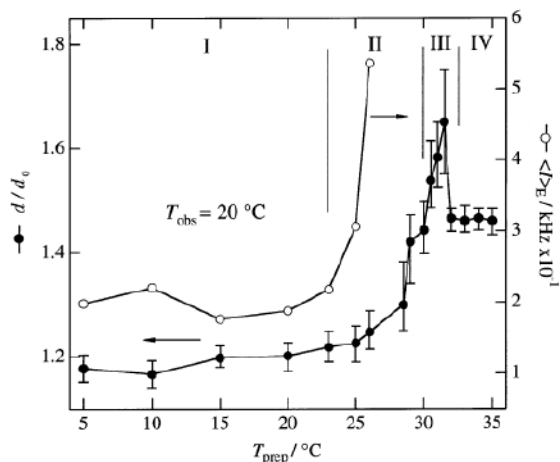
### Results and discussion.

As an aid to the reader, first the results obtained by Takata et al.<sup>2</sup> are presented and the findings of this work are presented next and compared.

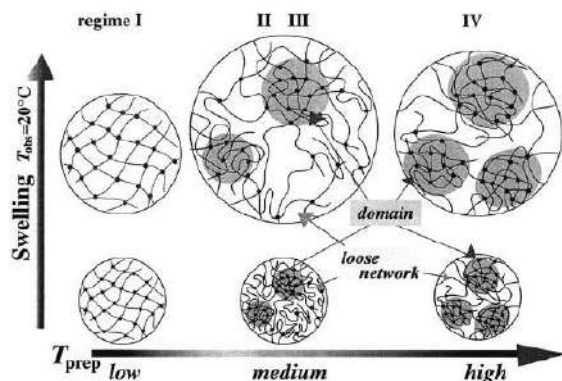
**Previous work by Takata et al.<sup>2</sup>** All the graphs presented in this section are taken from Takata et al.<sup>2</sup>. These authors found that the degree of swelling  $d/d_0$ , observed at 20°C, as is depicted in Figure 1, depends greatly on the preparation temperature ( $T_{prep}$ ). This value was ca. 1.2 for  $T_{prep} = 20^\circ\text{C}$  and increased abruptly (up to ca. 1.65) when approaching the phase separation temperature (PST), approximately 32 °C. Above the PST  $d/d_0$  dropped to a value of 1.4 for the samples prepared at higher temperatures. The authors also observed the transparency or not of the samples, as shown in the curve read on the RHS of this figure.

Based on the transparency and other facts, the authors presented four regimes for the network arrangements, the proposed morphologies are depicted in Figure 2.

The authors were able to predict the swelling behavior (presented in Figure 3, using the FR equation obtaining a satisfactory description using  $(\chi_{22}, C_{Bis}) = (0.51, 8.62 \text{ mM})$  and  $(0.42, 1.4 \text{ mM})$  for the  $T_{prep}$  5 and 31.5 °, respectively.



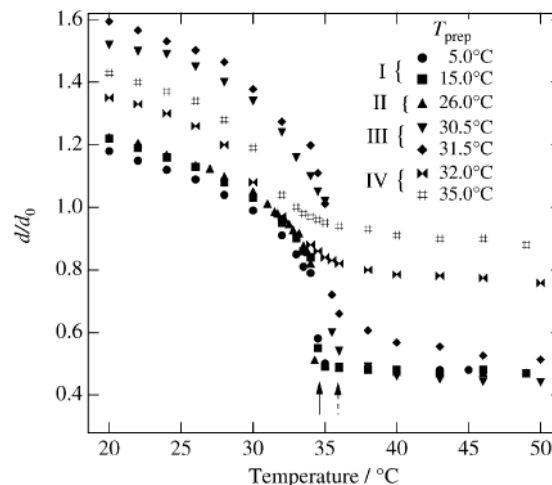
**Figure 1.** Initial swelling ratio at different preparation temperatures, also the turbidity is shown in the RHS axis, presenting increasing turbidity (taken from Takata et al.<sup>2</sup>).



**Figure 2.** Different regimes based on inhomogeneities in the hydrogel due to the preparation temperature turbidity (taken from Takata et al.<sup>2</sup>).

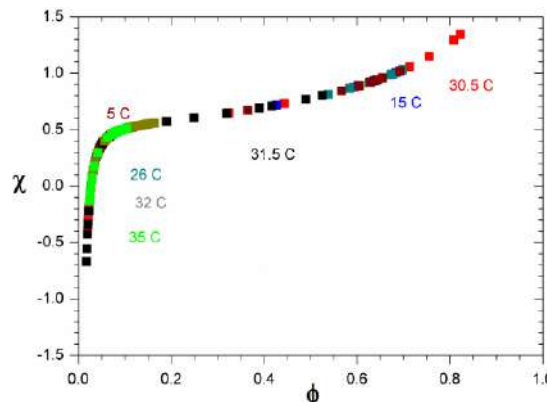
The degree of swelling against temperature is shown in Figure 3.

**Results of this work.** From the data extracted from Figure 3 and the Eqs. presented in section **FRE analysis**, following the analysis is performed and the conclusions are drawn.



**Figure 3.** Degree of swelling against temperature. Symbols indicate preparation temperature (taken from Takata et al., 2002).

Using Eq. 2 the trajectory of  $\chi$  was obtained against the  $\phi$ . This is presented in Figure 4. As expected, if the values of  $\alpha$  and  $\phi_0$  are the same for all runs, the behavior should be explained by a single curve. In this curve shows that for values of  $\phi < 0.05$  the  $\chi$  becomes negative. If  $\chi > 0.5$ , then  $\Delta G_{mix} > 0$ , and phase separation occurs. If  $\chi < 0.5$ , then  $\Delta G_{mix} < 0$  over the whole composition range. And the temperature at which  $\chi = 0.5$  is the  $\theta$  temperature. For complete miscibility over all concentrations,  $\chi$  for the solute-solvent pair at the temperature (T) of interest must be less than 0.5.



**Figure 4.** Behavior of  $\chi$  versus  $\phi$  for all runs (Eq. 2).

Figure 5 depicts the behavior of  $\sigma$  against  $\phi$ . As mentioned before usually it is assumed that the behavior is linear<sup>2,11-13</sup> or quadratic<sup>1</sup>. This figure shows

that this behavior can be approached by these two proposals only at polymer fractions above 0.05 as pointed out above by Figure 4. The plots for experiments prepared at 32 and 35 °C correspond to case IV postulated by Takata et al.<sup>2</sup> In this Figure for  $\phi > 0.2$ , the only experiment that deviates for the preparation at low temperatures is the one prepared at 31.5 °C.

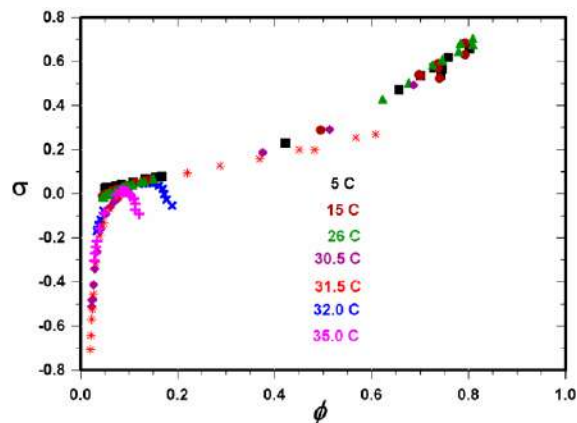


Figure 5. Evolution of  $\sigma$  against  $\phi$  applying Eq. 6.

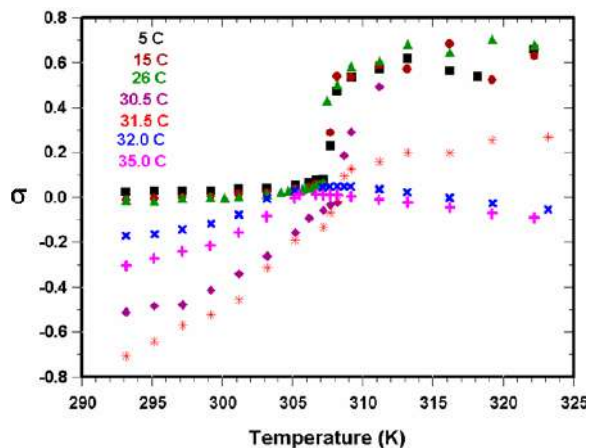


Figure 6. Evolution of  $\sigma$  against Temperature (K) applying Eq. 6.

Finally, the behavior of  $\sigma$  is plotted against the temperature in Figure 6. The curves for the lower preparation temperatures (5 to 26 °C) lie in a similar pattern (cases I and II), the lower two curves (30.5 and 31.5 °C) correspond to case III and the intermediate (32 and 35 °C) correspond to case IV.

With the proposed approach our findings complement the ones studied before by Takata et al.<sup>2</sup> Besides, it was found that the  $\chi_2$  parameter, assumed by Erman and Flory<sup>16</sup> and many other authors does not only depend on  $\phi$  but also on temperature.

#### Conclusions.

The FRE was analyzed with a different approach using data from the literature. The results presented here complement the results by Takata et al.<sup>2</sup> and it was found that the additional contribution to the FH interaction parameter does depend both on the polymer fraction and on temperature.

**Acknowledgements.** Funds for this work were provided by UNAM, DGAPA (PAPIIT IN114018) and PAIP-FQ 5000-9080 are gratefully acknowledged by FLS.

#### References.

- (1) López, C.G.; Richtering, W. *Soft Mater* **2017**, Issue 44
- (2) Takata, S.; Suzuki, K.; Norisuy, T.; Shibayama, M. *Polymer* **2002**, 43, 3101.
- (3) Wichterle, O.; Lim, D. *Nature*, **1960**, 185, 117.
- (4) Chen, X.; Martin, B.D.; Neubauer, T.K.; Linhardt, R.J.; Dordick, J.S.; Rethwisch, D.G. *Enzymatic and Carbohydr. Polym.* 1995, 28, 15.
- (5) Wang, K.; Burban, J. Cussler, E. *Adv. Polymer Sci.* **1993**, 11, 6779.
- (6) Kashyap, N.; Kumar, N.; Kumar, M., *Crit. Rev. Ther. Drug Carr. Syst.* **2005**, 22, 107.
- (7) Lee, K.Y.; Mooney, D.J. *Chemical Reviews* **2001**, 101 (7), 1869.
- (8) Frenkel, J. *Acta Physicochim, USSR*, **1938**, 9, 235.
- (9) Frenkel, J. *Rubber Chem. Technol.* **1940**, 13, 264.
- (10) Flory, P.J.; Rehner, J. Jr. *J. Chem. Phys.* **1943**, 1(11), 521.
- (11) Hirotsu, S.; Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87 (2).
- (12) Shibayama, M.; Shirotani, Y.; Hirose, H.; Nomura, S. *Macromolecules* **1997**, 30, 7307.



- (13) Fernandez, V. V. A.; Tepale, N.; Sánchez-Díaz, J. C.; Mendizábal, E; Puig, J. E.; Soltero J. F. A. *Colloid Polym Sci* **2006**, 284, 387.
- (14) Carvalho, A.S.; Santana, C.C.; Costa, G.M.N.; M. Embiruçu, M. *Fluid Phase Equilibria* **2017**, 435, 1.
- (15) Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry, first ed., Cornell University Press, 1953.
- (16) Erman, B.; Flory, P. J. *Macromolecules* **1986**, 19, 2342.

## Estudio de la obtención de bio-hidrocarburos a partir de aceite vegetal o biodiesel y catalizador heterogéneo.

Alfredo Rosales Jasso<sup>a</sup>, Graciela Arias García<sup>a\*</sup>, J. Guadalupe Téllez Padilla<sup>a</sup>, María de los Angeles Nájera Rivera<sup>a</sup>, Claudia Guadalupe Hernández Ramos<sup>a</sup>, Juan Diego Quintal Can<sup>b</sup>.

a) Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo Coah., México 25294, [graciela.arias@ciqua.edu.mx](mailto:graciela.arias@ciqua.edu.mx) ; b) Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán Periférico Norte Kilómetro 33.5 Tablaje Catastral 13615 Chuburna de Hidalgo Inn C.P. 97203.

**Resumen:** Se realizaron pruebas de hidrogenación catalítica en biodiesel o en aceite vegetal para la obtención de bio-hidrocarburos. Se variaron las condiciones de reacción: a temperaturas de 330, 360 y 380 °C y presiones de 800, 900 o 1000 psig, utilizando como catalizador un aluminosilicato de Cu-Zn (SA8). La reacción se monitoreó por CG-MS. Al emplear aceite vegetal como materia prima, a una temperatura de 380 °C y 900 psig se obtuvo mejor control de la reacción hacia la formación de bio-hidrocarburos saturados. Los principales bio-hidrocarburos obtenidos son de cadena C-15 a C-18 y se emplearán en reacciones selectivas de isomerización y craqueo para la obtención de bioturbosina.

### Introducción.

Los biocombustibles procedentes de biomasa son una alternativa energética de gran importancia debido a que favorece la conservación y preservación del medio ambiente, al reducir el calentamiento global como consecuencia de la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera provocados por el uso de combustibles fósiles [1]. El desarrollo e investigación de biocombustibles particularmente bioturbosina en el sector de la aviación ha sido promotor para la búsqueda de retos y oportunidades en sus principales formas de obtención.

En México existen pocos trabajos de investigación enfocados en procesos de producción de bioturbosina, por lo que constituyen una oportunidad para el desarrollo de procesos sustentables, que incluyen la búsqueda de catalizadores eficientes con alta selectividad hacia bioturbosina, que químicamente está conformada por hidrocarburos lineales y ramificados.

Los aceites vegetales son una buena alternativa para utilizarse como biomasa para la obtención de combustibles sintéticos [2,3]. La composición química de los aceites vegetales, basada en moléculas de triglicéridos les permite someterse a diferentes tecnologías de procesado mediante las cuales se realiza la transformación de los triglicéridos en biocombustibles o productos químicos de interés

industrial. Sin embargo una de las desventajas que presentan los aceites es el contenido de oxígeno, la presencia de este elemento en las moléculas de triglicéridos disminuye su poder calorífico en relación a las cadenas hidrocarbonadas que componen los combustibles fósiles, por esta razón se someten a diferentes procesos para eliminar el oxígeno. Los principales procesos para eliminar el oxígeno presente en los aceites son: Transesterificación [4], Craqueo catalítico [5,6] e hidrotreatmento (HT) o hidropocesamiento, siguiendo rutas de reacción que incluyen la hidrodeseoxigenación (HDO) [7,8] permitiendo la obtención de bio-hidrocarburos químicamente similares a los combustibles fósiles, como la biogasolina, bioturbosina y diésel renovable.

El proceso de hidrotreatmento, se basa en la eliminación del oxígeno, bajo elevadas concentraciones de hidrógeno obteniendo principalmente hidrocarburos lineales saturados de C15 a C18. Primeramente el triglicérido es hidrogenado para luego romper los enlaces C-O usando gas hidrógeno, formando monoglicéridos, diglicéridos, ácidos carboxílicos y ceras, posteriormente los ácidos carboxílicos son convertidos en alcanos por tres rutas de reacción: descarboxilación, descarbonilación e hidrodeseoxigenación [9,10]. La desoxigenación permite la eliminación del oxígeno que es removido en forma de monóxido de carbono CO (descarbonilación),

dióxido de carbono CO<sub>2</sub> (descarboxilación) y H<sub>2</sub>O (hidrodesoxigenación). Reacciones de craqueo, isomerización y ciclación pueden resultar en la formación de alcanos ligeros, isoalcanos, naftenos e hidrocarburos aromáticos.

La composición y calidad de los hidrocarburos que pueden obtenerse por medio del proceso de hidrotratamiento de aceites depende de las condiciones de reacción y el tipo de catalizador utilizado. Favoreciendo una conversión del aceite vegetal a hidrocarburos con temperaturas por arriba de los 350 °C y presiones en un rango de 3-10 Mpa [11]. En cuanto a los tipos de catalizadores empleados, existen dos grupos principales: metales nobles soportados sobre materiales porosos carbonosos o alúmina y metales sulfurados soportados en alúmina. Estos últimos son utilizados ampliamente en la industria petroquímica combinando níquel-molibdeno o cobalto-molibdeno en soportes de alúmina [12,13]. Sin embargo estos presentan varias desventajas como la presencia de trazas de azufre entre los productos.

En base a lo anterior en este trabajo se obtuvieron bio-hidrocarburos a partir de aceite de jatrofa y/o biodiesel, evaluando un catalizador de tipo aluminosilicato de Cu-Zn que es más amigable con el proceso que los catalizadores sulfurados, y explorando temperaturas de reacción de 330 a 380 °C y presiones en un rango de 800 a 1000 psi.

## Parte experimental.

**Metodología.** Para las reacciones de hidrogenación se colocaron 40 ml de biodiesel o aceite y 4.0 g de catalizador SA-8 (aluminosilicato de Cu-Zn), en un reactor batch de 300 mL, se selló el reactor y se presurizó con H<sub>2</sub> hasta la presión deseada y se calentó hasta alcanzar la temperatura a evaluar, manteniendo una agitación constante. Se exploró el efecto de altas presiones (800-1000 psig) y altas temperaturas (360-380 °C) y un tiempo de reacción de 4 horas.

## Instrumentación.

Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases TRACE 1300 acoplado a un espectrómetro de masas, empleando cloroformo como solvente.

## Resultados y discusión.

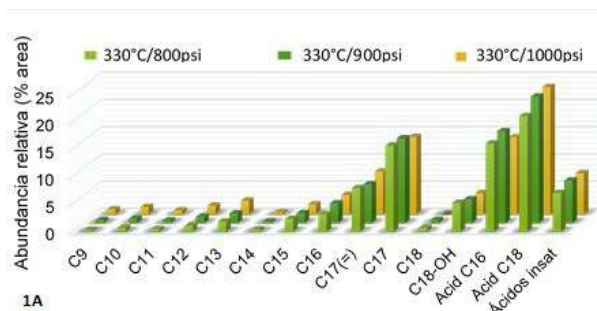
**Reacción de hidrogenación con Biodiesel.** Se evaluó el efecto de la presión de hidrogenación a 800, 900 ó 1000 psig y temperaturas a 360 ó 380 °C y un tiempo de reacción de 4 Hr en la conversión de biodiesel a hidrocarburos.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos en los cuales se observó que el aumento en la temperatura tiene un efecto más pronunciado que un aumento en la presión sobre la formación de los hidrocarburos y por ende en el consumo de los metil ésteres del biodiesel. Como se puede observar la combinación de 900 psig/380°C favorece la formación de hidrocarburos lineales (C17, C18) que la combinación 1000 psig/360 °C.

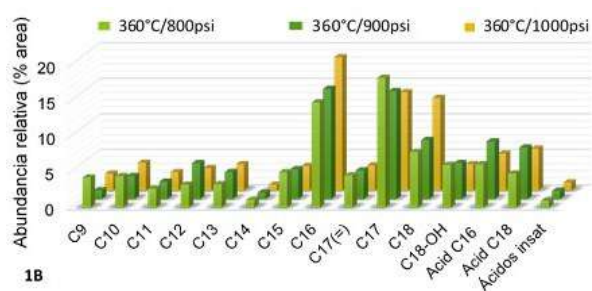
**Tabla 1 Productos obtenidos en la hidrogenación de metil ésteres con catalizador SA8, 4 Hr, bajo diferentes condiciones de reacción (°C, psig).**

Producto	Abundancia relativa (% AREA)			
	360°C/ 1000 psig	360°C / 900 psig	380°C/ 800 psig	380°C/ 900 psig
2-metil 1-decanol	0.72	<b>3.64</b>	<b>3.97</b>	-----
Trans-4-deceno	1.41	1.15	<b>4.86</b>	<b>6.29</b>
3-undeceno	0.58	1.53	<b>4.43</b>	<b>5.36</b>
Dodecano	-----	-----	3.76	3.3
Tridecano	-----	-----	3.16	3.67
Tetradecano	-----	-----	1.66	
<b>Pentadecano</b>	2.49	2.31	<b>5.56</b>	<b>5.99</b>
Hexadecano	<b>6.3</b>	4.7	<b>5.4</b>	4.8
Ciclopentano, undecil	1.17	1.03	<b>7.39</b>	8.3
Heptadecenos	<b>6.7</b>	<b>5.7</b>	-----	-----
<b>Heptadecano</b>	<b>5.75</b>	<b>5.59</b>	<b>10.01</b>	<b>10.74</b>
Octadecen-1-ol	3.01	-----	3.38	3.67
9-octadecen-1-ol	3.1	2.61	-----	-----
<b>Octadecenos</b>	<b>12.1</b>	<b>6.25</b>	-----	5.88
<b>Octadecanos</b>	<b>7.81</b>	<b>6.77</b>	3.6	<b>10.41</b>
11-ácido octadecanóico	3.94	3.18	<b>9.26</b>	2.22
5-octadecenal	-----	-----	-----	1.35
9-octadecenal	1.45	1.41	-----	-----
Hexanoato de metilo	<b>8.34</b>	<b>7.61</b>	2.71	2.44
Ácido hexadecanóico	1.9	1.9	3.32	2.29
Octanoato de etilo	<b>15.86</b>	<b>17.0</b>	<b>4.36</b>	<b>3.85</b>
Ácido octadecanóico	3.92	<b>10.96</b>	<b>5.16</b>	2.46

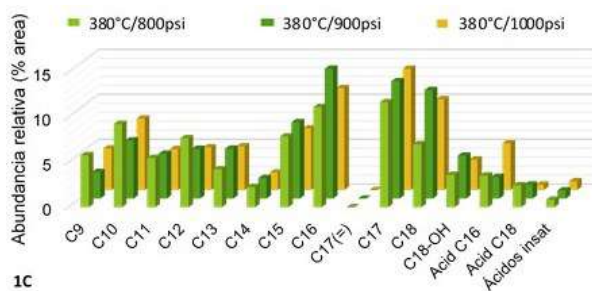
**Reacción de hidrogenación con Aceite Vegetal.** Para las pruebas con el aceite de Jatrofa (AJ), se exploró el efecto de altas presiones (800, 900 y 1000 psig) y temperaturas de 330, 360 y 380 °C a 4 Hr. El comportamiento de la reducción es similar al observado cuando se emplea metil éster (Biodiesel) como materia prima, es decir, un aumento en la temperatura tiene un efecto más pronunciado que un aumento en la presión sobre la formación de los hidrocarburos, como se aprecia en la Figura 1A-C.



1A



1B



1C

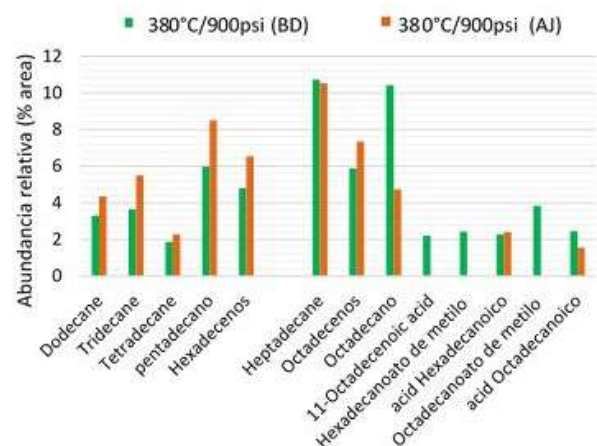
**Figura 1.** Productos obtenidos en la hidrogenación de aceite de jatrofa con catalizador SA8, 4 Hr, bajo diferentes condiciones de reacción (°C, psig).

Como se puede observar en la Figura 1A, a 330 °C, existe una marcada presencia de ácidos grasos, aún al

utilizar la presión más alta (1000 psig), obteniendo una conversión baja de hidrocarburos de C16 y C17. El aumento en la temperatura a 360 °C y 1000 psig Figura 1 B, conduce a un aumento en la formación de hidrocarburos C16 a C18. Al emplear 380 °C se obtiene mayor consumo de los ácidos grasos liberados del aceite. Al combinarse esta temperatura con una presión de 1000 psig, se logra llevar la abundancia relativa del ácido octadecanoico a un nivel por debajo del 1 % (Figura 1C). En estas condiciones de reacción, se favorece la formación del hidrocarburo C17 en mayor grado que a menores presiones y temperaturas.

La presencia de hidrocarburos C15 y C17 es consecuencia de la descarbonilación y/o descarboxilación de los ácidos hexadecanoico y octadecanoico, respectivamente. La presencia de alcoholes C18 indica que la hidrodesoxigenación ocurre previa formación del alcohol.

Comparando los resultados de la hidrogenación del aceite (AJ) y del biodiesel (BD) a 380 °C y 900 psig, Figura 2, se observa que una vez formados los hidrocarburos su fragmentación sucede en mayor grado cuando se usa aceite (AJ) como materia prima dando lugar a una mayor cantidad de C12-C14. La formación de heptadecano, es similar en ambos casos lo que significa que la descarboxilación/ descarbonilación sucede en un grado muy similar.



**Figura 2.** Productos obtenidos en la hidrogenación de aceite de jatrofa (AJ) y de biodiesel (BD) con catalizador SA8, 4 Hr, 380 °C, 900 psig.

**Conclusiones.**

La obtención de bio-hidrocarburos a partir de aceite vegetal y catalizador heterogéneo (SA8), es más eficiente que a partir de biodiesel bajo las condiciones evaluadas (4 Hr, 380 °C, 900 psig). Considerando que hay más compuestos carboxilados (ésteres y ácidos) residuales (13.2 % área) cuando se hidrogena el biodiesel que cuando se hidrogena el aceite (3.9 % área).

**Agradecimientos.**

Se agradece al FONDO (CONACYT-SENER), Proyecto 248090, Clúster Bioturbosina.

**Referencias.**

- [1] International Energy Agency (IEA), (2012).
- [2] Graboski, M.S., McCormick, R.L, Progress in Energy and Combustion Sciences 24 (1998) 125.
- [3] Huber, G.W., Corma, A., Angewandte Chemie-International Edition 46 (2007) 7184.
- [4] Sharma Y.C., Singh B., Fuel 87 (2008) 2355.
- [5] Ong, Y. K., Bhatia, S., Energy, 35 (2010) 111.
- [6] Taufiqurrahmi, N., Bhatia, S., Energy & Environmental Science, 4 (2011) 1087.
- [7] Kubicka, D., Kaluza, L., Applied Catalysis A: General 372 (2010) 1999.
- [8] Serrano-Ruiz, J.C., Ramos-Fernández, E.V., Sepúlveda-Escribano A., Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5638.
- [9] Kubicka, D., Kaluza, L., Applied Catalysis A: General 372 (2010) 1999.
- [10] Serrano-Ruiz, J.C., Ramos-Fernández, E.V., Sepúlveda-Escribano A., Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5638.
- [11] Guzman, A., Torres, J.E., Prada, L.P., Nunez, M.L, Catal. Today 156 (2010) 38.
- [12] Serrano-Ruiz, J.C., Ramos-Fernández, E.V., Sepúlveda-Escribano A., Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5638.
- [13] Satyarthi, J.K., Chiranjeevi, T., Gokak, D.T., Viswanathan, P.S., Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 70.

## Síntesis y caracterización de micro y nanofibras de celulosa para la remoción de plomo en solución acuosa

Elizabeth Hernández-Francisco<sup>a\*</sup>, Zaida García-Yáñez<sup>a,b</sup>, José Bonilla-Cruz<sup>a</sup>, Tania E. Lara Cenicerós<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV-Unidad Monterrey). *Advanced Functional Materials & Nanotechnology Group. Polymer Science and Nanotechnology Lab.* Av. Alianza Norte 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca-Nuevo León, México, C.P. 66628.

<sup>b</sup> Universidad Tecnológica de Altamira, Blvd. De los Ríos Km 3+100, Puerto Industrial, Altamira, Tamaulipas, México, C.P. 89603.  
E-mail: elizabeth.hernandez@cimav.edu.mx

**Resumen:** La celulosa es el biopolímero natural más abundante y renovable en la Tierra, y es el ejemplo más importante de elemento de refuerzo en las plantas. En este trabajo se obtuvieron materiales lignocelulósicos a partir de biomásas poliméricas de *Agave Tequilana Weber*: piña y penca para ser utilizado como adsorbente de plomo en agua. Las nanofibras de celulosa (CNF) se sintetizaron mediante una combinación de tratamientos químicos y físicos. Se discute la influencia de estos métodos sobre la cristalinidad final, la morfología y el tamaño de los CNF. Las fibras de agave (piña y penca) caracterizadas por FTIR y Fluorescencia permitieron corroborar la eliminación de la mayor cantidad de lignina, por el análisis de Rayos X se identificaron las fases cristalinas presentes en las fibras, así como también se observó disminución en tamaño por SEM. Las fibras fueron utilizadas para la remoción de plomo en solución acuosa, la fibra de penca remueve mayor porcentaje a altas concentraciones.

### Introducción.

La contaminación del agua es un grave problema ambiental que necesita ser atendido rápidamente, debido a la escasa disponibilidad de agua limpia. Se requieren nuevas tecnologías capaces de remover los contaminantes presentes en el agua residual provenientes de diversas industrias. La contaminación de agua con metales pesados, específicamente plomo, requiere ser atendido debido a que este metal es un neurotóxico potente y causa diversos tipos de problemas de salud graves.

La biosorción de metales pesados utilizando adsorbentes de bajo costo ha llamado mucho la atención. Los biopolímeros como la celulosa son una interesante opción, ya que son renovables, no tóxicos, biodegradables y biocompatibles.

Por ello este trabajo se enfocó en la obtención de celulosa a partir de residuos de *Agave Tequilana Weber*, se ocupó el bagazo de la piña de agave después de la extracción de azúcar y las pencas del agave después de la cosecha de la piña. La obtención de celulosa a partir de estos materiales se aplicó en la remoción de plomo en solución acuosa.

### Parte experimental.

Para la síntesis de la nanocelulosa se inició con la recolección de la materia prima de bagazo y penca de *Agave Tequilana Weber* y *Blue Agave* de la región

de Huitzila, Zacatecas. La fibra fue lavada por Soxhlet para eliminar grasas, aceites y otros compuestos, después se le dio un tratamiento alcalino con NaOH, para eliminar la lignina que acompaña a la celulosa. Posteriormente la fibra se trató con ácido peracético (CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Luego se aplicó un tratamiento mecánico para llegar a obtener el tamaño nanométrico.

La fibra obtenida fue caracterizada por FT-IR y Fluorescencia, Difracción de Rayos X y se observó la morfología por SEM.

Una vez realizada la caracterización, se realizaron las pruebas de adsorción de plomo en solución acuosa con la fibra de agave: piña y penca, además se utilizó celulosa micrométrica comercial para efectos comparativos.

Inicialmente se prepararon soluciones de 100 ppm y 50 ppm de Pb a partir de nitrato de plomo, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 20 mL de esta solución se puso en contacto con 0.1 g de fibra durante 24 h a pH natural de la solución aproximadamente a 5-6, bajo agitación magnética a 380 rpm a temperatura ambiente.

Al finalizar los experimentos la solución fue filtrada para separar la fibra de la solución y la cuantificación de plomo se hizo por Absorción atómica.

La cantidad de plomo que fue adsorbida por unidad de masa del adsorbente q<sub>e</sub> (mg/g) fue calculada como sigue:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{M}$$

Donde:

$q_e$ , es la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del adsorbente.

$C_i$ , es la concentración inicial en (mg/L)

$C_f$ , es la concentración final en (mg/L)

$V$ , es el volumen utilizado de la solución del metal, (L)

$M$  es la masa de la fibra, (g)

El análisis de las isotermas obtenidas se llevó a cabo utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich.

#### Modelo Langmuir

La máxima capacidad de adsorción se calculó a partir del modelo Langmuir, este modelo considera que se forma una monocapa cuando la biosorción se lleva a cabo sin haber interacción entre las moléculas adsorbidas.

La ecuación linealizada de Langmuir es la siguiente:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{Q_{max}b} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

En donde:  $q$  representa la concentración del metal en la fase sólida (mg/g);  $C_{eq}$  es la concentración del metal en la fase líquida en equilibrio (mg/L);  $Q_{max}$  es la máxima capacidad de adsorción del metal (mg/g);  $b$  es un coeficiente relacionado con la influencia de adsorción, en donde  $b = k_a/k_d$  ( $k_a$  es la rapidez de adsorción,  $k_d$  es la rapidez de desorción).

#### Modelo Freundlich

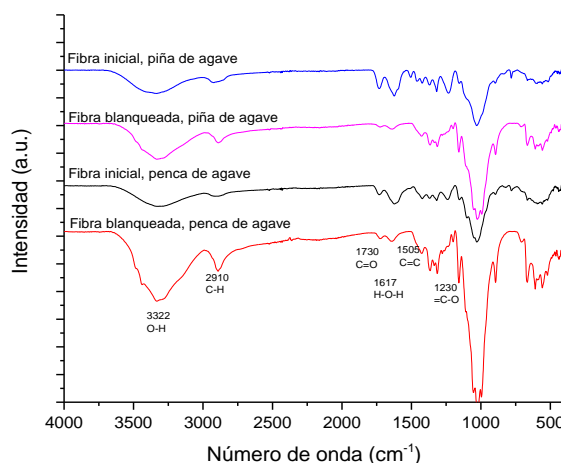
Es un modelo empírico, que representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas, considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace disminuye al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción, la ecuación linealizada del modelo es la siguiente:

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

Donde:  $q$ , es la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del adsorbente (mg/g);  $C_e$ , es la concentración del metal en la fase líquida en equilibrio (mg/L);  $k$ , indica la capacidad de adsorción en la fase de la solución (L/g);  $n$ , medición de la fuerza de adsorción y de la energía asociada con una reacción de adsorción particular

### Resultados y discusión.

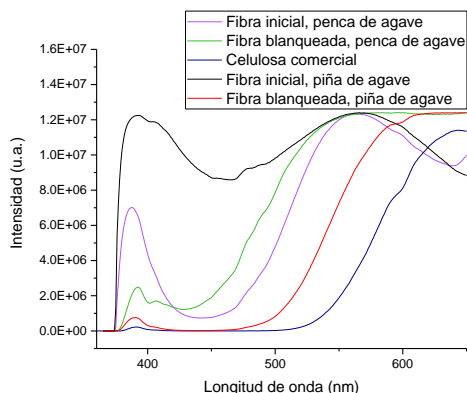
**Síntesis de nanocelulosa.** En los resultados de FT-IR se observa un pico ancho a  $3322 \text{ cm}^{-1}$  característico de los grupos O-H de la celulosa, a  $2910 \text{ cm}^{-1}$  se observa un pico atribuido a la vibración del enlace C-H. Se observa un pico pequeño a  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo carbonilo, debido a la presencia de grupos acetyl éster y carbonil aldehído en hemicelulosa y lignina, respectivamente, este pico disminuye debido a que el tratamiento alcalino elimina casi toda la lignina y hemicelulosa presente y el blanqueado remueve el remanente de estos compuestos. A  $1505 \text{ cm}^{-1}$  se observa un pico correspondiente a la vibración del enlace C=C y a  $1230 \text{ cm}^{-1}$  la vibración de C-O del anillo aromático en la lignina, los cuales también se ven disminuidos después de los tratamientos químicos, como se observa en la Figura 1.



**Figura 1.** Espectro de Infrarrojo de la fibra de piña y penca inicial y después del blanqueamiento.

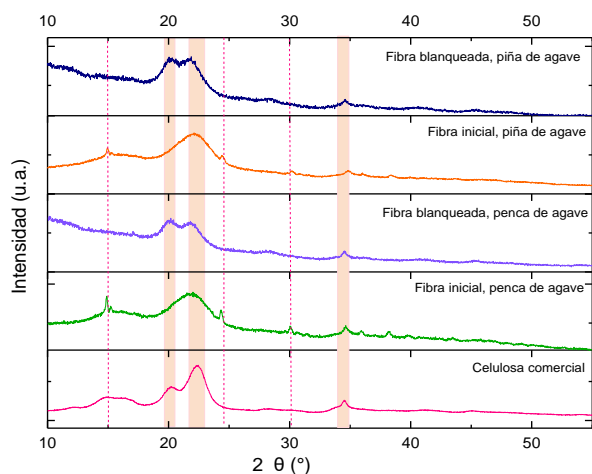
**Fluorescencia.** Debido a que las paredes celulares de plantas exhiben fluorescencia natural debido a la presencia de lignina, esta tiene un amplio rango de fluorescencia de emisión y puede ser excitada con luz UV y visible, emitiendo fluorescencia roja, azul y verde. Dada la propiedad natural de fluorescer se dio seguimiento a la eliminación de lignina con esta técnica con un equipo Fluoromax a 365 nm en modo emisión, los resultados se muestran en la Figura 2. Se observa que las fibras iniciales fluorescen fuertemente pero después del tratamiento químico disminuye en gran medida el pico a 365 nm, lo que

indica la eliminación de lignina, que se puede comparar con la celulosa comercial, que casi no presenta fluorescencia a esta longitud de onda.



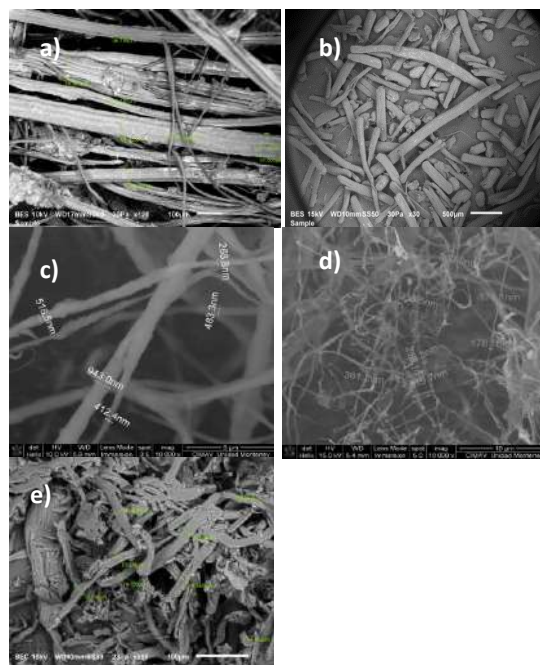
**Figura 2.** Espectro de fluorescencia de la fibra de piña y pencea inicial y después del blanqueamiento.

**Difracción de Rayos X.** En las fibras iniciales se encontraron picos correspondientes a oxalato de calcio a ángulo  $2\theta$  cercanos a  $14.8^\circ$ ,  $24.3^\circ$  y  $30^\circ$ , debido a que este compuesto se encuentra presente en las plantas. En las fibras blanqueadas, se observa el pico de difracción de la celulosa a un ángulo  $2\theta$  cercano a  $20^\circ$ , el pico más alto, el cual representa al material cristalino y amorfo, correspondiente a celulosa tipo I, es una forma cristalina que existe en la celulosa nativa, además de los picos característicos de la celulosa tipo II, a  $12^\circ$ ,  $19^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $22^\circ$  y  $34^\circ$  se pueden observar en la Figura 3.



**Figura 3.** Espectro de difracción de rayos X de la fibra de piña y pencea inicial y después del blanqueamiento.

**Microscopía Electrónica de Barrido** La fibra de piña tiene un tamaño inicial alrededor de  $100\text{-}300\ \mu\text{m}$ , la fibra está compuesta por muchas fibrilas por lo que se observa esa estructura compacta, después del tratamiento mecánico se observan nanofibras de celulosa con un diámetro entre  $100\text{-}300\ \text{nm}$ . Por otra parte la fibra de pencea inicialmente tiene un diámetro entre  $50\text{-}100\ \mu\text{m}$  y al final del tratamiento mecánico se obtiene nanocelulosa entre  $400\text{-}900\ \text{nm}$  de diámetro, esto se observa en la Figura 4.



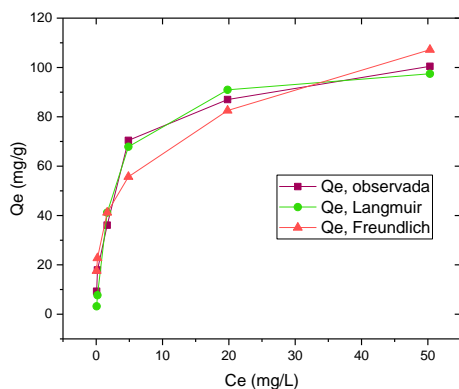
**Figura 4.** Imagen SEM de las fibras iniciales (a, b) y después del tratamiento mecánico (c, d), celulosa comercial (e).

A partir de la fibra de agave, tanto en piña como en pencea se logró obtener celulosa, aplicando un tratamiento químico el cual elimina los componentes que acompañan a la celulosa como hemicelulosa, polisacáridos y principalmente lignina, además con el tratamiento mecánico que ayuda a desfibrillar las fibras compactas se obtiene nanocelulosa con diámetros entre  $100\text{-}900\ \text{nm}$ .

**Estudios de adsorción.** Las pruebas de adsorción de plomo en solución acuosa se comenzaron con la fibra inicial de pencea, debido a que en concentraciones de  $50\ \text{ppm}$  y  $100\ \text{ppm}$  la fibra de pencea adsorbe más que la fibra de piña. A partir de la isoterma de la fibra

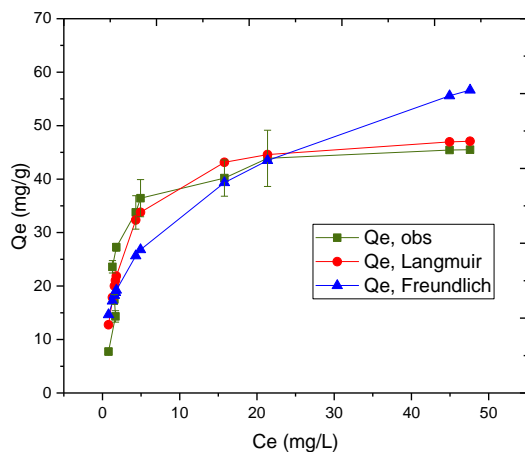


de penca inicial, se calculó una  $Q_{max}$  de 102.2 mg/g la cual ajusta mejor al modelo Langmuir con una correlación de 0.98, como se aprecia en la figura 5. Las isotermas se realizaron con la fibra de penca como se mencionó anteriormente, con concentraciones desde 50 ppm hasta 280 ppm de plomo, bajo las mismas condiciones ya descritas en las pruebas de adsorción.



**Figura 5.** Isoterma de adsorción de plomo en fibra de penca inicial. 380 rpm, pH 5-6, 24 h de contacto, 0.1 g de fibra.

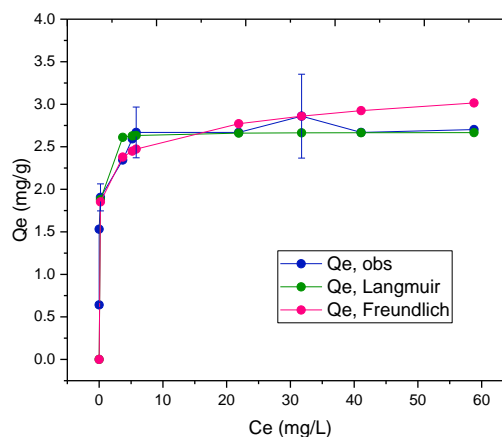
En la Figura 6, se puede observar que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo Langmuir, con un coeficiente de correlación ( $r^2$ ) de 0.91 para Langmuir y 0.89 para Freundlich, esto puede indicar una adsorción monocapa de plomo (II) sobre la superficie de la fibra, a partir de este modelo se calculó una capacidad máxima de adsorción de 49.3 mg/g.



**Figura 6.** Isoterma de adsorción de plomo en fibra de penca blanqueada. 380 rpm, pH 5-6, 24 h de contacto, 0.1 g de fibra.

Este valor se encuentra por encima del obtenido por Hamissa, A.M.B., y Col., en el que reportan 39.7 mg/g sobre fibra de hojas de Agave americana. Además Velázquez y Col., reportaron una capacidad máxima de adsorción de 38.4 mg/g de adsorción de plomo en fibra de bagazo de agave.

En la Figura 7, puede observar que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo Langmuir con un coeficiente de correlación de 0.80, se calculó una capacidad máxima de adsorción de 2.67 mg/g. Este valor se encuentra muy por debajo de la capacidad de adsorción de la fibra de penca blanqueada, esto debido tal vez, a que la celulosa comercial se encuentra aglomerada entre sí, hay cúmulos de fibras de diferente tamaño en diámetro y longitud, que pudieran afectar el proceso de adsorción.



**Figura 7.** Isoterma de adsorción de plomo en celulosa comercial. 0.1 g de fibra, 380 rpm, pH 5-6, 24 h de contacto.

### Conclusiones.

La fibra de penca blanqueada, con un tamaño micrométrico (7µm-10 µm de diámetro), adsorbe casi el 100% de plomo en concentraciones de 50 ppm y 100 ppm, fue mayor en esta fibra que en la de piña. La máxima capacidad de adsorción calculada a partir del modelo Langmuir (49.3 mg/g), resulta bastante competitiva con otros estudios, en lo que se usa en los que se utilizan fibra de de agave o algún otro biomaterial para la remoción de plomo.

Por otra parte el material inicial de fibra de penca alcanza una  $Q_{max}$  de 102.2 mg/g, un valor por encima de la fibra blanqueada, sin embargo este

aumento se atribuye a la presencia de lignina y otros componentes que pudieran estar presente en la fibra inicial, que incrementarían la adsorción de plomo.

La adsorción sobre la celulosa comercial comparada con la fibra de penca, fue mucho menor, 2.67 mg de ión plomo sobre gramo de celulosa, tomando en cuenta que el tamaño de esta fibra es mayor a la fibra de penca ya que se encuentra entre 11µm-22µm de diámetro, las fibras están compactadas, y la longitud bastante variada.

### Agradecimientos.

Elizabeth Hernández agradece a CONACyT por la beca de Doctorado otorgada y al Advanced Functional Materials & Nanotechnology Group. Polymer Science and Nanotechnology Lab de CIMAV-Unidad Monterrey.

### Referencias.

1. Herrejón Figueroa, M.L., B. Limón Rodríguez, and V. Martínez Miranda, *Cinética e isothermas de adsorción de Pb (II) en el suelo de Monterrey*. Ingenierías, 2008. **11**(41): p. 24-31.
2. O. Conney, D., *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, M. Mogck, Editor. 1988, Lewis Publishers: USA.
3. Hamissa, A.M.B., et al., *Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions onto Agave americana fibers*. Chemical Engineering Journal, 2010. **159**(1-3): p. 67-74.
4. Velazquez-Jimenez, L.H., A. Pavlick, and J.R. Rangel-Mendez, *Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water*. Industrial Crops and Products, 2013. **43**: p. 200-206.
5. Suopajarvi, T., et al., *Lead adsorption with sulfonated wheat pulp nanocelluloses*. Journal of Water Process Engineering, 2015. **5**: p. 136-142.
6. Hokkanen, S., et al., *Removal of arsenic(V) by magnetic nanoparticle activated microfibrillated cellulose*. Chemical Engineering Journal, 2015. **260**: p. 886-894.
7. Contreras-Padilla, M., et al., *Evaluation of oxalates and calcium in nopal pads (Opuntia ficus-indica var. redonda) at different maturity stages*. Journal of Food Composition and Analysis, 2011. **24**(1): p. 38-43.
8. E. Rodríguez-García, M., et al., *Physicochemical Characterization of Nopal Pads (Opuntia ficus indica) and Dry Vacuum Nopal Powders as a Function of the Maturation*. Vol. **62**. 2007. 107-12.
10. Barka, N., et al., *Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (Opuntia ficus indica) cladodes*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(3): p. 144-149.
11. Nharingo, T. and M. Moyo, *Application of Opuntia ficus-indica in bioremediation of wastewaters. A critical review*. Journal of Environmental Management, 2016. **166**: p. 55-72.

## Síntesis de una Diimida-Diácida empleada para la formación de nanopartículas de oro (NP's Au)

Johana Lizbeth de la Trinidad Carreto <sup>a\*</sup>, Anahí Nahuatlato Juárez <sup>a</sup>, Miguel Ángel García Castro <sup>a</sup>, Ana María Herrera González <sup>b</sup>, Ma. de los Ángeles Velasco Hernández <sup>a</sup>, Alberto Galicia Aguilar <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 Sur, Col. San Manuel, C.P. 72570 Ciudad Universitaria Puebla, Pue. México; johana.delatrinidad@outlook.com

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5. Ciudad del Conocimiento.

**Resumen:** El presente trabajo se obtuvo por mecano-síntesis, una reacción con bajo impacto ambiental para una diimida diácida (*m*-DIDA) la cual funcionó como electrolito en la elaboración de nanopartículas de oro (NP's Au) por reducción química. Para la síntesis en fase sólida de la *m*-DIDA se utilizó el anhídrido 1,2,4-bencenotricarboxílico (TMA) previamente seco a 120°C por 2 horas, la *m*-fenilendiamina (*m*-FDA) y el 1,4-Diazabicyclo [2.2.2]octano (DABCO) por un tiempo de molienda de aproximadamente 2 horas. El producto de reacción obtenido purificado por sublimación, se utilizó para la síntesis de nanopartículas de oro (NP's Au) a diferentes concentraciones con una disolución de ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>). La caracterización se realizó por espectrofotometría de ultravioleta visible (UV-VIS) a diferentes intervalos de tiempo para identificar la resonancia del plasmón de la superficie (RPS) característica de las NP's a una longitud de onda revelada aproximadamente a 550 nm.

### Introducción.

En los últimos años se requieren de novedosas metodologías para la síntesis o el mejoramiento de nuevos materiales que cumplan con un menor impacto al medio ambiente. La química verde implementa acciones más amigables con la naturaleza, son más económicas y mejoran la calidad de vida de la sociedad. Incluye metodologías que optimicen sus condiciones para reducir en lo más posible residuos, el uso de disolventes, de requerimientos energéticos, impulsando fuentes renovables de materias primas, así como también producir materiales de baja toxicidad; en otras palabras, diseñar procesos que sean sostenibles (Pájaro et al, 2011).

La mecano-síntesis o reacción en fase sólida, hace referencia a reacciones normalmente entre sólidos, inducidas por un aporte de energía mecánica. En ocasiones se utilizan molinos que dispongan el requerimiento energético para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, si se desea sintetizar pequeñas cantidades lo más adecuado será hacerlo manualmente. En este proceso se deben optimizar las variables para alcanzar la fase, la microestructura y las propiedades deseadas. Así pues, para llegar a una determinada composición el tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes ya que dependerá de que la reacción se lleve a cabo completamente.

También se debe tener en cuenta que según el sistema de molienda que se implemente dependerá del nivel de contaminación del producto. Y no olvidando que al aumentar la velocidad y la fuerza de impacto de la molienda se transfiere más energía (Ángeles y Calderón, 2010; Perejón y Pérez, 2012). La técnica ha despertado interés en diversos grupos de investigación que involucran reacciones con compuestos orgánicos, debido a su sencillez y bajo impacto ambiental (Bowmaker y Graham, 2013). Vázquez et al reportan la mecano-síntesis de compuestos de tipo Bases de Schiff,  $\alpha$ -diiminas y  $\alpha$ -cetoiminas empleado un molino Spex 8000D de alta energía, en ausencia de catalizadores y disolventes, dependiendo del tiempo de reacción y donde su purificación resulta ser más simple que otros métodos de síntesis orgánica convencional.

Las imidas cíclicas se pueden preparar por calentamiento de diácidos con amoníaco, generalmente su síntesis utiliza disolventes como el caso de la N-(*o*-nitrofenil) maleimida que utiliza éter dietílico (Albeiro et al, 2007), o bien, los productos se purifican por recristalización en etanol como en la síntesis de naftalimidias. Se han sintetizado monómeros de diimida-ácido di carboxílico mediante la condensación de una diamina con dos equivalentes molares de TMA en ácido acético glacial a reflujo (Bowmaker y Graham, 2013).

Estas técnicas si bien ofrecen buenos rendimientos, también proponen el uso de solventes que emiten compuestos orgánicos volátiles.

En el presente trabajo se sintetiza una macromolécula (2,2'-(1,3-fenileno) bis [2,3-dihidro-1,3-dioxo-1H-isoindol-5- ácido carboxílico) diimida-diácida basada en anhídrido trimelítico (TMA) y *m*-fenilendiamina conforme a la técnica de mecanosíntesis, para acelerar la síntesis, se utiliza DABCO, que Bitá propone para un sistema libre de solventes (Bitá y Baghernejad, 2010).

Actualmente, para la síntesis de nanopartículas de oro se utilizan métodos como el sol-gel, la precipitación, hidrotérmal, pirólisis, suspensiones coloidales, etc. (Zanella, 2012). Pero algunas de estas metodologías como las que incluyen reacciones de óxido-reducción parten de soluciones diluidas, por ejemplo, el ácido tetracloroáurico  $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$  como precursor, en presencia de reductores orgánicos, como el citrato trisódico  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ , el tartrato de sodio y potasio  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  o el borohidruro sódico  $NaBH_4$  como agentes reductores inorgánicos, además de agentes estabilizantes como el alcohol polivinílico (PVA), el poliacrilato de sodio o la polivinilpirrolidina (PVP) (Corzo, 2012). Y pese a los beneficios que ofrecen como un buen control de crecimiento y dispersidad, también afectan severamente al ecosistema. Ana M. Herrera obtuvo dos polielectrolitos modificando al poli(4-acrililoxibenzaldehído) usando *o*- y *p*-aminofenilsulfónico, para reducir iones metálicos obteniendo nanopartículas de oro y plata, caracterizó por espectrofotometría ultravioleta visible y microscopía electrónica de transmisión y encontró que los polímeros iónicos no solo son capaces de reducir los iones metálicos, sino que también influyen en la estabilización de las nanopartículas en solución coloidal, siendo entonces una síntesis de un solo paso. (Herrera et al, 2016). Javaid Shabir sintetizó una dispersión altamente estable de nanopartículas de plata en medio acuoso utilizando ácido nitrilotriacético biodegradable (NTA) como agente reductor y estabilizador, también comparó las nanopartículas estabilizadas con PVP para la catálisis de 4-nitrofenol y concluyó que las largas cadenas poliméricas dificultaban la difusión de las moléculas reactivas hacia el núcleo catalítico de la plata (Shabir, et al, 2017).

En este trabajo se disolvió a la *m*-DIDA en agua para formar un electrolito y utilizarlo como agente reductor. La macromolécula con los grupos ionizables que, en un solvente polar como el agua, se disocia en iones y que en presencia de una solución de ácido cloroáurico se produce una reducción para cambiar la carga de la sal de oro a oro metálico.

El agua es un solvente que tiene muchas ventajas, como la ausencia de inflamabilidad y toxicidad, y no tiene gran impacto medioambiental ni económico (Pájaro et al, 2011), lo que vuelve a todo el proceso una síntesis verde, ya que la *m*-DIDA también actúa como estabilizador demostrado por un monitoreo en espectrofotometría ultravioleta de las soluciones preparadas, las cuales tornaron a un color morado una vez que se hizo la síntesis, indicando la formación de nanopartículas. Esto puede explicarse, ya que, para determinadas frecuencias de la energía incidente, se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y de la oscilación del plasmón; este fenómeno se llama resonancia del plasmón de superficie (RPS) y tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a un determinado color (Laurean, 2015).

Siendo así que, si en una dispersión coloidal, las nanopartículas de oro poseen un tamaño de 30 nm aproximadamente, la RPS absorbe la luz de la zona visible del espectro electromagnético a 450 nm produciendo un color rojizo, al contrario, si las nanopartículas son de un tamaño mayor, estas absorberán una longitud de onda más grande (de menor energía), pero reflejará el resto, observando a simple vista una solución coloidal azul.

La RPS depende también fuertemente de otros factores como la concentración de las nanopartículas, de su distribución espacial y de las propiedades de la matriz que rodea las nano partículas metálicas, como muestra la figura 1 (Chen et al, 2008; Laurean, 2015).

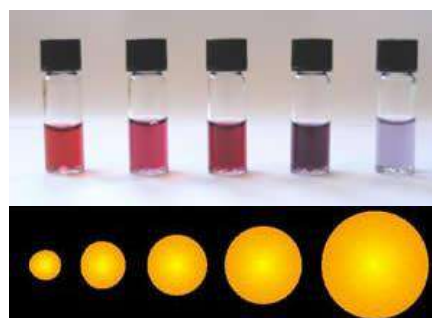


Figura 1. Soluciones coloidales de NP's de Au

Las propiedades ópticas de las nano partículas de algunos metales como el oro, plata y los semiconductores, se producen por la interacción entre el plasmón de la superficie de la NP y la onda electromagnética incidente (luz natural, láser), produciéndose un efecto cuántico como consecuencia del cambio de la estructura electrónica inducida por el tamaño y la forma de la nanopartícula (Laurean, 2015). Por lo tanto, una de sus principales aplicaciones radica en el mejoramiento de propiedades ópticas.

A consecuencia de su gran área superficial, tienen importantes propiedades catalíticas y destacan por sus propiedades fototérmicas. Cabe mencionar que pueden producirse diferentes morfologías y ser funcionalizados con un amplio abanico de ligandos por lo que despierta un gran interés en aplicaciones clínicas por su posible biocompatibilidad y baja toxicidad según la morfología del material (Chen et al, 2008; Jain et al, 2008).

**Parte experimental.**

**Materiales.**

*Para la síntesis de m-DIDA:*

Al anhídrido 1,2,4,-bencenotricarboxílico (TMA) se le añadió 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO) como agente catalizador y se molió durante 20 minutos, después se adicionó la *m*-fenilendiamina (*m*-FDA) y se siguió moliendo durante otros 100 minutos, siempre manteniendo una temperatura entre 80 y 100°C. La coloración del producto resultó en un amarillo tenue.

Para eliminar las impurezas se sometió a un tratamiento térmico de 230°C a vacío por 15 minutos, tornando a un amarillo más pronunciado. A continuación, se presenta un esquema general donde se muestra la metodología del presente trabajo.



**Figura 2.** Síntesis de la *m*-DIDA

*Para la síntesis de las NP's de Au:*

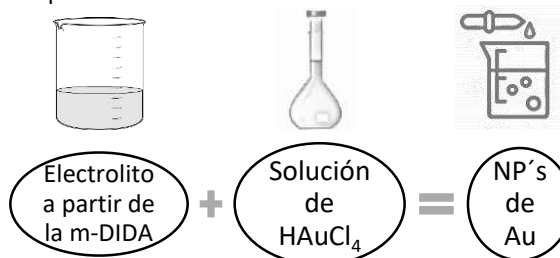
La neutralización de la macromolécula se llevó a cabo con una solución de la *m*-DIDA a 0.001 M y se le agregó un poco de NaOH, se mantuvo una agitación vigorosa para una buena disolución de la macromolécula.

Posteriormente, para la solución coloidal se preparó una solución de HAuCl<sub>4</sub> a 0.001 M que se empleó para preparar las siguientes relaciones con el electrolito previamente preparado, según la tabla 1.

**Tabla 1.** Relación de las soluciones de las NP's de Au

Solución NP's Au	Electrolito de <i>m</i> -DIDA (mL)	Solución HAuCl <sub>4</sub> (mL)
I	1.5	1.5
II	2	1
III	3	1

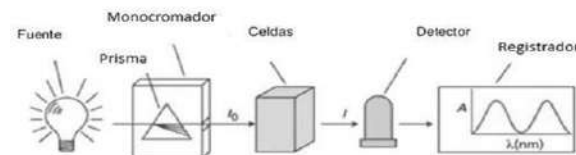
El siguiente esquema muestra el esquema simplificado de la síntesis.



**Figura 3.** Síntesis de las NP's de Au

**Instrumentación.**

Para identificar y monitorear la resonancia del plasmón de superficie característico con el paso del tiempo se utilizó un espectrofotómetro de ultravioleta visible marca Perkin Elmer Lambda 25. Como muestra la figura 4, se utilizan lámparas de tungsteno que producen un espectro radiante entre 360 y 950 nm. Por su parte, las lámparas de deuterio generan un espectro continuo en la región ultravioleta entre 220-360 nm (Cruz et al, 2012).

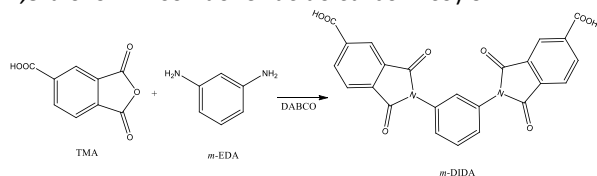


**Figura 4.** Esquema simple de un espectrofotómetro de ultravioleta visible

### Resultados y discusión.

*Para la síntesis de m-DIDA:*

De la reacción llevada por mecanosíntesis se obtiene la diimida diácida (2,2'-(1,3-fenileno) bis [2,3-dihidro-1,3-dioxo-1H-isoindol-5-ácido carboxílico) o m-DIDA.

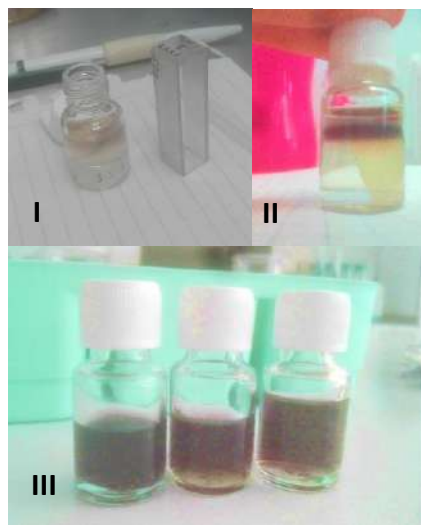


**Figura 5.** Mecanismo de síntesis de la m-DIDA

Qianfeng Zhang y colaboradores sintetizaron este compuesto con un grupo de bencimidazol, fue preparada por la condensación entre aminas que también sintetizaron y grupos anhídridos. Sus resultados incluyen un análisis por espectroscopia FTIR donde se exhiben bandas características de las imidas a  $1720\text{ cm}^{-1}$  y  $1782\text{ cm}^{-1}$  (Qianfeng et al, 2016).

*Para la síntesis de las NP's de Au:*

Al empezar la síntesis, de forma inmediata se observó una coloración morada que se difundió por toda la solución. A continuación, se presenta una serie de fotografías donde en la figura I, se observa la solución electrolítica sin la solución de oro. A la figura II, se le ha añadido la solución de oro y muestra la presencia de una fase superior color morada. La figura III, muestra las soluciones coloidales con una coloración morada.

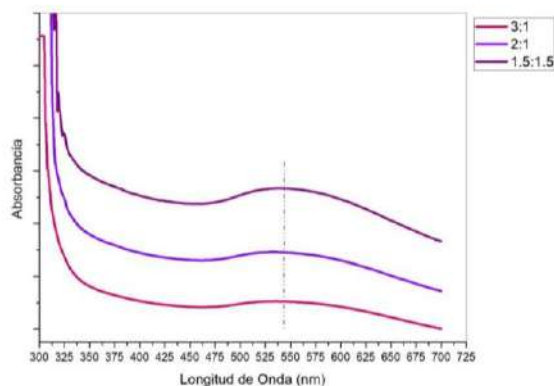


**Figura 6.** Soluciones coloidales de NP's de Au sintetizadas con m-DIDA

### Monitoreo de la síntesis.

Se hicieron pruebas por triplicado por solución coloidal (I, II y III), donde los mejores resultados demostraron ser las soluciones que fueron preparadas a una relación 3:1.

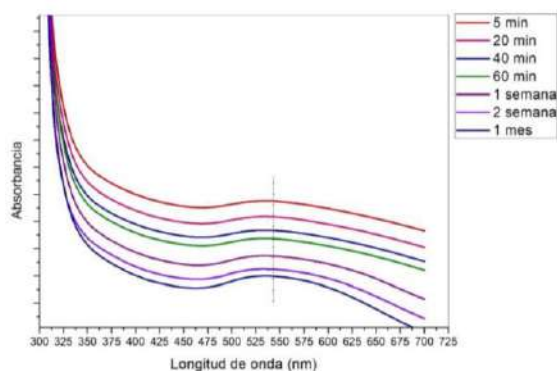
En la siguiente grafica se tienen las diferentes relaciones a 1 mes desde su fecha de preparación.



**Figura 7.** Espectros de absorción de nanopartículas de oro sintetizadas a diferentes relaciones con m-DIDA

Como se puede apreciar en la figura 8, la RPS absorbe en un rango de 520 a 560 nm característica de las nanopartículas de oro.

También se observa una mayor pronunciación del pico de absorbancia al igual que un ligero corrimiento hacia la izquierda conforme aumenta el tiempo Según la bibliografía revisada esto se debe al crecimiento de las nanopartículas al paso del tiempo. (Laurean, 2015).



**Figura 8.** Espectros de absorción de nanopartículas de oro sintetizadas a una relación 3:1 con m-DIDA

### Conclusiones.

La síntesis verde de la macromolécula funciona muy bien para la preparación de nanopartículas de oro. Se desarrolló una nueva forma de seguir el método coloidal sin utilizar agentes que impacten negativamente al medio ambiente, pero manteniendo el principio que la cantidad del reductor-estabilizador juega un papel importante en la preparación de las nanopartículas.

### Referencias.

- Albeiro, Hoover, Cortes, Fabio, Martínez, Nel. Síntesis y caracterización del sistema N-(o-nitrofenil) maleimida. *Scientia Et Technica*. **2007**. Fecha de consulta: 16 de julio de 2018. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84934092>
- Andncopulo, A.D., R.A. Yunes, V. Cechinel-Filho, R. Coda, A.W. Filho, A.R.S. Santos & R.J. Nunes. Synthesis and Analgesic Properties of Cyclic Imides: Naphthalimide and Bis-Naphthalimide Derivatives. *Acta Farnz. Bonaerense*. **1998**. VOL. 17 pp. 219-24. Fecha de consulta: 08 de agosto de 2018. Disponible en: <http://www.acuedi.org/ddata/7100.pdf>
- Ángeles Islas, Calderón Benavides. Producción y caracterización de nanopartículas con estructura core-shell de Cu-Co basadas en mecanosíntesis por aleado mecánico. Tesis doctoral en ciencias con especialidad en física de materiales, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Julio 2010, pp. 67-78.
- Bowmaker, Graham A. Solvent-assisted mechanochemistry. *Chem. Commun.* **2013**. Vol 49, pages 334-348. By The Royal Society of Chemistry. Fecha de consulta: 26 de agosto de 2018. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CC35694E>
- Bitá, Baghernejad. 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO) como un catalizador útil en síntesis orgánica. *European Journal of Chemistry*, **2010**, v. 1, n. 1, pp. 54-60.
- Chen, P.C., Mwakwari, S.C. & Oyelere, A.K. Gold nanoparticles: From nanomedicine to nanosensing (Review). *Nanotechnology, Science and Applications*, **2008**, pp. 45-66.
- Corzo Lucioni. Síntesis de nanopartículas de oro obtenidas por reducción de H[AuCl<sub>4</sub>] *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 78, núm. 2, **2012**, pp. 79-90 Sociedad Química del Perú Lima, Perú.
- Cruz D. A., Rodríguez M. C., López J. M., Herrera V. M., Orive A. G., Creus A. H. Metallic nanoparticles and surface plasmons: a deep relationship. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, **2012**, pp. 67-78. Fecha de consulta: 18 de junio de 2018. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3962777>
- Herrera González A, Caldera Villalobos M, García-Serrano J, Peláez Cid A. Polyelectrolytes with sulfonic acid groups useful in the synthesis and stabilization of Au and Ag nanoparticles. *Designed Monomers & Polymers*. June **2016**; pp. 330-339. Accessed April 08, 2018.
- Jain, Prashant K. Huang, Xiaohua. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *American Chemical Society*. **2008**. Access: <https://doi.org/10.1021/ar7002804>
- Laureano Cornejo. Resonancia del plasmón de la superficie (RPS); propiedades optoelectrónicas. *Nuevas tecnologías y materiales*. **2015**. Fecha de consulta: 20 de enero de 2018. Disponible en: <http://nuevastecnologiasymateriales.com/resonancia-del-plasmon-de-la-superficie-rps-propiedades-optoelectronicas/>
- Pájaro Castro, Nerlis Paola, Olivero Verbel, Jesús Tadeo. Química verde: un nuevo reto. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*. **2011**.

Fecha de consulta: 11 de agosto de 2018.  
Disponible en:  
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=91123440009>> ISSN 0124-8170

13. Perejón Pazo, Pérez Maqueda. Mecanosíntesis y caracterización de los materiales multiferroicos nanoestructurados  $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  (R=La,Y). Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. CSIC. pp. 20-22. 2012.
14. Qianfeng Zhang, Yewei Xu, Yi Sun y Lin Zhang. Síntesis y propiedades de poliimidazoles que contienen anillos de bencimidazol N-sustituídos. *Polymer Science Series B*, 10.1134 / S1560090416050158, 58, 5, (541-548), **2016**.
15. R. A. Vázquez, O. Coreño, Ma. A. Veloz, V. E. Reyes, M. Martínez, F. Zamora, L. A. Sánchez, G. Aviles, J. H. Cadena, Ma. I. Reyes. Mecanosíntesis: síntesis en estado sólido de compuestos orgánicos nitrogenados de tipo imina. *V Encuentro Participación de la mujer en la ciencia. Mayo 2018* pp. 1-4. Fecha de consulta: 08 de Julio de 2018. Disponible en: [https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/icbi/LI\\_RecCorr/victor\\_reyes/S2-BYQ.pdf](https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/icbi/LI_RecCorr/victor_reyes/S2-BYQ.pdf)
16. Shabir Javaid, Swati Rani, Charu Garkoti, and Subho Mozumdar. Nitrolotriácetic acid assisted one step synthesis of highly stable silver nanoparticles in aqueous medium: Investigation of catalytic activity. *Materials Letters Academic OneFile, EBSCOhost*. **2017**. Accessed May 11, 2018.
17. Zanella Rodolfo. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*. **2012**, 5, No. 1. Fecha de consulta: 30 de agosto de 2018. Disponible en: <http://revistas.unam.mx/index.php/nano/article/viewFile/45167/40717>



## Caracterización de MMAO-12 soportado en PSMA de peso molecular controlado para la polimerización por coordinación de etileno

Eduardo Cardozo-Villalba<sup>a,b\*</sup>, Odilia Pérez-Camacho<sup>a\*</sup>, Carlos Guerrero-Sánchez<sup>c</sup>.

a) Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México; b) Laboratorio de Organometálicos, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Mérida, Venezuela; c) Laboratory of Organic and Macromolecular Chemistry and Jena Center for Soft Matter, Friedrich Schiller University Jena, Jena 07743, Germany.

ecardozo@ula.ve; odilia.perez@ciqa.edu.mx

**Resumen:** Un poliestearilmetacrilato (PSMA) de  $M_n = 55,110 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $X_n = 163$  y  $M_n = 8,900 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $X_n = 26$  sintetizado vía RAFT fue utilizado como soporte para el co-catalizador de MMAO-12 (MAO modificado). Las mezclas de MMAO-12 y PSMA en relación 163:1 y 26:1 en tolueno, conducen a la formación de una solución y un gel respectivamente ambos de color amarillo los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopía UV/Vis, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{27}\text{Al}$  y cálculos computacionales permitiendo proponer una coordinación de los grupos ésteres al aluminio formándose un nuevo polímero híbrido orgánico/inorgánico. La adición de  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  a dicho gel presenta actividad catalítica en reacciones de polimerización de etileno, obteniéndose polietilenos con densidad de masa aparente de entre  $27 - 29 \text{ g/cm}^3$ .

### Introducción.

Desde la década de los 90's Sinn y Kaminski<sup>1-3</sup> han realizado diversos aportes a la catálisis tradicional por coordinación para la polimerización de olefinas, basadas en sistemas metaloceno/MAO. En la actualidad, el volumen de producción de PE por esta vía, así como el buen rendimiento que se presenta en reacciones típicas lo convierten en un nicho activo de investigación. Recientemente existe un vertiginoso desarrollo en nuevos materiales que sirvan como soporte para el co-catalizador y/o catalizador como particularmente señalan las investigaciones de Lee et al<sup>4,5</sup> y Pothirat.<sup>6</sup>

Asimismo, el diseño y resolución de catalizadores asistido por computadoras<sup>7-9</sup> resulta de interés en la elucidación de nuevos compuestos, como se evidencia en este trabajo en pro de interpretar la formación de un nuevo gel producto de la combinación de PSMA y MMAO-12.

### Parte experimental.

**Materiales.** Se empleó MMAO-12 al 7% m/m (Sigma-Aldrich), PSMA sintetizado vía RAFT de 8,900 g/mol (PSMA-1) y 55,100 g/mol (PSMA-5). Como solventes se utilizaron tolueno y hexano anhidro (Sigma-Aldrich).

**Instrumentación.** La caracterización espectroscópica se llevó a cabo en un espectrómetro de RMN Bruker Ascend III HD de 400 Mhz y un Shimadzu UV/Vis 2601.

Los cálculos computacionales se realizaron con MOPAC2016.

#### *Mezcla MMAO-12 y PSMA-1 26:1.*

En un balón de dos bocas de 100 mL seco se añadieron 0,125 mL de MMAO-12 al 7% m/m, 0.0445 g de PSMA-1 y 25 mL de tolueno, obteniéndose una mezcla con relación equivalente 1:1. Se hizo pasar una corriente de argón durante 15 min para eliminar aire. La mezcla se sometió a agitación (800 rpm) durante 24 h. Para las medidas de UV/Vis, se evaporó a presión reducida una alícuota de 10 mL y se añadió posteriormente un volumen equivalente de tolueno. El tratamiento de la muestra para los análisis de RMN consistió nuevamente en evaporar a presión reducida y añadir directamente al tubo de RMN con dos gotas de benceno  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

#### *Mezcla MMAO-12 y PSMA-5 163:1.*

En un balón de dos bocas de 100 mL seco se añadieron 0,8 mL de MMAO-12 al 7% m/m, 0.27555 g de PSMA-5 y 25 mL de tolueno, obteniéndose una mezcla con relación molar 163:1. Se hizo pasar una corriente de argón durante 15 min para eliminar aire. La mezcla se sometió a agitación (800 rpm) durante 24 h. Para las medidas de UV/Vis, se evaporó a presión reducida una alícuota de 10 mL y se añadió posteriormente un volumen equivalente de tolueno. El tratamiento de la muestra para los análisis de RMN consistió nuevamente en evaporar a presión reducida y añadir

directamente al tubo de RMN con dos gotas de benceno C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

### Resultados y discusión.

La caracterización espectroscópica revela la formación de especies en las que el aditivo polimérico PSMA funge como un ligando polimérico<sup>10</sup> quelando los centros de aluminio(III). A continuación se presenta y se discute la información obtenida para cada uno de los experimentos realizados.

**Mezcla MMAO-12 y PSMA-1.** El metilaluminoxano generalmente posee tendencia a formar entidades tipo caja con números de agregación de entre 6 – 12 unidades.<sup>11-13</sup> Para el caso del MMAO-12 (Modified MAO) esto no es posible debido a la inclusión de cadenas n-octilo (Fig. 1) las cuales impiden la formación de estos sistemas obteniéndose entonces unímeros lineales con diferente índice de agregación.

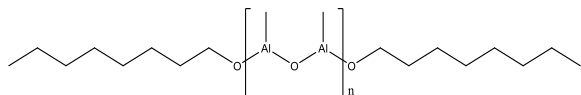


Figura 1. Estructura química del MMAO-12.

El MMAO-12 presenta una señal de <sup>1</sup>H-RMN ancha centrada con  $\delta$  -0.25 ppm correspondiente a los protones del grupo H-CH<sub>2</sub>-Al (Fig. 2a). Asimismo la correlación de dichos protones con su carbono correspondiente, fue obtenida en un experimento de HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence), donde el carbono correspondiente puede observarse a  $\delta$  -7 ppm en la dimensión indirecta (Fig. 2b).

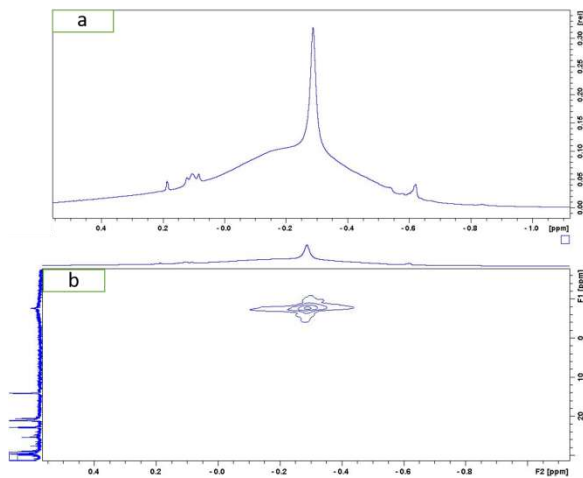


Figura 2. a) <sup>1</sup>H-RMN para MMAO-12; b) HMQC para MMAO-12.

En el espectro de <sup>27</sup>Al-RMN de esta mezcla, se observa una señal correspondiente a átomos de aluminio tetracoordinados con al menos un sustituyente alquílico<sup>14</sup> en un  $\delta$  156 ppm, corroborando la existencia de la especie de aluminio(III) metilada, sin embargo, este hecho sugiere la formación de puentes de metilo entre los átomos de aluminio por lo que se propone la estructura mostrada en la Fig. 3.

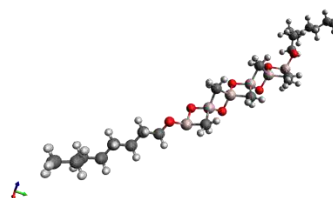


Figura 3. Estructura propuesta para el MMAO-12 según espectro <sup>27</sup>Al-RMN.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción (24 h), de la mezcla de MMAO-12 y el PSMA-1, el análisis por <sup>1</sup>H-RMN de la solución amarilla, mostró que el MMAO-12 se modificó de tal forma que puede constatar la pérdida de los grupos metilos en el aluminio(III) y la formación de un nuevo entorno coordinativo. La Fig. 4 muestra una comparación entre las señales de los espectros de <sup>27</sup>Al-RMN de MMAO-12 (Fig. 4a) y de la mezcla MMAO-12/PSMA-1 a 24 h (Fig. 4b). En la Fig. 4b se observa la señal correspondiente a aluminio(III) hexacoordinado (expansión del recuadro), la cual es inexistente en la Fig. 4a en donde adicionalmente se encuentra una nueva señal, alrededor de  $\delta$  -29 ppm que corresponde a una esfera de coordinación O<sup>6</sup> a través del oxígeno de los grupos carbonilos. Para este fenómeno se supone un efecto quelante por parte de los grupos carbonilos del PSMA al aluminio(III) proponiendo una estructura como la mostrada en la Fig. 5 en donde el átomo de oxígeno en los cuatro grupos carbonilo del PSMA forman enlaces coordinados con una unidad de aluminóxano.

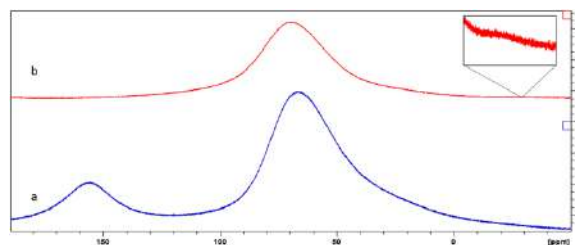
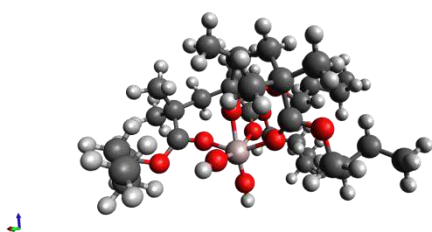


Figura 4. a) Espectro <sup>27</sup>Al-RMN del compuesto formado, ampliación en región de -29 ppm a 24 h de reacción; b) Espectro <sup>27</sup>Al-RMN de MMAO-12, se observa una señal en 156 ppm.



**Figura 5.** Estructura octaédrica distorsionada con esfera de coordinación O<sup>6</sup> para el aducto producido a partir de MMAO-12 y PSMA.

**Mezcla MMAO-12 y PSMA-5.** De forma completamente análoga el uso de PSMA-5 conduce a la formación de estructuras similares a las descritas para el sistema anterior (MMAO-12/PSMA-1) solo diferenciándose en las cantidades de reactivos utilizadas y en este caso con la formación de un material gelificado. Probablemente, el mayor peso molecular del PSMA-5 genera un mayor grado de “entrecruzamiento”<sup>15</sup> a través del espacio y por lo tanto el material adquiere las características mencionadas. Este material fue seleccionado como modelo para las pruebas catalíticas que se discutirán posteriormente.

**Cálculos computacionales.** Se modelaron estructuras representativas de los compuestos en estudio: MMAO-12 y su aducto correspondiente con PSMA. Tanto para el PSMA-1 como para el PSMA-5, las estructuras son similares. Adecuando el cálculo a los datos obtenidos por espectroscopía de RMN, se obtuvieron las siguientes propiedades termodinámicas (Tabla 1).

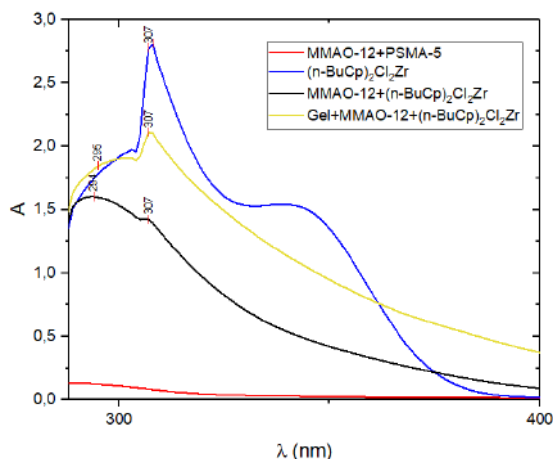
**Tabla 1.** Propiedades termodinámicas y electrónicas para MMAO-12 y su Aducto con PSMA.

Compuesto	$\Delta H_f$ (Kcal/mol)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)
MMAO-12	-916.45074	-7.553	-0.231
Aducto	-365.99419	-12.201	-2.207

Como puede observarse por sus  $\Delta H_f$ , ambas especies presentan estabilidad termodinámica siendo más estable el MMAO-12, sin embargo, la formación del aducto de Lewis posee un efecto macro-quelato<sup>16</sup> sobre las especies de aluminóxano lo cual implica un aumento considerable de la entropía del sistema, hecho que termina haciendo cinéticamente favorable la formación de dicha especie. Por otra parte de la diferencia energética de orbitales frontera puede

inferirse que la especie más reactiva siempre será el MMAO-12, considerándose a ambos compuestos como sistemas de alta dureza de Pearson (17).

**Pruebas catalíticas.** Las condiciones para las pruebas catalíticas con el aducto formado MMAO-12-PSMA-5 se llevaron a cabo en un reactor Batch marca Parr de 600 ml, a 42 psi de etileno y 70 °C. El volumen de reacción se compone de 75 mL de mezcla de hexanos, 1 mL de TIBA y 25 mL de tolueno (en donde se suspendió el gel). 3 mg del catalizador (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> se añadieron disueltos en una mínima cantidad de tolueno, para dar inicio a la polimerización. Luego de 1 h de reacción se añadió MeOH acidificado al 10 % (10 mL) como agente de terminación y el polímero se lavó tres veces con 100 ml de MeOH y se secó durante 24 h a temperatura ambiente. Las medidas de densidad de masa aparente del polietileno obtenido, se realizaron según la norma ASTM D1895-17 y arrojó un resultado promedio de 0.27 g/cm<sup>3</sup>, considerablemente mayor a densidades de masa (0.1 g/cm<sup>3</sup>) de polietilenos obtenidos en trabajos previos de este grupo de investigación (18). La actividad de este nuevo gel de aluminóxano se comprobó mediante espectroscopía de UV/Vis de donde pueden extraerse las siguientes conjeturas: (a) para el complejo de circonio existe una transferencia de carga (LMTC) del ligando n-BuCp al circonio(IV) en 307 nm y una transición  $d \rightarrow d$  en 343 nm (Fig. 6, línea azul); (b) la transición  $d \rightarrow d$  desaparece en las mezclas (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MMAO-12 y (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/Gel indicativo de un cambio en la estructura electrónica (formación de especie catiónica de circonio) que puede verse en la Fig. 6, líneas negra y amarilla; (c) la transferencia de carga se mantiene en las mezclas entendiéndose que los ligandos n-BuCp permanecen coordinados al circonio(IV). La formación de la especie catiónica y metilada de circonio es la responsable del proceso catalítico por ende dicha actividad queda evidenciada mediante este análisis.



**Figura 6.** Espectro de UV/Vis donde se evidencia una estructura electrónica similar tanto en una mezcla MMAO-12/Zr, como en el Gel/Zr.

### Conclusiones.

Los resultados de la investigación arrojan un procedimiento efectivo para la síntesis de nuevos materiales híbridos orgánicos/inorgánicos así como también la importancia de polímeros tipo PSMA como agentes quelantes del MMAO-12. El conocimiento del entorno de coordinación de los centros metálicos de aluminio complementado con otras técnicas espectroscópicas y computacionales permite un estudio más a fondo de este tipo de sistemas en solución. Los sistemas quelados MMAO-12-PSMA, representan además, una alternativa viable para compuestos con alta sensibilidad a la humedad y al aire como es el caso de la familia de los metilaluminoxanos, los cuales son difíciles de estudiar en estado sólido.

### Agradecimientos.

Al Dr. Román Torres Lubián por su tiempo en la enseñanza y capacitación para el uso del instrumento de RMN y al Dr. Carlos Guerrero Sánchez por el suministro de los soportes poliméricos y su perspectiva en la orientación de esta investigación. A Maricela García Zamora, Víctor E. Comparán Padilla y Beatriz Reyes Vielma por su asistencia en los laboratorios.

### Referencias.

(1) Kaminsky, W. Zirconocene Catalysts for Olefin Polymerization. *Catal. Today* **1994**, *20* (2), 257–271.

(2) Kaminsky, W.; Arndt, M. Mechanism of the First Steps of the Isotactic Polymerization with Metallocene Catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89* (C), 179–192.

(3) Kaminsky, W.; Bark, A.; Steiger, R. Stereospecific Polymerization by Metallocene L-aluminoxane Catalysts. *J. Mol. Catal.* **1992**, *74* (1992), 109–119.

(4) Lee, K. S.; Oh, C. G.; Yim, J. H.; Ihm, S. K. Characteristics of Zirconocene Catalysts Supported Al-MCM-41 for Ethylene Polymerization. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *159* (2), 301–308.

(5) Lee, M. T.; Vishnyakov, A.; Neimark, A. V. Calculations of Critical Micelle Concentration by Dissipative Particle Dynamics Simulations: The Role of Chain Rigidity. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (35), 10304–10310.

(6) Pothirat, T.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P. A Comparative Study of SiO<sub>2</sub>- and ZrO<sub>2</sub>-Supported Zirconocene/MAO Catalysts on Ethylene/1-Olefin Copolymerization. *Catal. Commun.* **2008**, *9* (6), 1426–1431.

(7) Tyimińska, N.; Zurek, E. DFT-D Investigation of Active and Dormant Methylaluminoxane (MAO) Species Grafted onto a Magnesium Dichloride Cluster: A Model Study of Supported MAO. *ACS Catal.* **2015**, *5* (11), 6989–6998.

(8) Ustynyuk, L. Y.; Bulychev, B. M. Activation Effect of Metal Chlorides in Post-Metallocene Catalytic Systems for Ethylene Polymerization: A DFT Study. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *793*, 160–170.

(9) Belelli, P. G.; Branda, M. M.; Castellani, N. J. DFT Studies of Zirconocene/MAO Interaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *192* (1–2), 9–24.

(10) Fraser, C. L.; Smith, A. P. Metal Complexes with Polymeric Ligands: Chelation and Metalloinitiation Approaches to Metal Tris(Bipyridine)-Containing Materials. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2000**, *38* (Suppl.), 4704–4716.

(11) Ghiotto, F.; Pateraki, C.; Tanskanen, J.; Severn, J. R.; Luehmann, N.; Kusmin, A.; Stellbrink, J.; Linnolahti, M.; Bochmann, M. Probing the Structure of Methylaluminoxane (MAO) by a Combined Chemical, Spectroscopic, Neutron Scattering, and Computational Approach. *Organometallics* **2013**, *32* (11), 3354–3362.

(12) Zurek, E.; Ziegler, T. Theoretical Studies of the Structure and Function of MAO (Methylaluminoxane). *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29* (2), 107–148.

(13) Zijlstra, H.; Stuart, M.; Harder, S. Structural Investigation of Methylaluminoxane Using Transmission

Electron Microscopy. *Macromolecules* **2015**, *48* (15), 5116–5119.

(14) Haouas, M.; Taulelle, F.; Martineau, C. Recent Advances in Application of  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopy to Materials Science. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2016**, *94–95*, 11–36.

(15) Ito, K. Novel Cross-Linking Concept of Polymer Network: Synthesis, Structure, and Properties of Slide-Ring Gels with Freely Movable Junctions. *Polym. J.* **2007**, *39* (6), 489–499.

(16) Chelation. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC: Research Triangle Park, NC.

(17) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part 1: Fundamental Principles. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (9), 581.

(18) Ventura, C. I. Estabilización de metallocenos en sistemas Polialquilmacrilatos/MAO para la Polimerización de Etileno . Tesis Maestría (CIQA). **2017**.

## **PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN ELASTOMERO TERMOPLÁSTICO MEDIANTE ROTOMOLDEO**

Roberto Carlos Vázquez-Fletes<sup>a\*</sup>, Gustavo Gallardo-Paniagua<sup>b</sup>, Francisco Bryan Guillem Escamilla<sup>b</sup>, Denis Rodrigue<sup>c</sup>, Rubén González-Núñez<sup>b</sup>

*a) Departamento de Química; b) Departamento de Ingeniería Química; CUCEI, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451 Guadalajara, Jalisco, 44430, Mexico. c) Department of Chemical Engineering, Université Laval, Québec City, Québec, G1V 0A6, Canadá.*

\*roberto.vfletes@academicos.udg.mx

**Resumen:** Los elastómeros termoplásticos (TPE) son una combinación de polímeros termofijos con un termoplástico, en los que se busca crear una mezcla reciclable. El caucho es un termofijo cuyo uso principal es en la fabricación de llantas para automóvil. Su producción en 2017 fue de 5.8 millones de toneladas. Desafortunadamente la mayoría de estos materiales se convierten en residuos después de su vida útil. Ante tal situación es de vital importancia el proteger al medio ambiente y preservar los recursos no renovables. Una forma de reutilizarlos es combinarlos con un termoplástico para poder reprocesarlos y obtener un material útil. En este estudio se presenta la producción y caracterización de materiales compuestos a base de un termoplástico (Poliamida 6, PA6) y caucho reciclado. Las concentraciones que se utilizaron para la producción de los TPE fueron de 5, 10, 15, 20, 40, 50 y 60% de caucho en peso respecto a la PA6. Se lograron obtener piezas las cuales fueron caracterizadas mediante propiedades mecánicas (impacto y tensión). Se presentarán los resultados y el alcance de esta investigación.

### **Introducción.**

El aumento sustancial en las últimas décadas, en la población mundial trajo consigo la necesidad de mejorar las condiciones de vida, llevando a un importante aumento del consumo de polímeros principalmente plásticos, gracias a las características con las que cuentan este tipo de materiales (bajo costo, resistencia, fáciles de usar, capacidades de procesamiento, larga vida, junto con una alta rentabilidad). La producción y demanda de materiales plásticos continua en aumento. En general, el consumo total mundial de plásticos tuvo una tasa de crecimiento promedio de 5-6% y alcanzará 297.5 millones de toneladas este año <sup>1</sup>.

Lamentablemente, el problema llega cuando ya no se quiere este material, su bajo costo hace que se deshaga rápidamente de él y por ende los residuos de estos materiales van en aumento. Hoy en día, estos desechos constituyen un problema social cada vez mayor debido a los recursos naturales limitados, la contaminación ambiental y el agotamiento del espacio disponible en los vertederos. Con el objetivo de disminuir el impacto ambiental, la gestión de residuos de plástico debe seguir un enfoque jerárquico de acuerdo con el siguiente orden: minimización de residuos, reutilización, reciclaje, recuperación de energía y depósito en vertederos <sup>2</sup>.

Es por ello por lo que el reciclaje de plásticos es una alternativa importante para evitar la acumulación de estos residuos, mismos que tienen un impacto negativo en el medio ambiente. Así mismo con el crecimiento de la industria química, se fabrican grandes cantidades de diferentes productos. Entre los cuales destaca por su importancia en múltiples actividades el caucho. La producción mundial de caucho (sintético y natural) fue de 27.512 kt en 2013<sup>3</sup>. De igual manera la mayoría de estos materiales tarde o temprano se convertirán en residuos después de su vida útil. Un área de conocimiento para la mayoría de los países desarrollados es el uso integral del caucho residual (neumáticos usados) para lograr objetivos como proteger el medio ambiente y preservar los recursos. De estos neumáticos, alrededor del 60% se recuperan y el resto termina en un vertedero <sup>4,5</sup>.

Ante el desperdicio y aumento de llantas actualmente, existen varios medios en pro del medio ambiente tales como: la reutilización, el reciclado, la ingeniería de rellenos sanitarios y la recuperación de energía. El esfuerzo de la comunidad científica para encontrar formas de reducir el desperdicio de estos materiales ha conducido a una investigación intensa sobre el reciclaje de caucho <sup>6</sup>. El caucho reciclado, en polvo o partículas pequeñas GTR (por sus siglas en inglés), tiene su aplicación en numerosos usos, como

pavimentos deportivos y de seguridad, aislamiento acústico, tapetes de goma moldeados o forros para usos variados; que incluyen áreas de juego, aplicaciones agrícolas, además puede ser utilizado como material de construcción y partes protectoras de automóviles entre otros usos <sup>7</sup>.

Una aplicación con potencial para ser económica y para usar grandes volúmenes de GTR es la mezcla con resinas termoplásticas. Pero el GTR actúa principalmente como rellenos en mezclas de polímeros y las propiedades mecánicas de estas mezclas son generalmente pobres debido a la falta de adhesión (interacción) entre ambas fases. Esto está relacionado con los grandes tamaños de partícula, las características de la superficie y principalmente su estructura reticulada que limita la interacción molecular con las matrices termoplásticas. Por lo que esto dificulta usar una alta concentración para la formación de un nuevo material debido a las bajas propiedades mecánicas y las dificultades del procesamiento <sup>3</sup>.

Hoy en día, los elastómeros termoplásticos (TPE) están involucrados en una amplia gama de productos de ingeniería, incluyendo un amplio espectro de diferentes polímeros. Los pedidos globales para TPE aumentaron 5.5% por año a 5.8 millones de toneladas en 2017, los cuales son valorados en más de 20 mil millones USD. Los avances serán impulsados por la mejora actual del producto por parte de los fabricantes de TPE, permitiendo que estos materiales continúen desplazando los elastómeros y termoplásticos convencionales en una variedad de aplicaciones como en sector automotriz, construcción, electrodomésticos, artículos para el hogar, medicina e higiene <sup>3</sup>.

El reciclaje del plástico y de caucho conlleva un ahorro dos veces mayor de energía que la quema o la incineración. Es por ello del reciclaje y recuperación de este tipo de residuos, es de gran importancia hoy en día; el utilizar métodos y tecnologías de reciclaje que van desde el procesamiento, así como la reutilización para la creación de materiales cuya materia prima sean plásticos y cauchos reciclados para poder aprovechar al máximo los residuos generados y con esto obtener ventajas ambientales. Además, se sabe que el reciclaje de polímeros es cada vez más común por dos razones principales. El

primero es económico, principalmente en el caso de polímeros de alto rendimiento, y conduce al reprocesamiento de material de desecho de procesos de transformación. La segunda razón para reciclar es ambiental, y se debe a la creciente cantidad de materiales plásticos postconsumo en la corriente de desechos. El reciclaje de polímeros se lleva a cabo principalmente mediante reprocesamiento <sup>8</sup>.

La combinación de polímeros se ha convertido en una herramienta útil para adaptar los polímeros a las necesidades de los usuarios finales. En consecuencia, la mezcla con caucho reciclado es importante tanto desde el punto de vista de la eliminación de los desechos como de la reducción del costo del producto <sup>6</sup>. Ya que, por el momento, la alternativa más común al vertido de tales corrientes de desechos es la incineración para la recuperación de energía. Sin embargo, la disposición de los residuos en los rellenos sanitarios se está volviendo indeseable debido a las presiones legislativas, el aumento, los costos y la baja biodegradabilidad de los polímeros de uso común. Es por ello por lo que el reciclaje parece ser la mejor solución.

Por el impacto actual que representan este tipo de materiales se estudiarán a detalle como una alternativa en el reciclado. Impactando directamente en la producción de una nueva generación de materiales que beneficien al medio ambiente. Estableciendo las condiciones óptimas en fabricación de piezas recicladas que son la base en la producción de materiales sustentables.

### Parte experimental.

#### Materiales.

Los materiales utilizados en este estudio fueron; como matriz polimérica se utilizó poliamida 6 (PA6) tipo S 32HS de Radici grupo México, con un tamaño promedio de 300  $\mu\text{m}$ . Caucho reciclado tipo asfalto con tamaños menores a 88  $\mu\text{m}$ .

#### Preparación y condiciones de procesamiento.

Para la preparación de la PA6 se molió en un molino ultra centrifugo Retsh zm 200 con una malla de 50 a 12000 rpm, previo a que el PA6 fuera procesado se secó en una estufa a 50°C al menos 24 horas. Para

después mezclar en seco con él caucho para obtener una mezcla homogénea en una licuadora industrial Torrey LP-12 por 60 segundos. Se prepararon concentraciones de 5, 10, 15, 20, 40, 50 y 60% en peso de caucho en peso respecto a la PA6.

**Procesamiento (moldeo).**

Para conocer las características, así como el comportamiento de este tipo de materiales primeramente se utilizó una máquina de moldeo por compresión para la fabricación de las muestras. En la tabla 1 se muestran las condiciones de procesamiento utilizadas.

**Tabla 1.** Condiciones de procesamiento

Parámetro	Tiempo (min)	Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)
Pre calentamiento	3	No aplica	230
Calentamiento	3	2000	230
Enfriamiento*	5	2000	Ambiente

\*Se utilizó un ventilador por 20 min

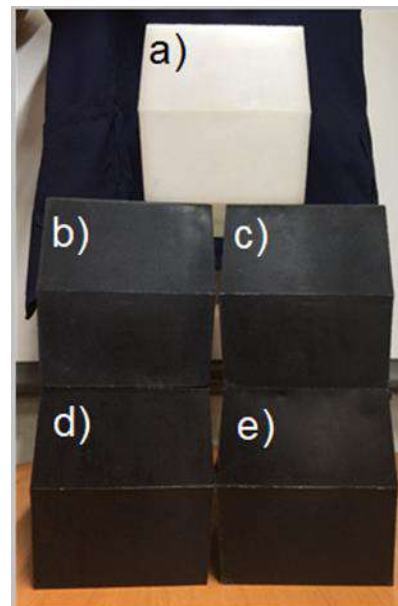
**Caracterización.**

Las pruebas de impacto se realizaron en un impactador tipo Charpy CEAST 9050 INSTRON, el péndulo consta de un martillo (5.4 J) unido a un eje de giro mediante un brazo, Utilizando la norma ASTM D 6110-04 para la realización de la medición.

Para las pruebas de tensión se utilizó un equipo de pruebas universales INSTRON modelo 334 con una celda de 1 kN. Realizada de acuerdo con la norma ASTM D 638-02, las piezas se cortaron para conseguir la geometría tipo V. Se utilizó una separación entre las mordazas de 25.4 mm y una velocidad de 1mm/min.

**Resultados y discusión.**

En la figura 1 se muestran piezas producidas mediante moldeo rotacional. Esto con el fin de demostrar la realización de estas mediante este procesamiento.



**Figura 1.** Muestras producidas por rotomoldeo. a) PE puro, b) PE con 5%, c) PE con 10%, d) PE con 15% y e) PE con 20% de caucho.

En la figura 2 se observa la resistencia al impacto Charpy, se observa que al aumentar el porcentaje de caucho disminuyó la resistencia al impacto respecto a la matriz. Esto debido a la mala adhesión entre los materiales, teniendo materiales característicos con menor capacidad para deformarse y absorber la energía al impacto. Por ejemplo, se observó una disminución del 35% en la energía al impacto para los materiales con la máxima cantidad utilizada de caucho respecto a la matriz.

Algunos autores<sup>9,10</sup> señalan que la razón de que la resistencia al impacto disminuye se debe a los microhuecos en la interfase entre los materiales utilizados.



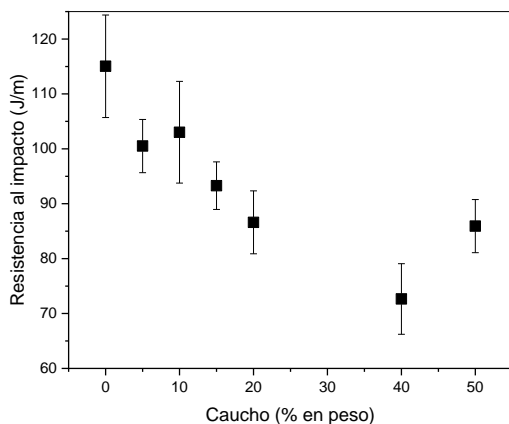


Figura 2. Resistencia al impacto

Los resultados de las pruebas con 60% de caucho no se agregaron en la figura ya que no fueron concluyentes debido a que la probeta mostraba características muy cercanas al hule, siendo imposible la fractura.

Al igual que en los resultados observados con la resistencia al impacto en el módulo (figura 3) y en el esfuerzo (figura 4) a la tensión la interfase entre la matriz y el caucho, juegan un papel crítico en las características físicas, así como en el desempeño mecánico de los materiales. Con estos resultados se observa que cuando una carga se dispersa dentro de la matriz polimérica es difícil alcanzar un enlace fuerte entre las partículas y la matriz sin la ayuda de un agente acoplante<sup>11</sup>.

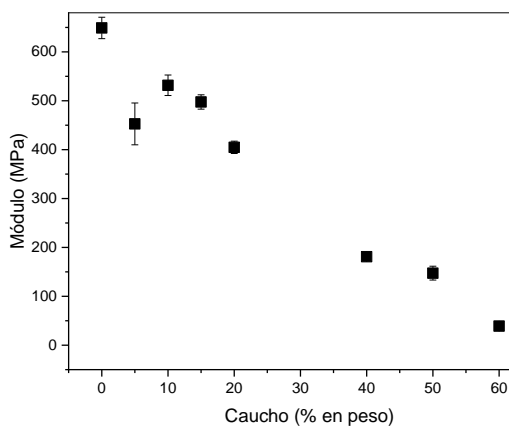


Figura 3. Módulo de tensión

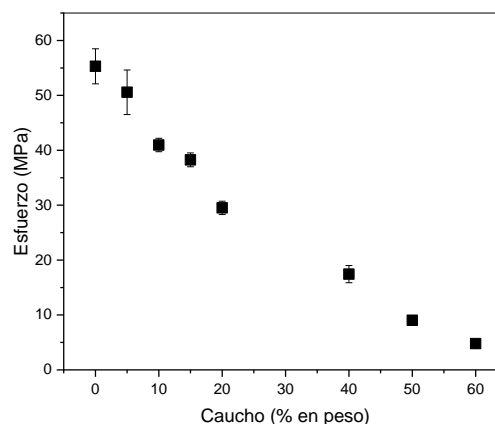


Figura 4. Esfuerzo a la tensión

### Conclusiones.

Fue posible obtener piezas a diferentes concentraciones a partir de las mezclas realizadas entre un material termoplástico (PA6) y un material termofijo (caucho), las cuales fueron caracterizadas mecánicamente. De manera general las propiedades mecánicas disminuyen con la incorporación de caucho; esto debido a una pobre unión entre los dos materiales. Es importante mencionar que es un buen inicio para una investigación más amplia en la creación y caracterización de este tipo de materiales. Tal es el caso de un estudio morfológico, así como térmico. Para poder proponer la incorporación de agentes acoplantes para mejorar la interfase de los materiales mezclados.

El mezclado es otro factor para considerar en la realización de estos materiales ya que la transferencia de la carga de la matriz al caucho no es muy eficiente, observando que a concentraciones bajas no se muestra una tendencia bien definida debido a la baja concentración y poca dispersión del caucho.

### Referencias.

- (1) Mekhzoum, M.; Benzeid, H.; Rodrigue, D.; Qaiss, A.; Bouhfid, R. Recent Advances in Polymer Recycling: A Short Review. *Curr. Org. Synth.* **2017**, *14* (2), 171–185.
- (2) Demirbas, A. Waste Management, Waste Resource Facilities and Waste Conversion Processes. *Energy Convers. Manag.* **2011**, *52*

- (2), 1280–1287.
- (3) Mahallati, P.; Rodrigue, D. Production of Thermoplastic Elastomer Foams Based on Recycled Rubber. 2015, pp 40–45.
- (4) Colom, X.; Carrillo, F.; Cañavate, J. Composites Reinforced with Reused Tyres: Surface Oxidant Treatment to Improve the Interfacial Compatibility. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2007**, *38* (1), 44–50.
- (5) Karger-Kocsis, J.; Mészáros, L.; Bárány, T. *Ground Tyre Rubber (GTR) in Thermoplastics, Thermosets, and Rubbers*; 2013; Vol. 48.
- (6) Hassan, M. M.; Badway, N. A.; Gamal, A. M.; Elnaggar, M. Y.; Hegazy, E. S. A. Studies on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Irradiated Recycled Polyamide and Waste Rubber Powder Blends. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2010**, *268* (9), 1427–1434.
- (7) Liang, H.; Hardy, J.-M.; Rodrigue, D.; Brisson, J. EPDM Recycled Rubber Powder Characterization: Thermal and Thermogravimetric Analysis. *Rubber Chem. Technol.* **2014**, *87* (3), 538–556.
- (8) Hassan, M. M.; Badway, N. A.; Gamal, A. M.; Elnaggar, M. Y.; Hegazy, E. S. A. Effect of Carbon Black on the Properties of Irradiated Recycled Polyamide/Rubber Waste Composites. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2010**, *268* (16), 2527–2534.
- (9) Faruk, O.; Bledzki, A. K.; Fink, H.-P.; Sain, M. Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (11), 1552–1596.
- (10) Ward-Perron, N.; Rodrigue, D. Rotomolded Wood-Plastics Composites Foams. *SPE-ANTEC Tech Pap. 22* **2013**, 1–5.
- (11) Gosselin, R.; Rodrigue, D.; Riedl, B. Injection Molding of Postconsumer Wood-Plastic Composites II: Mechanical Properties. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2006**, *19* (6), 659–669.

## ESTUDIO EXPERIMENTAL COMPARATIVO DE LA DINAMICA DE FLUJO EN CONTRACCIÓN/EXPANSIÓN EN GEOMETRIAS AXISIMÉTRICA Y CUADRADA DE FLUIDOS COMPLEJOS

*Pérez Camacho Mariano, Muñoz Garduño Kevin David, Herrera Valencia Edtson Emilio*  
 Universidad Nacional Autónoma de México  
 Facultad de Estudios Superiores Zaragoza  
 Batalla 5 de Mayo S/N, Ejercito Oriente, Iztapalapa, 09230 Ciudad de México, México.  
 Marianopc15@yahoo.com.mx  
 Proyectos PAPIIT-IA106818; PAPIME-PE105518

### Resumen

Se estudia el efecto de la geometría en dinámica de flujo en contracción/expansión para dos geometrías distintas (axisimétrica y cuadrada) en el desarrollo de los flujos cortante y extensional para dos fluidos viscoelásticos, así como el efecto de la formación de vórtices en cada geometría, con un enfoque sobre la liberación de energía del sistema con el fin de alcanzar el régimen permanente. Para lograrlo se requiere la comparativa de dos trayectorias de  $\Delta P_{\text{Total}}$  vs  $Q$ ; una para un fluido newtoniano y otra de un fluido viscoelástico en la que compartan la misma viscosidad al inicio del experimento ante una misma relación de contracción.

**PALABRAS CLAVE:** Viscoelasticidad, Caída de presión en exceso, Flujo extensional

### Introducción

Un sistema en contracción consiste en dos tubos colocados en serie, uno de los cuales presenta una reducción en su radio. Cuando el flujo por el tubo con diámetro  $D_1$  se ve obligado a pasar por la tubería de diámetro menor  $D_2$ , este tiende a alcanzar el régimen estacionario con una cantidad de energía menor a la desarrollada a través del tubo en la parte superior. En el caso de un sistema contracción/expansión, la reducción de diámetro se da en una corta distancia, regresando súbitamente a su diámetro original; por lo que se esperaría que el flujo alcanzara las condiciones que se presentaban antes de la contracción.

Algunas de las diferencias que presenta un sistema de contracción en geometría cuadrada respecto al tipo de geometría axisimétrica son el aumento en el área de sección transversal comparado con el tubo cilíndrico de radio equivalente, además de una mayor área de contacto del fluido con las paredes del tubo. Sin embargo, la visualización de los vórtices generados no se da de igual manera para todo ángulo de observación como sucede en el primer caso, en geometría cuadrada se tienen dos planos principales para su visualización: el plano central a la dirección a estudiar, y el plano formado por la diagonal principal.

### Fundamentación

#### *Ecuación de Hagen-Poiseuille*

La caída de presión a lo largo de una sección de un tubo axisimétrico se obtiene mediante la ecuación de Hagen-Poiseuille.

$$\Delta P = \frac{8Q\mu L}{\pi R^4} \quad [1.1]$$

Las caídas de presión a lo largo del sistema contracción/expansión se pueden dividir de la siguiente manera:

$$\text{Caída de presión antes de la contracción} \quad \Delta P_1 = \frac{8Q\mu L_1}{\pi R_1^4} \quad [1.2]$$

$$\text{Caída de presión después de la contracción} \quad \Delta P_2 = \frac{8Q\mu L_2}{\pi R_2^4} \quad [1.3]$$

$$\text{Caída de presión en la contracción} \quad \Delta P_c = \frac{8Q\mu L_c}{\pi R_c^4} \quad [1.4]$$

Las caídas de presión calculadas son de naturaleza viscosa; debido a la interacción del fluido con las paredes internas de la contracción; por lo que para una evaluación completa de la caída de presión total, es necesario tomar en cuenta una cuarta caída de presión, presente exclusivamente en la entrada de la contracción y depende de la relación que establece cada geometría en el paso del flujo por la contracción.

$$\Delta P_{total} = \underbrace{\Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_c}_{\text{Efecto viscoso (por contacto)}} + \underbrace{\Delta P_e}_{\text{Efecto elástico (efectos de entrada)}} \quad [1.5]$$

Fig.1.1 Contribuciones en el cálculo de caída de presión total

Esta cuarta caída de presión, descrita por Sampson [8] en 1891, es denominada Caída de Presión en Exceso (EPD, por sus siglas en inglés).

Sampson estudió la caída de presión en exceso en una contracción axisimétrica infinitamente delgada, la cual podía evaluarse por medio de:

$$\Delta P_{exceso} = \frac{Q\mu}{R_c^3} \left[ \frac{8}{\pi} \left( \frac{L_{ideal}}{R_c} \right) \right] \quad [1.6]$$

Donde  $\left( \frac{L_{ideal}}{R_c} \right)$  fue denominada relación de apariencia ficticia, y es impuesta por la geometría de la contracción. Para fluidos newtonianos, Sampson encontró que la relación  $\left( \frac{8 L_{ideal}}{\pi R_c} \right)$  tiene un valor constante de 3; por lo tanto, para este tipo de fluido, la expresión de caída de presión total en contracción/expansión axisimétrica está dada por la siguiente ecuación.

$$\Delta P_{total} = \frac{8Q\mu(L_1 + L_2)}{\pi R^4} + \frac{8Q\mu L_c}{\pi R_c^4} + \frac{3Q\mu}{R_c^3} \quad [1.7]$$

Para fluidos con comportamiento no newtoniano, la caída de presión en exceso tiene una interpretación diferente: Para un fluido newtoniano (que no presenta esfuerzos extensionales), la EPD representa el grado de resistencia del fluido al pasar íntegramente por la contracción; en un fluido viscoelástico, la caída de presión en exceso representa la componente elástica del flujo, y como menciona Cogswell [4] es un indicativo del grado de desarrollo del flujo extensional del fluido a su paso por la contracción.

A pesar de que se conoce la caída de presión en exceso para un fluido newtoniano en contracción/expansión axisimétrica por medio del término propuesto por Sampson:

$$\Delta P_{\text{exceso newtoniano}} = \frac{3Q\mu}{R_c^3} \quad [1.8]$$

Para un fluido viscoelástico, ese término es desconocido, por lo que la ecuación (1.6) no puede ser directamente aplicable; por tanto, la caída de presión en exceso para un fluido viscoelástico puede obtenerse a partir de las lecturas de caída de presión total del sistema.

$$\Delta P_{\text{exceso (axisimétrica)}} = \Delta P_{\text{total}} - \frac{8Q\mu(L_1 + L_2)}{\pi R^4} - \frac{8Q\mu L_c}{\pi R_c^4} \quad [1.9]$$

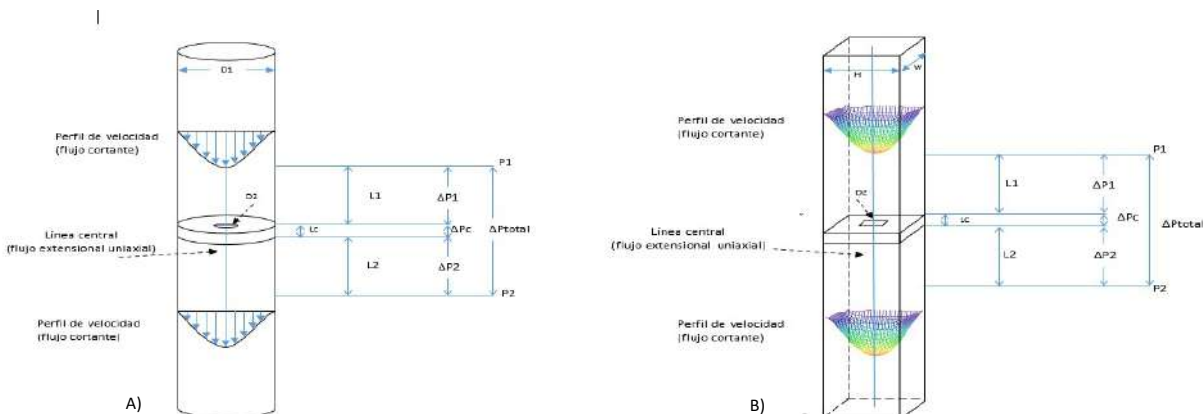


Fig.1.2 Caídas de presión en un sistema contracción/expansión  
a) axisimétrico. B) cuadrado

Mientras que para una geometría axisimétrica el perfil de velocidad es solo función del radio, en un ducto cuadrado el perfil se presenta en dos dimensiones. Esto provoca que la velocidad máxima en la línea central de flujo, sea menor que en la geometría axisimétrica; por otra parte, el esfuerzo cortante máximo se presenta por el contacto con las cuatro caras de la contracción, y se hace nulo en la línea central de flujo.

A continuación se presenta una ecuación analítica análoga a la ecuación de Hagen-Poiseuille para geometría cuadrada [6]

$$\Delta P = Q \cdot \left[ \begin{aligned} & \frac{H^4}{\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi w}{H}\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 [1 - (-1)^n] \left[ \cosh\left(\frac{n\pi w}{H}\right) - 1 \right] \right\} \right\} \\ & + \frac{w^4}{\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi H}{w}\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 \left[ \cosh\left(\frac{n\pi H}{w}\right) - 1 \right] [1 - (-1)^n] \right\} \right\} \\ & + \frac{w^4}{\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi H}{w}\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 \left\{ 1 - \cosh\left(\frac{n\pi H}{w}\right) \right\} [1 - (-1)^n] \right\} \right\} \\ & + \frac{H^4}{\mu L} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi w}{H}\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 [1 - (-1)^n] \left\{ 1 - \cosh\left(\frac{n\pi w}{H}\right) \right\} \right\} \right\} \\ & + \left\{ \frac{wH^3}{24\mu L} \right\} + \left\{ \frac{Hw^3}{24\mu L} \right\} \end{aligned} \right]^{-1} \quad (1.10)$$

El modelo proporciona valores consistentes al compararse respecto a modelos previos para tubos cuadrados, tal como el propuesto por Berker, [2] y Middleman [5] el cual fue obtenido mediante cálculos variacionales y/o numéricos.

Se calculan tres caídas de presión a lo largo del sistema contracción/expansión: antes y después de la contracción, realizadas a una distancia equidistante respecto a la placa de contracción, además de la caída de presión dada en la misma zona; las tres medidas involucran el contacto del fluido con las paredes del sistema, por lo que exhiben un comportamiento cortante.

Para esta configuración no se propuso un término similar al propuesto por Sampson para la caída de presión en exceso en fluidos newtonianos y/o viscoelásticos, por lo que el cálculo de la EPD es de forma indirecta, recurriendo a medidas experimentales de caída de presión total.

$$\Delta P_{\text{Exceso (viscosidad)}} = \Delta P_{\text{Resol}} - Q \left[ \begin{aligned} & \frac{H^4}{\mu(L_1 + L_2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi}{H} w\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 [1 - (-1)^n] \left[ \cosh\left(\frac{n\pi}{H} w\right) - 1 \right] \right\} \right\} \\ & + \frac{w^4}{\mu(L_1 + L_2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi}{w} H\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 \left[ \cosh\left(\frac{n\pi}{w} H\right) - 1 \right] [1 - (-1)^n] \right\} \right\} \\ & + \frac{w^4}{\mu(L_1 + L_2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi}{w} H\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 \left[ 1 - \cosh\left(\frac{n\pi}{w} H\right) \right] [1 - (-1)^n] \right\} \right\} \\ & + \frac{H^4}{\mu(L_1 + L_2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi}{H} w\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 [1 - (-1)^n] \left[ 1 - \cosh\left(\frac{n\pi}{H} w\right) \right] \right\} \right\} \\ & + \left\{ \frac{wH^3}{24\mu(L_1 + L_2)} \right\} + \left\{ \frac{Hw^3}{24\mu(L_1 + L_2)} \right\} \end{aligned} \right] - Q \left[ \begin{aligned} & \frac{H_c^4}{\mu L_c} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi}{H_c} w_c\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 [1 - (-1)^n] \left[ \cosh\left(\frac{n\pi}{H_c} w_c\right) - 1 \right] \right\} \right\} \\ & + \frac{w_c^4}{\mu L_c} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi}{w_c} H_c\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 \left[ \cosh\left(\frac{n\pi}{w_c} H_c\right) - 1 \right] [1 - (-1)^n] \right\} \right\} \\ & + \frac{w_c^4}{\mu L_c} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi}{w_c} H_c\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 \left[ 1 - \cosh\left(\frac{n\pi}{w_c} H_c\right) \right] [1 - (-1)^n] \right\} \right\} \\ & + \frac{H_c^4}{\mu L_c} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ \frac{1}{(n\pi)^3} \right] [1 - (-1)^n]}{\sinh\left(\frac{n\pi}{H_c} w_c\right)} \left\{ \left( \frac{1}{n\pi} \right)^2 [1 - (-1)^n] \left[ 1 - \cosh\left(\frac{n\pi}{H_c} w_c\right) \right] \right\} \right\} \\ & + \left\{ \frac{w_c H_c^3}{24\mu L_c} \right\} + \left\{ \frac{H_c w_c^3}{24\mu L_c} \right\} \end{aligned} \right]$$

**Metodología**

**Caracterización de las soluciones**

Los dos fluidos viscoelásticos utilizados para este estudio tiene propiedades completamente diferentes: mientras uno tiene comportamiento newtoniano mientras presenta elasticidad (Fluido de Boger), el otro presenta elasticidad y, a valores de rapidez de corte altos, su viscosidad decrece (Solución Hase), Estos fluidos serán comparados con un fluido newtoniano de viscosidad constante, por lo que es necesario garantizar que todos los fluidos tengan la misma viscosidad al inicio del experimento.

El comportamiento de la viscosidad en ambas soluciones se mantiene a valor constante para un intervalo una rapidez de corte de hasta 30 s<sup>-1</sup>, a partir del cual las soluciones muestran cambios significativos: el fluido de Boger mantiene su viscosidad de 13.5 Pa·s mientras Hase descendió su viscosidad hasta 1.3 Pa·s para una rapidez de corte de 300 s<sup>-1</sup>. (Figuras 3.2-3.3)

Por otro lado, como se muestra en las figuras 3.2 y 3.3, la manifestación de la elasticidad en ambas soluciones tiene una diferencia evidente, principalmente a valores de rapidez de corte bajos. Hase mostro su primera diferencias de esfuerzos normales a una rapidez de corte de 0.6 s<sup>-1</sup>, mientras Boger exhibió elasticidad a una rapidez de corte mayor, (γ=3 s<sup>-1</sup>). A pesar de estas diferencias, la rapidez de corte máxima, muestra valores de N<sub>1</sub> semejantes; la elasticidad es similar a valores altos de rapidez de corte para ambos fluidos, aunque el comportamiento elástico del fluido Hase se presente antes que para el fluido de Boger.

Los tiempos de relajamiento de ambos fluidos fueron determinados mediante el modelo Bautista-Manero-Puig para el caso del Hase, así como del modelo de Oldroyd-B y el modelo de la mancuerna para el fluido de Boger [7], los cuales nos proporcionan valores de 0.174 s para el fluido de Boger y 0.05197 s para Hase.

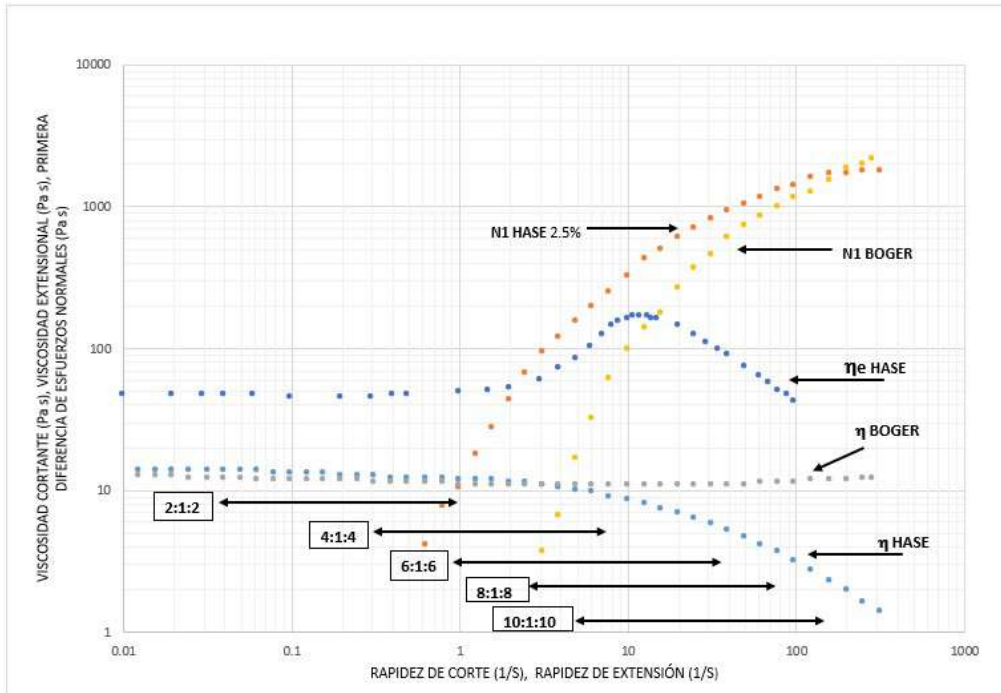


Figura 1.3 – Reología comparativa entre la solución Hase y fluido de Boger, indicando los intervalos de rapidez de corte evaluados para cada relación de contracción/expansión axisimétrica.



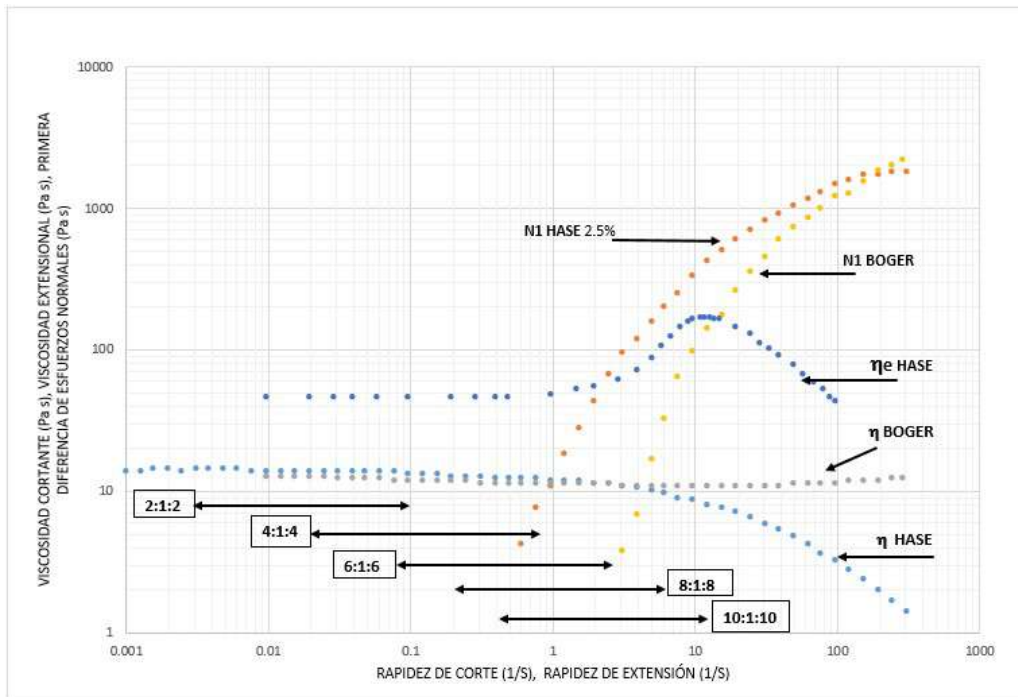


Figura 1.4 – Reología comparativa entre la solución Hase y fluido de Boger, indicando los intervalos de rapidez de corte evaluados para cada relación de contracción/expansión cuadrada.

### Descripción del equipo experimental empleado

El equipo utilizado para la experimentación (representado en la figura 3.4) consta de un motor trifásico de 1/12 de Hp de velocidad variable acoplado a un reductor de velocidad para suministrar gastos hasta 0.01 ml/s como mínimo. [7]

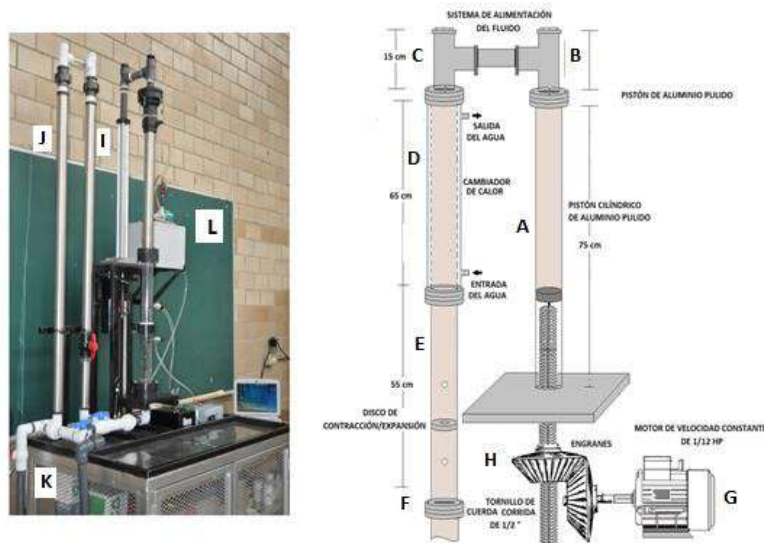


Figura 1.5 - Equipo Experimental utilizado para evaluar caídas de presión en contracción/expansión (Pérez, 2016)

La zona de prueba cuenta con dos secciones: un intercambiador de calor de tubos concéntricos), y un baño térmico, La segunda sección consiste en un tubo recto de acrílico que coincide con el tubo interno del cambiador de calor, en este tubo se encuentra el disco que genera la zona de contracción/expansión.

Dos transductores de presión están colocados en la zona de prueba, 7 cm por encima y por debajo de la placa de contracción, con el fin de evitar la interferencia de los vórtices con la señal, y tener un registro limpio de la caída de presión. La señal proveniente de los transductores se recibe a un equipo de adquisición de datos, que envía la señal en forma de voltaje a un equipo de cómputo donde es capturada en tiempo real.

Antes de la experimentación, los transductores de presión deben ser ajustados a un voltaje cero correspondiente a la presión atmosférica, para ello se adaptó una fuente de poder, que suministra voltajes de hasta 0.0001 v para su calibración.

## Resultados

La información que se obtiene de los resultados obtenidos en el presente trabajo se ven organizados en el orden siguiente para su discusión:

- Caída de presión total vs flujo volumétrico de los fluidos de estudio respecto a la referencia newtoniana, la cual permite visualizar el dominio de alguno de los dos tipos de flujo que coexisten en el sistema contracción/expansión. Se elige el flujo volumétrico como punto de comparación sobre el número de Deborah, debido a que los intervalos de rapidez de corte para cada relación de contracción en ambas geometrías no son iguales (figuras 1.3 y 1.4), mientras que los intervalos de flujo para cada relación de contracción fueron iguales en los dos casos.
- Caída de presión en exceso adimensional vs flujo volumétrico de ambos fluidos. Este grafico muestra el efecto de la geometría en el desarrollo del flujo extensional en los dos fluidos, así como ser una medida indirecta del desarrollo del flujo extensional.

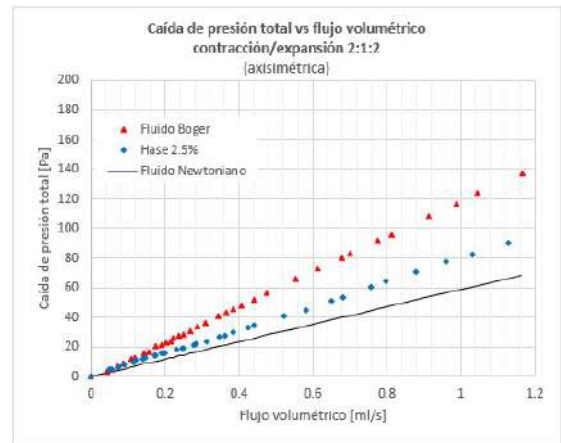
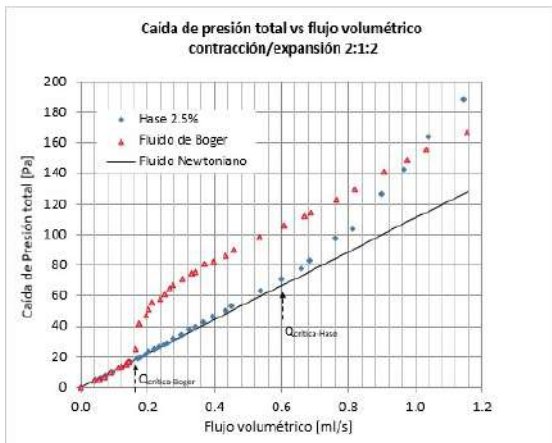


Figura 1.6 a/b – Comparativa entre las caídas de presión totales de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 2:1:2 (geometría cuadrada y axisimétrica)

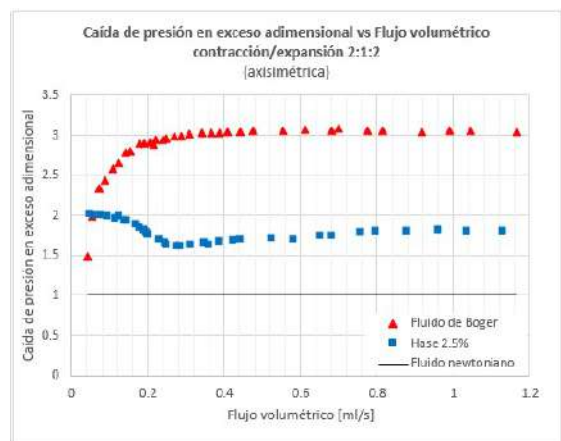
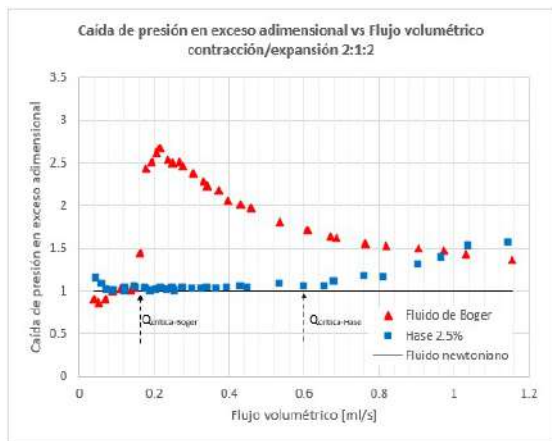


Figura 1.7 a/b – Comparativa entre las caídas de presión en exceso adimensional de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 2:1:2 (geometría cuadrada y axisimétrica)

## INTERPRETACIONES DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

### CONTRACCIÓN EXPANSIÓN 2:1:2

#### Caída de presión total

Para la caída de presión total en la geometría cuadrada (figura 1.6a) se observa que para los fluidos Hase y Boger existe un intervalo de flujo en el cual exhiben un comportamiento dentro de la línea de referencia newtoniana, y por tanto, con características primordialmente cortantes. A partir de un gasto crítico ( $Q=0.16$  ml/s para Boger,  $Q=0.6$  ml/s para Hase), las caídas de presión aumentan, lo que implica el inicio del predominio del flujo extensional.

No obstante, el crecimiento en las caídas de presión total no se dan en la misma magnitud en ambos fluidos; el fluido de Boger presenta una mayor caída de presión respecto a la solución Hase, debida a un alto desarrollo de la primera diferencia de esfuerzos normales en extensión. A flujos mayores, la caída de presión de Hase sobrepasa a la de Boger, provocada por la naturaleza mayormente elástica del primero en estos intervalos de rapidez de corte.

Para la geometría axisimétrica (figura 1.6b), ambos fluidos no siguen la trayectoria newtoniana, por lo que desarrollan flujos exclusivamente extensionales en todo intervalo de flujo. Esta diferencia en las trayectorias es provocada por el aumento en la superficie de contacto del fluido con las paredes de la contracción de la geometría cuadrada sobre la axisimétrica, favoreciendo al desarrollo del flujo extensional sobre el cortante en esta geometría.

Es preciso mencionar que a pesar de que la geometría axisimétrica para esta relación de contracción favorece el desarrollo del flujo extensional en todo el intervalo de flujo analizado, el efecto extensional alcanzado por la geometría cuadrada posterior a la zona de dominio cortante presenta valores más altos.

#### Caída de presión en exceso adimensional

La caída de presión en exceso adimensional está dada por:

$$\Delta P_{exceso_{a\ dim}} = \frac{\Delta P_{exceso_{viscoelástico}}}{\Delta P_{exceso_{Newtoniano}}}$$

Y es un cociente que proporciona un punto de comparación entre la  $\Delta P$  asociada al desarrollo del flujo extensional de los fluidos viscoelástico y newtoniano; este último, al no desarrollar esfuerzos extensionales, representa el grado de dificultad del fluido para pasar por la contracción y tiene características de flujo cortantes.

El aumento drástico de la EPD adimensional del fluido de Boger a bajos valores de gasto en geometría cuadrada (figura 1.7a), marca el inicio del desarrollo del flujo extensional por encima de la contribución del flujo cortante dada por el fluido de referencia, hasta un punto máximo, condición límite donde se manifiesta este tipo de flujo. A flujos mayores, la trayectoria de EPD disminuye, lo cual implica que el efecto cortante impuesto por el flujo newtoniano supera el efecto extensional del fluido de Boger.

No obstante, para el mismo fluido en geometría axisimétrica (figura 1.7b), el efecto extensional del fluido es lo suficientemente fuerte, superando al generado en la geometría cuadrada, por lo que puede mantener su valor sobre el desarrollo cortante del fluido newtoniano, lo cual se ve reflejado en un comportamiento constante de la trayectoria de EPD a flujos altos.

Para la solución Hase en ambas geometrías, a bajos valores de gasto se tiene presencia de un descenso en la trayectoria de EPD, debida al reacomodo por parte del fluido para entrar por la contracción, por lo que este efecto no es considerado en este análisis. Pasado este intervalo, se observa la lenta aparición del efecto extensional en el fluido (siendo más notorio en geometría axisimétrica), pero con magnitudes muchos menores a las alcanzadas por el fluido de Boger.

La fuerte interacción del fluido con las paredes de la contracción en geometría cuadrada, favorece el desarrollo del flujo cortante, lo cual da origen a un fenómeno aún en estudio por las investigaciones más recientes. A bajos valores de rapidez de corte, el fluido de Boger en geometría axisimétrica presenta apenas un apreciable descenso de la EDP adimensional que no presenta el fluido newtoniano, a pesar de que ambos comparten los mismos valores de viscosidad cortante a estos valores de rapidez de deformación. Las interpretaciones más recientes han sido propuestas por Binding [1] en la que considera que la componente radial  $\sigma_{rr}$  de la primera diferencia de esfuerzos normales en corte, interactúa fuertemente con la componente  $\sigma_{zz}$  del flujo extensional que se desarrolla principalmente sobre la línea central. Esto ocasiona que las caídas de presión en exceso descendan por debajo de la trayectoria newtoniana, donde

incluso se observa la existencia de un mínimo, seguido de un fuerte incremento de los valores de la EPD hasta alcanzar un máximo; este mínimo representa aquella condición en donde los esfuerzos extensionales superan en magnitud a los esfuerzos  $\sigma_{rr}$  de la primera diferencia de esfuerzos normales en corte.

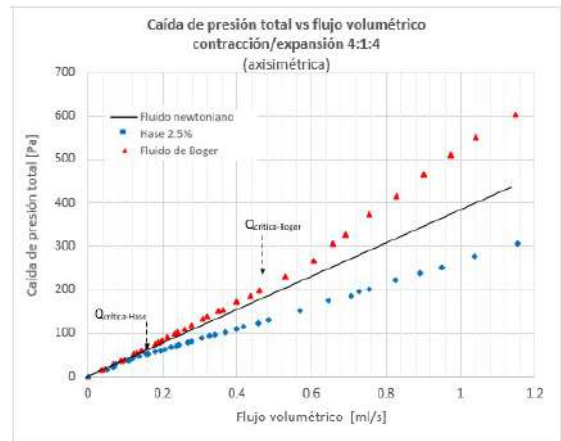
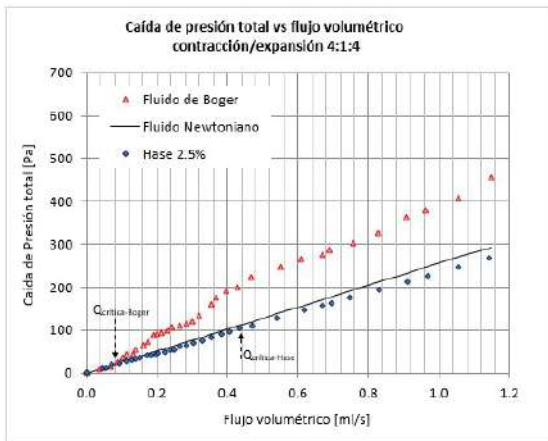


Figura 1.8 a/b – Comparativa entre las caídas de presión totales de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 4:1:4 (geometría cuadrada y axisimétrica)

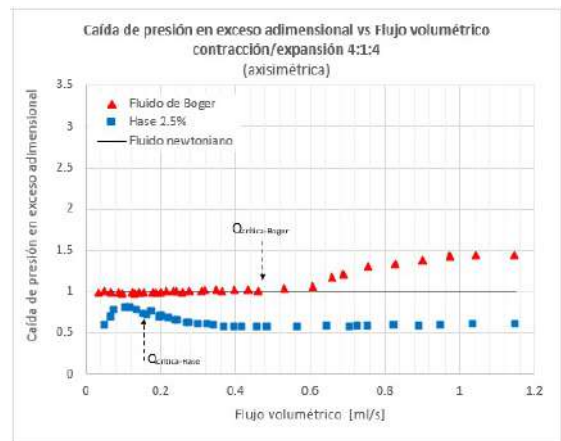
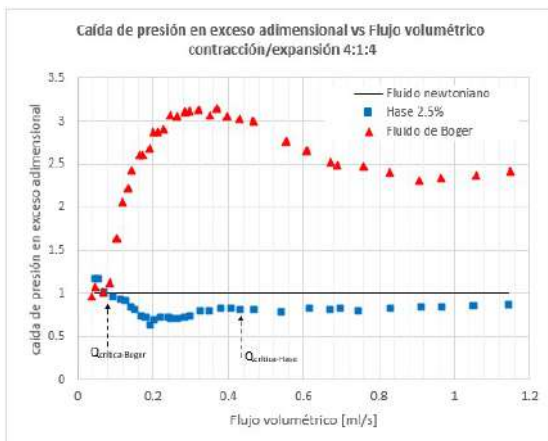


Figura 1.9 a/b – Comparativa entre las caídas de presión en exceso adimensional de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 4:1:4 (geometría cuadrada y axisimétrica)

## CONTRACCIÓN EXPANSIÓN 4:1:4

### Caída de presión total

A partir de esta relación de contracción se manifiestan variables adicionales que afectan a la dinámica de flujo en contracción/expansión. La reducción de área de sección transversal, modifica los intervalos en donde los fluidos viscoelásticos presentan comportamiento newtoniano, por lo que es de esperar que los gastos críticos para cada fluido se desplacen respecto a los observados en la relación de contracción anterior. Los fluidos Boger y Hase en geometría axisimétrica (figura 1.8a), empiezan a manifestar zonas de comportamiento cortante, las cuales no se presentaban en la relación 2:1:2 (con  $Q_c=0.48$  ml/s para

Boger y 0.16 ml/s para Hase), mientras que en geometría cuadrada (figura 1.8b) se presenta un descenso en el gasto crítico, llegando a 0.08 ml/s para el fluido de Boger y 0.4 ml/s para la solución Hase.

Esta diferencias de trayectorias entre geometrías, como entre relaciones de contracción, tiene origen en favorecimiento del flujo extensional en la geometría cuadrada, propiciada por la reducción del área de sección transversal respecto a la relación 2:1:2. Por otro lado, en la geometría axisimétrica, el fenómeno que impacta en el flujo es la interacción entre el fluido y las paredes de la contracción, donde la sección donde el flujo puede pasar libremente es menor, dando como consecuencia una dinámica de naturaleza cortante.

Al contrario de lo que sucede en el fluido de Boger, en la solución Hase la caída de presión no aumenta en ninguna de las dos geometrías, sino que disminuye respecto a la línea de referencia newtoniana. Este comportamiento es causado por la fuerte interacción de la componente perpendicular al flujo de la primera diferencia de esfuerzos normales en corte para este fluido, de la cual se hablará con mayor detalle en el apartado siguiente.

#### Caída de presión en exceso adimensional

El aumento del efecto extensional provocado por la geometría cuadrada (figura 1.9a) justifica el incremento de la EPD adimensional del fluido de Boger sobre el comportamiento newtoniano hasta un punto máximo, ligeramente superior al alcanzado por la relación 2:1:2, tras el cual el efecto cortante empieza a tomar fuerza para gastos mayores. Un caso totalmente diferente se tiene cuando se observa el comportamiento de este fluido en geometría axisimétrica (figura 1.9b), donde la interacción fluido-pared en la contracción provoca que el efecto extensional sea igual al efecto cortante desarrollado por el fluido de referencia, por lo que la EPD tiene un valor cercano a 1 en gran parte del intervalo de flujo estudiado. A gastos elevados, el desarrollo extensional del fluido se manifiesta en una magnitud mucho menor a la desarrollada en geometría cuadrada.

Por otro lado, en la solución Hase, la trayectoria por debajo de la referencia newtoniana, es provocada por el denominado efecto Binding, donde es común la presencia de un punto mínimo a partir del cual los esfuerzos extensionales vuelven a imponer sus características al flujo. A pesar de que este efecto se desarrolla en ambas geometrías, para el caso axisimétrico, este comportamiento no es tan pronunciado, y muestra un desarrollo de esfuerzos extensionales lento, lo cual implica que el efecto radial de la primera diferencia de esfuerzos cortantes se presenta con mayor intensidad para esta geometría y esta relación de contracción en particular (Figura 1.4). En contraparte, el flujo extensional desarrollado en geometría cuadrada supera rápidamente al efecto elástico perpendicular, a pesar de presentarse dos esfuerzos perpendiculares al flujo en esta geometría, sobre todo a que el efecto de la primera diferencia de esfuerzos normales de Hase para esta relación de contracción es incipiente. (Figura 1.3).

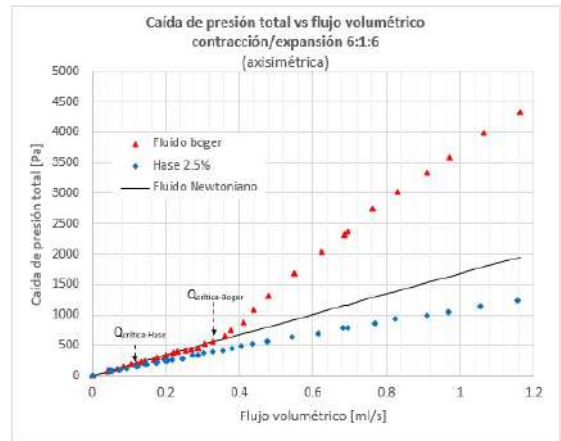
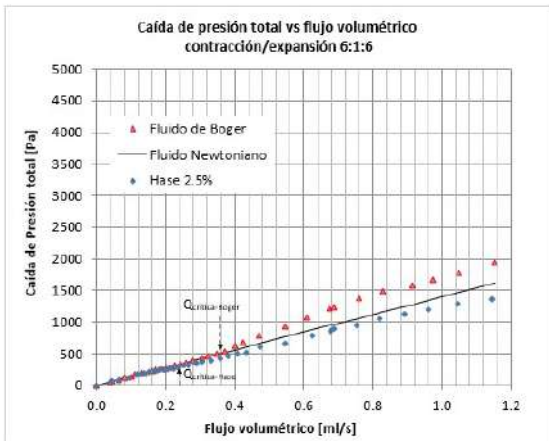


Figura 1.10 a/b – Comparativa entre las caídas de presión totales de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 6:1:6 (geometría cuadrada y axisimétrica)

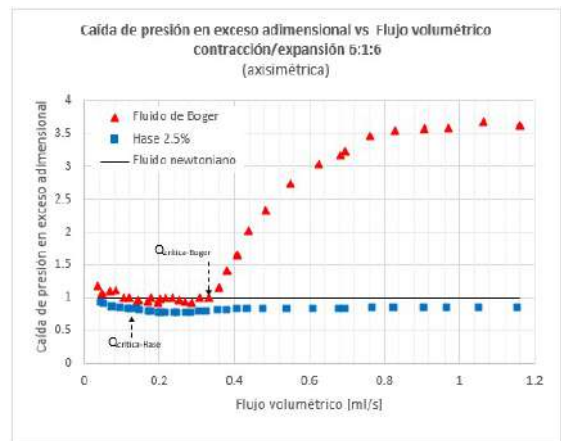
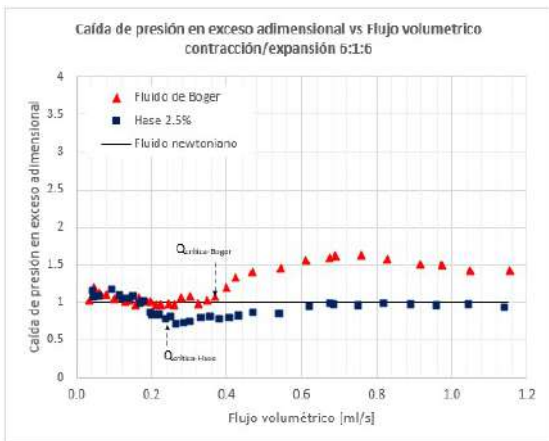


Figura 1.11 a/b – Comparativa entre las caídas de presión en exceso adimensional de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 6:1:6 (geometría cuadrada y axisimétrica)

## CONTRACCIÓN EXPANSIÓN 6:1:6

### Caída de presión total

En esta relación de contracción y las siguientes, el comportamiento elástico de los fluidos empieza a tomar protagonismo en la dinámica de flujo. El fluido de Boger en las figuras 1.10 a/b muestran un intervalo de comportamiento newtoniano similar para ambas geometrías, con valores de gasto crítico similares (0.36 ml/s en cuadrado y 0.34 ml/s en axisimétrico).

Estos desplazamientos entre intervalos de predominancia de un tipo de flujo u otro, tiene origen en dos fenómenos distintos: las pequeñas diferencias las áreas de sección de flujo así como el inicio de la manifestación del comportamiento elástico por parte del fluido de Boger, expresado por la primera diferencia de esfuerzos normales, tal como se muestra en la reología del fluido (figuras 1.3 y 1.4) y donde es evidente que la geometría axisimétrica tiene una mayor presencia de este comportamiento, por lo que es natural que presente caídas de presión mayores a la geometría cuadrada.

Caída de presión en exceso adimensional

El contacto fluido-pared en geometría cuadrada (figura 1.11a) es de tal magnitud que no permite un desarrollo total de los esfuerzos extensionales, por lo que la EPD adimensional presenta valores muy bajo respecto a los obtenidos en la relación 4:1:4. El efecto elástico del fluido Boger para la rapidez de corte aplicada al sistema en geometría axisimétrica (figura 1.11b) favorece a tal grado el flujo extensional que el valor de EPD crece de forma importante, sobre el comportamiento cortante del fluido newtoniano, el cual aumenta lentamente.

El descenso respecto a la línea de referencia newtoniana del fluido de Hase en geometría axisimétrica ya no es causado por la presencia del efecto Binding como en la relación de contracción 4:1:4, de hecho, el efecto de la componente radial es tan pequeño que se hace despreciable; por lo que los comportamientos observados en este fluido tienen origen en la competencia de dos fenómenos nuevos: la naturaleza elástica y las propiedades adelgazantes del fluido, lo cual se visualiza en la figura 1.11a, donde a pesar de desarrollar efectos elásticos mayores a flujos altos, la EPD en exceso adimensional vuelve a disminuir, esta vez por efecto del adelgazamiento del fluido. En la geometría cuadrada, los intervalos de rapidez de corte estudiados superan ligeramente al valor donde se empieza a manifestar el efecto adelgazante (figura 1.11b), por lo que su comportamiento sigue teniendo origen en la geometría, expresando el efecto elástico con un descenso casi imperceptible en los últimos puntos estudiados.

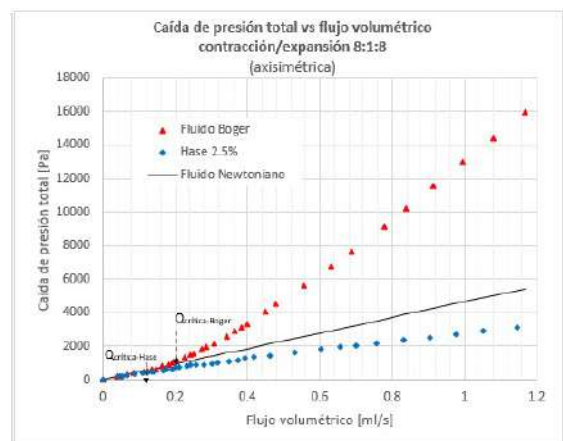
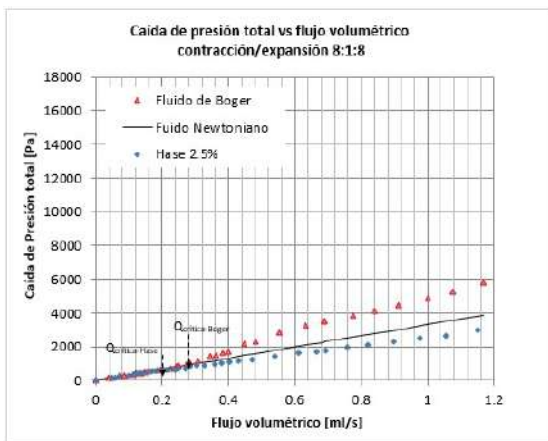


Figura 1.12 a/b – Comparativa entre las caídas de presión totales de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 8:1:8 (geometría cuadrada y axisimétrica)

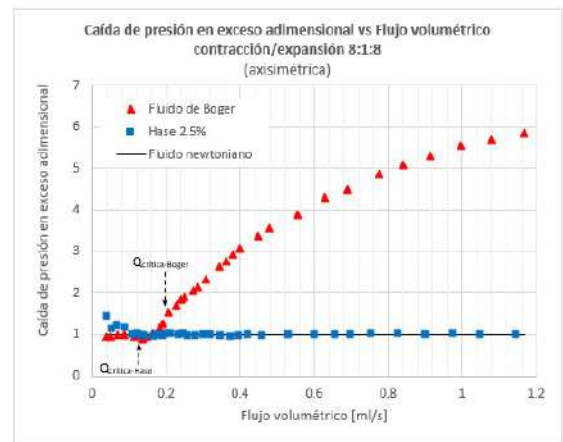
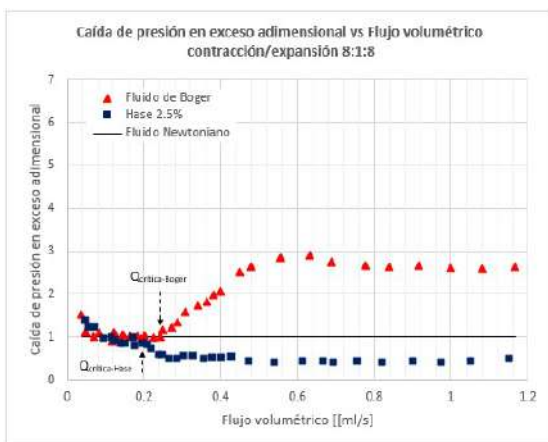


Figura 1.13 a/b – Comparativa entre las caídas de presión en exceso adimensional de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 8:1:8 (geometría cuadrada y axisimétrica)



## CONTRACCIÓN EXPANSIÓN 8:1:8

### Caída de presión total

Los comportamientos de las trayectorias de caída de presión total en los dos fluidos (figura 1.12 a/b) siguen las mismas tendencias respecto a las observadas en la relación de contracción anterior; donde el desplazamiento del gasto crítico, es cada vez menor (de 0.20-0.24 ml/s para el fluido de Boger y de 0.12-0.13 ml/s para Hase), lo que lleva a afirmar que el cambio de flujo deja de depender de la geometría del sistema contracción/expansión y la manifestación de la elasticidad empieza a marcar la presencia de este punto de transición de la dinámica de flujo.

La solución Hase muestra comportamientos similares al compararse las geometrías estudiadas, visualizando caídas de presión menores en geometría axisimétrica, originadas tanto por el efecto elástico del fluido, así como por efecto adelgazante, el cual cada vez se presenta con mayor fuerza.

### Caída de presión en exceso adimensional

Mediante el estudio de la reología de los fluidos en ambas geometrías (figuras 1.13 a/b), se visualiza que la geometría cuadrada presenta valores de rapidez de deformación menores a las desarrolladas en geometría axisimétrica, por lo que es de esperar que algunos efectos se presenten con anterioridad en esta última geometría, como lo fue la influencia de la primera diferencias de esfuerzos normales en corte en el fluido de Boger.

Para la relación de contracción 8:1:8 este efecto se empieza a manifestar ahora en geometrías cuadrada (figura 1.13a), el cual lleva a que el fluido presente zonas donde La EDP tenga valores cercanos a uno, y por tanto, con valores similares a los desarrollados en el fluido newtoniano. Esto último, sumado al efecto cortante propiciado por la propia geometría, hace que la caída de presión en exceso adimensional no permita el ascenso de su trayectoria por el desarrollo del flujo extensional a pesar de ser cada vez mayor, por lo que nuevamente desciende lentamente. Caso totalmente contrario se tiene en geometría axisimétrica (figura 1.13b), donde el efecto elástico del fluido Boger es tan grande que supera a cualquier efecto de naturaleza cortante que pudiese presentarse, por lo que la trayectoria de EPD adimensional sigue una tendencia ascendente a valores de flujo altos.

El efecto de la elasticidad de la solución Hase en geometría axisimétrica es plasmado por el ascenso de su trayectoria de EPD adimensional, la cual permanece a valores cercanos a los desarrollados por el fluido newtoniano, a pesar de que el intervalo estudiado en esta geometría ya presente el efecto de la disminución de la viscosidad. Para el caso de la geometría cuadrada, la dependencia de la geometría sigue manifestándose, por lo que el descenso observado sigue siendo causado por el efecto Binding, no obstante el flujo extensional supera rápidamente al efecto de la componente perpendicular al flujo.

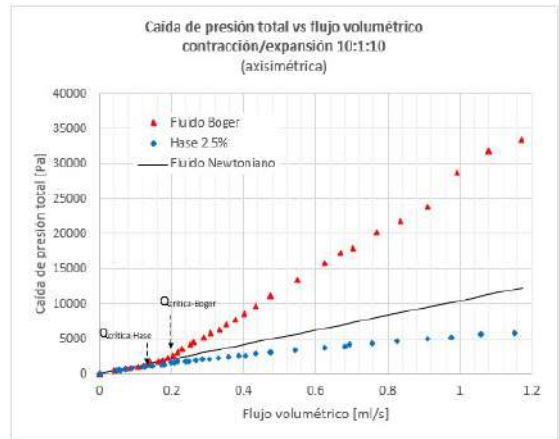
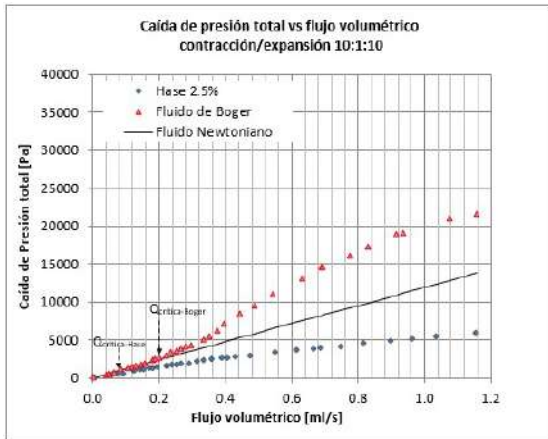


Figura 1.14 a/b – Comparativa entre las caídas de presión totales de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 10:1:10 (geometría cuadrada y axisimétrica)

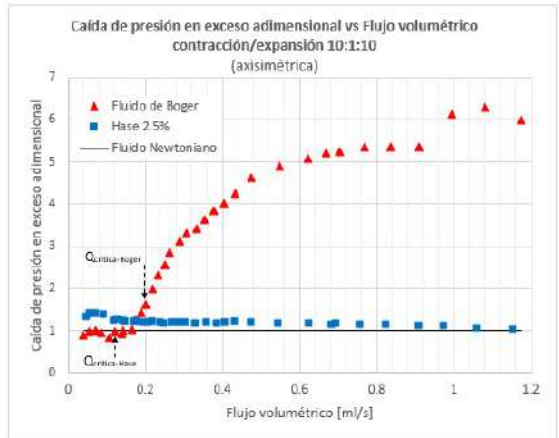
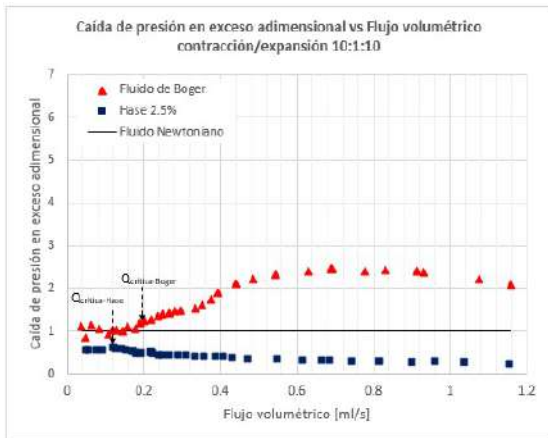


Figura 1.15 a/b – Comparativa entre las caídas de presión en exceso adimensional de los fluidos Hase, Boger y la referencia newtoniana en contracción/expansión 10:1:10 (geometría cuadrada y axisimétrica)

## CONTRACCIÓN EXPANSIÓN 10:1:10

### Caída de presión total

El efecto elástico de los fluidos Boger y Hase ahora se manifiesta ahora en ambas geometrías, y demuestra que la transición entre las zonas de dinámica de flujo cortante y extensional se dan prácticamente en los mismos puntos. No obstante, el fluido de Boger en geometría axisimétrica (figura 1.14b) desarrolla un aumento exponencial de las caídas de presión. El efecto del flujo cortante aminora el desarrollo del flujo extensional en la geometría cuadrada (figura 1.14a) por lo que el aumento de las caídas de presión correspondientes es mucho menor.

La solución Hase presenta un comportamiento similar en ambas geometrías, trayectoria que a gastos mayores cae por debajo de la línea de referencia newtoniana de forma importante, debido al adelgazamiento del fluido, el cual llega a presentar viscosidades cercanas a las del propio disolvente con el que fue trabajado. (Figura 1.3 y 1.4)

## Caída de presión en exceso adimensional

El efecto del flujo extensional en la dinámica sistema contracción/expansión para el fluido de Boger en geometría axisimétrica (figura 1.5b) es tan intenso que supera ligeramente los valores alcanzados por la relación 8:1:8, Por otra parte, el efecto de la interacción fluido pared es igualmente apreciable en geometría cuadrada (figura 1.5a), donde a pesar de que el efecto elástico del fluido es cada vez mayor, no logra superar al efecto en competencia, por lo que las EPD de su trayectoria son significativamente menores.

El fluido Hase en geometría cuadrada (figura 1.15a) Exhibe el efecto adelgazante del fluido, por lo que el efecto de la geometría se vuelve cada vez más despreciable. En la geometría axisimétrica, el efecto de la elasticidad empieza a dominar sobre las variaciones de viscosidad del fluido, dando valores de EPD superiores a los de la línea de referencia. A gastos mayores, es perceptible un ligero incremento del adelgazamiento en la dinámica del sistema.

## **Conclusiones**

Se observó la presencia de flujo extensional uniaxial homogéneo para la relación de contracción 2:1:2 en geometría cuadrada. Por otro lado, en las relaciones de contracción bajas, el efecto que impacta en mayor medida a la dinámica de flujo es la competencia entre el flujo cortante y el extensional. (Efecto geométrico). Para relaciones de contracción mayores, el efecto geométrico deja de imponer la dinámica de flujo, controlándolo esta vez la competencia de las propiedades reológicas del fluido (Elasticidad y/o adelgazamiento)

## **Agradecimientos**

Este trabajo contó con el respaldo del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-IA106818) y Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME-PE105518), Pertenecientes a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

## **Referencias Bibliográficas**

- [1] Binding D.M., "Further considerations of axisymmetric contraction flows", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 41 (1991) 27-42.
- [2] Bird, R., Byron, W.E., Stewart, E.N., Lightfoot. "Transport Phenomena". *John Willey & sons.* 1960
- [3] Cable P.J. and Boger D.V., "A Comprehensive Experimental Investigation of Tubular Entry Flow of Viscoelastic Fluids, Part I. Vortex Characteristic in Stable Flow", *AIChE Journal.* 24 (1978)869
- [4] Cogswell F.N., "Converging flow and stretching flow: a compilation, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 4 (1978) 23-38.
- [5] Middleman, S. "Fundamentals of polymer processing". *McGraw-Hill*, 1977
- [6] Muñoz K. "Estudio experimental comparativo de la dinámica de flujo en contracción/expansión en geometrías axisimétrica y cuadrada de fluidos complejos" *Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico.* Universidad Nacional Autónoma de México (2017)
- [7] Pérez M., "Estudio experimental de fluidos complejos en flujo contracción/expansión". *Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química.* Universidad Nacional Autónoma de México (2016).
- [8] Sampson R.A.; "On Stokes's current function", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*; Vol 182 (1891) 449-518.
- [9] White J.L. and Kondo A., "Flow Patterns in Polyethylene and Polystyrene Melts During Extrusion Through a die Entry Region: Measurements and Interpretation" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 3 (1977) 41-64.

## Propiedades físico-mecánicas de mezclas compatibilizadas de poli(ácido láctico)/polietileno producidas por moldeo rotacional

Eduardo Ruiz Silva<sup>a</sup>, Luis Carlos Rosales Rivera<sup>a</sup>, Jorge Ramón Robledo Ortíz<sup>b</sup>, Denis Rodrigue<sup>c</sup>, Rubén González Núñez<sup>a\*</sup>.

a) Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Gral. Marcelino García Barragán #1451, Guadalajara, Jalisco 44430, México. [ruben.gnunez@academicos.udg.mx](mailto:ruben.gnunez@academicos.udg.mx)

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

c) Department of Chemical Engineering and CERMA, Université Laval, Quebec, Quebec G1V 0A6, Canada.

**Resumen:** En este trabajo se estudió el efecto de compatibilización de anhídrido maleico injertado en polietileno (MAPE) y un copolímero de polietileno-glicidil metacrilato (PE-GMA) en mezclas inmiscibles de poli(ácido láctico)/polietileno (PLA/PELMD) procesadas en moldeo rotacional. Previamente, los componentes se combinaron mediante simple mezclado en seco con el objetivo de evitar la degradación térmica del PLA en un primer proceso térmico como lo es el proceso de extrusión. La morfología de las mezclas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido. Las propiedades de las piezas realizadas se estudiaron en términos de sus propiedades térmicas (DSC y TGA) y mecánicas (tensión, flexión e impacto). Con base en los resultados, el PE-GMA demostró ser más eficiente que el MAPE para la compatibilización de las mezclas. Tras la adición de pequeñas cantidades de PE-GMA, disminuyó el tamaño de partícula de la fase dispersa y aumentaron las propiedades de tensión y flexión en comparación con las mezclas sin compatibilizar. Por otro lado, las propiedades de impacto resultaron ser mayores para las mezclas sin compatibilizar debido a que las partículas de la fase dispersa con mayor tamaño dificultan la propagación de la fractura a través de la muestra aumentando la energía necesaria para fracturar la pieza.

### Introducción.

El moldeo rotacional (MR) es un proceso utilizado en la fabricación de piezas huecas con formas complejas y de gran tamaño. Este proceso presenta ciertas ventajas sobre otras técnicas de manufactura de productos plásticos tales como menores esfuerzos residuales en las piezas fabricadas, maquinaria y moldes relativamente más económicos y mayor flexibilidad en la obtención de partes con diferentes colores y espesores.<sup>1,2</sup>

Una de las principales desventajas del MR es la poca disponibilidad de materiales adecuados para ser utilizados en el proceso y el costo operativo que surge del acondicionamiento de nuevas resinas. Actualmente cerca del 90% de las piezas obtenidas mediante MR continúan siendo de polietileno (PE) debido a su bajo costo, bajo punto de fusión y estabilidad térmica.<sup>2-4</sup> Sin embargo, debido a su naturaleza química, el PE es resistente a la biodegradación y su acumulación en el ambiente se ha convertido en un problema ambiental. Esta problemática ha impulsado el desarrollo de materiales parcialmente degradables que contribuyan a la disminución del volumen de desechos plásticos.<sup>5</sup> En este sentido, el poli(ácido

láctico) (PLA) es uno de los polímeros biodegradables más estudiados debido a sus buenas propiedades mecánicas, biocompatibilidad y bajo costo (comparado con otros biopolímeros), por lo que ha sido utilizado en aplicaciones médicas, de transporte y de embalaje.<sup>6</sup>

Aunque el PLA cuenta con atractivas propiedades, presenta algunas desventajas como fragilidad, alta higroscopicidad y baja resistencia térmica. Estos inconvenientes han generado numerosas investigaciones en donde se busca disminuir las limitaciones del PLA al mezclarlo con poliolefinas,<sup>5,7</sup> otros polímeros biodegradables,<sup>8</sup> y fibras naturales.<sup>9,10</sup>

El mezclado físico es una ruta conveniente para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos, los cuales combinen las propiedades de más de un polímero existente, este enfoque usualmente resulta más económico y toma menor tiempo que desarrollar nuevos monómeros y/o nuevas rutas de polimerización. Además, las propiedades de la pieza resultante se pueden ajustar a través de la correcta elección de los componentes y composición de la mezcla.<sup>6</sup> En este sentido, una estrategia para incrementar el potencial de aplicación de polímeros

biodegradables como el PLA radica en mejorar sus propiedades físicas y mecánicas al mezclarlo con otros polímeros y así obtener las características deseadas.

Debido a las diferencias en sus estructuras químicas, el PLA y PE son inmiscibles y la mezcla binaria de estos polímeros exhibe una débil adhesión interfacial. En general, esto lleva a pobres propiedades mecánicas, y sin un tratamiento adecuado, este tipo de materiales no pueden ser comercializados. Sin embargo, incluso sin ser miscibles a nivel molecular, es posible llevar a cabo la compatibilización de mezclas inmiscibles al adicionar un agente compatibilizante (AC), el cual pueda mejorar la dispersión de la fase menor y estabilizar la morfología.<sup>11</sup> Tales compatibilizantes se pueden introducir como un copolímero en bloques,<sup>12-14</sup> copolímero injertado,<sup>11,15</sup> o mediante la formación *in situ* del AC durante el procesamiento en extrusión reactiva.<sup>16</sup>

En este trabajo, se prepararon mezclas de PLA y polietileno lineal de media densidad (PELMD) mediante mezclado en seco y posteriormente se procesaron en moldeo rotacional. En particular, se evaluó el efecto de compatibilización de dos agentes compatibilizantes (MAPE y PE-GMA) en las propiedades físico-mecánicas de las piezas finales.

### Parte experimental.

**Materiales.** Los materiales que se utilizaron en este estudio son los siguientes: PELMD RO-93650 de Polímeros Nacionales (México). El PELMD tiene un índice de fluidez de 5.0 g/10 min a 190°C y 2.16 Kg (ASTM D1238) y una densidad de 0.936 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792A). PLA Ingeo 3251D de NatureWorks LLC (EUA) con un índice de fluidez de 35.0 g/10 min a 190°C y 2.16 kg (ASTM D1238) y una densidad de 1.24 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792A). AC: MAPE polybond® 3009 de Addivant (EUA) y PE-GMA de Sigma-Aldrich (EUA).

Con la finalidad de acondicionar el PLA para su empleo en el proceso de MR, se realizó un proceso de molienda en un molino ultra-centrifugo Retsch ZM200 en el cual la muestra es triturada por efecto de impacto y cizallamiento entre el rotor y un tamiz anular estacionario. Además, para facilitar el trabajo de molienda y evitar el desgaste excesivo de los elementos de corte del molino, el PLA se colocó en un criocongelador Arctiko de la gama ULTF a una temperatura de -80°C al menos 24 horas antes del proceso de molienda.

**Preparación de las mezclas.** Las diferentes composiciones estudiadas se obtuvieron mediante

simple técnica de mezclado en seco utilizando una licuadora de laboratorio con capacidad de 12 litros JR LP12 durante 5 minutos. Con el objetivo de evitar la generación de burbujas durante el procesamiento a altas temperaturas, todas las muestras fueron secadas en una estufa a 60°C al menos 24 horas antes del proceso de MR. El código de identificación y composición de cada una de las mezclas se muestran en la Tabla 1. La cantidad de AC añadido a las mezclas se estableció respecto al porcentaje de la fase dispersa, siendo del 0%, 10% para el MAPE (10M) y 10% para el PE-GMA (10G).

**Tabla 1.** Código de identificación y composición de las mezclas.

Código	PLA (wt%)	PELMD (wt%)
PLA	100	0
PLA75	75	25
PLA50	50	50
PLA25	25	75
PELMD	0	100

La fabricación de las piezas se llevó a cabo en una máquina de MR a escala de laboratorio con un molde de acero inoxidable con forma de prisma cúbico y un espesor de pared de 2 mm al cual se le aplicó una capa delgada de cera desmoldante poliéster CP-500 (Poliformas Plásticas, S.A de C.V., México) con la finalidad de extraer la pieza del molde sin sufrir daño alguno. En seguida se colocó el material dentro del molde (350 g para todas las piezas) para posteriormente cerrarlo y colocarlo sobre el soporte de la máquina. Una vez asegurado el molde, se inició la rotación biaxial y se introdujo al horno a una temperatura de 300°C. El molde se mantuvo en rotación durante 30 min (etapa de calentamiento). La temperatura del aire en el interior del molde (TAI) fue monitoreada mediante un termopar durante todo el ciclo. Después de la etapa de calentamiento, el soporte fue retirado del horno y enfriado mediante convección forzada hasta que la TAI alcanzó aproximadamente 60°C. La velocidad de rotación utilizada durante todo el proceso fue de 3.5 rpm para el eje principal y de 2.62 rpm para el eje secundario, manteniendo una relación de giro de 1:4, según lo establecido por López-Bañuelos et al.<sup>17</sup>

**Espectroscopia infrarroja (FTIR).** Para analizar las interacciones químicas entre los componentes de las mezclas se utilizó un equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet iS5 con accesorio de ATR modelo iD5 con cristal de diamante. Cada espectro es el promedio

de 32 barridos a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

**Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Para estudiar las propiedades térmicas de los materiales se utilizó un calorímetro diferencial de barrido de la marca TA Instruments Discovery. El peso de la muestra en cada uno de los ensayos fue de entre 5-10 mg. Todas las muestras fueron colocadas en cápsulas para sólidos de aluminio T160606 de TA Instruments. Enseguida, se realizó un primer calentamiento de 25 a 200°C, a una velocidad de 10 °C/min (con el objetivo de eliminar el historial térmico de la muestra). La muestra se mantuvo de manera isotérmica a 200°C, durante 3 minutos. Posteriormente se llevó a cabo el enfriamiento de 200 a 25°C y un segundo calentamiento de 25 a 200°C, ambos procesos también a una velocidad de 10 °C/min.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), la entalpía de cristalización en frío ( $\Delta H_{cc}$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ), se determinaron a partir de las curvas de DSC. La cristalinidad de las mezclas ( $\chi_c$ ) se determinó empleando la ecuación 1:<sup>8</sup>

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H^0} * \frac{100}{w} \quad (1)$$

donde:

$\chi_c$  = Porcentaje de cristalinidad (%).

$w$  = Fracción masa del PLA en la mezcla.

$\Delta H^0$  = Entalpía de fusión teórica por gramo del polímero 100% cristalino (cristal perfecto). 93.7 J/g para el PLA<sup>8</sup> y 288 J/g para el PELMD.<sup>7</sup>

**Análisis termogravimétrico (TGA).** Para analizar la estabilidad térmica de las piezas rotomoldeadas se utilizó un equipo para TGA TA Instruments Discovery. Muestras de entre 5-10 mg fueron calentadas a una velocidad de 10 °C/min de 50 a 600°C bajo una atmosfera de nitrógeno.

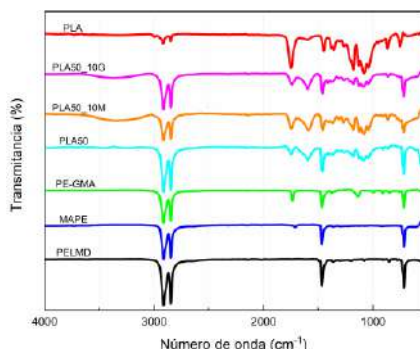
**Morfología.** Con el objetivo de observar el estado de dispersión/adhesión de la fase dispersa en las mezclas se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) TESCAN MIRA3 LMU. Previo a la observación en SEM, las muestras se sumergieron en nitrógeno líquido para realizar la fractura mecánica sin alterar la morfología de la pieza. La superficie a observar se recubrió con una delgada capa conductora de Au para evitar la carga de la superficie durante la observación.

**Propiedades mecánicas.** Para los ensayos de tensión se utilizaron probetas en forma de hueso de acuerdo a la norma ASTM D638 (Tipo IV). Los ensayos

se realizaron en una máquina para pruebas universales Instron 3345 empleando una celda de carga de 5 kN y una velocidad de deformación de 5 mm/min. Los valores reportados para el módulo y la resistencia son el promedio de al menos cinco muestras. Los ensayos de flexión se llevaron a cabo en una máquina de pruebas universales Instron 3345 con una celda de carga de 1 kN a una velocidad de deformación de 2 mm/min utilizando una distancia entre los puntos de soporte de 16 veces el espesor promedio de las probetas de acuerdo a la norma ASTM D790. Al menos cinco probetas fueron empleadas para reportar el promedio y la desviación estándar del módulo y la resistencia. La resistencia al impacto (Charpy) se determinó en un impactador tipo Charpy Instron CEAST 9050 siguiendo la norma ASTM D6110. La muesca, que produce una concentración de esfuerzos que promueve la ruptura, se elaboró con la ayuda de una cortadora manual INSTRON CEAST 6897 al menos 24 horas antes del ensayo. Cada valor representa el promedio de al menos 8 muestras.

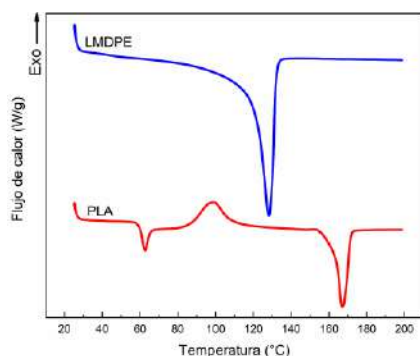
### Resultados y discusión.

**Espectroscopia infrarroja (FTIR).** La Figura 1 muestra los espectros FTIR de los materiales utilizados y la mezcla PLA50 con y sin la adición de los compatibilizantes. El espectro del PLA presenta una señal amplia en 1081 cm<sup>-1</sup> asociada al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C–O–C y un pico de absorción en 1749 cm<sup>-1</sup> característico del estiramiento del grupo carbonilo (C=O) del PLA.<sup>7,18</sup> Los espectros de las mezclas y los compatibilizantes comparten en común dos señales intensas en 2916 cm<sup>-1</sup> y 2848 cm<sup>-1</sup> asociados a los grupos alcano presentes en la cadena de PE. En la literatura se ha reportado los posibles mecanismos de reacción entre los grupos carboxilo (presentes en el PLA) y los grupos epóxicos presentes en el PE-GMA<sup>11,18</sup> y el anhídrido en el MAPE.<sup>19</sup> Tras la reacción de sustitución, se forman grupos O–H los cuales pueden ser los responsables de la aparición de una banda amplia alrededor de 3340 cm<sup>-1</sup> en las mezclas con AC la cual no se observa en la mezcla sin compatibilizar (PLA50). Estos resultados indican que tras la adición de los compatibilizantes, existe cierta interacción química entre el PLA y el PELMD la cual, como se mostrará en secciones posteriores, modificó el desempeño mecánico de las piezas fabricadas.



**Figura 1.** Espectro FTIR de los materiales utilizados y la mezcla PLA50 con y sin AC.

**Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** En la Figura 2 se muestra el termograma de calentamiento de los polímeros puros rotomoldeados. Los valores observados de transición vítrea, temperaturas de transición, la entalpía de cristalización en frío y el porcentaje de cristalinidad para cada una de las composiciones analizadas se encuentran resumidos en la Tabla 2.



**Figura 2.** Curvas DSC de los polímeros puros rotomoldeados.

Con base en los resultados, el valor de  $T_g$  del PLA se encuentra alrededor de los 60°C para todas las composiciones independientemente si se agregó AC o no. De manera similar, los termogramas mostraron dos endotermas alrededor de 128 y 168°C correspondientes a las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) del PELMD y PLA respectivamente. Kim et al. <sup>11</sup> concluyeron que las temperaturas de transición en mezclas de PLA con PE de baja densidad no se modificaban tras la adición de PE-GMA debido probablemente a que las interacciones químicas entre los componentes tienen lugar en la interface entre el PLA y PE-GMA. En este sentido, es de esperarse que el MAPE actúe de forma similar al PE-GMA y no se observen cambios significativos en las temperaturas de transición al agregarse MAPE a la mezcla.

Por otra parte, el porcentaje de cristalinidad del PLA, mostrado en la Tabla 2, aumentó del 8.9% para el PLA puro a 22.4, 32.0 y 33.3% para las mezclas PLA75, PLA50 y PLA25 respectivamente. Balakrishnan et al. <sup>20</sup> reportaron que este incremento en la cristalinidad del PLA se debe a que las partículas de PE facilitan la movilidad del PLA facilitando el reordenamiento de las cadenas de PLA durante la cristalización, aumentando así el porcentaje de cristalinidad.

**Tabla 2.** Propiedades térmicas de los materiales rotomoldeados obtenidas de las curvas DSC.

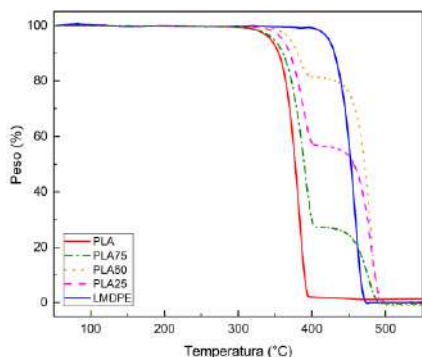
Muestra	$T_g$ (°C)	$T_{cc}^a$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLA	60.0	98.9	166.9	33.4	8.9
PLA75	60.5	99.6	168.1 <sup>a</sup> /126.4 <sup>b</sup>	16.1	22.4 <sup>a</sup> /39.7 <sup>b</sup>
PLA50	61.0	102.0	168.0 <sup>a</sup> /127.7 <sup>b</sup>	6.9	32.0 <sup>a</sup> /36.0 <sup>b</sup>
PLA25	60.9	—	169.0 <sup>a</sup> /126.9 <sup>b</sup>	—	33.3 <sup>a</sup> /46.2 <sup>b</sup>
PELMD	—	—	128.2	—	45.4
<b>Composiciones con 10% MAPE</b>					
PLA75	60.3	97.8	166.1 <sup>a</sup> /128.6 <sup>b</sup>	12.6	19.1 <sup>a</sup> /67.1 <sup>b</sup>
PLA50	60.8	103.0	168.2 <sup>a</sup> /129.0 <sup>b</sup>	8.3	24.1 <sup>a</sup> /52.5 <sup>b</sup>
PLA25	61.7	—	169.4 <sup>a</sup> /129.2 <sup>b</sup>	—	24.3 <sup>a</sup> /56.4 <sup>b</sup>
<b>Composiciones con 10% PE-GMA</b>					
PLA75	59.4	101.6	168.8 <sup>a</sup> /127.9 <sup>b</sup>	9.6	22.0 <sup>a</sup> /48.6 <sup>b</sup>
PLA50	60.5	103.4	167.5 <sup>a</sup> /127.8 <sup>b</sup>	8.3	38.0 <sup>a</sup> /26.0 <sup>b</sup>
PLA25	60.8	—	168.9 <sup>a</sup> /129.6 <sup>b</sup>	—	41.8 <sup>a</sup> /44.7 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>PLA, <sup>b</sup>PELMD

**Estabilidad térmica.** Las curvas de los análisis de TGA se presentan en la Figura 3. De manera similar a los resultados de DSC, las curvas TGA para los materiales con AC presentaron un comportamiento similar a los materiales en donde no fue agregado. Por simplicidad, no son presentados.

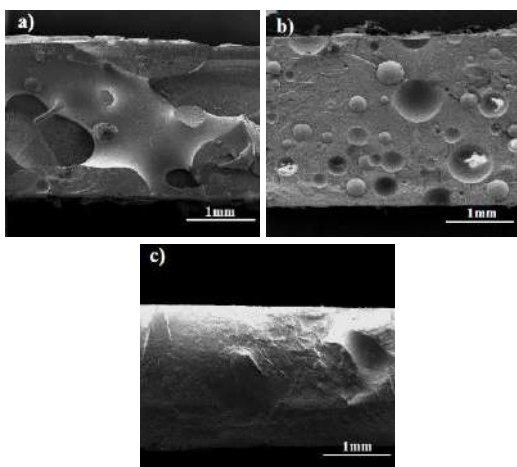
Para los materiales puros, es posible observar que el PELMD posee una mayor estabilidad térmica comparado con el PLA. El PELMD exhibe una temperatura inicial de degradación alrededor de los 423°C teniendo una velocidad máxima de degradación a los 460°C mientras que la temperatura de degradación inicial del PLA es de 344°C y muestra una máxima degradación a los 381°C.

Por otra parte, las curvas de TGA para las mezclas exhiben un proceso de degradación en dos etapas. La adición de PELMD aumenta la estabilidad térmica de las mezclas. De acuerdo con lo reportado por Balakrishnan et al. <sup>20</sup>, los aglomerados de las partículas de PELMD reducen el área de la superficie disponible para efectos cinéticos, aumentando así, la estabilidad térmica de las mezclas.



**Figura 3.** Curvas TGA de PLA, PELMD y las mezclas sin compatibilizar.

**Morfología.** En la Figura 4 se muestran las micrografías SEM de los materiales rotomoldeados de la composición PLA50. En la mezcla sin compatibilizar (Figura 4a) se observa la separación entre los dominios que componen la mezcla. Tras la adición de los compatibilizantes se produce una morfología más fina. Para la composición con MAPE (Figura 4b) el tamaño de partícula de la fase dispersa se reduce a tamaños menores de un milímetro. Sin embargo, es posible observar que, tras la fractura de la pieza, quedan huecos de donde fueron desprendidas partículas de la fase dispersa, exhibiendo la débil adhesión interfacial que existe entre las fases aun cuando está presente el AC. Por otro lado, en la mezcla con PE-GMA (Figura 4c) se aprecia una superficie más uniforme en donde se vuelve indistinguible la separación de las fases.



**Figura 4.** Micrografías SEM de los materiales rotomoldeados: a) PLA50, b) PLA50\_10M y c) PLA50\_10G.

Kim et al. <sup>11</sup> emplearon PE-GMA para la compatibilización de mezclas de PLA y PE de baja densidad preparadas mediante mezcla en fundido.

Reportaron que la adición del AC contribuía a la disminución del tamaño de partícula de la fase dispersa y a aumentar las propiedades de tensión.

**Propiedades mecánicas.** Los resultados de las pruebas mecánicas de tensión y flexión se muestran en la Tabla 3. Las propiedades de las mezclas resultaron menores a la de las matrices puras. Sin embargo, para las muestras en donde se agregó AC, las propiedades presentaron un aumento significativo en comparación con las mezclas sin compatibilizar. Por ejemplo, en la resistencia a la tensión, se tuvo un incremento del 78% (de 9.7 a 17.3 MPa) para la muestra PLA50\_10G en comparación con la muestra sin compatibilizar (PLA50). Las propiedades de flexión muestran tendencias similares, teniendo mayores aumentos sobre todo en la resistencia a la flexión cuando se empleó PE-GMA como AC. Otros autores <sup>11</sup> señalan la necesidad de una buena adhesión entre los componentes que conforman la mezcla para que exista una buena transferencia de esfuerzos y por ende, el desempeño de los materiales sea adecuado.

Con base a los resultados de las pruebas mecánicas (tensión y flexión), el PE-GMA demostró ser un eficiente AC para la mezcla PLA/LMPDE.

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas de los materiales rotomoldeados (tensión y flexión).

Muestra	Tensión		Flexión	
	Módulo (MPa)	Resistencia (MPa)	Módulo (MPa)	Resistencia (MPa)
PLA	1422 ± 78	45.6 ± 1.9	3121 ± 59	71.4 ± 1.4
PLA75	887 ± 31	17.7 ± 1.2	1283 ± 12	30.2 ± 0.5
PLA75_10M	1011 ± 31	20.7 ± 0.7	1429 ± 55	30.7 ± 1.5
PLA75_10G	866 ± 26	27.2 ± 1.3	1616 ± 22	44.1 ± 0.6
PLA50	542 ± 10	9.7 ± 0.3	800 ± 66	14.0 ± 0.9
PLA50_10M	703 ± 17	11.2 ± 0.8	1049 ± 28	18.3 ± 0.6
PLA50_10G	536 ± 30	17.3 ± 0.1	846 ± 18	23.5 ± 0.7
PLA25	317 ± 16	11.6 ± 0.1	620 ± 19	14.3 ± 0.2
PLA25_10M	317 ± 14	11.9 ± 0.3	623 ± 22	15.1 ± 0.6
PLA25_10G	372 ± 5	15.9 ± 0.2	685 ± 24	20.7 ± 0.3
PELMD	267 ± 4	16.7 ± 0.2	675 ± 10	22.9 ± 0.3

Los resultados de los ensayos de impacto se resumen en la Tabla 4. A diferencia de las propiedades de tensión y flexión, la resistencia al impacto disminuyó para las mezclas con AC. Para los materiales sin compatibilizar, la muestra PLA25 presenta la mayor resistencia al impacto de (182.2 J/m) de todas las composiciones estudiadas. Esto puede ser probable al tamaño y distribución de las partículas de fase dispersa



presentes en la muestra las cuales generan que la propagación de la fractura se dificulte, aumentando así, la energía necesaria para fracturar la probeta.

**Tabla 4.** Propiedades de impacto de los materiales rotomoldeados.

Muestra	Resistencia (J/m)
PLA	28.5 ± 0.4
PLA75	44.1 ± 9.6
PLA75_10M	45.2 ± 4.9
PLA75_10G	50.7 ± 2.0
PLA50	122.4 ± 14.6
PLA50_10M	90.2 ± 2.43
PLA50_10G	69.5 ± 2.2
PLA25	182.2 ± 14.5
PLA25_10M	151.0 ± 6.3
PLA25_10G	101.9 ± 5.1
PELMD	130.5 ± 5.0

En este sentido, la energía necesaria (resistencia al impacto) para fracturar las muestras en donde se agregó el AC (MAPE o PE-GMA) resultó ser menor debido a que el tamaño de las partículas disminuyó y por ende la propagación de fractura es más fácil.

### Conclusiones.

En este trabajo se estudió el efecto de compatibilización de MAPE y PE-GMA como AC en mezclas inmiscibles de PLA/PELMD procesadas en moldeo rotacional. Las muestras producidas se analizaron en términos de sus propiedades físico-mecánicas. Con base en los resultados, el PE-GMA demostró ser más eficiente en la compatibilización de las mezclas. Tras la adición de pequeñas cantidades de PE-GMA, disminuyó el tamaño de partícula de la fase dispersa y aumentaron las propiedades de tensión y flexión en comparación con las mezclas sin compatibilizar. Las propiedades de impacto resultaron ser mayores para las mezclas sin compatibilizar debido a que las partículas de la fase dispersa con mayor tamaño dificultan la propagación de la fractura a través de la muestra aumentando la energía necesaria para fracturar la pieza

### Agradecimientos.

Uno de los autores (E. Ruiz-Silva) agradece el apoyo económico brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt).

### Referencias.

(1) Crawford, R. J.; Throne, J. L. *Rotational Molding Technology*, 1st ed.; William Andrew Publishing:

Norwich, NY, 2002.

(2) Ogila, K. O.; Shao, M.; Yang, W.; Tan, J. *eXPRESS Polym. Lett.* **2017**, *11* (10), 778–798.

(3) Liu, S.-J.; Peng, K.-M. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50* (7), 1457–1465.

(4) Moscoso-Sánchez, F. J.; Mendizábal, E.; Jasso-Gastinel, C. F.; Ortega-Gudiño, P.; Robledo-Ortíz, J. R.; González-Núñez, R.; Rodrigue, D. *J. Cell. Plast.* **2015**, *51* (5–6), 489–503.

(5) Hamad, K.; Kaseem, M.; Deri, F. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2012**, *7* (S3), S310–S316.

(6) Zeng, J. B.; Li, K. A.; Du, A. K. *RSC Adv.* **2015**, *5* (41), 32546–32565.

(7) Madhu, G.; Bhunia, H.; Bajpai, P. K.; Nando, G. B. *Polym. Sci.* **2016**, *58* (1), 57–75.

(8) Zhao, H.; Cui, Z.; Sun, X.; Turng, L.-S.; Peng, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (7), 2569–2581.

(9) Cisneros-López, E. O.; Pérez-Fonseca, A. A.; González-García, Y.; Ramírez-Arreola, D. E.; González-Núñez, R.; Rodrigue, D.; Robledo-Ortíz, J. R. *Adv. Polym. Technol.* **2017**, 1–13.

(10) Pérez-Fonseca, A. A.; Robledo-Ortíz, J. R.; González-Núñez, R.; Rodrigue, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (31), 1–9.

(11) Kim, Y. F.; Choi, C. N.; Kim, Y. D.; Lee, K. Y.; Lee, M. S. *Fibers Polym.* **2004**, *5* (4), 270–274.

(12) Wang, Y.; Hillmyer, M. A. *J. Polym. Sci.* **2001**, *39*, 2755–2766.

(13) Anderson, K. S.; Lim, S. H.; Hillmyer, M. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89* (14), 3757–3768.

(14) Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45* (26), 8809–8823.

(15) Singh, G.; Bhunia, H.; Rajor, A.; Jana, R. N.; Choudhary, V. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118* (1), 496–502.

(16) Thurber, C. M.; Xu, Y.; Myers, J. C.; Lodge, T. P.; Macosko, C. W. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (1), 30–33.

(17) López-Bañuelos, R. H.; Moscoso-Sánchez, F. J.; Ortega-Gudiño, P.; Mendizábal, E.; Rodrigue, D.; González-Núñez, R. *Polym. Eng. Sci.* **2012**, *52* (12), 2489–2497.

(18) Su, Z.; Li, Q.; Liu, Y.; Xu, H.; Guo, W.; Wu, C. *J. Macromol. Sci. Part B* **2009**, *48* (4), 823–833.

(19) Chiu, H.-T.; Hsiao, Y.-K. *J. Polym. Res.* **2006**, *13* (2), 153–160.

(20) Balakrishnan, H.; Hassan, A.; Wahit, M. U. *J. Elastomers Plast.* **2010**, *42* (2010), 223–239.

## Aplicación de la Red Artificial Radial (RANN) en el control de calidad de las piezas obtenidas por el proceso de inyección de plástico

Jessica De La Luz Ortega Huerta<sup>1</sup>, Jesús Zavala Gutiérrez<sup>2</sup>, Jazmín Elizabeth Hernández Rodríguez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ingeniería en Diseño Industrial, Universidad Politécnica del Bicentenario, 17030748@upbicentenario.edu.mx

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería en Diseño Industrial, Universidad Politécnica del Bicentenario, jzavalag@upbicentenario.edu.mx

<sup>3</sup>Ingeniería en Diseño Industrial, Universidad Politécnica del Bicentenario, 16010037@upbicentenario.edu.mx

**Resumen:** El moldeo por inyección es uno de los procesos más utilizados para la fabricación de productos de plástico. El proceso parece ser muy simple, pero existen diversas fuentes de variación e incertidumbre que dificultan el control. Debido a su complejidad, es difícil determinar un modelo matemático para su control. Se ha elegido aplicar varias técnicas heurísticas para su análisis. Este artículo presenta una técnica heurística para el control de defectos en una pieza de plástico en particular. La contracción volumétrica ( $y_1$ ) y deflexión ( $y_2$ ) en la pieza, se evalúan como un defecto con respecto a las variables del proceso: temperatura de mezcla ( $X_1$ ), temperatura del molde ( $X_2$ ) y presión de inyección ( $X_3$ ) y tiempo de enfriamiento ( $X_4$ ). Los datos utilizados para el proceso de optimización son experimentales. Debido al problema de naturaleza no lineal, se decidió implementar una Red Neural Artificial Radial (RANN), este tipo de construcciones Neurales construye aproximaciones de múltiples funciones locales no lineales. Con el fin de optimizar los parámetros mencionados, se usará la heurística Algoritmo Genético (AG).

### Introducción.

El moldeo por inyección de plástico es una de las técnicas de manufactura que son capaces de producir una gran variedad de piezas de gran tamaño y forma compleja en poco tiempo y a bajo costo. Con el fin de minimizar el tiempo de enfriamiento y al mismo tiempo impedir problemas de calidad en las piezas inyectadas (contracciones volumétricas, rechupes, alabeos), es importante diseñar correctamente el sistema de enfriamiento del molde (J.H., 1975).

En la actualidad, existen numerosas técnicas para el control y optimización de procesos como lo son los métodos estadísticos y sistemas de inteligencia artificial como lo es "Soft computing"; refiriéndose principalmente a técnicas como lo son la lógica difusa, redes neuronales artificiales, y algoritmos evolutivos. Diversos autores han enfocado su trabajo en el desarrollo y aplicación de estas técnicas; en relación al proceso de inyección de plásticos, resulta muy conveniente el uso de estos enfoques ya que no requieren de un modelo matemático explícito (J. Ma, 2009).

Inspirado en el sistema nervioso biológico, la red neuronal artificial (RNA) es una herramienta matemática que puede utilizarse para simular una amplia variedad de problemas complejos de ingeniería. Una RNA está determinada en gran medida por las interconexiones entre las neuronas artificiales,

similar a las que se producen en sus contrapartidas naturales de los sistemas biológicos. En el análisis del proceso de inyección de plásticos, se requiere una cierta cantidad de resultados experimentales para el diseño de una red neuronal. Después de que la red haya aprendido a resolver los problemas, los nuevos datos de un dominio similar pueden predecirse sin realizar demasiados experimentos. Otra ventaja de las redes neuronales artificiales es la determinación de los parámetros óptimos del proceso de inyección de plásticos para aplicaciones específicas (Shabani, 2012).

La idea principal de las redes neuronales es que, a partir de unos parámetros de entradas, se aplican ciertas combinaciones con técnicas matemáticas. Las unidades de procesamiento se denominan neuronas. Cada unidad recibe entradas de otros nodos y genera una salida que depende de la información local disponible. Debido a la complejidad del problema en este proyecto se emplea una Red Neural Artificial Radial (RANN), para la obtención de los parámetros de optimización. Posteriormente se emplea Algoritmos Genéticos (AG) para obtener los parámetros óptimos del proceso. En primera instancia se toman en una pieza particular La contracción volumétrica ( $y_1$ ) y deflexión ( $y_2$ ) en la pieza, se evalúan como un defecto con respecto a las variables del proceso: temperatura

de mezcla ( $X_1$ ), temperatura del molde ( $X_2$ ) y presión de inyección( $X_3$ ) y tiempo de enfriamiento( $x_4$ ).

**Parte experimental.**

**Materiales**

**Pieza.** Para el análisis de defecto de calidad, se tomó como muestra un frisbee el cual se muestra en la figura 1. Se realizó en varias ocasiones el proceso de manufactura variando la variables de proceso, mencionadas anteriormente, esto para la medir las variables de calidad como contracción y deflexión. Esta información se obtuvo mediante un proceso de simulación CAE, además se usó para generar los modelos de optimización y control del proceso



Figura 1. Frisbee analizado

**Material.** Para el análisis de contracción el material empleado es polipropileno **Homopolímero** el cual es un **termoplástico** que se obtiene por la polimerización de propileno, en presencia de un catalizador bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Este material tiene una viscosidad media, está diseñado para diversas aplicaciones de modelado por inyección. Sus propiedades se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del polipropileno

Índice de fluidez	ASTM D1238	12.0 g/10 min
Densidad	ASTM D1505	0.904 g/cm <sup>3</sup>
Resistencia a la tensión (50 mm/min)	ASTM D638	5,500 Psi
Elongación (50 mm/min)	ASTM D638	8 %
Módulo de flexión (1.3 mm/min), 1% Secant, psi	ASTM D790	200,00 Psi
Dureza Rockwell, R Scale	ASTM D2240	109
Impacto Izod Str. @ 73° F	ASTM D256	0.5 ft-lb/in
Impacto Charpy @ 73° F Notched	ASTM D256	9 ft-lb/in

**Diseño de experimentos.** El diseño de experimentos se llevó a cabo con los factores de temperatura de masa fundida, temperatura del molde y tiempo de enfriamiento, presión de inyección, a los cuales son las más críticas en generar el defecto de contracción y deflexión en el procesamiento de la pieza a analizar. El espacio de solución de las variables o el rango de aceptación que pueden tener, es el siguiente:

- Temperatura de la masa fundida: (200 – 240) °C
- Tiempo de la Enfriamiento: (7 – 15) (s)
- Temperatura del Molde: (30 –60) °C
- Presión de Inyección: (15 – 25) MPa

A través de esto se aplicó un diseño de experimentos mediante una técnica cribado en el cual no se toman los extremos como valor a analizar si no un poco antes para generar ruidos en el sistema de adquisición de información. En total se realizaron un total de 24 análisis mediante esta combinación, para cada uno se tomó la contracción y deflexión en la pieza. La siguiente técnica con la cual se experimentó fue:

- Diseño factorial 3 Niveles (bajo- medio- alto).
- cuatro factores (variables).

**Red Neuronal Radial (RANN).** A diferencia de la disposición que se tiene en la funciones de activación que permite construir modelos de entrenamiento mediante backpropagation, estas nuevas redes basadas en RBF construyen sus modelos con funciones de activación que son diferente tanto en la capa oculta como la de salida(ver figura 2). Esto es, una red RBF está diseñada con neuronas en la capa oculta activadas mediante funciones radiales de carácter no lineal con sus centros gravitacionales propios y en la capa de salida mediante funciones lineales. A diferencia de las MLP, el modelo clásico de las redes RBF está construido con una arquitectura rígida de tres capas: la de entrada, la oculta y la de salida.

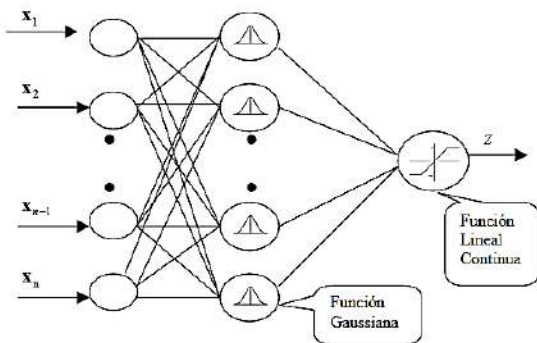


Figura 2. Modelo de construcción de una RANN

Cada elemento de procesamiento calcula su valor neto como una combinación lineal de las salidas de los elementos de procesamiento de la capa oculta. La función de activación y transferencia es lineal, por lo tanto:

Para un patrón  $n$ ,  $X(n)=(x_1(n),x_2(n),\dots,x_p(n))$ , la salida de la red asociada a cada elemento  $k$  de la capa de salida se obtiene de la siguiente manera:

$$y_k(n) = \sum_{i=1}^m w_{ik} z_i(n) + \mu_k \quad \text{para } k = 1, 2, \dots, r$$

Donde los  $w_{ik}$  son los pesos asociados al elemento  $k$  de la capa de salida y el elemento  $i$  de la capa oculta, que ponderan cada uno las salidas  $z_i(n)$  del elemento de procesamiento de la capa oculta correspondiente. El término  $\mu_k$  es un término denominado umbral y está asociado a cada una de los elementos de procesamiento de la capa de salida. Con los datos experimentales procesados mediante la RANN, obtendremos los pesos para cada variable de entrada (temperatura de molde, temperatura de mezcla, tiempo de enfriamiento y presión de inyección), para el control de las variables de salida (contracción y deflexión).

**Algoritmos Genéticos (AG).** En un problema de optimización con AG se trabaja con una población de posibles soluciones que son codificados como cromosomas. Los cromosomas son separados en genes que representan cada una de las variables del problema que se está tratando. La Figura 3 muestra una codificación binaria de un cromosoma de dos genes (variables). Se emplean 5 bits para cada variable dando una longitud total de 10 dígitos. Cada valor en la cadena representa una característica particular de un individuo y el valor almacenado en esa posición representa cómo esa característica es expresada en la solución.

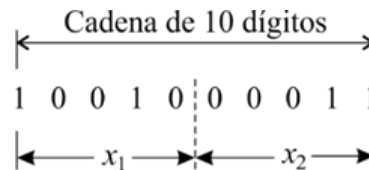


Figura 3. Codificación binaria para una solución o cromosoma de dos variables.

Los cromosomas evolucionan a través de iteraciones sucesivas llamadas generaciones. Durante cada generación, los cromosomas son evaluados usando alguna medida de adaptación que indica que tan buena es una solución. El nivel de adaptación se mide con una función objetivo para calcular el grado de adaptabilidad. La solución de un problema de optimización con AG inicia con una población aleatoria de cromosomas (variables de diseño). Para producir una nueva población se aplican los operadores genéticos (selección, reproducción y mutación) los cuales se ilustran en la Figura 4.

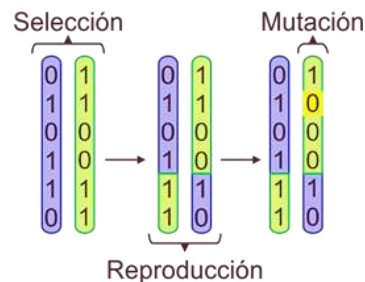


Figura 4. Representación de los operadores genéticos empleados en un AG.

- Selección. Se seleccionan a los individuos que darán origen a la siguiente generación.
- Reproducción. Un par de cromosomas son combinados para generar dos nuevos individuos.
- Mutación. El AG introduce un cambio aleatorio en un gen del cromosoma con el objetivo de aplicar cambios en las soluciones.

**Resultados y discusión.**

Los resultados obtenidos de la contracción Y deflexión a diferentes condiciones de procesamiento, se emplearon para alimentar a la RANN, de la cual se obtuvo los pesos mostrados en la figura 5. Con estos pesos se genera las funciones objetivo a optimizar mediante AG.

$$y_1 = -2.451 + 0.0245x_1 + 0.00500x_2 + 0.001746x_3 - 0.000033x_4$$

$$y_2 = -34.966616 + 0.095242052x_1 + 0.0428443386x_2 + 0.689366818x_3 - 0.004634x_4$$

Figure 5. funciones objetivo

Donde:

- Y<sub>1</sub> : Contracción(%).
- Y<sub>2</sub> : deflexión(mm).
- X<sub>1</sub>: Temperatura de mezcla (°C).
- X<sub>2</sub>: Temperatura del molde (°C).
- X<sub>3</sub>: Presión de inyección (MPa).
- X<sub>4</sub>: tiempo de enfriamiento(s)

Los valores de correlación obtenidos para cada expresión fueron de R<sup>2</sup>= 0.979 y R<sup>2</sup>= 0.893 para la ecuación de contracción y deflexión respectivamente. Posteriormente se procede a realizar el proceso de optimización mediante la técnica de AG. Los resultados obtenidos de muestran en la tabla 2.

Tabla2. Comparación de resultados entre datos experimentales y RANN/AG

Variables de Proceso	Datos experimentales	Resultados RANN/AG
X <sub>1</sub> = Temperatura de masa fundida (°C)	200	198.04
X <sub>2</sub> =Temperatura del Molde (°C).	40	40.19
X <sub>3</sub> = Presión de Inyección (MPa).	24	23.46
X <sub>4</sub> =Tiempo de Enfriamiento(s)	7	7.14
% Contracción	2.689	2.690913
Deflexión (mm)	2.234	2.41438521

Como podemos apreciar los resultados varían entre un 0.0711 % y 8.07 % para contracción y deflexión respectivamente. Los valores en los cuales existe un error más grande son para deflexión, lo cual puede deberse al modelo de regresión que predice con exactitud la variable de calidad e incluso en la misma forma en cómo se genera la información de análisis,

ya que estos son muy susceptibles a ligeros cambios dentro del proceso.

**Conclusiones.**

La aplicación de técnicas de evolución computacional permite un control conveniente del proceso de inyección de plástico para generar piezas de alta calidad. Para el control las técnicas de RANN/AG puedes ser empleada debido al grado de versatilidad que tienen. El proceso mostrado puede ser aplicado a cualquier tipo de pieza conformada por el proceso de inyección de plástico. El trabajo expuesto puede ser mejorado y aún más exacto en la obtención de parámetros, con otra de las ramas de la inteligencia artificial: la Lógica Difusa, que al trabajar en conjunto con algoritmos genéticos la información que se obtenga será más precisa y permitirá obtener datos más refinados en las variables aplicadas al proceso de inyección

**Agradecimientos.**

Agradezco profundamente a la Universidad Politécnica Bicentenario. Como mención especial al cuerpo académico del departamento de Ingeniería en Diseño Industrial.

**Referencias**

J. Ma, S. Z. (2009). Application of back-propagation neural network technique to high-energy planetary ball milling process for synthesizing nanocomposite WC–MgO powders . *Materials and Design* , 30(8).

J.H., H. (1975). Adaptation in natural and artificial systems an introductory analysis with applications to biology control and artificial intelligence. *U, Michigan Press*.

Shabani, M. O. (2012). Application of finite element model and artificial neural network in characterization of Al matrix nanocomposites using various training algorithms. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43(6).

## ¿Puede afectar un grupo terminal la cristalinidad de un polímero? El caso de la poli( $\epsilon$ -caprolactona) con sustituyentes derivados de productos naturales

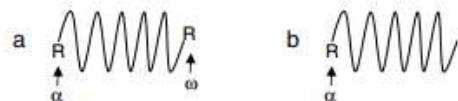
Paola Denisse Falcón Torres, José Eduardo Báez García\*

Universidad de Guanajuato, DCNE, Departamento. de Química, Noria Alta s/n Col. Noria Alta, CP. 36050 Guanajuato, Gto., México. jebaez14@yahoo.com.mx

**Resumen:** Un parámetro importante para controlar la degradación de un polímero, es el grado de cristalinidad que presente. En este contexto, cualquier efecto estructural en el polímero que pueda afectar o modular la cristalinidad, representa un factor de interés para efectuar un análisis estructura-propiedad. Potencialmente, es factible encontrar una relación entre un sustituyente [como un grupo terminal o un grupo alifático insertado en la cadena principal (en medio o en el extremo)] y su efecto sobre las propiedades físicas en poliésteres alifáticos lineales, siempre y cuando el peso molecular sea controlado mediante un estudio sistemático del crecimiento de la cadena polimérica. El objetivo del presente trabajo es: sintetizar y caracterizar oligómeros derivados de la Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) con diferentes grupos terminales alifáticos y olefínicos, lineales y ramificados respectivamente, y hacer un análisis comparativo estructura-propiedad de los diferentes oligómeros sintetizados, para confirmar o refutar algún efecto de los sustituyentes sobre las propiedades físicas, en base a la naturaleza y volumen estérico de los mismos. La PCL  $\alpha$ -hidroxi no simétrica se preparó por ROP de la  $\epsilon$ -caprolactona, catalizada por decamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  en presencia de diferentes sustituyentes (alcoholes lineales y ramificados con aumento en el número de carbonos en la cadena principal)  $[-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}]$ , donde  $m = 5, 10$  y  $12$ ] como iniciadores para obtener una familia de PCL's  $\alpha$ -hidroxi no simétricas  $[\text{HO-PCL-O-}(\text{CH}_2)_m\text{-O-PCL-R}]$ ,  $m = 5, 10$  y  $12$ ]. El tipo de sustituyente  $[-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}]$  tuvo un efecto importante sobre la cristalinidad ( $\chi_i$ ) y las propiedades físicas en la PCL. Los oligómeros se caracterizaron por distintas técnicas analíticas, RMN  $^1\text{H}$  Y  $^{13}\text{C}$ , FT-IR, UV-VIS, GPC, TGA, y sus propiedades térmicas por DSC, tanto para corroborar su naturaleza química, como para cuantificar si los sustituyentes afectan la cristalinidad y si existe una dependencia estructura-propiedad en términos del grupo terminal.

### Introducción.

Teniendo en mente un homopolímero lineal, se espera que en ambos extremos de la cadena polimérica existan grupos terminales específicos que pueden ser de naturaleza química variable ( $\text{R}-[\text{A}]_n-\text{R}$ ) con grupos funcionales como hidroxilos ( $-\text{OH}$ ), ácidos carboxílicos ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ), olefinas ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), etc. Cuando un homopolímero tiene el mismo tipo de grupo funcional en ambos extremos de la cadena polimérica se le llama homopolímero telequérico o  $\alpha$ ,  $\omega$ -telequérico, y cuando cuenta con un solo grupo funcional, homopolímero monofuncional o  $\alpha$  no simétrico [1].



**Figura 1.** R es un grupo funcional reactivo terminal: a) homopolímero  $\alpha$ ,  $\omega$ -telequérico; b) homopolímero  $\alpha$  no simétrico.

- Poli( $\epsilon$ -caprolactona)

La Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n$  es un poliéster alifático biocompatible y biodegradable

elaborado a partir de derivados del petróleo. Biodegradable debido a que es susceptible de ser atacado por un sistema biológico (bacterias, hongos, etc.) bajo un ambiente natural, dando lugar a su fragmentación y eventual eliminación [2-4]; biocompatible puesto que sus productos de degradación no causan una respuesta adversa sobre el sistema (toxicidad) [2, 4-5]. Es altamente miscible y se combina bien con otros plásticos; se adhiere a un gran número de superficies. Posee bajo punto de fusión,  $58-60$  °C, densidad de  $1.145$  g/ml y temperatura de transición vítrea de  $-60$  °C. Su obtención es más simple que la de otros biopolímeros y no es tóxica ni mutagénica. Al tener bajo punto de fusión, es utilizada como un plástico capaz de ser moldeado a mano, útil para la fabricación de prototipos, reparación de piezas plásticas, confección de artesanías, mezclas con otros polímeros y aditivos. Ofrece también propiedades de alta relevancia en aplicaciones biomédicas. En cuanto a su síntesis, se obtiene mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) del monómero  $\epsilon$ -caprolactona (CL), en

presencia de un iniciador que puede ser un alcohol primario y un catalizador como octanoato de estaño [Sn(Oct)<sub>2</sub>] [1, 6].

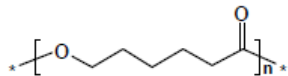
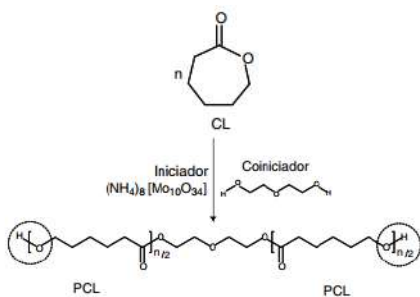


Figura 2. Estructura química de la poli(ε-caprolactona) (PCL) [1].



Esquema 1. Reacción de polimerización de la ε-caprolactona (CL) para la obtención de poli(ε-caprolactona) (PCL) [1,7].

- PCL y sus grupos terminales

Uno de los factores más importantes a considerar para las reacciones de extensión de cadena de la PCL es la naturaleza química de los grupos terminales de poliéster. Derivados de alcoholes (dioles α, ω-telequéricos o monoalcoholes α no simétricos) están especialmente visualizados, debido a la viabilidad de que los grupos terminales hidroxilo reaccionen con diferentes grupos funcionales [6]. Diferentes iniciadores como alcoholes primarios (R-OH), pueden producir PCL monofuncional con grupo terminal α-hidroxilo-ω-alquilo (R-PCL-OH), los dioles (HO-R-OH) son iniciadores convenientes para sintetizar PCL α, ω-hidroxi telequérica (HO-PCL-R-PCL-OH) y los trioles (H-OR-(OH)<sub>2</sub>) son la puerta para obtener PCL no lineal con tres grupos terminación hidroxilo [HO-PCL-R-(PCL-OH)<sub>2</sub>] [7]. El grupo funcional añadido determina las propiedades físicas de la PCL [8]. La cristalinidad y la movilidad molecular se ven bastante influenciados por la variación de la arquitectura cuando hablamos de PCL's con distinta longitud por la introducción de grupos terminales, o ramificaciones, frente a su homólogo convencional. La reactividad de los grupos terminales también proporciona a la PCL tanto la capacidad de promover aún más la formación de enlaces intra e intermoleculares, como el acceso a una amplia gama de arquitecturas [9]. Así mismo, la PCL con grupos terminales, posee aplicaciones comerciales de valor añadido, ya que de hecho, algunas arquitecturas moleculares complejas se

elaboran a la medida para aplicaciones específicas que exigen alguna funcionalidad novedosa.

- Cristalinidad

La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada, por tanto, la complejidad es mayor que en otros compuestos. La estructura cristalina se especifica en términos de celdillas unidad.

La PCL como consecuencia de su tamaño y complejidad suele ser semicristalina, es decir, con regiones cristalinas dispersas dentro del material amorfo. A temperatura ambiente, el polímero de cadena corta es amorfo, blando y gomoso, pero por efecto a su alta regularidad estructural cristaliza fácilmente, reforzando el material. El grado de cristalización de este tipo de polímeros depende principalmente de dos factores: la mayor o menor flexibilidad de sus cadenas y la regularidad de las mismas. La PCL posee la regularidad estructural suficiente como para cristalizar, pero nunca es posible lograr un 100% de estructura cristalina, habiendo que definir el grado de cristalización como la fracción de polímero que presenta estructura cristalina con relación a la del polímero total. El resto será amorfo y por ello, existirá una temperatura *T<sub>g</sub>*. La PCL puede ser muy regular y mostrar grados de cristalización casi tan altos como el 70%, pero rara vez se supera el 50%. La cristalinidad también depende del peso molecular, por lo tanto, la PCL de bajo peso molecular es menos propensa a la cristalización. Los oligómeros de bajo peso molecular son generalmente amorfos, pero se vuelven semicristalinos cuando su peso molecular se aproxima a 2000 g/mol. La configuración de la cadena también tiene que ver con la capacidad del polímero para cristalizar, así, cuando la PCL es de cadena lineal, la cristalización es muy fácil, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. En cambio, la introducción de ramificaciones interrumpe la simetría; de hecho, una sola ramificación dará como resultado polímeros amorfos. Por lo tanto, ramificaciones o sustituyentes, y el tamaño de los mismos, pueden llegar a suprimir la cristalinidad, de modo que el polímero nunca es totalmente cristalino.

El grado de cristalinidad de cualquier polímero, depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la configuración de la cadena. El intervalo de temperatura óptimo para la cristalización está comprendido entre 10 °C por debajo de la

temperatura de fusión,  $T_m$  (58-60 °C) y 30 °C por encima de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$  (-60°C) [10].

- Terpenos

Terpenos y terpenoides constituyen una clase importante de moléculas orgánicas producidas por diversos organismos. Todos se originan a partir de los mismos bloques de construcción de cinco átomos de carbono [unidad de isopreno (2-metilbuta-1,3-dieno)], por ello también se conocen como isoprenoides [11]. Los terpenos no derivan del isopreno, ya que nunca se ha encontrado como producto natural; el precursor es el ácido mevalónico. Constituyen el grupo más abundante de los aceites vegetales, siendo responsables de los aromas y sabores de las plantas. Pueden contener de una a ocho unidades de isopreno, las cuales pueden arreglarse linealmente o cíclicamente [12]. Los terpenoides pueden considerarse como terpenos modificados donde los grupos metilo han sido reacomodados o removidos, o a los que se les han añadido átomos de oxígeno.

Los hemiterpenos son los terpenos más pequeños, con una sola unidad de isopreno; se encuentran raramente libres en la naturaleza y pueden presentarse como alcoholes, ácidos, ésteres y tioésteres. El Prenol o 3-metil-2-buten-1-ol es un alcohol natural y pertenece a esta familia. Es un aceite incoloro razonablemente soluble en agua y miscible con la mayoría de los disolventes orgánicos comunes. Se encuentra naturalmente en cítricos, arándano, grosella, uvas, frambuesa, moras, tomate, pan blanco, aceite de lúpulo, café, zarza ártica y maracuyá; se fabrica industrialmente por BASF (Alemania) y Kuraray (Asia) como producto intermedio para compuestos farmacéuticos y aromáticos [13].

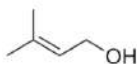


Figura 3. Estructura química del prenil.

Los monoterpenos son terpenos de 10 carbonos y obedecen a una clasificación según su estructura: monoterpenos regulares e irregulares. Los monoterpenos regulares son los constituyentes más frecuentes de los aceites esenciales. Se clasifican según su estructura en acíclicos, monocíclicos, bicíclicos. El Nerol o cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, su isómero Geraniol o trans-3,7-Dimethyl-2,6-

octadien-1-ol, y el Citronelol pertenecen a esta clasificación. El nerol es un alcohol que se encuentra en muchos aceites esenciales tales como hierba de limón y lúpulo. Fue aislado originalmente del aceite de neroli, de ahí su nombre [14].

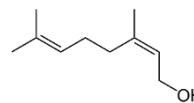


Figura 4. Estructura química del nerol.

El geraniol es un alcohol y compone la mayor parte de los aceites esenciales de las rosas y las citronelas. También se encuentra en pequeñas cantidades en los geranios, limones y otros aceites esenciales. Algunas investigaciones demuestran que puede ser un efectivo repelente basado en plantas [15].

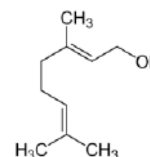


Figura 5. Estructura química del geraniol.

El citronelol o dihidrogeraniol se halla en la naturaleza en forma de dos enantiómeros, (+)-citronelol, que se encuentra en el aceite de citronela y es el más común de los isómeros, y (-)-citronelol, que se halla en el aceite de rosa y de geranio. Tiene propiedades antimicrobianas y antiinflamatorias, las cuales sirven para aplicaciones de curación de heridas, ingeniería de tejidos de tendones y ligamentos [16].

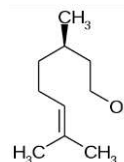


Figura 6. Estructura química del citronelol.

Otros grupos pertenecientes a los terpenos son los iridoides y los sesquiterpenos. Los iridoides son compuestos naturales con esqueleto ciclopentanopirano llamado iridano. Poseen 10 átomos de carbono y al menos 2 átomos de oxígeno, pero se han encontrado de 9 y raramente de 8 átomos de carbono (aucubina). Se clasifican en iridoides glicósidos, secoiridoides glicósidos e iridoides no



glicósidos. Los sesquiterpenos son terpenos de 15 carbonos, muchos presentes en los aceites esenciales de vegetales superiores. Presentan gran variedad estructural, clasificándose según el número de anillos en acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos; y según el grupo funcional en hidrocarburos sesquiterpénicos y alcoholes sesquiterpénicos. El Farnesol es un alcohol sesquiterpénico acíclico, que en condiciones estándar es un líquido incoloro. Es hidrofóbico, por lo tanto insoluble en agua, pero miscible con aceites. El farnesol y sus derivados son importantes compuestos de partida para la síntesis orgánica tanto natural como artificial. Está presente en muchos aceites esenciales como citronela, neroli, ciclamen, hierba de limón, tuberosa, rosa, almizcle, bálsamo y tolu. Es un pesticida natural para los ácaros y una feromona para muchos otros insectos. Se ha sugerido que funciona como agente quimiopreventivo y antitumoral. Se utiliza como desodorante en productos cosméticos debido a su actividad antibacteriana.

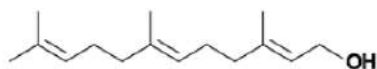


Figura 7. Estructura química del farnesol.

Finalmente existen los diterpenos, terpenos de 20 carbonos; se dividen en diterpenos lipofílicos y diterpenos polares. Los triterpenos, compuestos de 30 átomos de carbono producidos por ciclación del escualeno; poseen estructura tetracíclica o pentacíclica. Los tetraterpenos, representados por los carotenoides, muy importantes en los mamíferos, especialmente el  $\beta$ -caroteno que es precursor de la vitamina A (11-cis-retinal). Y los politerpenos.

Un parámetro importante para controlar la degradación de un polímero es el grado de cristalinidad que presente. En este contexto, cualquier efecto estructural en el polímero que pueda afectar o modular la cristalinidad, representa un factor de interés para efectuar un análisis estructura-propiedad. Potencialmente, es factible encontrar una relación entre un sustituyente [como un grupo terminal o un grupo alifático insertado en la cadena principal (en medio o en el extremo)] y su efecto sobre las propiedades físicas en poliésteres alifáticos lineales, siempre y cuando el peso molecular sea controlado mediante un estudio sistemático del crecimiento de la cadena polimérica. El objetivo del presente trabajo es

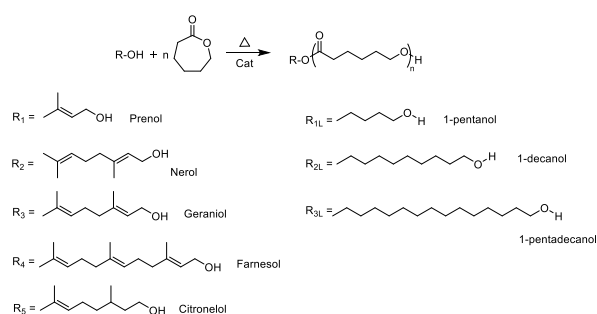
synetizar y caracterizar oligómeros derivados de la Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) con diferentes grupos terminales alifáticos y olefínicos, lineales y ramificados respectivamente, y hacer un análisis comparativo estructura-propiedad de los diferentes oligómeros sintetizados, para confirmar o refutar algún efecto de los sustituyentes sobre las propiedades físicas, en base a la naturaleza y volumen estérico de los mimos. Para ello, nueve alcoholes diferentes, cuatro lineales y cinco ramificados (derivados del prenol) con un aumento sistemático en la cadena principal, se utilizaron como iniciadores/agentes de transferencia de cadena en la ROP de la CL catalizada por decamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ . Se prepararon oligómeros de PCL con grupos terminales  $\alpha$ ,  $\omega$ -telequélidos. Para aumentar el efecto del grupo terminal sobre el poliéster, se seleccionaron solo bajos pesos moleculares de PCL [DP = 5, 10]. Los oligómeros de PCL se caracterizaron por RMN, FT-IR, UV-VIS, y sus propiedades térmicas por DSC.

### Parte experimental.

**Materiales.**  $\epsilon$ -caprolactona (CL) se secó con  $\text{Ca}_2\text{H}$  y destiló a vacío; 1-pentanol, 1-decanol, 1-pentadecanol, prenol, nerol, geraniol, citronelol, farnesol se compraron de Aldrich y se usaron sin purificación adicional; heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Hep).

**Síntesis de poli( $\epsilon$ -caprolactona)  $\alpha$ -hidroxi no simétrica (HOPCLR) con  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  como catalizador.** El procedimiento de síntesis fue una polimerización en masa (bulk polymerization) en la cual se concentra una ausencia de disolventes. En una reacción general se procedió de la siguiente forma: en un matraz balón fondo redondo de 25 ml se adicionó una cantidad adecuada del monómero  $\epsilon$ -caprolactona (CL), catalizador (heptamolibdato de amonio) y el iniciador (un alcohol derivado del prenol), se llevó la polimerización por calentamiento, agitando en un baño de aceite a 150 °C por aproximadamente 1.5 h hasta observar un cambio en la viscosidad del medio de reacción y evidencia de conversión de monómero a polímero [Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)] mediante resonancia magnético nuclear (RMN). Posteriormente, se sintetizaron diferentes muestras de PCL con una variación tanto del grado de polimerización como del tipo de grupo terminal en el cual gradualmente se fue incrementando el grado de

ramificación de los sustituyentes. Adicionalmente, con el fin de confirmar o refutar la hipótesis, bajo la misma metodología anterior se llevó a cabo la síntesis de nuevas especies de PCL con sustituyentes lineales (utilizando alcoholes lineales como iniciadores con el mismo número de carbonos).



**Esquema 2.** Reacción general sobre la comparación de dos tipos diferentes de grupos terminales para derivados de PCL.

**Caracterización.** Para corroborar la naturaleza química tanto de los reactivos como de los productos se usaron diferentes técnicas analíticas como resonancia magnético nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ) y carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ), espectroscopia infrarrojo (FT-IR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), calorimetría diferencial de barrido (DSC), cromatografía de permeación en gel (GPC), y análisis termogravimétrico (TGA). Mediante el análisis de los resultados de DSC se pudo cuantificar el grado de cristalinidad de algunas muestras poliméricas.

### Resultados y discusión.

Una serie de HOPCL's fueron preparadas por ROP de la  $\epsilon$ -caprolactona con  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  como catalizador, en presencia de diferentes alcoholes alifáticos y olefínicos, lineales y ramificados  $[-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}]$ , donde  $m = 5, 10$  y  $15$ ] como iniciadores y dos familias de HOPCL  $[\text{HO-PCL-O}-(\text{CH}_2)_m\text{-O-PCL-R}]$ ,  $m = 5, 10$  y  $15$ ] fueron obtenidas. En una reacción típica, la ROP de la CL se realizó en presencia de  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  y farnesol como catalizador e iniciador, respectivamente, después de 1.5 h a  $150^\circ\text{C}$ , una alta conversión (97%) fue observada mediante  $^1\text{H}$  RMN (Tablas 1 y 2). El control en el grado de polimerización en HOPCL fue función de la relación molar en la alimentación  $\text{CL}/[-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}]$ . Para comparar el efecto de los sustituyentes  $(\text{CH}_2)_m$  en HOPCL, todas las muestras fueron sintetizadas con

peso molecular promedio en número similar ( $M_n$ ) [ $M_{n(\text{calcd})} = 1,200\text{--}1,400$  DP 10], [ $M_{n(\text{calcd})} = 600\text{--}900$  DP 5]. Los valores experimentales de  $M_n$  fueron obtenidos por la técnica analítica RMN, en general estos resultados muestran el siguiente patrón:  $M_{n(\text{calcd})} < M_{n(\text{RMN})}$ . La diferencia entre los valores de  $M_n$ 's es esperada, debido al uso de la técnica de RMN (análisis de grupo terminal), durante el análisis. La naturaleza química de las muestras se corroboró por  $^1\text{H}$  RMN para ilustrar que distintos grupos terminales fueron insertados como parte de la cadena principal de la CL. Los espectros FTIR complementarios. Las propiedades térmicas de HOPCLR se analizaron mediante DSC (Tablas 3 y 4). Para cada muestra de HOPCLR. Para la temperatura de fusión ( $T_m$ ) se detectaron dos picos endotérmicos para todos los HOPCLR. Se observó un efecto importante de los sustituyentes ramificados sobre la cristalinidad ( $X_i$ ) de HOPCLR (disminuye, como se esperaba). La relación entre  $M_{n(\text{RMN})}$  y  $X_i$  no fue totalmente proporcional, la razón es porque la mayoría de las muestras de  $M_n$  para HOPCLR tenían un rango corto en Da. Por lo tanto, el  $X_i$  no dependía fuertemente del  $M_n$ . Esto se debe a que los AGs  $[-(\text{CH}_2)_n\text{-}]$  pueden proporcionar flexibilidad a las cadenas de PCL induciendo dominios más cristalinos, y finalmente este efecto también mejoró un aumento en  $T_m$  de las muestras de HOPCLR. Para tener una mejor perspectiva sobre el efecto de una AG en la cristalinidad de la PCL, se compararon estructuras lineales y ramificadas, con un número similar de carbonos. Por ejemplo, muestras de HOPCL<sub>15</sub>R lineal (Pentadecanol) y ramificada (Farnesol) poseen distinta cristalinidad (Tablas 3 y 4). Las propiedades térmicas mostraron diferencias entre estas especies, por ejemplo, en el caso de HOPCL<sub>15</sub>R lineal, la temperatura y el porcentaje de cristalización ( $T_c = 26^\circ\text{C}$ ) ( $X_i = 70\%$ ) fueron mayores que HOPCL<sub>15</sub>R ( $T_c = 17^\circ\text{C}$ ) ( $X_i = 56\%$ ). Este resultado es consistente para el resto de las muestras con igual número de carbonos lineales y ramificados respectivamente. Una explicación es que PCL puede cristalizarse mucho más fácilmente cuando se vincula a un sustituyente lineal que cuando se une un ramificado.

**Tabla 1.** Derivados de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (HOPCLR) preparados usando diferentes tipos de alcoholes alifáticos lineales  $[-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}]$ , donde  $m = 5, 10, 15$ ] como iniciadores en el ROP de CL. DP 5 y 10.

Muestra	Nombre del iniciador	N° de carbonos	Grupo terminal (%Peso) <sup>a</sup>	Conversión (%)	DP (calcd) <sup>a</sup>	DP (RMN) <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> (calcd) <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> (RMN) <sup>b</sup>
PCL <sub>5L</sub> OH	1-pentanol	5	12	99	5	5.4	660	710
PCL <sub>5O</sub> OH	1-pentanol	5	8	98	10	9.2	1230	1140
PCL <sub>10L</sub> OH	1-decanol	10	23	97	5	4.7	730	690
PCL <sub>10O</sub> OH	1-decanol	10	13	98	10	9.4	1300	1230
PCL <sub>15L</sub> OH	1-pentadecanol	15	29	98	5	4.8	800	780
PCL <sub>15O</sub> OH	1-pentadecanol	15	17	100	10	9.7	1370	1340

**Tabla 2.** Derivados de poli (ε-caprolactona) (HOPCLR) preparados usando diferentes tipos de alcoholes olefinicos ramificados [-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH, donde m = 5, 10, 15] como iniciadores en el ROP de CL. DP 5 y 10.

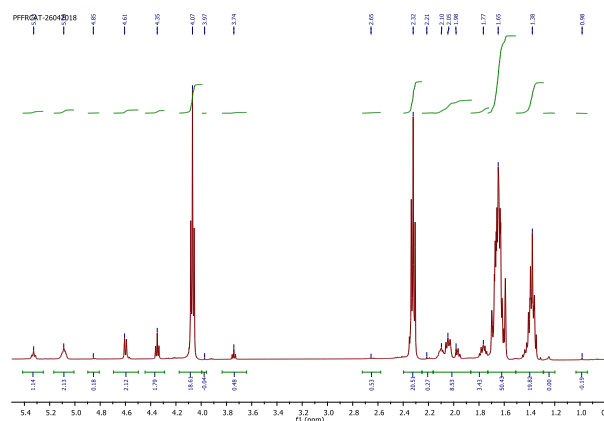
Muestra	Nombre del iniciador	N° de carbonos	Grupo terminal (%Peso) <sup>a</sup>	Conversión (%)	DP (calcd) <sup>a</sup>	DP (RMN) <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> (calcd) <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> (RMN) <sup>b</sup>
PCL <sub>5mL</sub> OH	Prenol	5	12	99	5	5.7	660	730
PCL <sub>5mO</sub> OH	Prenol	5	7	99	10	9.5	1230	1170
PCL <sub>10mL</sub> OH	Nerol	10	19	99	5	5.8	720	810
PCL <sub>10mO</sub> OH	Nerol	10	13	100	10	9.3	1290	1220
PCL <sub>10mL</sub> OH	Geraniol	10	22	99	5	4.9	720	710
PCL <sub>10mO</sub> OH	Geraniol	10	12	98	10	9.8	1290	1270
PCL <sub>10mL</sub> OH	Citronelol	10	23	99	5	4.7	730	690
PCL <sub>10mO</sub> OH	Citronelol	10	13	99	10	9.1	1300	1190
PCL <sub>15mL</sub> OH	Farnesol	15	28	98	5	4.9	790	790
PCL <sub>15mO</sub> OH	Farnesol	15	16	97	10	9.9	1360	1350

**Tabla 3.** Propiedades térmicas de los derivados de poli (ε-caprolactona) (HOPCLR) preparados usando diferentes tipos de alcoholes alifáticos lineales [-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH, donde m = 5, 10, 15] como iniciadores en el ROP de CL. DP 5 y 10. Efecto del número de metilenos y tipo de sustituyente en HOPCLR.

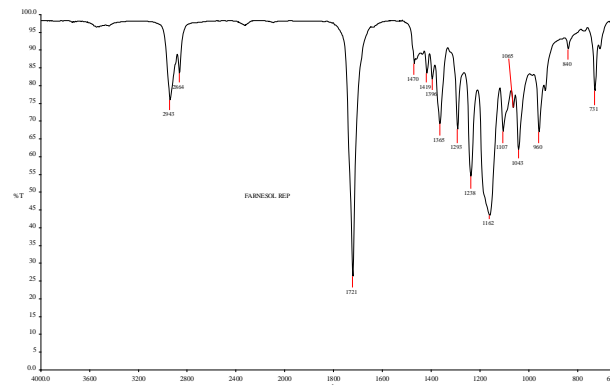
Muestra	Nombre del iniciador	N° de carbonos	Grupo terminal (%Peso)	M <sub>n</sub> (RMN)	T <sub>c</sub> (C°)	T <sub>m</sub> (C°)	Δ <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>i</sub> (%)
PCL <sub>5L</sub> OH	1-pentanol	5	12	710	17	30, 39	67	49
PCL <sub>5O</sub> OH	1-pentanol	5	8	1140	25	41, 48	90	66
PCL <sub>10L</sub> OH	1-decanol	10	22	710	17	32, 41	69	51
PCL <sub>10O</sub> OH	1-decanol	10	13	1230	23	41, 48	92	68
PCL <sub>15L</sub> OH	1-pentadecanol	15	29	780	9	35, 43	74	55
PCL <sub>15O</sub> OH	1-pentadecanol	15	17	1340	26	45, 49	95	70

**Tabla 4.** Propiedades térmicas de los derivados de poli(ε-caprolactona) (HOPCLR) preparados usando diferentes tipos de alcoholes olefinicos ramificados [-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH, donde m = 5, 10, 15] como iniciadores en el ROP de CL. DP 5 y 10. Efecto del número de metilenos y tipo de sustituyente en HOPCLR.

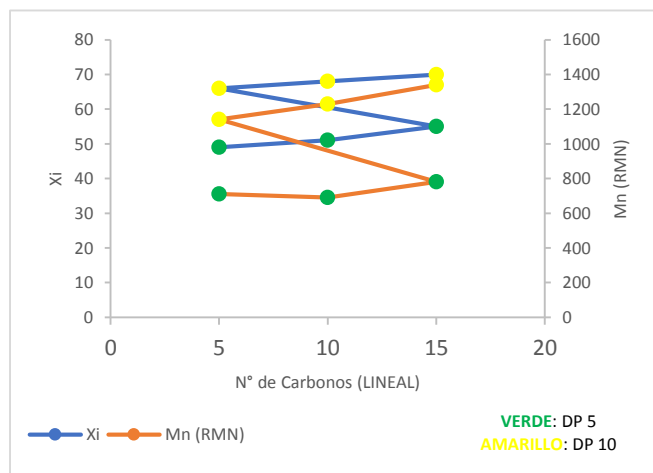
Muestra	Nombre del iniciador	N° de carbonos	Grupo terminal (%Peso)	M <sub>n</sub> (RMN)	T <sub>c</sub> (C°)	T <sub>m</sub> (C°)	Δ <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>i</sub> (%)
PCL <sub>5mL</sub> OH	Prenol	5	12	730	8	21, 32	57	42
PCL <sub>5mO</sub> OH	Prenol	5	7	1170	22	38, 45	87	64
PCL <sub>10mL</sub> OH	Nerol	10	19	810	4	18, 33	47	35
PCL <sub>10mO</sub> OH	Nerol	10	13	1220	18	35, 44	72	53
PCL <sub>10mL</sub> OH	Geraniol	10	14	720	-9	4, 17	55	41
PCL <sub>10mO</sub> OH	Geraniol	10	12	1270	16	33, 42	72	53
PCL <sub>10mL</sub> OH	Citronelol	10	23	690	7	21, 33	52	38
PCL <sub>10mO</sub> OH	Citronelol	10	13	1190	20	37, 45	69	51
PCL <sub>15mL</sub> OH	Farnesol	15	28	790	-3	10, 21	54	40
PCL <sub>15mO</sub> OH	Farnesol	15	16	1350	17	33, 41	76	56

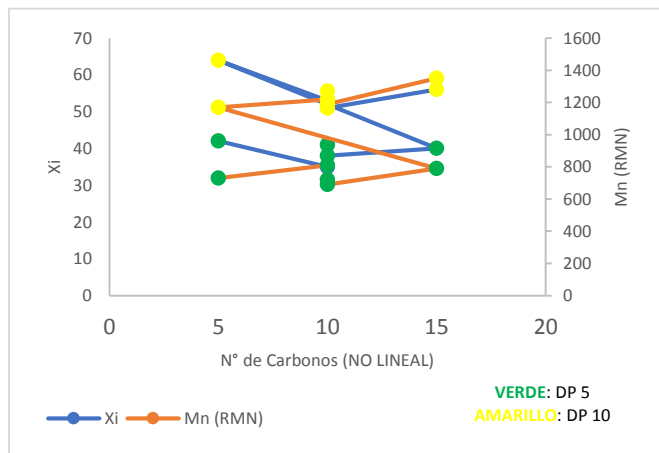


**Figura 6.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN (400 MHz) en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente para HOPCL<sub>15</sub>R, con Farnesol como iniciador.



**Figura 7.** Espectro FT-IR para HOPCL<sub>15</sub>R, con Farnesol como iniciador.





**Figura 8.** Muestras de HOPCL<sub>15</sub>R, efecto del número de metilenos y tipo de sustituyente: (a) en el porcentaje de cristalinidad ( $X_i$ ) y (b)  $M_n$ (RMN)

### Conclusiones.

Ocho macrodioles diferentes derivados Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (HOPCLR) fueron sintetizados por ROP de  $\epsilon$ -caprolactona catalizada por  $(NH_4)_8[Mo_{10}O_{34}]$  y usando una serie de dioles alifáticos lineales y olefínicos ramificados  $[-(CH_2)]_mOH$ , donde  $m = 5, 10$  y  $15$  como iniciadores. HOPCLR mostró la inserción de metilenos  $(CH_2)_m$  en la cadena principal de los macrodioles  $(HO-PCL-(CH_2)_m-PCL-R)$ . Se observó un efecto importante del tipo de sustituyente (lineal o ramificado) sobre la cristalinidad ( $X_i$ ) de HOPCLR, donde los valores de  $X_i$  aumentaron para sustituyentes lineales; este efecto se atribuyó a la flexibilidad de los metilenos induciendo más dominios cristalinos en cadenas de derivados lineales de la PCL.

### Agradecimientos.

Agradezco a mis padres y hermanos por apoyarme siempre y creer en mí. A la Universidad de Guanajuato y a la DCNE, a mi asesor el Dr. José Eduardo Báez García por aceptarme, apoyarme y guiarme en el transcurso de este proyecto, quien además me ha permitido adquirir nuevos conocimientos en el área polímeros. Al Dr. Gerardo González García, y a mis compañeros del equipo de trabajo.

### Referencias.

- [1] Báez, J. E. (2016). El crecimiento en los extremos: reactividad de grupos terminales en polímeros para la síntesis de copolímeros bloque. *Educación Química*, 27(2), 97-104.
- [2] Sivalingam, G., Karthik, R., Madras, G. (2003). Kinetics of thermal degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(2), 631-647.
- [3] Liu, L., Wang, G., Yu, T., Wang P. (2013). Degradation of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Calcium Sulfate Whisker Nanocomposites. *Advanced Materials*, 821-822, 1043-1046.
- [4] Ozturk G., Long T. E. (2009). Michael Addition for Crosslinking of Poly(caprolactone)s. *Journal of Polymer Science*, 47, 5437-5447.
- [5] Sailema-Palate, G. P., Vidaurre, A., Campillo-Fernández, A. J., Castilla-Cortázar, I. (2016). A comparative study on Poly( $\epsilon$ -caprolactone) film degradation at extreme pH values. *Polymer Degradation and Stability*, 130, 118-125.
- [6] Báez, J. E., Marcos-Fernández, A., Lebrón-Aguilar, R. y Martínez-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(26), 8420-8429.
- [7] Báez, J. E. (2006). Poli( $\epsilon$ -caprolactona), un polímero degradable: síntesis por triisopropóxido de aluminio  $Al(OiPr)_3$  como iniciador. *Educación Química*, 17(4), 458-463.
- [8] Mata-Mata, J. L., Báez, J. E., Gutiérrez, J. A., Martínez-Richa, A. (2006). Ring-Opening Polymerization of Lactones Using  $RuCl_2(PPh_3)_3$  as Initiator: Effect of Hydroxylic Transfer Agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2737-2745.
- [9] Báez, J. E., Marcos-Fernández, A., Galindo-Iranzo P. (2011). On the Effect of Alkyl End Group in Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Oligomers: Preparation and Characterization Solution Prepolymerization as a New Route for Preparing Aliphatic Polyurethane Prepolymers Using High-Throughput Experimentation. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50, 839-850.
- [10] Guillaume, S. M. (2013). Recent advances in ring-opening polymerization strategies toward  $\alpha, \omega$ -hydroxy telechelic polyesters and resulting copolymers. *Eur. Polym. J*, 49, 768-779.
- [11] Jansen, D. J., Shenvi, R. A. (2014). Synthesis of medicinally relevant terpenes: reducing the cost and time of drug discovery. *Future Med Chem*, 6(10), 1127-1148.

- [12] (2006). Terpens and terpenoids (abstract). *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*. DOI: 10.1002/0471743984.vse8438
- [13] (2005). 3-Methyl-2-buten-1-ol. *SIDS Initial Assessment Report, Geneva: United Nations Environment Programme Publications*.
- [14] Fahlbusch, K. G., Hammerschmidt, F. J., Panten, J., Pickenhagen, W., Schatkowski, D., Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H. (2002). Flavors and Fragrances in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim. DOI: 10.1002/14356007.a11\_141.
- [15] Barnard, D. R., Xue, R. (2004). Laboratory evaluation of mosquito repellents against *Aedes albopictus*, *Culex nigripalpus*, and *Ochlerotatus triseriatus* (Diptera: Culicidae). *J. Med. Entomol.* 41(4), 726-730.
- [16] Nichol, J. L., Morozowich, N. L., Decker, T. E., Allcock, H. R. (2014). Crosslinkable Citronellol Containing Poliphosphazenes and Their Biomedical Potential. *Journal of Polymer Science*, 52, 2258-2265.

## Tenacidad de resinas epoxídicas con elastómero nano-estructurado

Jorge Alberto Granados Olvera<sup>1</sup>, José Antonio Arcos-Casarrubias<sup>1</sup>, Humberto Vázquez-Torres<sup>2</sup>, Asdrúbal J. Cedeno<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico s/n esq. Av. Hank González, Col. Valle de Anáhuac, Ecatepec, Edo. de México C.P. 55210.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, D.F., 09340, México.

**Resumen:** Se prepararon resinas epoxídicas de 1,2-diaminociclohexano (1,2-DCH) con diglicidiléter de bisfenol A, DGEBA, modificadas por adición de polidimetilsiloxano terminado en diglicidiléter (PDMS-DGE), previamente funcionalizado con el 1,2-DCH. El PDMS-DGE se funcionalizó previamente con 1,2-DCH a 80 °C por 2 h, y se caracterizó por espectroscopía de FTIR y <sup>1</sup>H-NMR. El aditivo funcionalizado se mezcló con los reactivos precursores de resinas en proporciones de 5, 10 y 15 phr y se sometieron al proceso de curado. El aditivo se distribuyó uniformemente en la resina, formando nano-dominios, como se infiere de los resultados obtenidos de SEM-EDS. Asimismo, las resinas se caracterizaron térmicamente mediante DSC, y su comportamiento viscoelástico se determinó mediante DMA. La reacción del aditivo con los componentes precursores de las resinas se evidenció espectroscópicamente y por no poder extraerse cuando éstas fueron sometidas a extracción con acetona en un equipo soxhlet. El PDMS-DGE funcionalizado con 1,2-DCH provocó una mejora de las propiedades mecánicas de la resina resultante; las resinas con 10 phr mostraron los mejores resultados: el módulo de Young disminuyó, aumentó la resistencia a la ruptura y la elongación a la ruptura, como consecuencia de una mejor tenacidad de la resina modificada.

### Introducción.

Las resinas epoxídicas, uno de los materiales termoestables más utilizados, tienen características especiales en comparación con otras resinas termoestables, como baja contracción al curar, excelente adhesión a muchos sustratos, alto módulo de elasticidad, alta resistencia a la corrosión química, y es buen aislante eléctrico; por esto son materiales adecuados para diversas aplicaciones como adhesivos estructurales, revestimientos protectores, matrices de resina para materiales compuestos y componentes electrónicos [1,2]. Sin embargo, la fragilidad inherente de los materiales epoxídicos [3], resultante de la alto grado de entrecruzamiento, ha limitado su aplicación en campos que requieren alta resistencia al impacto y a la fractura, como en los plásticos reforzados, materiales compuestos y recubrimientos de metales. Para aumentar la tenacidad de estos materiales se recurre con frecuencia al uso de modificadores que se agregan a las resinas epoxídicas [4]. Así, se han agregado diferentes modificadores a nivel de micro y nano escalas: gomas líquidas de bajo peso molecular, cauchos y variados termoplásticos [1,2]. La incorporación de elastómeros a menudo resulta en una reducción significativa en el módulo elástico, que son propiedades deseables para los polímeros en la ingeniería, debido a que los elastómeros se segregan

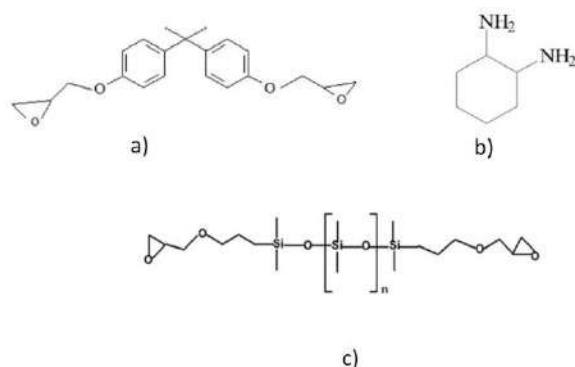
en macropartículas durante el proceso de curado de las resinas. Para evitar la disminución del módulo elástico, se han preparado materiales híbridos agregando elastómeros combinados con rellenos rígidos, para, así, mantener los valores adecuados de las propiedades de las resinas epoxídicas por las que éstas son valiosas.

Otras investigaciones sobre resinas epoxídicas se han enfocado en la incorporación de partículas inorgánicas o orgánicas de tamaño nanométrico para mejorar aún más las propiedades mecánicas y térmicas [4,5]. Después de eso, el concepto de "híbrido" se ha extendido a los sistemas donde se usaron nano-rellenos, en lugar de partículas a escala macro. Otras alternativas usadas para preparar resinas con buenas propiedades implica la prerreacción de uno de los precursores de la resina con un compuesto o el uso de elastómeros funcionalizados que reduzcan la tensión interfacial entre la fase dispersa y la matriz epoxídica. En el presente trabajo se usó un elastómero funcionalizado con grupos oxiranos, el polidimetil-siloxano diglicidado en sus extremos, sometido previamente a reacción con el precursor endurecedor diaminado para, así, reducir el grado de separación, hasta partículas de tamaño nanométrico, del elastómero durante el proceso de curado.

## 2. Parte experimental.

### Materiales.

Los reactivos utilizados en este estudio son: el elastómero líquido epoxidado es polidimetilsiloxano diglicidado (PDMS-DGE), la resina epoxídica es el diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y el agente de curado el 1,2-diaminociclohexano (DCH). Todos los materiales usados en este proyecto de investigación fueron adquiridos de Aldrich Chemical Co (St. Louis, MO, U.S.A) y se usaron como fueron recibidos. En la figura 2.1 se muestran las fórmulas estructurales de los reactivos utilizados.



**Fig. 2.1** Estructura química de los reactivos usados en la síntesis de las resinas epoxídicas, (A) diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA. (B) 1,2-diaminociclohexano, 1,2-DCH. (C) polidimetilsiloxano terminado en diglicidiléter, PDMS-DGE.

### Preparación de la muestra

En la preparación del polímero termofijo epóxido-amina se pesaron cantidades estequiométricas de DGEBA y del agente de curado (1,2-DCH) para lograr el entrecruzamiento adecuado. En el caso de la resina modificada con el elastómero se incorporaron diferentes cantidades de PDMS-DGE, necesarias para obtener 5, 10 y 15 partes por cien de resina, phr, efectuando una prereacción entre el PDMS-DGE y 1,2-DCH (1:2 eq) y posteriormente se mezcló con el DGEBA.

### Caracterización por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de <sup>1</sup>H-NMR del PDMS-DGE y del 1,2-DCH, así como del pre-polímero formado, se obtuvieron con un equipo de NMR DMX Avance III 500 de Bruker en cloroformo deuterado, usando Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como referencia. Se confirmó la ocurrencia de la reacción química entre el grupo oxirano del elastómero y el grupo amina del 1,2-diaminociclohexano.

### Caracterización por espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un equipo de Perkin Elmer, FT-IR GX System, usando un accesorio de reflectancia total atenuada, ATR Durasample II de Smith. En la obtención de cada espectro, se promediaron treinta y dos barridos entre 4000 y 600 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. El propósito fue dar seguimiento a la reacción de curado.

### Caracterización térmica.

Para determinar la temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, tanto de la resina prístina como de las resinas modificadas, la caracterización térmica se realizó por calorimetría diferencial de barrido, DSC, en un equipo One de Mettler-Toledo. Las muestras de 4-8 mg se encapsularon herméticamente en charolas de aluminio, y se calentaron desde 30 °C hasta 270 °C, una rapidez de calentamiento de 10 °C/min.

### Caracterización dinámica mecánica.

Para la medición de las propiedades viscoelásticas del material polimérico compuesto de resina epoxídica modificado con polidimetilsiloxano nanoestructurado, se prepararon probetas rectangulares de 45 X 9 X 2 mm, las cuales fueron curadas a 110 °C durante 3 h, y posteriormente se sometieron a un post-curado a 130 °C por 1 h. Las propiedades viscoelásticas de las probetas curadas fueron medidas con un Analizador Dinámico Mecánico (DMA) 2980 TA Instruments, calentándolas en un intervalo de temperatura de 35 a 220 °C a una tasa de calentamiento de 3 °C/min y frecuencia de 1 Hz en mordaza dual cantilever. Los resultados fueron

analizados con el software Universal Analysis de la misma compañía e integrado al instrumento.

### Morfología

Las imágenes de las muestras se obtuvieron por SEM, para lo cual se usó un microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM 7600F, operando con electrones retrodispersos, voltaje de 20 kV y alto vacío. La espectroscopía de energía dispersiva se utilizó para el mapeo elemental, particularmente para determinar la presencia de silicio en la superficie expuesta de las muestras, después ser fracturadas en nitrógeno líquido, utilizando un detector EDS. Los espectros de EDS y los mapas de elementos se obtuvieron a 20 kV y <2.5 kcps.

### 3. Resultados y discusión.

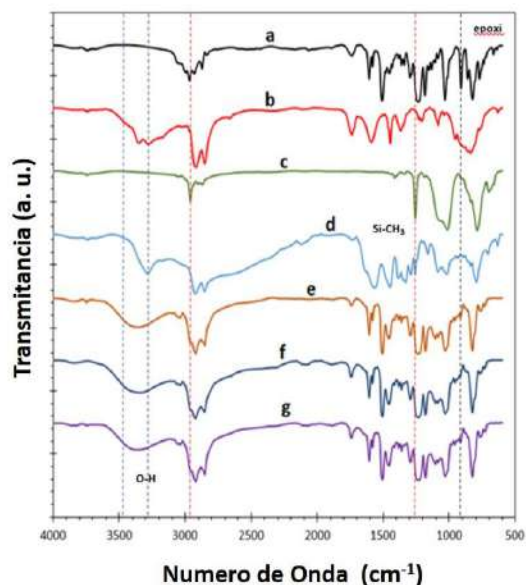
#### Espectroscopía de infrarrojo FT-IR con ATR.

En la figura 3.1, la banda de absorción a  $1260\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración Si-CH<sub>3</sub>, mientras que la banda a  $913\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del grupo oxirano en el éter cíclico; la intensidad de esta banda disminuye en las resinas porque se consumen los grupos oxiranos al reaccionar con las aminas. Las bandas de absorción de  $3443$  a  $3274\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los grupos OH en la resina prístina y el compuesto, y resulta de la apertura de los grupos oxirano por reacción con los hidrógenos de las aminas; a su vez, las bandas de absorción a  $3350$  a  $3280\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a aminas primarias, corresponden a la vibración de estiramiento N-H<sub>2</sub> en el 1,2-DCH y el prepolímero. La presencia de la banda ancha sobrepuesta con otra aguda a  $3280\text{ cm}^{-1}$  evidencia que reaccionó el PDMS-DGE con el 1,2-DCH.

#### Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.

La influencia de la fase de PDMS-DGE en la transición vítrea, T<sub>g</sub>, del nanocompuesto se investigó por calorimetría diferencial de barrido, DSC. En los termogramas de las resinas se observa que la T<sub>g</sub> disminuye con la adición de aditivo PDMS-DGE/1,2-DCH (Figura 3.3). La mayor disminución, de 135 hasta  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ocurrió con 5 phr del aditivo (Figura 3.4), después T<sub>g</sub> se mantiene en valores alrededor de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados indican que el aditivo se incorporó

químicamente a la matriz de resina y, al aumentar su cantidad se forman partículas de elastómero de mayor tamaño.

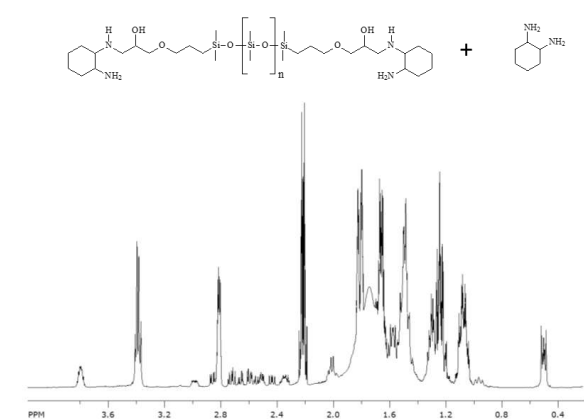
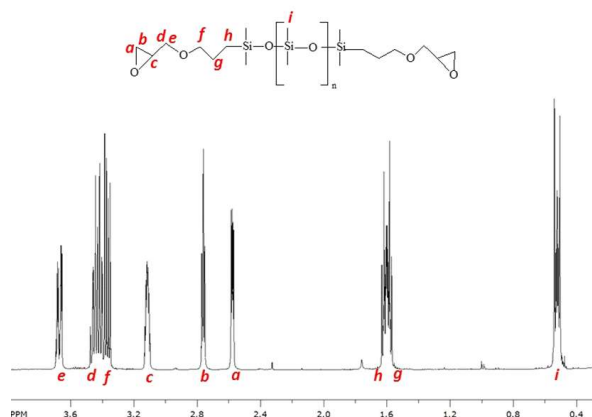


**Figura 3.1.** Espectros FT-IR de (a) DGEBA, (b) endurecedor (1,2-DCH), (c) PDMS-DGE, (d) prepolímero 1,2-DCH/PDMS, (e) resina prístina, (f) nanocompuesto DGEBA/1,2-DCH/PDMS con 5 phr, g) nanocompuesto DGEBA/1,2-DCH/PDMS con 10 phr.

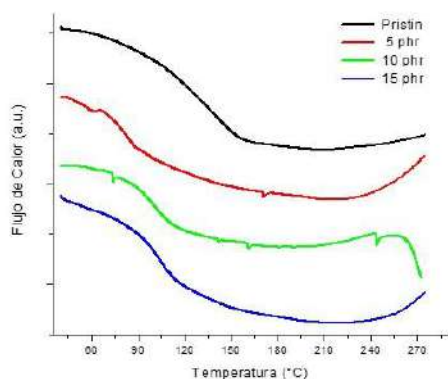
#### Espectroscopía de resonancia magnética nuclear, <sup>1</sup>H-NMR.

En la Figura 3.2 (parte superior) se aprecia que las señales *a* y *b* (2.75 y 2.55 ppm) del anillo oxirano del PDMS-DGE desaparecen en el espectro del producto de reacción con el 1,2-DCH (parte inferior); además, aparece una nueva señal a 2.2 ppm que corresponde al -OH que se formó como consecuencia de la reacción del grupo oxirano con los grupos amino del 1,2-DCH.

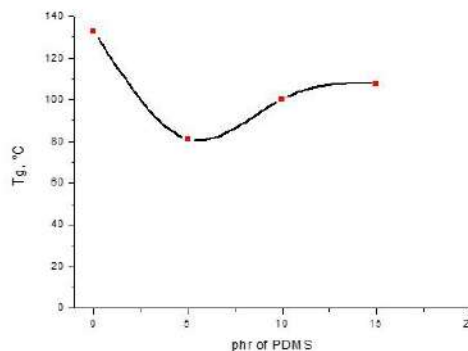




**Figura 3.2.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN del PDMS-DGE (parte superior) y de la mezcla resultante de su reacción con el 1,2-DCH.



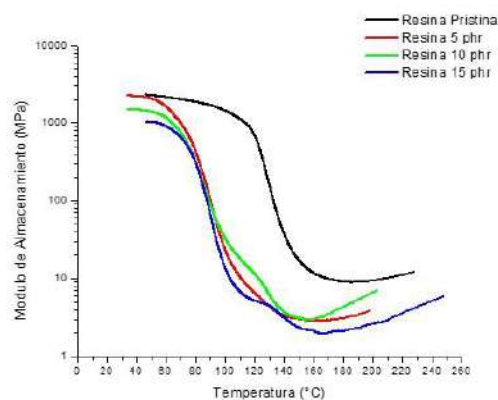
**Figura 3.3.** Termogramas de las resinas curadas con diferentes contenidos del aditivo PDMS-DGE/1,2-DCH.



**Figura 3.4.** Temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de las resinas DGEBA/1,2-DCH en función del contenido de PDMS-DGE/1,2-DCH.

### Análisis Dinámico Mecánico, DMA

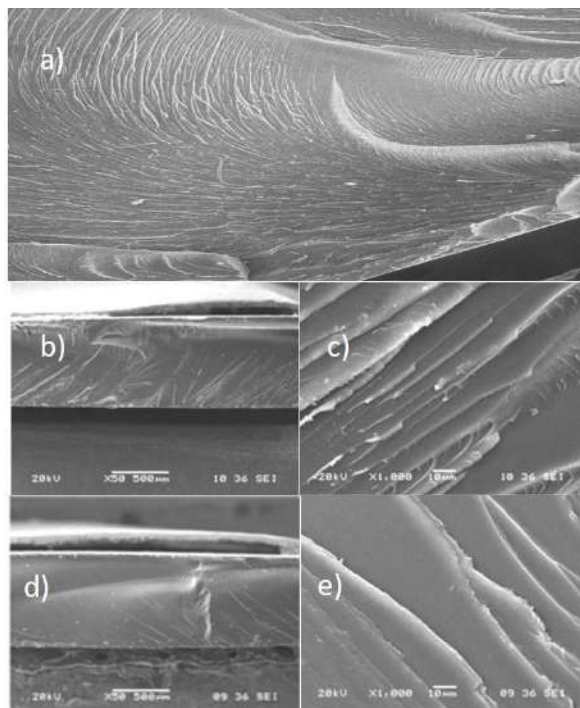
En la figura 3.5 se aprecia claramente que el módulo de almacenamiento de las resinas de DGEBA/1,2-DCH disminuye con el aditivo PDMS-DGE/1,2-DCH, desde 1100 hasta 900 MPa y, además, la disminución de este módulo con la temperatura ocurre desde un valor de 120 °C, de la resina prístina, hasta 70 °C para la resina con 15 phr del aditivo.



**Figura 3.5.** Módulo de almacenamiento de las resinas DGEBA/1,2-DCH con aditivo de PDMS-DGE/1,2-DCH en función de la temperatura.

### Microscopía electrónica de barrido, SEM.

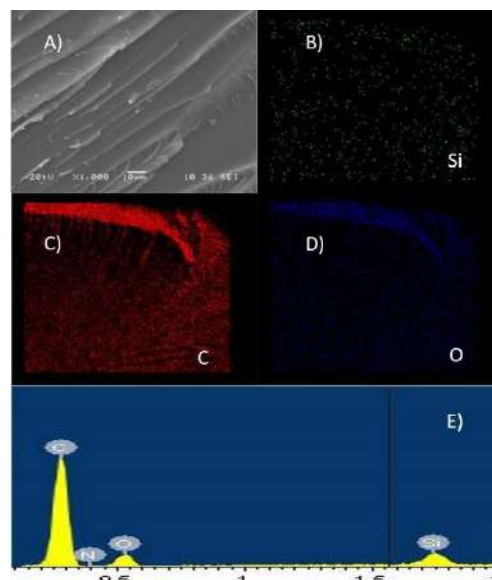
Las probetas se examinaron utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de comprender mejor el comportamiento viscoelástico de estos materiales compuestos, y se asistió con EDS para comprender su composición elemental.



**Figura 3.6** Microscopía SEM de: a) resina prístina, b) y c) DGEBA-DCH-PDMS 10 phr sin extracción con acetona, d) y e) DGEBA-DCH-PDMS 10 phr después de extracción con acetona.

La Figura 3.6 muestra las micrografías SEM de las resinas prístina y de las que contienen 10 phr de aditivo. En estas imágenes se aprecia una morfología sin cambios en la resina con 10 phr de aditivo (Fig. 3.6 (b y c) comparada con la de la resina prístina (Fig. 3.6, a); similarmente, no se observan cambios en las imágenes de las resinas de 10 phr de aditivo, después de que fueron sometidas a extracción con acetona en un extractor Soxhlet (Fig. 3.6, c y d). Este resultado evidencia que el aditivo reaccionó químicamente con la matriz epoxídica. Por otro lado, los mapas elementales obtenidos por rayos-X EDS de las resinas que no fueron extraídas con acetona (Fig. 3.7) evidencian la presencia de silicio en la resina DGEBA/1,2-DCH con 10 phr de PDMS-DGE/1,2-DCH (Fig. 3.7,B), cuyo contenido porcentual atómico, relativo al contenido de carbono y oxígeno se muestra en la Figura 3.7,E. El mapa de silicio, que se muestra en la figura 3.7,b, muestra una distribución uniforme de PDMS en toda la matriz epoxídica. El espectro de rayos X mostró que la señal del pico de Si-K también

está presente en el compuesto. Por lo tanto, el análisis de EDS evidencia la presencia de nanodominios que forman PDMS-DGE con buena dispersión en la resina.



**Fig 3.7** Micrografía SEM y mapas EDS correspondientes y espectro de rayos X de la superficie de la muestra DGEBA/1,2-DCH con 10 phr de PDMS-DGE/1,2-DCH.

### Conclusiones.

Se sintetizó un aducto del elastómero PDMS-DGE con 1,2-DCH para usarlo como modificador de las resinas epoxídicas de DGEBA con 1,2-DCH. Este aditivo mostró ser efectivo en mejorar la tenacidad de las resinas, pues disminuyó el módulo de almacenamiento con el contenido de aducto de PDMS-DGE/1,2-DCH; lo cual se debió a que fue incorporado por reacción química, según se evidenció por su permanencia en la resina, después de ésta fue sometida a extracción con acetona; además, mediante el mapeo por rayos-X EDS se aprecia una distribución uniforme de silicio en la misma en la resina.

### Agradecimientos.

Este trabajo fue posible gracias al apoyo del Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT), a través de la beca para estudios de posgrado 17BEPM0398-11; asimismo al apoyo del Tecnológico Nacional de México (TecNM), mediante el

financiamiento al proyecto de investigación 656.18-PD.

**Referencias.**

- [1] Poornima Vijayan P., Debora Puglia, Mariam Ali S.A. Al-Maadeeda, Jose. M. Kenny, Sabu Thomas, Elastomer/thermoplastic modified epoxy nanocomposites: The hybrid effect of 'micro' and 'nano' scale, *Materials Science and Engineering R* 116 (2017) 1–29.
- [2] H.Q. Pham, M.J. Marks, in: H.F. Mark (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol .9, John Wiley & Sons, 2004, 2017, pp. 678–804.
- [3] R.J. Morgan, Structure-property relations of epoxies used as composite matrices, in *Epoxy Resins and Composites I*, *Advances in Polymer Science*, Vol. 72, Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 1–43.
- [4] S.J. Shaw, Additives and modifiers for epoxy resins, in: B. Ellis (Ed.), *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer, Netherlands, 1993, pp. 117–143.
- [5] D. Maxwell, R.J. Young, A.J. Kinloch, *J. Mater. Sci. Lett.* 3 (1984) 9–12.

**Fibras celulósicas de bagazo de caña tratada con explosión de vapor y modificada química con anhídrido maleico, su influencia en las propiedades mecánicas en composites procesados con poliácido láctico**Elías González<sup>1</sup>, Alfonso Barajas<sup>1</sup>, Rubén González Núñez<sup>1</sup>, Francisco Javier Moscoso Sánchez<sup>2\*</sup>.

1 Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blv. Marcelino García Barragán # 1421, Col. Olímpica, Cp. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

2 Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blv. Marcelino García Barragán # 1421, Col. Olímpica, Cp. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

Francisco Moscoso: [francisco.moscoso@academicos.udg.mx](mailto:francisco.moscoso@academicos.udg.mx)

**Resumen:** Fibra de bagazo de caña fue sometida a pretratamiento ácido/base y explosión de vapor. Posteriormente las fibras fueron modificadas mediante una reacción en solución para inyectar anhídrido maleico (MAPE). Las fibras con tratamiento químico y sin tratamiento se mezclaron con PLA molido y se extruyeron. De los pellets obtenidos se elaboraron placas por moldeo por termocompresión. La caracterización morfológica de los materiales compuestos, se realizó mediante estudios de superficie con microscopía electrónica de barrido (SEM), los cuales revelaron un cambio en la fibra durante la explosión de vapor y modificada con MAPE. Los composites presentaron propiedades mecánicas de esfuerzo a la tensión semejantes al PLA cuando se tiene fibra natural y tratada con explosión de vapor a 10 y 20% en peso de fibra. Sin embargo, cuando se determinó el esfuerzo máximo de flexión las propiedades del PLA fueron mejor que los composites. Los módulos de Young a la tensión de los composites tratados con fibra natural y explosión de vapor, presentaron un ligero aumento en la rigidez. Los módulos de flexión de los composites de PLA y fibra de bagazo de caña tratada con explosión de vapor y MAPE presenta un ligero incremento respecto a los demás materiales compuestos y al material puro.

**Introducción.**

La caña de azúcar, cuenta con una superficie cultivada de cerca de 800 mil hectáreas, equivalente al 3.6% de la superficie agrícola nacional, y aporta cerca del 8.2% del valor de la producción agrícola total [1]. La producción de caña de azúcar en grandes cantidades ha generado una problemática ambiental por la quema del cultivo en el medio agrícola, agotamiento de tierras de cultivo, tala incontrolada (o clandestina), erosión de la tierra, cambios climáticos, etc. Sin embargo, como subproducto, el bagazo de la caña de azúcar, en su gran mayoría es usada, para quemarlo en hornos de la misma industria azucarera para producir vapor, y cogenerar energía. Otro de sus usos, es como combustible en hornos de las ladrilleras; etc. Todo esto genera una producción de CO<sub>2</sub> al ambiente, lo cual no es adecuado. Esta industria genera un impacto ambiental que hay que considerar [2]. La celulosa es el principal componente de la mayoría de las fibras naturales, como algodón, lino, cáñamo, yute, caña, sisal etc. Para obtener la celulosa a partir de fuentes lignocelulósicos, pueden ser aplicados diferentes procesos de síntesis [3, 4]. Uno de los métodos de síntesis, es la digestión ácido-

base, la fibra es tratada con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio y posteriormente se tratara con peróxido [5]. El uso de celulosa en la producción de polímeros ha atraído la atención, debido a su amplia aplicabilidad en productos tales como biocomposites y nanocompuestos[6]. En la actualidad, el poli (ácido láctico) (PLA) es uno de los polímeros biodegradables más atractivos utilizados en los productos alimenticios a corto plazo [8]. EL PLA puede ser procesado con las tecnologías de termoplásticos habituales, tales como extrusión, moldeo por inyección, extrusión de láminas, moldeo por soplado, termoformado y películas, produciendo un sin número de materiales elaborados, como botellas, laminas, perfiles etc [9]. Composites de PLA/ celulosa han sido mezclados para varias aplicaciones [10, 8, 9]. Sin embargo, cuando se usa en la mezcla una matriz hidrofóbica como el PLA y una fase dispersa hidrofílica como la celulosa, se tiene poca compatibilidad y la adhesión interfacial es pobre, debido a la tensión interfacial. Es por esto que es necesario un compatibilizante o la modificación química de la celulosa en la mezcla polimérica. La modificación química se ha publicado en varios artículos en los que

se usa poliglicoles con pesos moleculares variados, como aditivos en las membranas de acetato de celulosa [10-14]. Sin embargo, en procesamiento por termocompresión se tienen pocos reportes de compositos que usen matrices con tratamientos físicos y químicos. El objetivo de este trabajo es extraer celulosa de bagazo de caña y someterla a explosión con vapor y modificar químicamente con anhídrido maleico para elaborar compositos de PLA/celulosa de bagazo de caña modificada, y estudiar sus propiedades mecánicas.

**Parte experimental.**

**Materiales.** El poliácido láctico (PLA) empleado como matriz polimérica. Proveedor NatureWorks, conocido como “Ingeo™ Biopolymer 2003D”, para extrusión de lámina y termoformado, con propiedades de 1.25 g/cm<sup>3</sup>, 2.5 cp y 169 °C. El tratamiento con disolución acuosa de sosa (NaOH) y sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) grado reactivo de Aldrich, denominada licor blanco o lejía, que se introduce en el digestor continuo a una temperatura de cocción de 170 °C con un tiempo de 2 hrs el cual llamamos cocción. Una vez, obtenido la celulosa de caña, se le realizará tratamiento alcalino (mercerización) con NaOH con el fin de eliminar las impurezas en la superficie de la fibra y aumentar la disponibilidad de los grupos -OH. La fibra será sumergida durante 15 minutos en una solución al 2% de NaOH, pasado este tiempo. La fibra se coloca en un cernidor y se lava con abundante agua hasta obtener un pH neutro de la solución, al final se retira la fibra y se deja secar a temperatura ambiente. Posteriormente, una solución al 1% en peso de anhídrido maleico injertado a polietileno (MAPE) en xileno a 90 °C. Con una relación de 100 g fibras por 1 L de solución. Se mezcla durante 30 minutos con agitación constante a 90 °C. Pasado este tiempo las fibras se filtran y se depositan en un recipiente, que se deja en una campana de extracción con flujo convectivo forzado. Hasta obtener peso constante en la fibra y así verificar que el solvente se evaporó [15]. Después, el PLA con agente espumante y celulosa tratada químicamente y sin tratar se mezclan mediante el proceso de extrusión para obtener pellet de los biocompositos. Estos, se fundirán a 170 °C durante dos periodos de tiempo de 5 min cada uno, mediante una máquina de termocompresión para producir placas de 20 x 20 x 0.3 cm<sup>3</sup>. Una vez, realizadas las placas a diferentes concentraciones de

compositos, se cortan, mediante una cortadora laser y se forman las probetas para las pruebas mecánicas de tensión y flexión.

**Resultados y discusión.**

**Micrografías de las fibras y materiales compuestos.**

En la figura 1 se muestran las micrografías de la fibra a 100 X sin tratamiento, cocción y mercerización. En la figura 1A, se muestra la micrografía de la fibra de bagazo de caña sin tratar, se puede observar superficialmente capas de fibra con una parénquima rugoso. En la figura 1B,. La micrografía muestra la celulosa de la fibra de caña tratada por cocción química, la cual se caracteriza por tener un bajo porcentaje de lignina y por su resistencia, ya que las fibras de celulosa quedan intactas y las superficie se observa limpia de grasas (figura 1B). En la figura 1C, se presenta la fibra tratada por cocción y mercerización, el NaOH reacciona con los grupos hidroxilo de la cementación de hemicelulosa del material, y trae la destrucción de la estructura celular y por lo tanto las fibras se dividen en filamentos. Este fenómeno se denomina fibrilación, el cual, rompe el paquete de la fibra, en pedazos más pequeños por la disolución de la hemicelulosa (figura 1C). En las micrografías de la figura 1D, se puede observar mayor presencia de fibras pequeñas, esta fibrilación se debe a la tratamiento por explosión de vapor, la morfología superficial de las fibras observa más suaves, esto quizá se deba al tratamiento de mercerización.

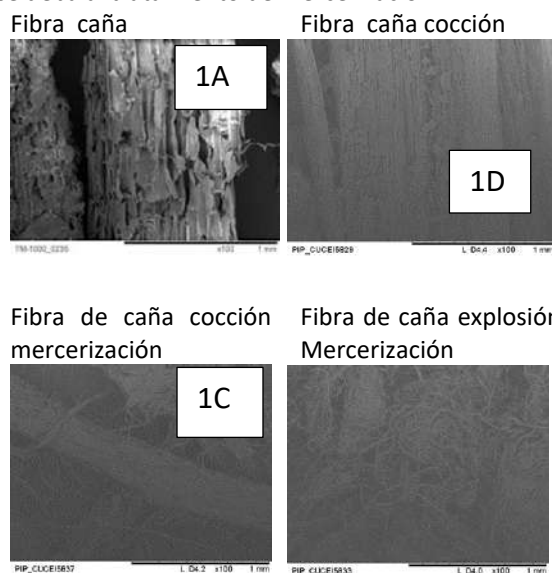
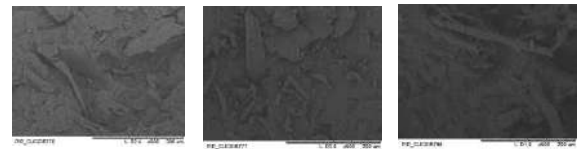


Figura 1 .Micrografías de fibras

**Micrografías de compositos.**

En la figura 2 se presentan los materiales compuestos de poliácido láctico con 5, 10 y 20 % de fibra de bagazo de caña mercerizado, se puede ver en la micrografía el pedazo de fibra unitaria que se dirige más o menos en dirección de la fractura. La superficie expuesta de la fibra de bagazo en PLA confirma que la fibra fue desgarrada por el esfuerzo aplicado, y se observa un espacio entré la fibra y la matriz, en forma de cavidades que pueden observarse como sombras oscuras en las inmediaciones entre la fibra y la matriz, lo cual indica la pobre adherencia de la fibra con la matriz [14]. En figura 2, se presentan el material compuesto PLA/ bagazo de caña procesado por cocción y mercerización. Se observa la superficie libre de impurezas, con una morfología lisa en relación de las fibras y la matriz. Con un aumento en la dispersión de fibras en la matriz de PLA. En la figura 2 el material compuesto de PLA/ fibra caña cocción/ explosión y mercerización, el tamaño del paquete de las fibras se aprecia más pequeño, después del el tratamiento alcalino y la reacción de mercerización, aumentando el área de contacto entre fibras y la matriz de PLA. Se observa una disminución entre el espació de la matriz y la fibras procesadas, esto se puede interpretar como una mejora de la adhesión entre la fibra y la matriz, aumentando la efectividad de la fibra como material de refuerzo [15], especialmente en términos del módulo de tensión y flexión examinados en el presente estudio.



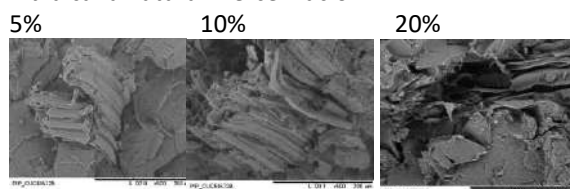
Fibra caña cocción/ explosión mercerización



Figura 2. Micrografías de compositos

En la figura 3 se presentan los módulos de tracción de los compositos de fibra de caña mercerización, fibra de caña *con* explosión de vapor mercerización y fibra de caña explosión de vapor cocción y mercerización comparado con el PLA. En el gráfico se observa que los valores de los módulos de los compositos de fibra de caña mercerización, fibra de caña *explosión de vapor mercerización* son mayor que el de PLA. Por lo tanto, podemos considerar que los resultados proporcionan evidencia de un efecto de refuerzo de las fibras de bagazo en la matriz de PLA en los compositos [16]. Los compositos con fibra de caña y cocción mercerización presentan módulos de tracción, relativamente bajo, a la concentración de 5%, en las demás concentraciones los módulos son semejantes a los de PLA, lo que nos indica, que cuando incrementamos el contenido de fibra esta afecta la fragilidad de los compositos. Esto puede ser debido a la incompatibilidad entre PLA hidrofóbico y hidrófilicidad del bagazo. También a la mala dispersión de la fibra de bagazo que tienden a formar aglomerados que podría convertirse en el punto débil de los materiales compuestos y provoca la fractura temprana [17].

Fibra caña natural mercerización



Fibra caña natural cocción mercerización

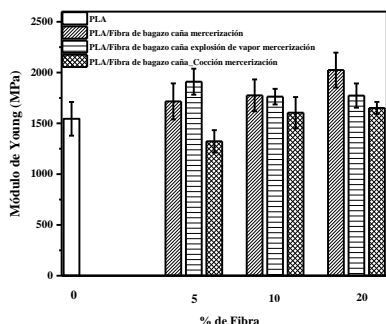


Figura 3. Módulos de tracción de compositos

En la figura 4 se presentan los módulos de flexión, se observa que los compositos con 5, 10 y 20 % fibra de caña explosión mercerización, es 17, 7 y 13 % más flexible comparado con el PLA. Los materiales compuesto elaborados con fibra de caña natural mercerización tienen propiedades similares al PLA y los materiales con compuestos elaborados con fibra/cocción y mercerización tienen propiedades del módulo de flexión un poco inferiores al PLA. De acuerdo con Wang y Col [18] altos módulos del material compuesto, indican transferencia de esfuerzo eficiente entre PLA y la fibra. De los resultados obtenido podemos inferir que compositos con 5, 10 y 20 % fibra de caña/ explosión y mercerización presentan mejoría en el módulo de flexión y podemos considerar, que es una evidencia de una buena transferencia de esfuerzos entre el PLA y la fibra de caña.

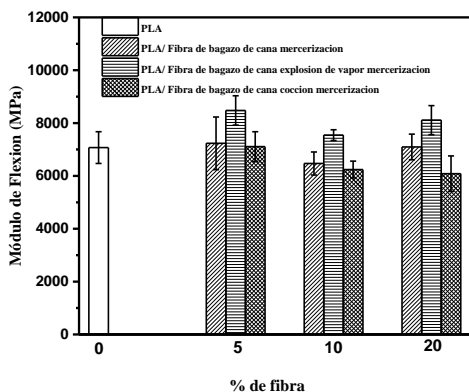


Figura 4. Módulos de flexión de los materiales compuestos.

### Conclusiones.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el desarrollo experimental y posterior análisis se puede concluir lo siguiente: la fibra de caña, fibra de caña cocción/explosión de vapor mercerización y fibra de caña cocción mercerización presentan modificación en su morfología, lo cual ayuda en la propiedades mecánicas de los compositos elaborados. La incorporación del bagazo de caña añadiendo cocción y mercerización, favorece a un cambio en las propiedades mecánicas de los módulos de tensión, presentando un incremento respecto del material puro. Los módulos de flexión, de los compositos con 5, 10 y 20 % fibra de caña cocción / explosión de vapor mercerización, es 17, 7 y 13 % más flexible que la matriz del PLA.

### Agradecimientos.

CONACYT, Universidad de Guadalajara CUCEI.

### Referencias.

1. Análisis a nivel nacional de la producción de caña de azúcar. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Impreso en México; **1998**, ISBN 970-13-1179-5
2. Unday Gil Z. Estudio del impacto ambiental del uso del bagazo como fuente de energía en centrales azucareras en Cuba. Estudio de caso "Melanio Hernández". Universidad de Girona. Tesis doctoral; julio, **2005**.
3. Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr Polym*, **2012**, 87, 963–979.
4. Azizi Samir, M.A; Alloin, F; Dufresne, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromol*, **2005**, 6, 612–626.
5. Mullinari D.R., Voorwald H.J. C., Cioffi M.O., Rocha G.J. Pinto Da Silva MC. Surface Modification of Sugarcane Bagasse Cellulose and its Effect on Mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. *BioResources*. **2010**, 2, 661-671.
6. Moon R.J., Martini A; Nairn J; Siminsen J; Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem Soc Rev*, **2011**, 40, 3941-3994.

7. Fortunati E, Armentano I, Iannoni A, Barbale M, Zaccheo S, Scavone M. Multifunctional poly(lactide acid) composites: Mechanical, antibacterial, and degradation properties. *J App Polym Sci*, **2012**, 124, 87-98.
8. Arrieta MP, Fortunati E, Dominici F, Rayón E, López J, Kenny JM. Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. *Carbohyd Polym*, **2014**, 107, 16-24.
9. Bras J., Hassan M.L., Bruzesse C., Hassanb E. A., El-Wakil N.A., Dufresne A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. *Ind Crop and Prod*, **2010**, 32, 627-633.
10. Auras R., Harte RB., and Selke B.S An Overview of Polylactides as Packaging *Mater Macro Biosci*, **2004**, 4, 835-864.
11. Rodrigues Filho G, Toledo LC, Cerqueira DA, Assunção RMN, Meireles CS, Otaguro H, Rogero SO, Lugão AB (2007). Characterization of cellulose triacetate membranes, produced from sugarcane bagasse, using PEG 600 as additive. *Polym Bull*, 59:73
12. Idris A, Yet LK. The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate asymmetric dialysis membrane performance. *J Membrane Sci*, **2006**, 280, 920.
13. Wang FJ, Yang YY, Zhang XZ, Zhu X, Chung TS and Moochhala S. Cellulose acetate membranes for transdermal delivery of scopolamine base. *Mater Sci Eng C*, **2002**, 20, 93- 100.
14. Saw, S.K. & Datta, C., Thermomechanical properties of jute/bagasse hybrid fibre reinforced epoxy thermoset composites. *BioResources*, **2009**, 4, 1455-1476.
15. Boontima B. • Noomhorm A. Puttanlek C. Uttapap D. and Rungsardthong V. Mechanical Properties of Sugarcane Bagasse Fiber-Reinforced Soy Based Biocomposites. *J Polym Environ*, **2015**, 23, 97-106.
16. Teixeira E. M; Curvelo A.S; Corrêa A.C., Marconcinia J.M., Glenn G.M.. Mattoso L.H.C. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products*, **2012**, 37, 61- 68.
17. Wang L; Tong Z; Ingram L.O; Cheng O; and Matthews S) Green Composites of Poly (Lactic Acid) and Sugarcane Bagasse Residues from Bio-refinery Processes. *J Polym Environ*, **2013**, 21, 780-788.



## Modificación superficial mediante el proceso de cristalización inducida controlada en tubería de policarbonato

Italo Martínez-Ponce<sup>a\*</sup>, Norma Angélica Aguilar-Suárez<sup>a</sup>, Adriana López-León<sup>a</sup>, José Manuel Rojas-García<sup>a</sup>, Sergio Barrientos-Ramírez<sup>b</sup>, Georgina Montes de Oca-Ramírez<sup>a</sup>

a) Ciateq AC, Circuito de la Industrial Poniente Lote 11 Mza. 3 No. 11, Parque Industrial ExHacienda Doña Rosa, Lerma de Villada, Estado de México, México, CP 52004, italo.martinez@ciateq.mx

b) Universidad Anáhuac, Av. Universidad Anáhuac 46, Col. Lomas Anáhuac Huixquilucan, Estado de México, México, C.P. 52786.

**Resumen:** La modificación en un producto de policarbonato para incrementar su hidrofobicidad a nivel superficial e impedir su ensuciamiento es un tema de gran interés que ha sido ampliamente estudiado. Sin embargo, al llevar a cabo este proceso se presenta la pérdida de propiedades ópticas, tales como la transmitancia a la luz y se genera un incremento en el “haze” o nublamiento. Así, en este trabajo se estudia un método de cristalización inducida vía un disolvente o mezcla de ellos y su efecto sobre la superficie de un tubo de policarbonato, con la finalidad de no modificar significativamente sus propiedades ópticas. Para aplicar el disolvente y otros recubrimientos superficiales se desarrolló un dispositivo automatizado que permite controlar y estudiar los siguientes parámetros: tipo y cantidad de disolvente, tipo y cantidad de coagulante, tiempo de residencia, temperatura de secado y tiempo de secado. Para validar la modificación superficial del policarbonato se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), ángulo de contacto y transmitancia a la luz. Los resultados indican que el proceso fue eficiente para la aplicación de los disolventes y la modificación superficial presenta homogeneidad.

### Introducción.

La modificación superficial de policarbonato para incrementar su hidrofobicidad (1,2) a través de la cristalización inducida vía disolvente (3,4,5) y coagulación (6) ha sido ampliamente estudiada en películas (1,7) y placas (8); sin embargo, para tubería de policarbonato no hay estudios reportados hasta el momento.

El objetivo del presente trabajo es reducir la adherencia de material que ocurre en la superficie de la tubería de policarbonato usada para el transporte de materia orgánica, sin disminuir más del 15 % su transmitancia natural.

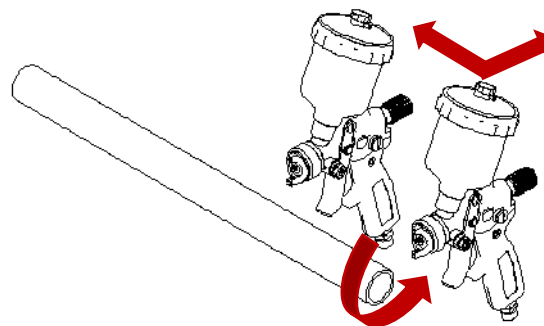
### Parte experimental.

Con intención de extrapolar este estudio a nivel industrial, se seleccionó la acetona (9,10) para inducir la cristalización y el agua desionizada como coagulante (6).

**Materiales.** El tubo de policarbonato de 25.4 mm de diámetro interno y espesor de pared 3 mm, fue extruido en instalaciones de Ciateq Estado de México con la resina Lexan EX1312T de Sabic.

Se usaron acetona (pureza 99.5%, PM: 58.08 g/mol) de Sigma Aldrich y agua desionizada (PM: 18.02 g/mol) de Hycel de México, como disolvente y coagulante para la cristalización, respectivamente.

**Instrumentación.** El equipo para la aplicación del disolvente/coagulante por aspersión “I.M.P.coater” mostrado en la Figura 1, fue desarrollado por Ciateq Estado de México. Este equipo tiene la capacidad de controlar los parámetros: velocidad de rotación del tubo, tipo y cantidad de disolvente aplicado, tipo y cantidad de coagulante aplicado y tiempo de residencia.



**Figura 1.** Esquema del equipo de aplicación de disolventes por aspersión sobre tubería.

El sistema para la medición de ángulo de contacto fue desarrollado por Ciateq Estado de México.

El estudio de transmitancia se realizó con un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 300 de Thermo Scientific.

La morfología superficial se estudió con un microscopio electrónico de barrido JSM-IT100 HV/LV TUNGSTEN/LAB6 de JEOL.

### Metodología.

A continuación, se presenta las condiciones del proceso de aspersión en los tubos usando el equipo I.M.P.coater:

- Presión de aire de 0.2MPa, para lograr la correcta aspersión de la acetona y del agua desionizada.
- Velocidad de rotación del tubo de policarbonato de 60 r.p.m., para garantizar una aplicación uniforme.
- Velocidad lineal del aplicador de acetona de 40 mm/s, para depositar y mantener una capa constante sobre toda la superficie de la tubería.
- Velocidad lineal del aplicador del agua desionizada de 80 mm/s, para depositar una capa muy delgada sobre toda la superficie de la tubería.

Se realizaron dos diseños de experimentos a temperatura ambiente de  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con humedad relativa de  $50\% \pm 5\%$ :

*Primer Diseño.* Aplicación de acetona sobre la superficie de la tubería, considerando tiempos de exposición de 1, 3, 5, 7 y 10 minutos.

*Segundo Diseño.* Aplicación de acetona (considerando tiempos de exposición de 1, 3, 5, 7 y 10 minutos). Seguido de un tiempo de espera de 2 minutos (necesario para lograr una evaporación parcial de la acetona). Finalmente, aplicación de agua desionizada para mejorar el efecto de la cristalización.

Para el estudio de ángulo de contacto se utilizó agua desionizada y el software ImageJ para el análisis correspondiente. Cada medición se realizó por triplicado para obtener un valor promedio.

La transmitancia se midió en el espectro visible (que corresponde al rango de longitud de onda de 400 hasta 700 nm), tomando tres mediciones por cada muestra generada.

Para la preparación de los materiales para análisis de morfología, previo al estudio de microscopía electrónica de barrido, se utilizó el equipo ION-

COATER KIC-1A de COXEM para aplicar un recubrimiento de oro (20 nm de espesor) sobre las muestras generadas. El microscopio electrónico de barrido se ajustó a 1kV con una amplificación de 6,000x y la generación de imagen se realizó empleando el detector de electrones secundarios.

### Resultados y discusión.

**Ángulo de contacto.** La exposición del policarbonato a acetona promueve el hinchamiento y reordenamiento molecular (3), además se reduce la temperatura de transición vítrea, lo que permite que inicie el proceso de cristalización incluso a temperatura ambiente (2). Si se agrega una mínima cantidad de agua desionizada al polímero hinchado, la cristalización genera una estructura jerárquica con mayor rugosidad (6), incrementando la hidrofobicidad del polímero.

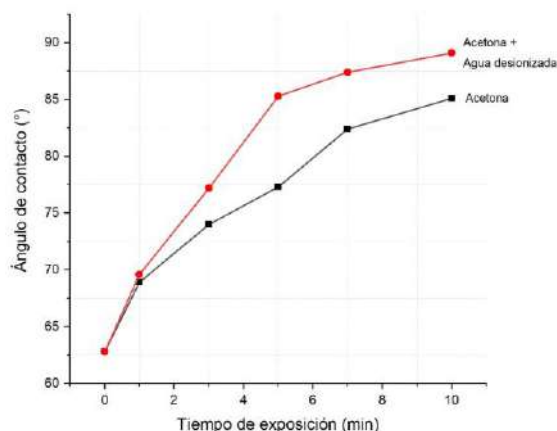
En la Tabla 1 se muestra el incremento del ángulo de contacto del policarbonato cuando se expone a acetona y a acetona + agua desionizada, observándose que, a mayor tiempo de exposición, también lo será el ángulo de contacto resultante.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos de la medición de ángulo de contacto para el policarbonato modificado superficialmente.

	ÁNGULO DE CONTACTO (°)	
	Acetona	Acetona + Agua desionizada
Sin tratar	62.8	62.8
1 min	68.9	69.6
3 min	74.0	77.2
5 min	77.3	85.3
7 min	82.4	87.4
10 min	85.1	89.1

En la Figura 2 se puede observar que el tratamiento del policarbonato con acetona + agua desionizada incrementa más rápido el ángulo de contacto, demostrando que se genera una estructura jerárquica en la superficie, en congruencia con estudios previos (6). Así, la diferencia entre el ángulo de contacto a los 3 min y 7 min de exposición es de  $10.2^{\circ}$ , que es un valor significativo.

En el tratamiento de policarbonato con acetona, se tiene una diferencia de  $8.4^{\circ}$  entre el tiempo de exposición de 3 min y 7 min, observándose solamente un ligero incremento en éste para un tiempo de 10 min.



**Figura 2.** Comportamiento del ángulo de contacto con la exposición del polycarbonato a acetona y a acetona + agua desionizada.

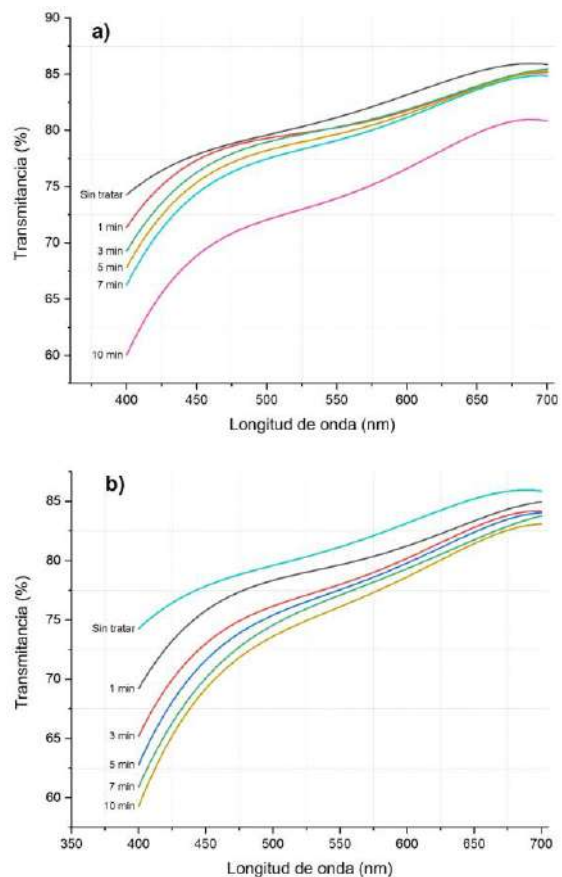
**Transmitancia.** En la Tabla 2 se muestra el promedio del porcentaje de transmitancia para cada uno de los diseños experimentales. El polycarbonato virgen tiene una transmitancia promedio de 80.2 % ya que la resina Lexan EX1312T fue desarrollada para uso en exteriores, por lo tanto, cuenta con estabilizadores UV que disminuyen su transparencia natural. En general, durante el estudio se observó una disminución máxima del 10% de transmitancia para ambos diseños experimentales, que corresponde a un valor aceptable para la aplicación se le dará a la tubería.

**Tabla 2.** Resultados obtenidos del valor promedio de la transmitancia en el espectro visible.

	TRANSMITANCIA (%)	
	Acetona	Acetona + Agua desionizada
Sin tratar	80.2	80.2
1 min	78.4	77.0
3 min	77.4	74.8
5 min	76.5	73.4
7 min	75.7	72.3
10 min	70.8	71.2

Como se puede observar en la Figura 3a, para el tratamiento con acetona, la transmitancia disminuye de manera gradual hasta un tiempo de exposición de 7 min, y para 10 min el cambio es más alto.

Por el contrario, para la acetona + agua desionizada, la transmitancia bajó rápidamente hasta los 3 min de exposición, después de este tiempo, las variaciones ocurren de manera gradual en todos los tiempos de exposición (Figura 3b).



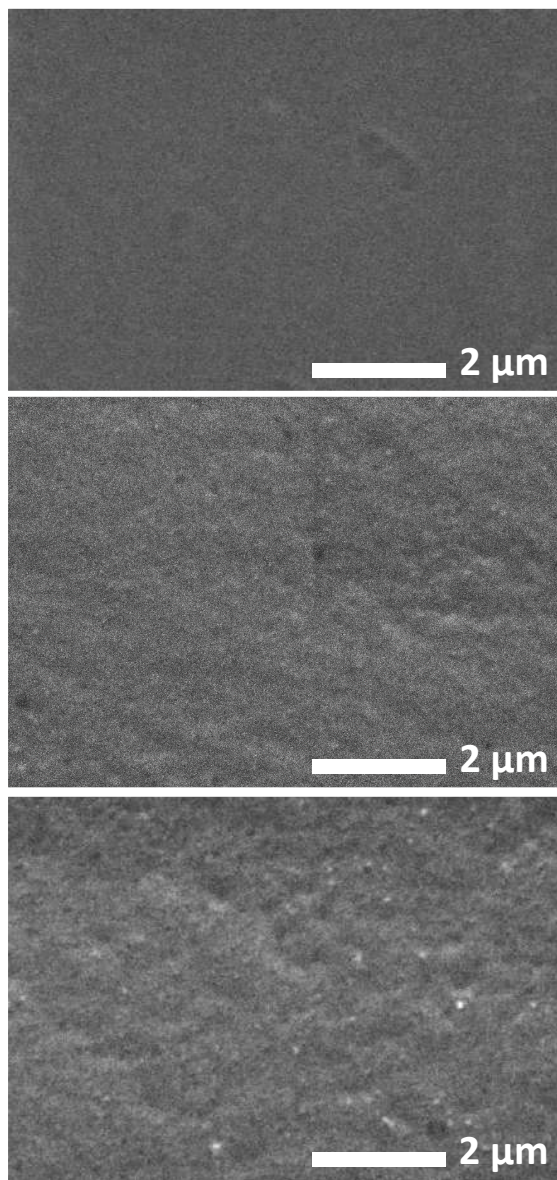
**Figura 3.** Transmitancia del tubo de polycarbonato a diferentes tiempos de exposición, a) con acetona y b) con acetona + agua desionizada.

**Morfología.** En la Figura 4 se presenta la morfología de la superficie del polycarbonato analizado para ambos diseños experimentales en un tiempo de exposición de 5 min, determinada por SEM.

Como se puede observar en la Figura 4a, que corresponde al polycarbonato sin tratamiento, la superficie es completamente lisa.

Las Figuras 4b y 4c denotan diferencias en contraste, observándose mayor rugosidad que en la Figura 4a debido al tratamiento químico aplicado.

El tratamiento de acetona + agua desionizada (Figura 4c) presenta la mayor rugosidad observada, generada por la cristalización superficial jerárquica del polycarbonato, lo cual es congruente con los resultados obtenidos de ángulo de contacto y transmitancia,



**Figura 4.** Morfología del tubo de policarbonato a 6,000x, a) Sin tratamiento, b) Acetona por 5 min, c) Acetona + agua desionizada por 5 min.

### Conclusiones.

El uso de acetona y agua desionizada producen modificación superficial en policarbonato debido a una reconfiguración cristalina del plástico evidenciada por los cambios significativos en el ángulo de contacto, en su transmitancia y en su morfología. El dispositivo empleado durante el proceso de cristalización de los tubos de policarbonato permitió generar una superficie homogénea en el material, lo que impactará directamente en su desempeño.

### Referencias.

- Owais, A.; Khaled, M. M.; Yilbas, B. S.; Abu-Dehir, N.; Varanasi, K. K. Surface and wetting characteristics of textured bisphenol-A based polycarbonate surfaces: Acetone-induced crystallization texturing methods. *Applied Polymer Science* **2016**.
- Latte, S. S.; Terashima, C.; Nakata, K.; Fujishima, A. Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf. *Molecules* **2014**, *19*, 4256-4283.
- Cui, Y.; Paxson, A. T.; Smyth, K. M.; Varanasi, K. K. Hierarchical polymeric textures via solvent-induced phase transformation: A single-step production of large-area superhydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces* **2012**, *394*, 8-13.
- Turska, E.; Janeczek, H. Liquid-induced crystallization of a bisphenol-A polycarbonate. *Polymer* **1979**, *20*, 855-858.
- Turska, E.; Benecki, W. Studies of Liquid-Induced Crystallization of Bisphenol A Polycarbonate. *Applied Polymer Science* **1979**, *23*, 3489-3500.
- Zhao, N.; Weng, L.; Zhang, X.; Xie, Q.; Zhang, X.; Xu, J. A Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Surface Prepared by Solvent-Induced Crystallization. *CHEMPHYSICHEM* **2006**, *7*, 824-827.
- Mohamed, H. F. M.; Owais, A. Tracking free volume changes in bisphenol-a based polycarbonate sheets after treatment with liquid acetone. *Polymer Research* **2018**, *25* (28).
- Zhou, Y.; Jiang, L.; Li, G. The effect of crystallization on hydrolytic stability of polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98*, 1465-1472.
- Heiss, H. L. The classification of Solvents for bis-Phenol-A Polycarbonate. *Polymer Engineering and Science* **1979**, *19* (9), 625-637.
- Omena de Oliveira, F. L. B.; Moreire Leite, M. C. A.; Couto, L. O.; Correia, T. R. Study on bisphenol-A polycarbonates samples crystallized by acetone vapor induction. *Polymer Bulletin* **2011**, *67*, 1045-1057.

## **Obtención de hidrogel de quitosano modificado con ácido acrílico y entrecruzado con vinilpirrolidona.**

Patricia Vega Sánchez<sup>a\*</sup>, Ana Claudia Lara Ceniceros<sup>a</sup>, Mónica Araceli Vaquera Martínez<sup>a</sup>, Tania Ernestina Lara Ceniceros<sup>b</sup>, María Auxiliadora Valdés Flores<sup>a</sup>.

a) Facultad de Ciencias Químicas, Cuerpo Académico de Materiales Avanzados, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza e Ing. José Cárdenas, Col República, C.P 25280, México. e-mail: [patriciavega@uadec.edu.mx](mailto:patriciavega@uadec.edu.mx); b) Centro de Investigación de Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Unidad Monterrey), Alianza Norte 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, C.P. 66628, Apodaca, Nuevo León, México.

### **Resumen:**

Debido a la importancia de sintetizar materiales biodegradables y biocompatibles se planteó el presente trabajo cuyo objetivo es obtener hidrogeles a partir de quitosano (QS) modificado con ácido acrílico (AA) en ácido acético (AcOH) y ácido clorhídrico (HCl), y su posterior entrecruzamiento con 1-vinil-2-pirrolidona (VP) caracterizándolos por FTIR y TGA.

En el espectro IR del producto (QS-AA) se observa un corrimiento de la banda en  $1696\text{ cm}^{-1}$  del carbonilo del ácido acrílico, lo que indica la modificación del quitosano; en el espectro IR del producto QS-AA-VP, no se observa la banda correspondiente a la vibración del alargamiento del enlace C=C presentes en la VP y el quitosano modificado con AA. Lo anterior nos permite concluir que se llevó a cabo el entrecruzamiento.

En el análisis termogravimétrico se observa la disminución de la temperatura de descomposición en los productos modificados (QS-AA) y los polímeros entrecruzados (QS-AA-VP) en comparación con la materia prima en ambos medios de reacción (HCl y AcOH). La funcionalización del quitosano con AA afecta la estabilidad térmica del QS, sin embargo al entrecruzar el polímero modificado se mejora la estabilidad térmica en ambos medios, superando la estabilidad térmica de los materiales obtenidos en AcOH.

### **Introducción.**

Un hidrogel es una red tridimensional conformada de cadenas flexibles de polímeros que absorben cantidades considerables de agua; son hidrófilos, blandos, elásticos e insolubles en agua además de que se hinchan en presencia de ella, aumentando apreciablemente su volumen mientras mantienen la forma hasta alcanzar el equilibrio físico químico, además de tener una gran resistencia mecánica (Arredondo y Londoño, 2009).

La síntesis de hidrogeles se ha orientado a la absorción de iones metálicos; los hidrogeles con grupos ácidos (acrílico, itacónico, maleico, aspártico) (Akkas y Güven, 2000; Rojas de Gáscue et al., 2010; Katime y Rodríguez, 2001; Zhao et al., 2006), son eficientes interaccionando con elementos como el Cu, Mg, Na, Ni entre otros, comprobando su efecto descontaminante incluso en aguas residuales de una empresa automotriz (Rojas de Gáscue et al., 2010) o en soluciones de acetato de uranilo (Akkas y Güven, 2000). Otras aplicaciones de estos materiales son en productos de higiene personal, agricultura, forestales y horticultura (Buchholz y Graham, 1998; Mohana y

Padmanabha, 2001; Kiatkamjornwong y Phunchareon, 1999), acondicionamiento de suelos (Buchholz y Graham, 1998), liberación controlada de fármacos (Katime et al., 1999), materiales de construcción, cableado eléctrico y sensores (Buchholz y Graham, 1998; Okay, 2011), entre otras.

Los hidrogeles entrecruzados físicamente están formados por interacciones iónicas entre las moléculas mientras que los hidrogeles químicamente entrecruzados se obtienen por diferentes métodos como polimerización térmica, radiación y por radicales libres formando enlaces covalentes entre moléculas (Laftah et al., 2011).

Los hidrogeles naturales son muy interesantes debido a su naturaleza ecoamigable, biodegradabilidad, bajo costo y abundantes materias primas. Entre los hidrogeles naturales superabsorbentes los que presentan actividad antibacteriana y biocompatibilidad son de mucho interés. Los hidrogeles preparados usando polímeros naturales se usan para diseñar sistemas de liberación controlada de medicamentos.

La quitina, un polisacárido lineal, es un constituyente principal del exoesqueleto de insectos y paredes celulares de hongos y crustáceos compuesto de 1,4-N-acetilglucosamina. Es insoluble en la mayoría de los solventes comunes debido a la estructura cristalina que presenta puentes de hidrogeno entre grupos hidroxilo, carbonilo y acetamida. El producto obtenido después de su deacetilación es el quitosano, compuesto de unidades glucosamina y N-acetilglucosamina. El quitosano es el polímero más ampliamente usado en el campo farmacéutico y bilógico ya que es biocompatible, biodegradable y mucoadhesivo (Elgadir et al., 2015). El quitosano tiene actividad antimicrobiana, cicatrizante y actividad hemostática que lo hace un material promisorio en el campo biomédico. En el campo de la investigación, el quitosano ha sido procesado en diferentes formulaciones como, geles, esferas, membranas, esponjas, andamios, nanopartículas, nanocompositos y biosensores (Jayakumar et al., 2010; Gilani et al., 2017; Dervisevic et al., 2017).

Un agente entrecruzante es la N-vinilpirrolidona (VP), que junto con su polímero forman parte del grupo de componentes biocompatibles de primera elección en el diseño de biomateriales. Se usa en cosmética, artículos de higiene personal, pinturas, adhesivos, lentes de contacto y es uno de los materiales sintéticos con más historia en el campo de las aplicaciones biomédicas. Está aprobado para este uso por la Food and Drug Administration (FDA) (Gómez, 2013).

### Parte experimental.

#### Materiales.

Quitosano de conchas de camarón: (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>) Polímero base. Grado práctico, Aldrich.

Ácido acrílico: (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) Agente modificante, Grado reactivo, Aldrich.

Ácido 4,4-azobis(-4-cianopentanóico): ACVA (C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), iniciador de radicales libres, 98% de pureza, Fulka.

1-vinil-2-pirrolidona: (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO), agente entrecruzante, 99% de pureza, Aldrich.

Parrilla de calentamiento y agitación magnética, balanza analítica: capacidad 210 g, estufa de calentamiento, estufa de vacío y potenciómetro.

**Modificación del quitosano con ácido acrílico.** Se preparó una solución de ácido acético 0.5 M y otra de

ácido clorhídrico 0.003 M a las cuales se les midió el pH con un potenciómetro debido a que la síntesis del hidrogel se favorece a pH ácido. Se agregaron 50 mL de cada disolución a 0.50 g de quitosano de conchas de camarón (grado práctico, Aldrich) para su disolución y se dejaron en agitación en una parrilla sobre un baño de arena por una hora. Al quitosano disuelto se le agregaron 0.05 mL de ácido acrílico (grado reactivo, Aldrich) y se dejaron en agitación a 80 °C por dos horas. El producto obtenido se etiquetó como quitosano modificado en ácido acético (QS-AA1) y en ácido clorhídrico (QS-AA2) y se secó en una estufa de vacío.

**Entrecruzamiento de quitosano modificado con 1-vinil-2-pirrolidona.** Se pesaron 0.5 g de quitosano que se modificó con ácido acrílico, uno disuelto en ácido acético (QS-AA-1) y el otro en HCl (QS-AA-2), y se agregaron 45 mL de ácido acético 0.5 M y HCl 0.003 M respectivamente hasta disolverlo con agitación a 80°C.

Por otro lado, se preparó una solución por duplicado con 0.0125g del iniciador de radicales libres: ácido 4,4-azobis(-4-cianopentanóico), ACVA, y 0.5 mL del agente entrecruzante 1-vinil-2-pirrolidona a 72-75°C. Esta solución se agregó al quitosano modificado disuelto y se calentó a ebullición hasta la formación del hidrogel, el cual fue secado a vacío.

**Cinética de hinchamiento de los hidrogeles QS-AA-VP.** Se pesó una cantidad conocida del hidrogel y se cubrió con agua destilada, se pesó cada hora por tres horas continuas, después a las 24 horas y por último se secó en una estufa a 80°C hasta que regresó a su peso inicial.

**Instrumentación.** Las materias primas y los hidrogeles se caracterizaron por FTIR (Infrarrojo por transformadas de Fourier) por reflectancia total atenuada y por TGA (análisis termogravimétrico).

### Resultados y discusión.

#### Modificación de quitosano con ácido acrílico.

El polímero natural base de los hidrogeles sintetizados es el quitosano, cuya fórmula molecular se presenta en la figura 1.

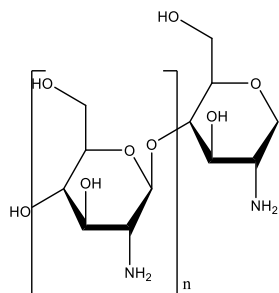


Figura 1. Estructura del quitosano.

El espectro de infrarrojo de este compuesto (figura 2) presenta una banda en  $3357\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del O-H, otra más en  $2868\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del C-H, en  $1657\text{ cm}^{-1}$  una banda que corresponde a la amina primaria, en  $1380\text{ cm}^{-1}$  a la tensión del enlace C-N y en  $1019\text{ cm}^{-1}$  a la tensión del C-O.

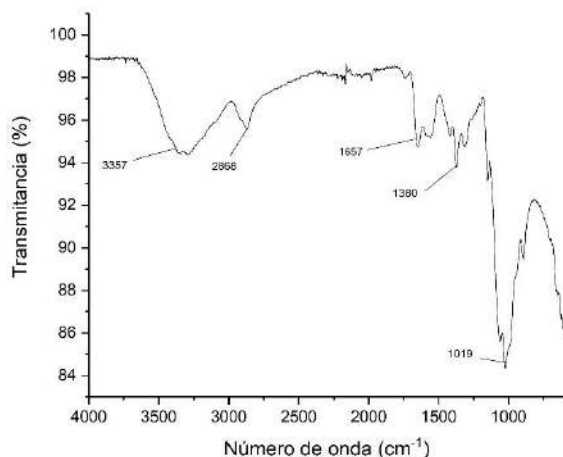


Figura 2. Espectro infrarrojo correspondiente al quitosano, polímero natural base.

Como agente modificante se utilizó ácido acrílico (figura 3) el cual presenta bandas características, en IR, que se muestran en la figura 4 (color negro). La señal de  $3424\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del grupo O-H del ácido carboxílico, mientras que la banda en  $1696\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento del grupo C=O y una más en  $1612\text{ cm}^{-1}$  que se debe al estiramiento del doble enlace C=C vinílico.

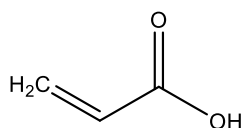


Figura 3. Estructura del agente modificante ácido acrílico.

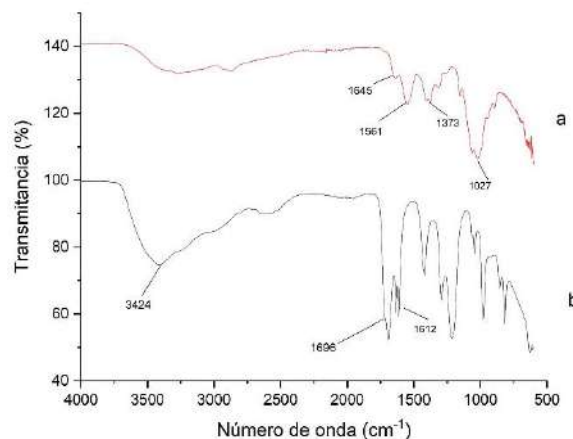


Figura 4. Espectros de infrarrojo del a) quitosano modificado y b) ácido acrílico.

Al analizar el espectro infrarrojo correspondiente al quitosano diluido en ácido acético y modificado con ácido acrílico QS-AA-1, Figura 6 espectro superior rojo, puede observarse la ausencia de la banda en  $1696\text{ cm}^{-1}$  del agente modificante ácido acrílico que se debía al estiramiento del grupo C=O del ácido. Se observan además las bandas en  $1645\text{ cm}^{-1}$  y en  $1561\text{ cm}^{-1}$  debidas al C=O del éster formado y al C=C vinílico, además de la banda en  $1027\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión del enlace C-O de éster, lo cual nos indica que se obtuvo un producto modificado.

#### Entrecruzamiento de quitosano modificado con 1-vinil-2-pirrolidona.

La 1-vinil-2-pirrolidona, cuya estructura se muestra en la figura 5, se utilizó como agente entrecruzante y presenta las bandas características de una lactama, figura 6.

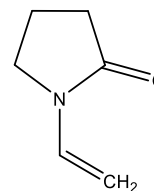


Figura 5. Estructura del agente entrecruzante 1-vinil-2-pirrolidona.

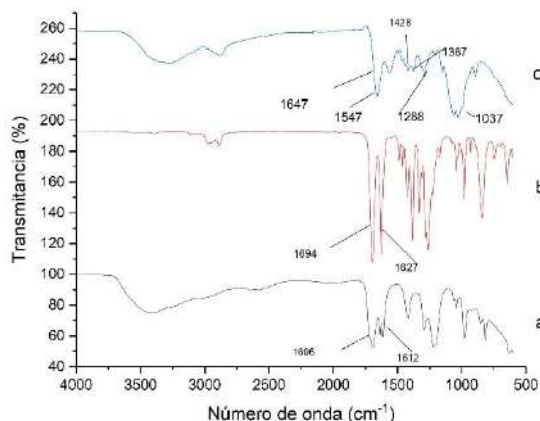


Figura 6. Espectros de infrarrojo de las materias primas a) ácido acrílico, b) vinilpirrolidona y del hidrogel c) QS-AA-VP.

En el espectro b de la figura 6 se observa una banda en  $1627\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del alargamiento del enlace  $\text{C}=\text{C}$  del grupo vinilo y otra en  $1694\text{ cm}^{-1}$  que se le atribuye al estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carbonilo, las bandas en  $1266$  y  $1287\text{ cm}^{-1}$  corresponden al enlace  $\text{C}-\text{N}$  del grupo amida. El espectro a corresponde al ácido acrílico.

Al analizar el espectro infrarrojo correspondiente al hidrogel QS-AA-VP-1 (figura 6, espectro c) ya no se observa en  $1627\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente a la vibración del alargamiento del enlace  $\text{C}=\text{C}$  del grupo vinilo del agente entrecruzante, lo que indica que efectivamente el quitosano modificado reaccionó con la VP, llevándose a cabo el entrecruzamiento que se refleja consecuentemente en la formación del hidrogel correspondiente.

### Cinética de hinchamiento de los hidrogeles QS-AA-VP.

Se calculó el porcentaje de hinchamiento en función del tiempo (figura 7), observando que el hidrogel 1 (en HCl) presenta la mayor capacidad de absorber agua. Utilizando la fórmula siguiente donde  $W_h$  es el peso del hidrogel húmedo y  $W_0$  es el peso inicial (hidrogel seco).

$$\%H = \left( \frac{W_h - W_0}{W_0} \right) \times 100$$

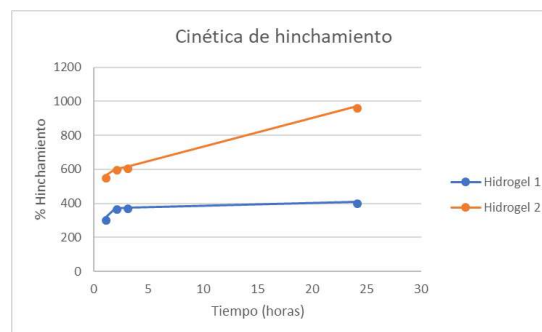


Figura 7. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo.

### Análisis termogravimétrico.

En el análisis termogravimétrico se observa que en ambos sistemas disminuye la temperatura de descomposición del material modificado y el polímero entrecruzado en comparación con la materia prima en ambos medios de reacción (HCl, figura 9 y AcOH, figura 8). En la funcionalización del quitosano con ácido acrílico se afecta la estabilidad térmica del polímero natural, este comportamiento se puede atribuir a la formación de radicales libre en el grupo vinilo insertado que facilitan la fragmentación de la cadena original de quitosano, así como el desprendimiento de las cadenas hidrocarbonadas de bajo peso molecular. Al entrecruzar el polímero modificado con las cadenas de vinilpirrolidona se mejora la estabilidad térmica del material en ambos medios, superando en ambos casos la estabilidad térmica de los materiales obtenidos en AcOH.

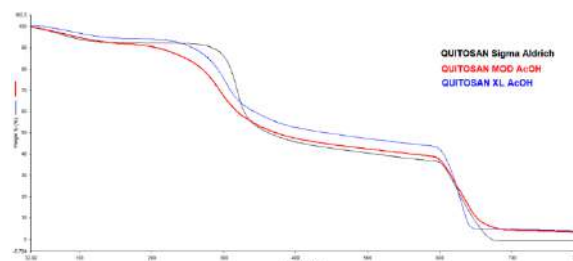
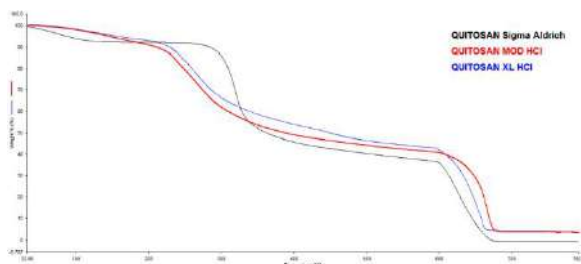


Figura 8. Termogramas de quitosano (materia prima, color negro), quitosano modificado (color rojo) y quitosano entrecruzado (color azul) en ácido acético.





**Figura 9.** Termogramas de quitosano (materia prima, color negro), quitosano modificado (color rojo) y quitosano entrecruzado (color azul) en ácido clorhídrico.

### Conclusiones.

Se obtuvieron los hidrogeles producto del entrecruzamiento del quitosano con ácido acrílico y 1-vinil-2-pirrolidona.

El producto de la reacción entre quitosano, ácido acrílico y 1-vinil-2-pirrolidona presentó un alto porcentaje de hinchamiento.

El hidrogel producto del entrecruzamiento entre el QS-AA y VP en AcOH presentó mayor estabilidad térmica.

### Agradecimientos.

A la Secretaria de Educación Pública, SEP, por el financiamiento del proyecto "Síntesis y Caracterización de Compositos de Matriz Polimérica Reforzada con Desechos Siderúrgicos para la Remoción de Metales Pesados en Solución Acuosa" (UACOAH-CA-113) aprobado en la convocatoria 2017 para el Fortalecimiento de Cuerpos Académicos.

### Referencias.

Akkas, P.; Güven, O. Enhancement of uranyl ion uptake by prestructuring of acrylamide-maleic acid hydrogels. *J Appl Polym Sci.* **2000**, *78*, 284-289.

Arredondo Peñaranda, A.; Londoño López, M. E. Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos. *Revista Ingeniería Biomédica.* **2009**, *3*, 83-94.

Buchholz, F. L.; Graham, A. T. The structure and properties of superabsorbent polyacrylates. *Modern superabsorbent polymer technology*, Wiley-VCH, **1998**.

Dervisevic, M.; Dervisevic, E.; Çevik, E.; Şenel, M. Novel electrochemical xanthine biosensor based on chitosan-polypyrrole-gold nanoparticles hybrid bio-nanocomposite platform. *J. Food Drug Anal.* **2017**, *25*, 510-519.

Elgadir, M. A.; Uddin, M. S.; Ferdosh, S.; Adam, A.; Chowdhury, A. J. K.; Sarker, M. Z. I. J. Impact of chitosan composites and chitosan nanoparticle composites on various drug delivery systems: A review. *J. Food Drug Anal.* **2015**, *23*, 619-629.

Gilani, S.; Mir, S.; Masood, M.; Khan, A. K.; Rashid, R.; Azhar, S.; Akhtar, R.; Ashraf, M. N.; Waqa, M. K.; Murtaza, G. Triple-component nanocomposite films prepared using a casting method: Its potential in drug delivery. *J. Food Drug Anal.* **2017**, *26*, 887-902.

Gómez Tardajos, M. Nuevos materiales de interés biomédico a partir de la funcionalización de Vinilpirrolidona. Tesis doctoral: Universidad Complutense de Madrid, **2013**.

Jayakumar, R.; Menon, D.; Manzoor, K.; Nair, S. V.; Tamura, H. Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials—A short review. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*, 227-232.

Katime, I.; Novoa, R.; Daz de Apodaca, E.; Mendizabal, E.; Puig J. Theophylline release from poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels. *Polymer Testing.* **1999**, *18*, 559-566.

Katime, I.; Rodríguez, E. Absorption of metal ions and swelling properties of poly(acrylic acid-co-itaconic acid) hydrogels. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2001**, *38*, 543-558.

Kiatkamjornwong, S.; Phunchareon, P. Influence of reaction parameters on water absorption of neutralized poly(acrylic acid-co-acrylamide) synthesized by inverse suspension polymerization. *Journal of Apply Polymer Science.* **1999**, *72*, 1349-1366.

Laftah, W. A.; Hashim, S.; Ibrahim, A. N. Polymer Hydrogels: A Review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50*, 1475-1486.

Mohana Raju, K.; Padmanabha Raju, M. Synthesis of novel superabsorbing copolymers for agricultural and horticultural applications. *Polymer International*. **2001**, 50, 946-951.

Okay, O. Macroporous copolymer networks. *Progress in Polymer Science*. **2000**, 25, 711-779.

Rojas de Gáscue B.; Ramírez, M.; Prin, JL.; Torres, C.; Bejarano, L.; Villarroel, H.; Rojas, L.; Murillo, M.; Katime, I. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli (ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Rev. Latin Am. Metal. Mat.* **2010**, 30, 28-39.

Zhao, Y.; Kang, J.; Tan, T. Salt-, pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid). *Polymer*. **2006**, 47, 7702-7710.

## Green synthesis of PVP-AuNPs and their use for catalytic reduction of nitrocompounds

Diana García-Terán\*, José Bonilla-Cruz, Tania Lara-Ceniceros

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV-Unidad Monterrey). Advanced Functional Materials & Nanotechnology Group. Polymer Science and Nanotechnology Lab. Av. Alianza Norte 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca-Nuevo León, México, C.P. 66628.

Email: diana.garcia@cimav.edu.mx, tania.lara@cimav.edu.mx

**Abstract:** Nanoparticles morphology (size and shape) is very important to obtain materials with unique properties and potential applications in photonics, information storage, electronic and optical detection systems, therapeutics, diagnostics, photovoltaics, and catalysis. Typically, gold nanoparticles (AuNPs) are synthesized under aqueous process during long reaction times and using toxic reducing agents. In this work we present a simple, green and facile methodology assisted by microwave (MW) in short times, to obtain different morphologies and highly crystalline AuNPs, using Polyvinyl pyrrolidone (PVP) as reducing and stabilizer agent. The morphologies of Au nanostructures can be controlled by the amount of HAuCl<sub>4</sub>. The functional nanocomposites (PVP-AuNPs) with different sizes and morphologies were used as catalytic materials for the *p*-nitroaniline (*p*-NA) and 4-nitrophenol (4-NP) reduction in aqueous media. The reduction is inert to NaBH<sub>4</sub> reaction if it is used alone. But use of any one of this novel PVP-AuNPs effectively catalyzes the reduction. The ratio *p*-NA: NaBH<sub>4</sub> or 4-NP: NaBH<sub>4</sub> was studied in order to optimize the reduction times of nitrocompounds.

### Introduction.

Metal nanoparticles of various shapes and sizes have received considerable attention because of their importance for magnetic, optical, and catalytic applications in a variety of fields<sup>1</sup>. Among the noble metals, gold nanoparticles (AuNPs) of particular interest because of its fascinating properties and potential applications in catalysis<sup>2</sup>, drug delivery<sup>3</sup> and magnetic devices<sup>4</sup>. Most of various methodologies are mainly focused on the preparation of AuNPs from gold salts using different stabilizing and reducing agents such as glucose, citrate, hydrogen peroxide, ascorbic acid, N,N-dimethylformamide, and sodium borohydride<sup>5</sup>. However, these chemicals are highly reactive and pose a potential environmental hazard and biological risks. With the development of new methods, there is a need for "green chemistry" that includes a clean, nontoxic, and environment-friendly method in the synthesis of AuNPs.

Recently, the use of Polyvinyl pyrrolidone (PVP)<sup>6</sup> as both the reducing and stabilizing agents has become important in a green synthesis method of nanomaterials and nanocomposites. Additional to this, the use of microwave irradiation (MW) it provides us a rapid heating capacity with a high penetration power. The importance of the microwave heating lies in the fact that it can heat a substance uniformly and generate homogeneous nucleation

sites as compared to those of conventional heating. The MW heating method has been used to synthesize spherical AuNPs<sup>7</sup>, nanorods and wires<sup>7-8</sup> at a high speed. There is no report for the controlled synthesis of gold nanotadpoles (AuNT) and gold nanosnakes (AuNS).

In order to investigate its potential applications, the resulting product (PVP-AuNPs) were successfully applied as a heterogeneous catalyst in the reduction of *p*-nitroaniline (*p*-NA) and 4-nitrophenol (4-NP) in the presence of sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>).

### Experimental Section.

**Materials.** Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP, Mn = 10,000 Da, Sigma Aldrich). Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar 99.9 +%). All reactives were used as received without any further purification. Deionized water (DI, resistivity = 18 MΩ·cm) was used during all synthetic process.

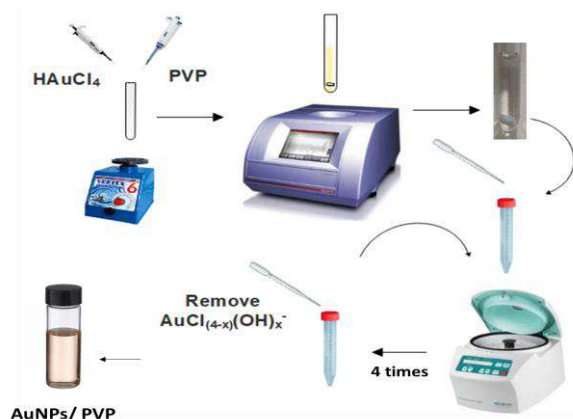
**Instrumentation.** Monowave 300 (Anton Paar). Ultracentrifuge Allegra 64R model was used to wash all solutions(PVP-AuNPs). UV/Vis spectrophotometer Optizen pop was used to follow the nitrocompound reduction. For Scanning transmission electron microscope (STEM) was used FEI Nova NanoSEM 200 to investigate the morphology.

**Synthesis of PVP-AuNPs nanocomposites using microwave irradiation.** A 1% w/v solution of PVP was prepared and kept stirring overnight, HAuCl<sub>4</sub> solution (2.5mM) was prepared and kept isolated from light. Subsequently in a 10 mL microwave glass vial, 5.54 mL of PVP and HAuCl<sub>4</sub> precursor solution were placed. The reaction mixture was stirred until it becomes homogeneous.

The colorless solution was heated at 110°C in 14s (600W) and immediately subjected to cooling by air flow until it reaches room temperature. To remove the excess precursor, the solution was centrifuged 4 times at 9000 rpm for 10 minutes, adding 2 ml of H<sub>2</sub>O DI, and then removing 2 ml of supernatant. As shown in Figure 1.

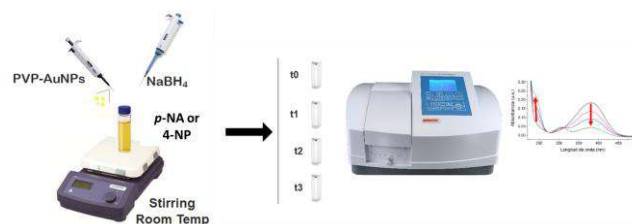
**Table 1.** Experimental details for the PVP-AuNPs Synthesis

ID	HAuCl <sub>4</sub> (μL)	PVP (mL)
PVP-AuNT	700	4.54
PVP-AuNS	300	4.54



**Figure 1.** Illustrative diagram for synthesis of PVP-AuNPs. In order to eliminate all the residual precursor, 4 washes were made.

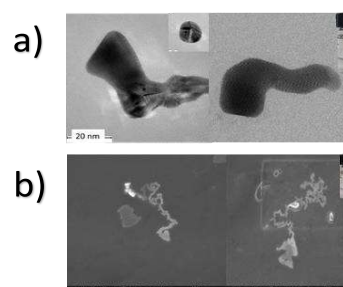
**Catalytic reduction of p-NA and 4-NP.** The reduction of p-NA [1mM] and 4-NP [2mM] was studied as a model reaction to confirm the catalytic activity of the synthesized PVP-AuNPs in the presence of freshly prepared NaBH<sub>4</sub> (0.1 and 0.65M, for p-NA and 4-NP respectively). The molar ratio between the nitrocompounds and the sodium borohydride is as it follows; p-NA: NaBH<sub>4</sub> corresponds to 1:1e<sup>3</sup>, and 4-NP: NaBH<sub>4</sub> to 1:1e<sup>4</sup>. Additionally, 250 μL of the PVP-AuNPs were placed in the solution (Fig. 2). No reduction process was obtained in absence of the PVP-AuNPs composites.



**Figure 2.** Diagram representing the sampling of the solutions at different times, later analyzed by UV-Vis spectroscopy

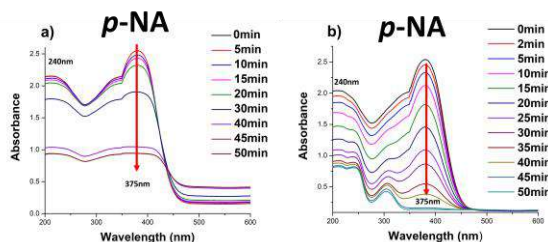
**Results and discussion.**

**Synthesis of Gold Nanotadpoles and Gold Nanosnakes.** AuNPs were synthesized by the reduction of Au (III) ions in the presence of PVP as stabilizing and reducing agent. The representative TEM (a) and STEM images (b) AuNPs obtained are presented in Fig.3. After 14 s of reaction, nanostructures with stable morphologies were obtained. It is widely reported that the presence of lamellar twins in the gold nanoparticles, lead the growth of anisotropic gold nanoparticles. PVP is known to induce the formation of this lamellar twins. The tails of the AuNTs, are formed by linear self-assembly of the gold atoms. These structures will prefer to join the area with higher surface energy, unlike in other cases that the growth of tails is reported across the edges, in our case there is an area with greater surface energy, given that the nanoplates have concave regions, which mainly attract the mentioned structures. Nevertheless, there is a decrease in the population of the anisotropic nanoparticles, that is, by the presence of fewer nucleation sites (corresponding to the concave region in the heads), and therefore the gold atoms will reduce its superficial energy along the tail, and finally attached.



**Figure 3.** TEM images of AuNT obtained with (a) 700μL of HAuCl<sub>4</sub> and (b) STEM images of AuNS obtained with 300 μL of HAuCl<sub>4</sub> after 14 s of MW exposure.

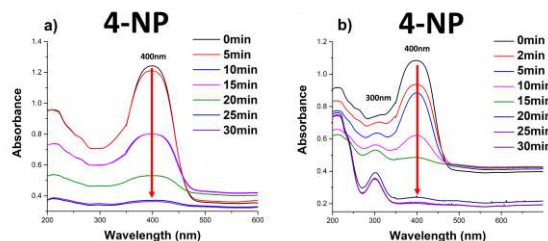
**Catalytic reduction of *p*-NA using PVP-AuNPs.** As known, *p*-NA has a maximum absorption peak 375 nm. Fig. 6 shows a chemical reaction for the reduction of *p*-NA with NaBH<sub>4</sub> using PVP-AuNPs as catalyst, while Fig. 4a shows the decreases of the maximum absorption peak at 475 nm, which can be spectrometrically monitored using a UV-Vis spectrometer. These results indicated that the synthesized PVP-AuNT could be used as an effective catalyst for the degradation reaction of *p*-NA in the presence of an aqueous NaBH<sub>4</sub> solution. In the case of using PVP-AuNS, the reduction route of *p*-NA is first: reduced to *p*-phenylhydroxylamine (*p*-PHxDA). Then *p*-PHxDA is finally reduced to *p*-PDA, with a maximum absorption peak at 300 and 240nm, as it can be seen in Fig. 4b, the decrease of the 375nm abortion peak, and the increase of the 300 and 240 nm abortion peak.



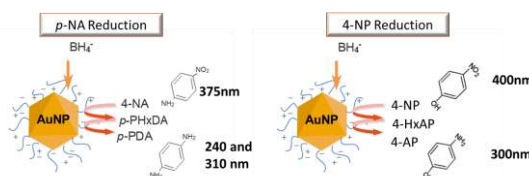
**Figure 4.** Time dependent UV-vis spectra of *p*-NA degradation in the presence of NaBH<sub>4</sub> using (a) PVP-AuNT as catalyst and *p*-NA reduction in presence of (b) PVP-AuNS. The relation of NaBH<sub>4</sub> [0.1M]: PVP-AuNPs solutions were 1mL: 0.05 mL.

**Catalytic reduction of 4-NP using PVP-AuNPs.** Fig 5 shows the time dependent evolution of the spectral changes during the degradation of 4-NP using (a) PVP-AuNT as catalyst and (b) the reduction of 4-NP using PVP-AuNS used as catalyst. In both cases it can be seen a decrease in the absorption of 4-NP at 400nm, along with simultaneous appearance of one peak at 300 nm (b) using PVP-AuNS catalyst. The peak observed at 400 is the characteristic peaks of 4-NP, and the one at 300nm is characteristic of 4-aminophenol (4-AP). This reveals that 4-NP can be reduced to 4-AP by PVP-AuNS in presence of NaBH<sub>4</sub>. Fig. 6 shows a chemical reaction for the reduction of 4-NP with NaBH<sub>4</sub> using PVP-AuNPs as catalyst. For the reduction of 4-NP, is reduced to the 4-nitrosophenol and then converted to 4-hydroxylaminophenol (4-HxAP) quickly. Then, 4-HxAP is reduced to 4-aminophenol (4-AP). All reactions take place at the

surface of the particles. There is an adsorption/desorption equilibrium for all compounds in all steps.

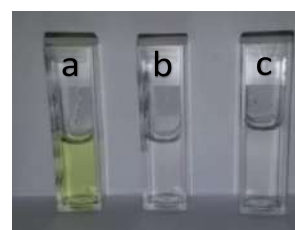


**Figure 5.** Time dependent UV-vis spectra of 4-NP degradation in the presence of NaBH<sub>4</sub> using (a) PVP-AuNT as catalyst and 4-NP reduction in presence of (b) PVP-AuNS. The relation of NaBH<sub>4</sub> [0.1M]: PVP-AuNPs solutions were 1mL: 0.05 mL.



**Figure 6.** Diagram representing the chemical reaction for the reduction of *p*-NA with NaBH<sub>4</sub> using PVP-AuNPs as catalyst (left) and reduction of 4-NP with NaBH<sub>4</sub> using PVP-AuNPs as catalyst (right).

Figure 7 shows real photographs of solutions prepared with 4-NP [2mM] in presence of NaBH<sub>4</sub> [0.65M], after 30 min stirring: (a) without PVP-AuNPs, (b) using PVP-AuNTs and (c) PVP-AuNS as catalyst. The yellowish solution indicates not reduction to 4-AP. The 2-colorless solution indicates a complete reduction of 4-NP.



**Figure 7.** (a) 4-NP: NaBH<sub>4</sub> solution, after 30 min stirring. The yellow color indicates non reduction. (b) 4-NP: NaBH<sub>4</sub> solution in presence of PVP-AuNT after 30 min stirring and (c) 4-NP: NaBH<sub>4</sub> solution in presence of PVP-AuNS after 30 min stirring.

### Conclusions.

By keeping the concentration of PVP polymer constant (10 kDa) and varying the amount of  $\text{HAuCl}_4$ , an increase in the size of the tail in the AuNPs obtained. The use of 700 $\mu\text{L}$  favors the formation of Au-Nanotadpoles (PVP-AuNT), while 300 $\mu\text{L}$  favors the formation of Au-Nanosnakes (PVP-AuNS). Likewise, a green and simple synthesis methodology for varying the long tail of the AuNPs, is reported.

The functionality of the PVP-AuNPs solutions in the catalytic reduction of the nitrocompounds *p*-NA and in 4-NP in presence of  $\text{NaBH}_4$  of 2 types of synthesized nanocomposites (PVP-AuNT and PVP-AuNS) was proved, varying the molar ratio *p*-NA:  $\text{NaBH}_4$  of  $1:1\text{e}^3$  and 4-NP: $\text{NaBH}_4$  to be  $1:1\text{e}^4$ , it is possible to increase the reduction kinetics significantly in shorter times compared to that reported in the literature<sup>2,9</sup>, and with the advantage that the polymer that stabilizes the nanoparticles was not removed. The *p*-NA reduction percentages were found to be 98.14% with PVP-AuNS and 69.12% using PVP-AuNT. For The 4-NP reduction percentages were found to be PVP-96.3% with PVP-AuNS and 39.24% using PVP-AuNT.

### Acknowledgements.

D. García Terán acknowledges to CONACYT for the Master Scholarship.

### References

1. Raula, J.; Shan, J.; Nuopponen, M.; Niskanen, A.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I.; Tenhu, H., Synthesis of Gold Nanoparticles Grafted with a Thermoresponsive Polymer by Surface-Induced Reversible-Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization. *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3499-3504.
2. Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T., Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Coinage Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2001**, *17* (5), 1800-1802.
3. Panyam, J.; Labhasetwar, V., Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2003**, *55* (3), 329-347.
4. Yuasa, S.; Nagahama, T.; Suzuki, Y., Spin-Polarized Resonant Tunneling in Magnetic Tunnel Junctions. *Science* **2002**, *297* (5579), 234-237.
5. Deraedt, C.; Salmon, L.; Gatard, S.; Ciganda, R.; Hernandez, R.; Ruiz, J.; Astruc, D., Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts. *Chemical Communications* **2014**, *50* (91), 14194-14196.
6. Pal, J.; Deb, M. K., Microwave green synthesis of PVP-stabilised gold nanoparticles and their adsorption behaviour for methyl orange. *Journal of Experimental Nanoscience* **2014**, *9* (5), 432-443.
7. Seol, S. K.; Kim, D.; Jung, S.; Hwu, Y., Microwave synthesis of gold nanoparticles: Effect of applied microwave power and solution pH. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *131* (1-2), 331-335.
8. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A., Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (10), 1957-1962.
9. Kuroda, K.; Ishida, T.; Haruta, M., Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *298* (1), 7-11.

## **Efecto de la degradación de Poli (vinilpirrolidona) en presencia de surfactante y ceniza volante: Caracterización por FTIR y TGA.**

Ana Claudia Lara-Ceníceros<sup>a\*</sup>, Joana Marlenne De la Cruz-Torres<sup>a</sup>, Rubén García-Braham<sup>a</sup>, Daniel Morales-Arguindegui<sup>a</sup>, Lucía Fabiola Cano-Salazar<sup>a</sup>.

a) Cuerpo Académico de Materiales Avanzados, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Ing. J. Cárdenas Valdez esq. Blvd V. Carranza S/N Col. Republica Oriente, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila. México, e-mail: ana.lara@uadec.edu.mx

**Resumen:** Uno de los grandes problemas que enfrenta actualmente la industria siderúrgica es la eliminación de los productos residuales dado a su gran tonelaje y contenido de diferentes metales pesados. Cualquier procesamiento buscando su inertización implica un costo elevado por lo que la producción de nuevos materiales busca su conversión a otros que puedan tener aplicaciones que contribuyan a disminuir costos además de reducir la transferencia de estos desechos al medio ambiente por debajo del límite reglamentario.

Para el presente trabajo fueron elaborados compositos con la incorporación de residuos de la industria siderúrgica, específicamente ceniza volante (CV) en películas de Polivinilpirrolidona (PVP) como matriz polimérica, empleando tres concentraciones diferentes del surfactante dodecilsulfato de sodio (SDS) siguiendo el método Solvent Coating (SC), proceso viable desde el punto de vista medio ambiental y económico. Los componentes de este material tienen como ventaja principal su bajo costo y la gran estabilidad que presentan para transformarlos en nuevos materiales en los que no se presente lixiviación de los materiales pesados presentes en el residuo siderúrgico.

### **Introducción.**

El crecimiento industrial de los últimos años ha traído consigo grandes problemas residuales de diferentes procesos en especial de la industria siderúrgica donde se obtiene un gran tonelaje de mezcla de diferentes metales pesados cuya transferencia al medio ambiente se debe evitar, una realidad indiscutible para los sectores industriales en los ámbitos, regiones y contextos, se relaciona en la búsqueda de alternativas para el manejo de dichos residuos dentro de una perspectiva integral (Quijino; Diez-Silva; Montes-Guerra y Castro et al., 2001). Aumentando la necesidad de desarrollar e implementar nuevas aplicaciones dentro de la gestión ambiental una de las alternativas que ofrece más beneficios es el uso de materiales compuestos (compositos) que en general se habla de dos constituyentes básicos, una matriz polimérica y un relleno que, al combinarse, dan como resultado la mejora de las propiedades que tienen por separado, proceso conocido como efecto sinérgico, a los que se les puede sumar aditivos para mejorar algunas de las propiedades del material de forma específica (Mata, et., al 2004). Los materiales compuestos organicos-inorganicos creados por los hombres a través de la habilidad y casualidad han estado en la naturaleza durante más de 5000 años teniendo su gran apogeo durante la segunda guerra mundial en la construcción de aeronaves, hoy en día una multitud de materiales abarcan un gran conjunto

de estructuras, texturas y composiciones químicas, presentando una gran versatilidad en cuanto a la conformación, por ende, son candidatos a numerosas aplicaciones (Nicole, L.; Laberty-Robert, C.; Rozes, L.; Sanchez, C et., al 2014). Compuestos polímero-partícula presentan un conjunto de cualidades muy deseables en casi todos los campos tecnológicos que se resumen básicamente a su funcionalidad, los últimos avances en la ciencia de los polímeros están inspirando nuevos enfoques para la inclusión de pequeños objetos inorgánicos para reforzar matrices poliméricas creando grandes interfaces, esta situación es favorable debido a el tamaño y la distribución de esta interface puede ser controlada para creas nuevos materiales (Uysal, I.; Cerri, G.; Marcuzzo, E.; Cozzolino, C.; Farris, S. et., al 2014).

Diferentes métodos permiten una dispersión homogénea favoreciendo la distribución de matriz, rellenos y aditivos. La poli(vinilpirrolidona) (PVP) es un polímero que se obtiene a partir del monómero N-pirrolidona, que ofrece una amplia gama de propiedades destacándose su biocompatibilidad, sus excelentes propiedades quelantes, no es tóxica, hidrofílica y cuenta con numerosas aplicaciones médicas, cosmetológicas, farmacéuticas y productos industriales (M, M, et., al 2011). La utilización de este polímero como matriz polimérica fue gracias que al disolverlo presenta una transparencia característica,

además que es muy flexible y amigable con el medio ambiente (Agarwal Gupta, Alam., Zaidi, J, et., al 2012). Los residuos inorgánicos conocidos como “fillers” presentan una severa amenaza para el medio ambiente (Satapathy, S.; Bihari, G.; Nag, A. et., al 2013) su eliminación se enfrenta a un gran desafío para utilizarlos de manera eficaz, por ejemplo: la ceniza volante (CV) es el residuo inorgánico de las centrales térmicas producido por la combustión de carbón, es una mezcla de óxidos metálicos inorgánicos, tales como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> entre otros.

Un requisito para un buen mezclado entre la superficie de un polímero y la película químicamente deben ser cuidadosamente controlado para lograr una buena dispersión y así favorecer la polimerización, el método Solvent Coating (SC), emplea la evaporación de un solvente a temperatura ambiente, esto permite una buena homogenización de los componentes presentes en la solución (matriz, Fillers, aditivo), es versátil, sencilla y de muy bajo costo. El control de la dispersión depende mucho del tamaño de partícula ya que es significativo disminuyendo los aglomerados en los compositos. (M, M et., al 2015).

En la fig. 1 se muestra el método Solvent Coating de manera general.

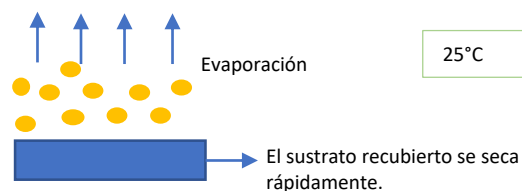


Fig. 1. Método Solvent Coating.

La Figura 1 esquematiza el método Solvent Coating, método donde se emplean solventes para disolver o dispersar varios componentes usados en la formulación además aprovechando de su evaporación a temperatura ambiente para una buena homogenización. (Magnin, F. 1999)

El objetivo de este trabajo es obtener materiales compuestos (compositos) por el método Solvent Coating a partir de una matriz polimérica de Polivinilpirrolidona (PVP), surfactante (SDS) y rellenos como la ceniza volante generados en la industria siderúrgica AHMSA S.A. de C.V ubicada en Monclova, Coahuila como una alternativa para la reutilización de residuos.

**Parte experimental.**

**Materiales.**

Preparación de los compositos.

Primera etapa: En un vaso de precipitado, lavado y secado anteriormente con etanol se agregó 1g de Polivinilpirrolidona (PVP) marca Cientific Polymer S.C, (Mw 360,000 g/mol) en 10ml de agua ultra pura (Milli-Q).

Segunda etapa. Se incorporaron 50mg del residuo inorgánico CV, proveniente de la planta siderúrgica. Cabe resaltar que para la preparación de esta materia prima se utilizaron tamices Fisher Scientific Company con el No. de maya de 325 µm.

Tercera etapa. Finalmente se agregó dodecil sulfato de sodio (SDS) marca Sigma Aldrich 98.9% de pureza (PM 288.37 g/mol) a tres concentraciones 50, 75 y 100mg. Las soluciones homogéneas fueron vaciadas en cajas Petri de poliestireno y fueron evaporadas a temperatura ambiente por 72 horas.

Cada una de las etapas se mantuvo en agitación constante por una hora en la incorporación de los materiales. En la tabla 1 se muestra el esquema de la preparación de las muestras.

Tabla 1. Esquema de elaboración de muestras.

Matriz polimérica	Tipo de Relleno	Concentración de SDS (mg)	Muestra
PVP	Ninguno	Ninguna	PVP
		0	PVP Blanco
	Ceniza volante	50	PVP 50
		75	PVP 75
		100	PVP 100

**Instrumentación.**

En la tabla 2 se muestran los equipos utilizados para la caracterización de las muestras, así como su marca y modelo.

Las condiciones del Espectrofotómetro de Infrarrojo fueron las siguientes: 16 barridos en un rango espectral de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup> este espectrofotómetro está equipado con un detector de sulfato deuterado y un accesorio de HART con punta diamante.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un rango de temperatura de 30°C a 800°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min bajo condiciones inertes (N<sub>2</sub>) de 30-600°C y en condiciones de combustión (O<sub>2</sub>) de 600-800°C.



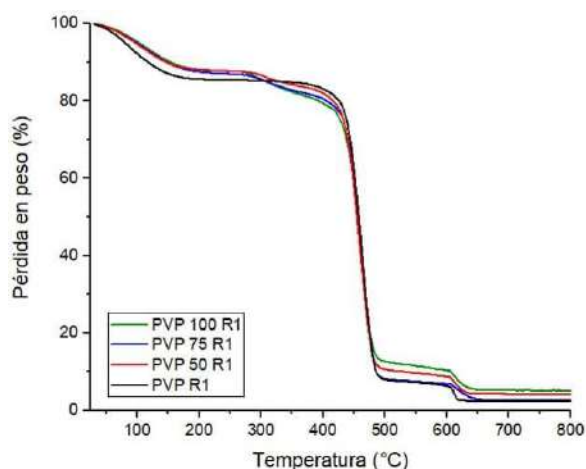
**Tabla 2.** Equipo de caracterización.

Equipo	Marca	Modelo
<b>Espectrofotometro FT-IF.</b>	Perkin Elmer	Spectrum 65
<b>Analizador Termogravimétrico</b>	Perkin Elmer	TGA 4000

## Resultados y discusión.

### Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica útil para evaluar la estabilidad térmica de materiales que incluyan polímeros al registrar la pérdida de peso de una muestra en función de temperatura (Hatakeyama, T., Quinn F.X., et., al 1999). Se utilizó esta técnica de caracterización con el propósito de conocer el efecto que tiene la temperatura sobre el comportamiento del polímero, especialmente durante la incorporación de diferentes concentraciones de surfactante. Los termogramas TGA de las películas preparadas se muestran en la figura 2.

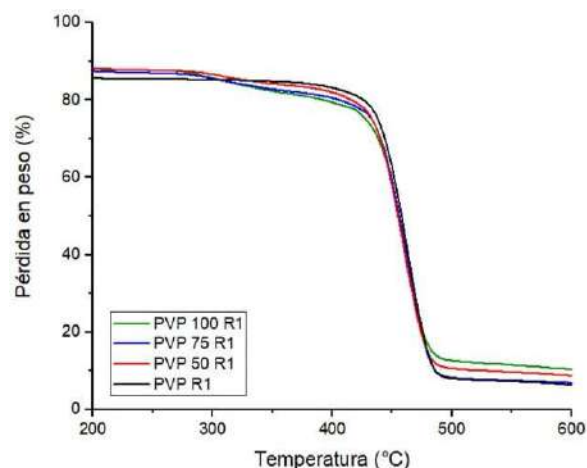


**Fig. 2.** Termogramas obtenidos por TGA de los composites generados de PVP-CV-SDS y de la materia prima (PVP).

En la figura 2 se muestran los termogramas de las películas preparadas en el rango de temperatura de 0-800°C respecto a la pérdida de peso del material. Se muestra de color negro la PVP Blanco, en color rojo la PVP 50, en color azul PVP 75 y por último en color verde PVP 100.

De acuerdo con el termograma obtenido por TGA, la PVP presenta tres pasos de descomposición, el primero ocurre en rango de temperatura de 35 – 160°C que representa la pérdida de disolvente residual y el agua intramolecular de la película (Hatakeyama, T.; Quinn, F., et., al 1999) mientras que

la segunda etapa de descomposición ocurre a un rango de temperatura de 210 – 300°C que representa la descomposición de oligómeros de bajo peso molecular y una última etapa de descomposición que ocurre en el rango de temperatura de 300-600°C, esta etapa se atribuye a la descomposición de la PVP, este efecto se puede apreciar mejor en la figura 3. (Sivaiah K.; Rudramadevi H. B.; Buddhudu S., et al 2010) (Polacco, G.; Cascore, M.G.; Petarca, L.; Peretti A., et., al 2000).



**Fig 3.** Termogramas obtenidos por TGA de los composites generados de PVP-CV-SDS y de la materia prima (PVP) en la segunda y tercera etapa de descomposición.

En la figura 3 se aprecian los termogramas de las películas de PVP en un rango de temperatura de 200-600°C respecto a la pérdida de peso. Se muestra de color negro la PVP Blanco, en color rojo la PVP 50, en color azul PVP 75 y por último en color verde PVP 100.

La tabla 3. Resume los datos de la degradación de PVP en el rango de Temperatura de 300-600°C.

**Tabla 3.** Datos de descomposición de los composites generados de PVP-CV-SDS y de la materia prima (PVP).

Muestra	$\Delta Y$ (%)	Onset °C	Área (%)	Peak °C
<b>PVP blanco</b>	77.091	401.60	-75.326	443.89
<b>PVP 50</b>	73.127	397.56	-69.663	441.29
<b>PVP 75</b>	73.892	399.79	-70.201	442.44
<b>PVP 100</b>	66.784	403.07	-60.220	444.09

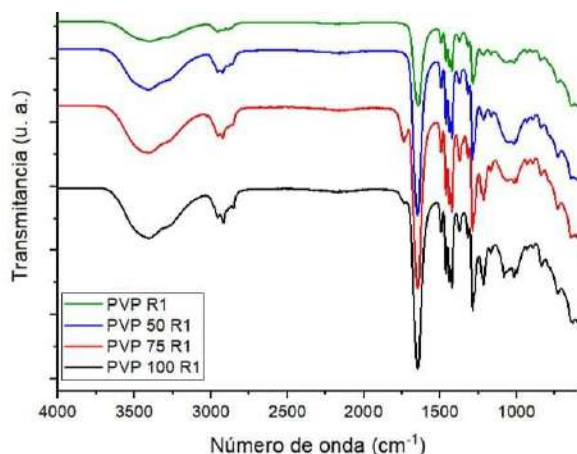
Podemos decir de acuerdo a los valores arrojados por los termogramas de TGA, que el proceso de descomposición de la PVP se abate al incorporar SDS, esto se atribuye a las interacciones intramoleculares que se forman entre la ceniza volante y la PVP, con esto se puede deducir que la presencia de la ceniza

volante en la PVP reduce la temperatura de degradación de la matriz polimérica al incrementar su rigidez, pero conforme la concentración de surfactante aumenta (generando agregados de menor tamaño) se aumenta la estabilidad térmica del material.

#### **Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR).**

La espectroscopía del infrarrojo es sumamente útil para determinaciones cualitativas y deducir estructuras moleculares a partir de grupos funcionales de compuestos orgánicos como inorgánicos.

En la figura 4 se muestran los espectros de PVP 50, PVP 75 y PVP 100 donde en el análisis por FT-IR del blanco de PVP se observa que la banda de estiramiento del carbonilo presente en la matriz polimérica se desplaza de 1680  $\text{cm}^{-1}$  en la materia prima a 1648  $\text{cm}^{-1}$  en las mezclas con ceniza volante y surfactante además de la intensidad de esta señal, esto es indicativo de que la molécula está volviéndose más rígida por la formación de interacciones quelatantes entre la PVP, la CV y el tamaño de micela generado en función de la concentración de SDS.



**Fig 4.** Espectros de FTIR de los compuestos de PVP-CV-SDS y de la materia prima (PVP).

Se tiene además la señal de 3405  $\text{cm}^{-1}$  que responde a la vibración de estiramiento del enlace O-H del grupo hidroxilo (OH) en la PVP debido a la presencia de agua, ya que este polímero es altamente higroscópico, se presenta también la banda situada en 2953  $\text{cm}^{-1}$  que representa el estiramiento del enlace C-H del grupo metileno (-CH<sub>2</sub>), así como las frecuencias vibracionales de las bandas en 1494  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a

la deformación del -CH<sub>2</sub> de la cadena lineal del polímero poli(vinil pirrolidona) y en 1438  $\text{cm}^{-1}$ , la banda asignada a la deformación asimétrica del enlace C-H en el CH<sub>2</sub> de la cadena cíclica del PVP. (De Faria, Paulo & Martin, Airton & Pereira Alves, Nilton 2017).

#### **Conclusiones.**

Dentro de esta etapa de nuestro proyecto de investigación podemos concluir que es posible generar materiales compuestos empleando como matriz polimérica la poli(vinilpirrolidona). El estudio de sus propiedades térmicas por TGA y el desplazamiento de las señales del grupo carbonilo indican un aumento en la rigidez de la estructura polimérica debido a la formación de interacciones intramoleculares entre los componentes del composito.

No obstante, cabe aclarar que son materiales en proceso joven del cual se tienen perspectivas de trabajo de caracterización por las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, DSC y SAXS-WAXS, métodos de normalización que permitan evaluar de manera satisfactoria todas sus prestaciones, desarrollar los medios y los procedimientos para validar las tecnologías de reciclaje, ya que la formación de materiales compuestos a partir de desechos siderúrgicos, presenta una alternativa para el manejo de estos residuos.

#### **Agradecimientos.**

A la Secretaria de Educación Pública SEP por el financiamiento del proyecto "Síntesis y caracterización de Compositos de Matriz Polimérica Reforzada con Desecho Siderúrgico para la Remoción de Metales Pesados en Solución Acuosa (UACOH-CA-113) aprobado en la convocatoria 2017 para el Fortalecimiento de Cuerpos Académicos.

#### **Referencias.**

1. Agarwal, T.; Gupta, K.; Alarm, S.; Zaido, M. Scientific & Academic Publishing: Issue Information, 2012; <http://www.sapub.org/journal/archive.aspx?journalid=1109&issueid=331> (accessed Aug 14, 2018).
2. De Faria, Paulo & Martin, Airton & Pereira Alves, Nilton. (2017). Caracterização no Infravermelho (IV) e Eletrônica de superfície (MEV) de membranas assimétricas à base de Poli

- (acrilonitrila-co-acetato de vinila). *Matéria* (Rio de Janeiro). 22. 10.1590/s1517-707620170001.0108.
- Hatakeyama, T.; Quinn, F. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd Edition, 1999; <https://www.wiley.com/en-us/Thermal+Analysis%3A+Fundamentals+and+Applications+to+Polymer+Science%2C+2nd+Edition-p-9780471983620> (accessed Jul 31, 2018).
  - Mata, F. *Utilización de composites de matriz polimérica en la fabricación de automóviles*, 2004.
  - Magnin, F. *Solvents Selection for Industrial Coatings*, 1999; <https://coatings.specialchem.com/selection-guide/select-solvents-for-industrial-coatings> (accessed Aug 16, 2018).
  - M, M. *Aditivos y rellenos para polímeros*, 2015; <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/02/aditivos-y-rellenos-para-polimeros.html> (accessed Aug 29, 2018).
  - M, M. *Polivinilpirrolidona*, 2011; <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2012/01/polivinilpirrolidona.html> (accessed Aug 19, 2018).
  - Nicole, L.; Laberty-Robert, C.; Rozes, L.; Sanchez, C. *Hybrid material science: a promised land for the integrative design of multifunctional material*, 2014; <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/nr/c4nr01788a#ldivAbstract> (accessed Jun 23, 2018).
  - Polacco, G.; Cascore, M.G.; Petarca, L.; Peretti A., "Thermal Behavior Of Poly(Methacrylic Acid)/Poly(N -Vinyl-2-Pyrrolidone)Complexes" *European polymer journal*, Vol.36,P.P.,2541-2544,2000.
  - Quijano-B, L.; Diez-Silva, M.; Montes-Guerra, M.; Castro, H. *Implementación de procesos sostenibles vinculando industrias regionales: Reciclaje de residuos siderúrgicos como proyecto de cambio de la manportería en Boyocá-Colombia.*; 1st ed.; Universidad: Escuela de Administración de negocios: Boyacá Colombia, 2001; pp. 82-103.
  - Satapathy, S.; Bihari, G.; Nag, A. *Applied Polymer*, 2013; <https://onlinelibrary.wiley.com/toc/10974628/130/6> (accessed Jul 23, 2018).
  - Sivaiah K.; Rudramadevi H. B.; Buddhudu S., "structural, thermal and optical properties of Cu+2 and Co+2: PVP polymer film", *indian journal of pure and applied physics*, Vol.48,2010,PP.658 - 662.
  - Uysal, I.; Cerri, G.; Marcuzzo, E.; Cozzolino, C.; Farris, S. *Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector*, 2014; (accessed Jul 29, 2018).

## **Optimización del proceso de síntesis de almidón dialdehído y su uso como entrecruzante en hidrogeles base quitosano**

Eduardo López-López<sup>a\*</sup>, Karime Navarro-Arias<sup>a</sup>, Jorge Tavares-Negrete<sup>a</sup>, Irais A. Quintero-Ortega<sup>a</sup>, Laura Castellano-Torres<sup>a</sup>, Jorge Delgado-García<sup>a</sup>

a) Departamento de Ingenierías Electrónica, Química y Biomédica, Universidad de Guanajuato, México. Loma del Bosque 103, Lomas del Campestre, León Guanajuato, C.P.37150.  
je.lopez.lopez@ugto.mx

### **Resumen:**

El almidón es un polímero natural que se puede aislar fácilmente de una gran variedad de fuentes, además; es muy utilizado en distintos campos de la ciencia e industria. Este polímero presenta propiedades como baja solubilidad en agua, baja resistencia al esfuerzo y fácil degradación, lo que restringe sus aplicaciones, por lo que debe ser funcionalizado. Para esto, se introducen grupos aldehído, resultando en la formación de almidón dialdehído (DAS). La síntesis del DAS se lleva a cabo mediante una oxidación en medio ácido con peryodato, produciendo un polímero con alta solubilidad en ambiente alcalino. El material obtenido tiene baja toxicidad, es biocompatible y biodegradable; lo cual permite que sea utilizado en aplicaciones biomédicas. La presencia de aldehídos permite formar bases de Schiff y puentes de hidrógeno con proteínas, dándole la capacidad de ser utilizado como entrecruzante en la síntesis de biomateriales. En este trabajo se realizó una modificación del almidón para obtener DAS utilizando peryodato de sodio como agente reductor para inducir la formación de aldehídos. Posteriormente se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica mediante espectroscopía infrarroja y se cuantificó el porcentaje de modificación (60% y 74%). Con los materiales resultantes se sintetizaron hidrogeles de colágeno y quitosano, los cuales se caracterizaron empleando espectroscopia infrarroja, también se estudió el efecto que tiene el porcentaje de modificación en la viscosidad del hidrogel.

### **Introducción.**

El quitosano es un heteropolisacárido que se obtiene a través de la desacetilación de la quitina, la cual está formada por glucosamina y N-acetilglucosamina [1]. Es un polímero natural, biodegradable y biocompatible que ha ganado atención en la investigación de ingeniería de tejidos.

Se ha reportado que los hidrogeles a base quitosano conservan las propiedades del quitosano puro y por lo tanto presentan buena biocompatibilidad, poca degradación y citotoxicidad y poseen actividad antimicrobiana [2].

Las fuerzas intermoleculares que intervienen en las cadenas de polisacáridos del quitosano son los puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas y iónicas, lo que resulta en que estos hidrogeles tengan pobres propiedades mecánicas por lo que es necesario utilizar un agente entrecruzante para mejorar propiedades como la estabilidad del hidrogel.

Los agentes entrecruzantes requieren al menos dos grupos funcionales que permitan la formación de puentes entre las cadenas poliméricas. Hasta la fecha los entrecruzantes más comunes que se han utilizado con el quitosano son los dialdehídos como el glioxal [3] y el glutaraldehído [4]. El principal inconveniente con estos compuestos es que son perjudiciales para el organismo. Se conoce que el glutaraldehído es neurotóxico [5] y que el glioxal es mutagénico [6].

El almidón es un polímero natural que se puede obtener fácilmente de una vasta variedad de fuentes, además es usado en la industria como espesante, gelificante y agente retenedor de agua. Debido a sus fuertes interacciones intramoleculares, las moléculas de almidón pueden absorber agua con gran facilidad, se degradan fácilmente y son estables térmicamente, lo que hace que el almidón pueda ser usado como agente entrecruzante. Sin embargo, este requiere una modificación para que satisfaga las necesidades para poder usarse como entrecruzante en aplicaciones biomédicas.

A través de una modificación química, la cual consiste en introducir grupos funcionales a las moléculas de almidón, se puede variar el grado en el que la molécula puede entrecruzarse. El almidón dialdehído es un almidón modificado que contiene un alto contenido de grupos aldehído lo cual le confiere a la molécula la capacidad de actuar como agente entrecruzante. La preparación de este compuesto se lleva a cabo en un medio ácido (HCl), y usando peryodato de sodio como el agente oxidante [7], obteniendo como resultado el almidón dialdehído con un alto contenido de grupos aldehído, lo que le permite ser utilizado para la síntesis de hidrogeles que se pueden emplear en ingeniería de tejidos.

### Parte experimental.

#### Materiales.

El quitosano de peso molecular medio y grado de acetilación del 85% (Lot# SLBH7118V), el peryodato de sodio (Lot# MKBW4508V), el almidón de maíz (Lot# MKBW7231V) se adquirieron en Sigma-Aldrich. El colágeno se extrajo de tendones de cola de rata. Todos los reactivos utilizados durante este trabajo son de grado analítico.

#### Instrumentación.

Para espectroscopía infrarroja se empleó el equipo *Nicolet iS5 de Thermo Fisher Scientific*. Para pruebas mecánicas se utilizó un reómetro híbrido *Discovery HR-2 de TA Instruments* con geometría de platos paralelos (4mm) a una temperatura de 37°C.

#### Métodos.

##### Preparación del almidón dialdehído

La modificación del almidón se llevó a cabo mediante una oxidación en medio ácido con peryodato siguiendo un protocolo previamente descrito [8], realizando pocas modificaciones con el fin de obtener un porcentaje de modificación mayor. Se disolvieron 3 g de peryodato de sodio en 26 mL de ácido clorhídrico 0.6M. A esta solución se agregaron 2.01 g de almidón para formar una emulsión al 8%. La emulsión se colocó en baño María a 37°C durante 2 y 4 horas con agitación constante, para comprobar como el tiempo de reacción afecta el porcentaje de modificación. Finalmente, el sólido obtenido se filtró y se lavó con agua destilada y acetona para remover iones de yodo que queden en la solución. El sólido filtrado se secó en un horno al vacío durante 12 horas a 40°C. Debido a que el peryodato de sodio es

fotosensible, toda la reacción se llevó a cabo en obscuridad.

##### Cuantificación de grado de modificación del DAS

Con la finalidad de conocer el porcentaje de modificación del almidón, se realizó una cuantificación de grupos aldehído presentes en la molécula, para esto se disolvieron 0.2 g de DAS en 10 mL de NaOH 0.25M y se colocó la solución a baño María a 70°C durante 2 minutos. Posteriormente, se enfrió la solución café rojiza y se agregaron 15 mL de ácido sulfúrico 0.125M con agitación constante hasta obtener una solución amarillo pálido. Se agregaron 0.2 g de carbón activado, se continuó agitando durante 2 minutos y se filtró obteniendo una solución transparente. A esta solución se agregaron 4 gotas de fenoltaleína y se tituló con NaOH 0.1M. Una vez obtenido el volumen de titulación, se determinó el porcentaje de modificación empleando la siguiente expresión:

$$\%CHO = \frac{[C_1V_1 + C_2V_2 - 2(C_3V_3)] \times 161}{m \times 1000} \times 100\%$$

Donde  $C_1=0.25$ ,  $V_1= 10$  mL,  $C_2= 0.1$ ,  $C_3=0.125$ ,  $V_3= 15$  mL,  $m$  es la masa del DAS, 161 es la masa molecular relativa promedio de la unidad de glucosa del DAS y  $V_2$  es el volumen de NaOH necesario para terminar la titulación.

##### Preparación de hidrogeles

Se preparó una solución de colágeno al 2% (p/v) en ácido acético 1% (v/v) manteniendo agitación constante hasta su completa disolución. Se añadió una solución de quitosano 2% (p/v) en ácido acético 1% de tal manera que se tuviera una relación 2:1 para un volumen total de solución de 4 mL. Para las soluciones de cada uno de los DAS obtenidos al 2% en agua destilada, fue necesario colocarlas a baño María a 90°C durante una hora con agitación constante [9].

Se prepararon diferentes hidrogeles variando el volumen de entrecruzante en cada uno con el fin de observar el efecto que tienen el grado de entrecruzamiento en las propiedades del biomaterial. La composición de los hidrogeles preparados se muestra en la tabla 1.

Antes de agregar el entrecruzante se ajustó el pH de la mezcla a 7.4 y se mantuvo a una temperatura de 4°C. Después de agregar la solución de entrecruzante, se dejó gelificar en el horno a 37°C durante 2 horas y posteriormente se almacenaron los hidrogeles en refrigeración.

**Tabla 1.** Composición de los hidrogeles preparados.

Hidrogel	Volumen colágeno/quitosano (mL)	Volumen DAS (mL)
Control	4	0.0
HA-1.0	4	1.0
HA-1.5	4	1.5
HB-1.0	4	1.0
HB-1.5	4	1.5

HA corresponde a los hidrogeles preparados con DAS empleando 2 horas de reacción y HB 4 horas de reacción.

### **Espectroscopía infrarroja (FTIR)**

Se realizaron los espectros de los hidrogeles, así como el del almidón modificado, el colágeno y el quitosano con el fin de comparar las señales que se observan utilizando el equipo Nicolet iS5 de Thermo Fisher Scientific con un blando de KBr. Para obtener el espectro de los hidrogeles fue necesario primero secarlos en un horno al vacío a 40°C durante 12 horas.

### **Evaluación de las propiedades mecánicas**

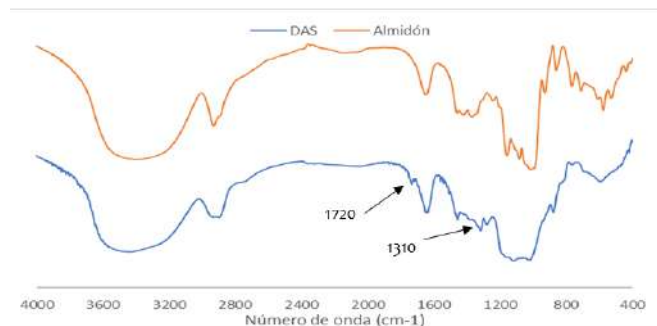
Se midió la viscosidad de cada uno de los hidrogeles compuestos, así como del control utilizando un reómetro híbrido Discovery HR-2 de TA Instruments con geometría de platos paralelos y a una temperatura de 37°C.

### **Resultados y discusión.**

Se cuantificó el porcentaje de modificación del almidón dialdehído, obteniendo un 60 y 70% para 2 y 4 horas de reacción, respectivamente. La modificación del almidón ocurre mediante una oxidación ácida ocasionando un rompimiento del enlace entre los carbonos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> de los monómeros que conforman las cadenas del almidón permitiendo la formación de dos grupos aldehído. Este compuesto se empleó para llevar a cabo el entrecruzamiento de los hidrogeles.

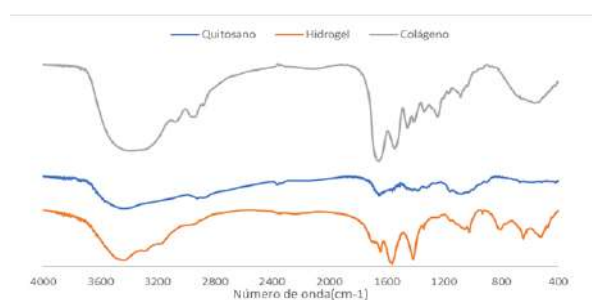
### **Espectroscopía Infrarroja (FTIR).**

Para verificar la modificación del almidón, se llevó a cabo un análisis de IR, en la Fig. 1 se puede observar el espectro obtenido para el almidón y el almidón dialdehído. Se identifican las señales características principales, en 1720 cm<sup>-1</sup> se observa el pico correspondiente a la vibración del enlace C=O y en 1310 cm<sup>-1</sup> la del enlace sencillo C-O, además de los picos característicos del espectro del almidón.



**Figura 1.** Espectro Infrarrojo del almidón y almidón dialdehído (DAS).

Para la caracterización de los hidrogeles se obtuvo el espectro de infrarrojo para el colágeno, el quitosano y el hidrogel compuesto, en la Fig. 2, donde se puede observar que ocurrió el entrecruzamiento entre los polímeros al identificar la señal a 1600 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración del enlace C=N y las señales en 1060 cm<sup>-1</sup> que confirman la existencia de enlaces H-N y C-N. Estos resultados indican que la síntesis de los hidrogeles mediante una reacción de Schiff fue exitosa.



**Figura 2.** Espectro infrarrojo del colágeno, quitosano y del hidrogel.

### **Evaluación de las propiedades mecánicas.**

Se midió la viscosidad de los hidrogeles con respecto a la velocidad de corte. Estos resultados se presentan en la Figura 3, donde es posible observar un aumento en la viscosidad al aumentar el grado de modificación del almidón. Esto puede ocurrir debido a que como se tiene un mayor número de grupos aldehído libres para formar enlaces con los polímeros, aumentando el grado de entrecruzamiento y por lo tanto también aumenta su viscosidad.

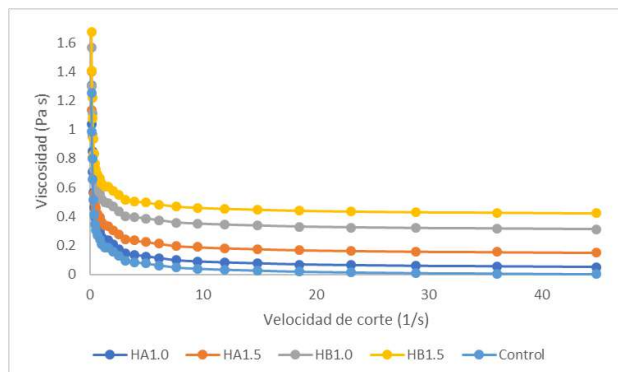


Figura 3. Viscosidad de los hidrogeles compuestos.

[8] Zuo, Y., Liu, W., Xiao, J., Zhao, X., Zhu, Y., Yiqiang, W. (2017). Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation. *International Journal of Biological Macromolecules* 103, 1257-1264.

[9] Ma, X., Deng, J., Du, Y., Li, X., Fan, D., Zhu, C., Hui, J., Ma, P., Xue, W. (2014). A novel chitosan-collagen-based hydrogel for use as a dermal filler: initial in vitro and in vivo investigations. *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 2749-2763.

[10] Mendoza, B., Caulch, J. (2009). The effect of surfactants, crosslinking agents and L-cysteine on the stabilization and mechanical properties of bovine pericardium. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 7.

### Conclusiones.

Se observó que el aumento en el tiempo de modificación del almidón dialdehído lleva a un aumento de grupos aldehído libres, lo cual tiene una influencia importante en las propiedades mecánicas. En este caso, la viscosidad aumenta conforme incrementa la cantidad de entrecruzante, así como el grado de modificación de este.

**Agradecimientos.** Irais A. Quintero-Ortega agradece al proyecto titulado: "Diseño y evaluación *in vitro* de hidrogeles bioinspirados para la regeneración de cartílago articular" con número de identificación CIIC 169/2018.

### Referencias.

- [1] Yen, M.T.; Yang, J.H.; Mau, J.L. Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. *Carbohydr. Polym.* 2009, 75, 15–21.
- [2] Nwe, N.; Stevens, W.F. Preparation and characteristics of chitosan scaffolds for tissue engineering. In *Recent Research in Biomedical Aspects of Chitin and Chitosan*; Research Signpost: India, 2008; p. 57.
- [4] A.S. Aly, Self-dissolving chitosan. I. Preparation, characterization and evaluation for drug delivery system, *Angew. Makromol. Chem.* 259 (1998) 13–18.
- [5] H.W. Leung, Ecotoxicology of glutaraldehyde: Review of environmental fate and effects studies, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 49 (2001) 26–39
- [6] N. Murata-Kamiya, H. Kamiya, H. Kaji, H. Kasai, Mutational specificity of glyoxal, a product of DNA oxidation, in the *lacI* gene of wild-type *Escherichia coli* W3110, *Mutat. Res.* 377 (1997) 255–262
- [7] Yingfeng Zuo, Wenjie Liu, Junhua Xiao, Xing Zhao, Ying Zhu, Yiqiang Wu, Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 103, 2017, Pages 1257-1264, ISSN 0141-8130.

## Interfacial and foaming properties of conjugated glycosylated: $\beta$ -lactoglobulin more Dextran

Jóse F. Solanilla-Duque<sup>a</sup>, Margarita R. Salazar-Sánchez<sup>a</sup> y Raúl Rodríguez-Herrera<sup>b</sup>

a) Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad del Cauca, Calle 5 No. 4-70. Popayán (Colombia). [jsolanilla@unicauca.edu.co](mailto:jsolanilla@unicauca.edu.co)\* b) Universidad Autónoma de Coahuila (UAC), Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. V. Carranza y José Cárdenas s/n, Saltillo, Coahuila, México CP 25280.

**Resumen:** This study focused on the use of a modified protein from  $\beta$ -lactoglobulin and dextran (10 and 20 kDa), which were subjected to a Maillard reaction. The correlation between the foaming and interfacial properties of two conjugates were characterized by means of the comparison with six control systems: protein, initial mixture systems and mixture controls, both with and without heating. The differences between the conjugates and controls were assessed at pH 7 and 5 to determine the effect of relative concentration of the components. The “conjugate 1” has better interfacial properties, at both short times (higher diffusion rate) and long times (greater surface activity) than the “conjugate 2”. Behavior, what has been related to the structural features the glycosylated formed. The conjugates showed a foam stability low at pH 5 compared at pH 7. This could be due to the formation of protein aggregates (pI). But better foam stability than controls at pH 7 and 5. This might be due to greater steric interaction forces between adjacent bubbles when the interface is stabilized by glycosylated protein with respect to unglycosylated protein.

### Introducción.

Las diferentes propiedades funcionales de las proteínas son de gran importancia en la industria de alimentos. Entre ellas, cabe destacar la capacidad emulsionante y espumante. El interés en la modificación de proteínas se ha incrementado significativamente con el fin de mejorar dichas propiedades funcionales. A pesar de las características beneficiosas de las proteínas, se han realizado un sin número de esfuerzos para mejorar su funcionalidad mediante tratamientos físicos, químicos o enzimáticos para obtener ingredientes con nuevas aplicaciones. Sin embargo, algunos de estos métodos requieren el uso de reactivos químicos nocivos, que limita el uso de las proteínas modificadas como ingredientes alimentarios.

Puesto que la estructura de las proteínas determina sus propiedades funcionales, su funcionalidad puede ser alterada por la modificación de dicha estructura. Por lo tanto, el enlace covalente entre un polisacárido y una proteína se puede usar para modificar, por ejemplo, la estabilidad y solubilidad de dicha proteína. Esta unión da como resultado un producto final denominado conjugado, que aglutina las propiedades de ambos biopolímeros: el poder estabilizante del polisacárido y la capacidad emulsionante de la proteína [Dickinson y Galazka, 1991; Ganzevles, Cohen Stuart et al., 2006; Ganzevles, Fokkink et al.,

2008; Hattori, 2002; Jiménez-Castaño, López-Fandiño et al., 2005]. Así, un método eficaz para mejorar las características funcionales de proteínas, que no requiere catálisis química, que cuenta con la interacción de proteínas con polisacáridos y carbohidratos más pequeños, es mediante la reacción de Maillard [Oliver, Melton et al., 2006].

Las proteínas de la leche son una fuente importante de ingredientes usados en una gran variedad de productos debido a su alto contenido en aminoácidos esenciales y a su versatilidad funcional [Foegeding, Davis et al., 2002]. Entre las proteínas globulares de la leche se encuentran la  $\beta$ -lactoglobulina ( $\beta$ -Lg),  $\alpha$ -lactoalbúmina ( $\alpha$ -La), albúmina del suero vacuno (BSA) e inmunoglobulinas. La  $\beta$ -Lg es el componente mayoritario y es en gran parte la responsable de la funcionalidad del sistema total. En este sentido, numerosos estudios han reportado mejoras en la capacidad emulsionante y estabilizante de la  $\beta$ -Lg, cuando esta se une covalentemente con un carbohidrato o polisacárido [Broersen, Elshof et al., 2007; Croguennec, Renault et al., 2006; Chevalier, Chobert et al., 2001a; Chobert, Gaudin et al., 2006; Dunlap y Cote, 2005; Gloria, 2006; Guzey y McClements, 2006; Kalidas, Joshi et al., 2001; Medrano, Abirached et al., 2008; Montilla, Casal et al., 2007; Nagasawa, Ohgata et al., 1996; Sánchez, Mekhloufi et al., 2006; Sánchez y Renard, 2002; Schaink y Smit, 2007; Schmitt, Bovay et al., 2005;



Schmitt, PalmadaSilva et al., 2005; Wooster y Augustin, 2006, 2007; Zhang y Foegeding, 2003; Zhang, Foegeding et al., 2004].

### Parte experimental.

**Materiales.** Se utilizó b-actoglobulina (b-Lg) (Sigma Aldrich) y dextrano (D) (Sigma Aldrich) a diferentes pesos moleculares (10 kDa y 20 kDa). Se obtuvieron conjugados de bajo y alto peso molecular a partir reacción de Maillard. Se preparan soluciones Buffer a pH7 y pH5. Se establecieron controles de mezcla para determinar el efecto de los glicosilados 1 y 2.

**Métodos.** La cinética de adsorción de la proteína sobre la interfase aire-agua se analiza a partir de los cambios de presión superficial ( $\pi$ ) con el tiempo. La presión superficial se define como  $\pi = \pi_0 - \pi$ , donde  $\pi_0$  es la tensión superficial de la disolución acuosa, y  $\pi$  es el valor de la tensión superficial en presencia de la proteína. El tiempo de adsorción comienza en el momento en que se forma la gota. La velocidad de cambio de la concentración superficial ( $\pi$ ) se puede expresar como sigue (MacRitchie, 1978)

La velocidad de incremento de la presión superficial está determinada por tres procesos [Graham y Phillips, 1979a; MacRitchie, 1978; Tomberg, 1978]: Difusión de las moléculas de proteínas desde el seno de la fase acuosa hacia la interfase; Adsorción, penetración y despliegue de la proteína en la interfase; Reordenación de las moléculas de proteína.

La etapa de difusión hacia la interfase: Durante la primera etapa, a presiones interfaciales relativamente bajas, que es cuando la difusión es la etapa controlante del proceso, puede emplearse una forma modificada de la ecuación de Ward y Tordai [1946] para correlacionar la variación de la presión interfacial con el tiempo de absorción:

$$\pi = 2C_0KT \left( \frac{D\theta}{3.14} \right)^{1/2}$$

Donde,  $C_0$  es la concentración de proteína en la subfase,  $K$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura absoluta, y  $D$  es el coeficiente de difusión. Si esta es la etapa controlante, la representación de la presión interfacial ( $\pi$ ) frente a la raíz cuadrada del tiempo será lineal [Damodaran,

2005; De Feijter, Renjamins et al., 1987; MacRitchie, 1978; Tomberg, 1978; Yu y Damodaran, 1991]

Las etapas de penetración y reordenación interfacial: A la hora de analizar la desnaturalización en la interfase y la reordenación de las moléculas de proteína adsorbidas en la interfase, se emplea la siguiente ecuación de primer orden (Tornberg, 1978; Graham y Phillips, 1979).

$$\ln \left( \frac{\pi_{180} - \pi_{\theta}}{\pi_{180} - \pi_0} \right) = -k_i \cdot \theta$$

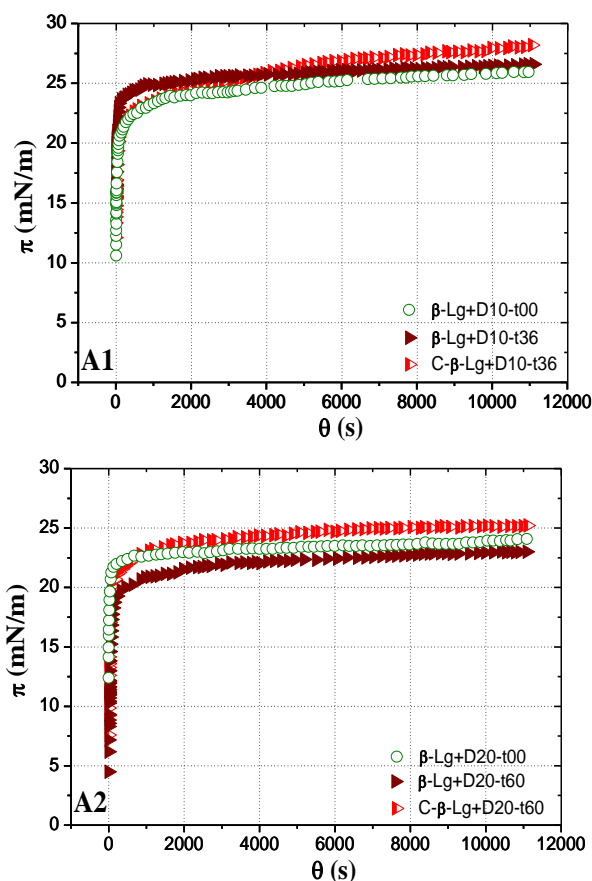
Donde,  $\pi_{180}$ ,  $\pi_0$ ,  $\pi_{\theta}$  son las presiones superficiales para un tiempo de adsorción de 180 minutos, inicial y a cada tiempo  $\theta$ , respectivamente, y  $k_i$  es la constante cinética de primer orden.

El módulo dilatacional se compone de una parte real y otra imaginaria. La parte real del módulo, o componente de almacenamiento, es la elasticidad dilatacional superficial,  $E_d = \pi E_{\pi} \cdot \cos \pi$ . La parte imaginaria del módulo, o componente de pérdida, es la viscosidad dilatacional superficial,  $E_v = \pi E_{\pi} \cdot \sin \pi$ .

$$E = E_d + iE_v$$

### Resultados y discusión.

**Efecto del glicosilado.** En los resultados obtenidos en esta caracterización interfacial, se observó que los valores de la presión superficial aumentaron con el tiempo de adsorción, indicando así, la adsorción de la proteína sobre la interfase aire-agua [Damodaran y Song, 1988; Graham y Phillips, 1979]. Así pues, se pone de manifiesto que la magnitud del fenómeno de adsorción analizado durante la escala del tiempo experimental, muestra una dependencia con respecto a la presencia de dextrano en la fase acuosa continua, del peso molecular del polisacárido, del proceso de glicosilación, que incluye el tiempo de incubación y el contacto entre los biopolímeros a una temperatura dada (60°C), aspectos que han sido estudiados por varios autores [Akhtar y Dickinson, 2003; Dickinson y Izgi, 1996; Dunlap y Cote, 2005; Galazka, Ledward et al., 1997; Gloria, 2006; Jiménez-Castaño, Villamiel et al., 2005; Jung, Choi et al., 2006; Nagasawa, Ohgata et al., 1996; Vardhanabhuti y Foegeding, 2008; Wooster y Augustin, 2006, 2007; Zhu, Damodaran et al., 2008].



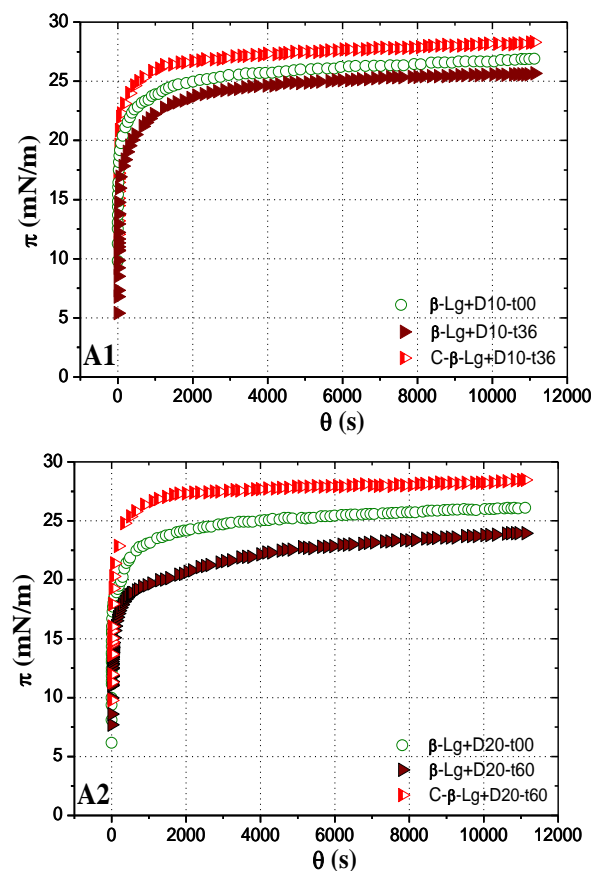
**Figura 1.** Efecto del glicosilado a pH 7 (A1). glicosilado de b-Lg con D10. (A2). glicosilado de b-Lg con D20.

En el caso del denominado “conjugado 1” (Figura 1-A1) se aprecia que el proceso de glicosilación conlleva un aumento de la actividad superficial [Wooster y Augustin, 2006], especialmente en los momentos iniciales. Sin embargo, para el “conjugado 2” se observa el efecto contrario (Figura 1-A2).

Se preparó un control de mezcla de  $\beta$ -Lg y dextrano calentados (C- $\beta$ -Lg+D10-t36 y C- $\beta$ -Lg+D20-t60) en el que la concentración relativa de los componentes era la misma que en los “conjugados”. Con esta comparación se podría comenzar a estudiar el posible efecto que ejerce realmente la glicosilación sobre la actividad superficial.

La presencia de proteína tratada térmicamente en la mezcla es un factor positivo en el aumento de la actividad superficial a tiempos cortos (aumento de )

y a tiempos prolongados (aumento de la presión superficial en el “equilibrio”). La presencia de dextrano en la mezcla también favorece la velocidad de difusión de la proteína hacia la interfase y el aumento de la actividad superficial en el “equilibrio”. Sin embargo, es necesario puntualizar que dicho efecto favorable es más significativo para el dextrano 10 kDa que para el de 20 kDa.



**Figura 2.** Efecto del glicosilado a pH 5, (A1). glicosilado de b-Lg con D10. (A2). glicosilado de b-Lg con D20.

Los resultados de las cinéticas de adsorción de los sistemas preparados a pH 5, 0,05 M y 20°C se muestran en la Figura 2. Puede observarse que en estas condiciones ambos “conjugados” presentan una actividad superficial menor que sus respectivos controles ( $\beta$ -Lg+D10-t00, C- $\beta$ -Lg+D10-t36,  $\beta$ -Lg+D20-t00 y  $\beta$ -Lg+D20-t60) en los que no está presente el glicosilado. Esta misma tendencia puede apreciarse en la primera etapa de adsorción. Se puede ver como en ambos “conjugados” dicha etapa es más lenta que

en sus respectivos controles. Del mismo modo, que se hizo a pH 7, se han realizado experiencias de control (blancos) para intentar esclarecer qué papel juega el glicosilado formado en la mezcla final del “conjugado”. A pH 5, los sistemas preparados con proteína nativa o tratada térmicamente presentan propiedades reológicas semejantes, y que la presencia de dextrano conlleva a una disminución significativa de dichas propiedades. Por lo tanto, los resultados obtenidos del módulo dilatacional en los sistemas glicosilados deben ser consecuencia de la presencia del conjugado covalente en el sistema mezclado.

El sistema mezclado “conjugado 2” presenta valores de E algo superiores al “conjugado 1” (Figura 2 – A1 - A2), pero dichas diferencias son pequeñas comparadas con las obtenidas a pH 7 (Figura 2 - A1 - A2).

Dichas diferencias podrían ser debidas, al igual que se comentó en los sistemas a pH 7, al mayor grado de conjugación que presenta el glicosilado de 10 kDa en comparación con el de 20kDa. Esto produce un mayor grado de desnaturalización de la proteína unida al dextrano y, por consiguiente, a una reducción en su rigidez estructural. Sin embargo, las pequeñas diferencias entre los valores de E también podrían ser debidas a las diferencias de concentraciones relativas de las especies presentes en la mezcla

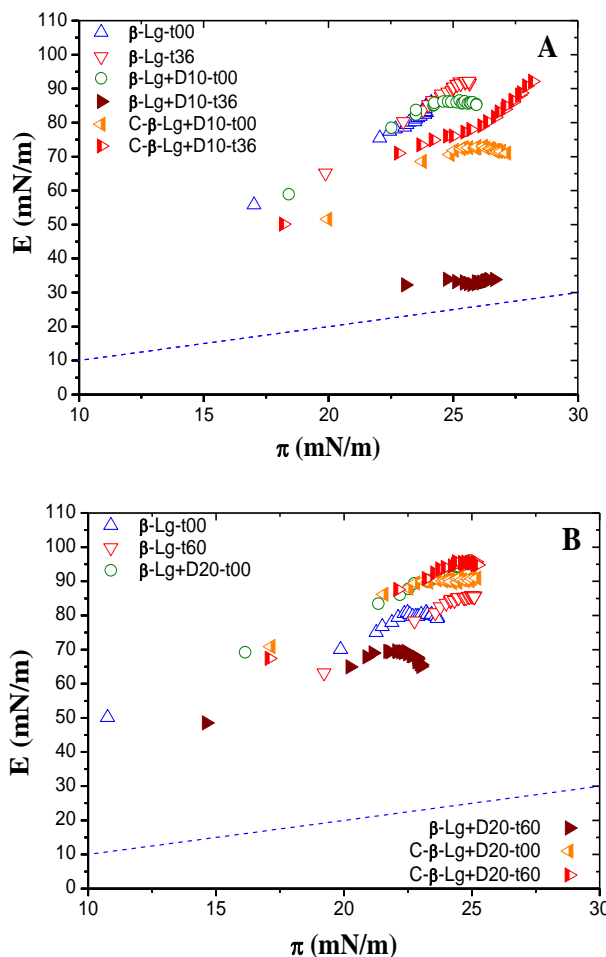
Los sistemas mezclados, “conjugado 1” y “conjugado 2”, presentan valores de E algo inferiores a los obtenidos para los sistemas con proteína pura. Por lo tanto, se confirma que estos sistemas la película interfacial se encuentra formada exclusivamente por proteína.

Representando los valores del módulo dilatacional (E) frente a la presión superficial para todos los sistemas estudiados se obtienen las gráficas representadas en la Figura 3. En dichas representaciones se pueden observar dos zonas diferenciadas (especialmente en el “conjugado 1”):

a. Sistemas con altos valores de E: en estos sistemas la interfase se encuentra formada únicamente por proteína. Se obtienen curvas E- $\pi$  diferentes en función de si en el sistema hay presencia de dextrano o no. Así, cuando se trata de dextrano 10kDa dichas curvas

se encuentran por debajo de los sistemas con proteína solo, mientras que con dextrano 20kDa dichas curvas aparecen por encima.

b. Sistema con bajos valores de E: como puede apreciarse dicho sistema es aquel en el que está presente el glicosilado. Es decir, en este caso la interfase debería estar formada por proteína sin reaccionar y por el conjugado covalente formado.



**Figura 3.** Variación del ángulo de fase ( $\pi$ ) con la presión interfacial ( $\pi$ ) de las películas adsorbidas de proteína ( $\beta$ -lactoglobulina), conjugados (1 y 2) y sus controles de mezcla de  $\beta$ -lactoglobulina y dextrano (D10 y D20), sobre la interfase aire-agua. I = 0.05 M, T: 20°C. pH 7.

En todos los sistemas las representaciones de E- $\pi$  presentan una pendiente mayor que 1, y además se encuentran por encima del comportamiento ideal (línea discontinua). Según la teoría de Lucassen-

Reynders et al. [1975], este hecho indica que en la película adsorbida existen grandes interacciones moleculares que son las responsables del alejamiento del comportamiento ideal.

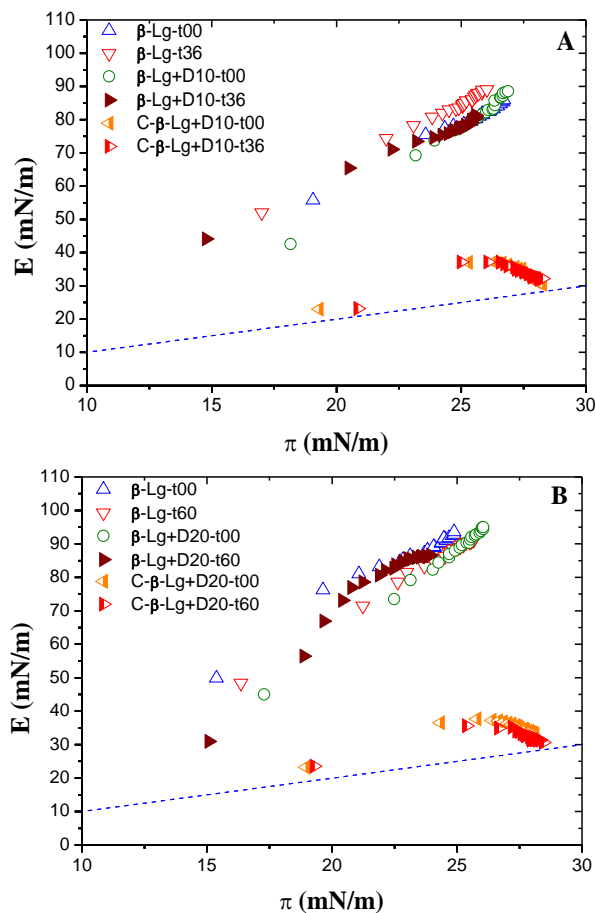
Sin embargo, a pH 5, a diferencia de lo que ocurría a pH 7, se observa lo siguiente:

a. El sistema mezclado “conjugado 2” presenta valores de E algo superiores al “conjugado 1” (Figura 4.), pero dichas diferencias son pequeñas comparadas con las obtenidas a pH 7 (Figura 3). Dichas diferencias podrían ser debidas, al igual que se comentó en los sistemas a pH 7, al mayor grado de conjugación que presenta el glicosilado de 10 kDa en comparación con el de 20kDa. Esto produce un mayor grado de desnaturalización de la proteína unida al dextrano y, por consiguiente, a una reducción en su rigidez estructural. Sin embargo, las pequeñas diferencias entre los valores de E también podrían ser debidas a las diferencias de concentraciones relativas de las especies presentes en la mezcla

b. Los sistemas mezclados, “conjugado 1” y “conjugado 2”, presentan valores de E algo inferiores a los obtenidos para los sistemas con proteína pura. Por lo tanto, se confirma que estos sistemas la película interfacial se encuentra formada exclusivamente por proteína.

Los valores del módulo dilatacional (E) frente a la presión superficial para todos los sistemas estudiados se obtienen las gráficas representadas en la Figura 4.. En ambas representaciones se pueden observar dos grupos de experiencias bien diferenciadas:

a. Sistemas alejados del comportamiento ideal (línea discontinua): como se puede observar dichos sistemas están normalizados en una sola curva. Además, a excepción de los “conjugados”, en los demás sistemas se tiene la certeza de que la interfase se encuentra adsorbida únicamente la proteína, ya que es el único componente de los sistemas con propiedades interfaciales. La similitud de los resultados obtenidos en las curvas E- $\pi$  para estos sistemas confirma que en los “conjugados” la película interfacial podría estar formada predominantemente por proteína.



**Figura 4.** Variación del módulo dilatacional (E) con la presión interfacial ( $\pi$ ) de las películas adsorbidas de proteína ( $\beta$ -lactoglobulina), conjugados (1 y 2) y sus controles de mezcla de  $\beta$ -lactoglobulina y dextrano (D10 y D20), a tiempos de calentamiento (60°C) 0, 36 y 60 h., sobre la interfase aire-agua. Fuerza iónica de la fase acuosa 0.05 M, T: 20°C. pH 5. (A) Sistemas “conjugado 1” y (B) Sistemas “conjugado 2”.

b. Los sistemas cercanos al comportamiento ideal (línea discontinua) ambos “conjugados” se observa que los dos sistemas mixtos ( $\beta$ -lactoglobulina tratada térmicamente o no más dextrano) se comportan de igual forma. Además, el hecho de presentar valores próximos al comportamiento ideal refuerza la idea, anteriormente comentada, de que en estos sistemas, debido a la alta velocidad de difusión, se forma una película de proteína adsorbida en la que las interacciones entre éstas no se encuentran favorecidas.

## Conclusiones.

A pH7, el “conjugado 1” presenta mejores propiedades interfaciales, tanto a tiempos cortos (mayor velocidad de difusión) como a tiempos prolongados (mayor actividad superficial) que el “conjugado 2”. Dicho comportamiento se ha relacionado con las características estructurales los glicosilados formados. Así, a pesar de presentar el glicosilado formado con dextrano 20 KDa un menor grado de glicosilación, el mayor tamaño molecular de dicho dextrano parece apantallar de forma más efectiva los residuos hidrofóbicos de la proteína, de modo que globalmente dicho glicosilado presenta una menor tendencia a adsorberse en la interfase.

A pH5, Ambos “conjugados” presentan una actividad superficial menor que sus respectivos controles en los que no está presente el glicosilado. Tendencia que se aprecia en la primera etapa de adsorción (difusión).

A diferencia de lo que ocurrió a pH 7, a pH 5 no existe diferencia apreciable en los valores de los dos “conjugados”. Además, dichos valores son muy parecidos a los de la proteína sin reaccionar. Todo ello permite pensar que inicialmente podría estar favorecida la adsorción de la proteína en el sistema mezclado (“conjugados”) y posteriormente se adsorbería el glicosilado. Es decir, existiría una adsorción competitiva entre ambos componentes sobre la interfase.

## Agradecimientos.

Los autores expresan su agradecimiento al Sistema General de Regalías (SGR) por la financiación al proyecto “Investigación y desarrollo de empaques biodegradables”; y a la Gobernación del Cauca y Universidad del Cauca por el acompañamiento como entidades ejecutoras del mismo.

## Referencias.

Akhtar, M. y Dickinson, E. (2003). Emulsifying properties of whey protein-dextran conjugates at low pH and different salt concentrations. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 31, 125-132.

Broersen, K., Elshof, M., DeGroot, J., Voragen, A. G. J., Hamer, R. J. y DeJongh, H. H. J. (2007). Aggregation

of b-Lactoglobulin Regulated by Glucosylation. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 2431-2437.

Croguennec, T., Renault, A., Bouhallab, S. y Pezennec, S. (2006). Interfacial and foaming properties of sulfhydryl-modified bovine b-lactoglobulin. *J. Colloid Interface Sci*, 302, 32-39.

Chevalier, F., Chobert, J.-M., Dalgalarrodo, M. y Haertlé, T. (2001a). Characterization of the maillard reaction products of b-lactoglobulin glucosylated in mild conditions. *J. Food Biochem.*, 25, 33-55.

Chobert, J.-M., Gaudin, J.-C., Dalgalarrodo, M. y Haertlé, T. (2006). Impact of Maillard type glycation on properties of b-lactoglobulin. *Biotechnol. Adv.*, 24, 629-632.

Damodaran, S. y Song, K. B. (1988). Kinetics of adsorption of proteins at interfaces: role of protein conformation in diffusional adsorption. *Biochim. Biophys. Acta (BBA)*, 954, 253-264.

Dickinson, E. y Galazka, V. B. (1991). Emulsion stabilization by ionic and covalent complexes of b-lactoglobulin with polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 5, 281-296.

Dickinson, E. y Izgi, E. (1996). Foam stabilization by protein-polysaccharide complexes. *Physicochem. Eng. Aspects*, 113, 191-201.

Dunlap, C. A. y Cote, G. L. (2005). b-Lactoglobulin-Dextran Conjugates: Effect of Polysaccharide Size on Emulsion Stability. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 419-423.

Foegeding, E. A., Davis, J. P., Doucet, D. y McGuffey, M. K. (2002). Advances in modifying and understanding whey protein functionality. *Trends Food Sci. Technol.*, 13, 151-159.

Galazka, V. B., Ledward, D. A., Sumner, I. G. y Dickinson, E. (1997). Influence of High Pressure on Bovine Serum Albumin and Its Complex with Dextran Sulfate. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3465-3471.

Ganzevles, R. A., Cohen Stuart, M. A., Vliet, T. v. y de Jongh, H. H. J. (2006). Use of polysaccharides to control protein adsorption to the air-water interface. *Food Hydrocolloids*, 20, 872-878.

Ganzevles, R. A., Fokkink, R., van Vliet, T., Cohen Stuart, M. A. y de Jongh, H. H. J. (2008). Structure of mixed b-lactoglobulin/pectin adsorbed layers at air/water interfaces; a spectroscopy study. *J. Colloid Interface Sci*, 317, 137-147.

Gloria, H. H. (2006). Formation of protein-polysaccharide conjugates and study of their

- physicochemical and functional properties. Departamento de Tecnología de Alimentos. Valencia, España. Universidad Politécnica de Valencia. Ph.D Tesis. pp. 212
- Graham, D. E. y Phillips, M. C. (1979). Proteins at liquid interfaces: III. Molecular structures of adsorbed films. *J. Colloid Interface Sci*, 70, 427-439.
- Graham, D. E. y Phillips, M. C. (1980). Proteins at liquid interfaces: V. Shear properties. *J. Colloid Interface Sci*, 76, 240-250.
- Guzey, D. y McClements, D. J. (2006). Characterization of b-lactoglobulin-chitosan interactions in aqueous solutions: A calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study. *Food Hydrocolloids*, 20, 124-131.
- Hattori, M. (2002). Functional Improvements in Food Proteins in Multiple Aspects by Conjugation with Saccharides: Case Studies of b-Lactoglobulin-Acidic Polysaccharides Conjugates. *Food Sci. Technol. Res.*, 8, 291-299.
- Jiménez-Castaño, L., López-Fandiño, R., Olano, A. y Villamiel, M. (2005). Study on b-lactoglobulin glycosylation with dextran: effect on solubility and heat stability. *Food Chemistry*, 93, 689-695.
- Jung, S. H., Choi, S. J., Kim, H. J. y Moon, T. W. (2006). Molecular Characteristics of Bovine Serum Albumin-Dextran Conjugates. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 70, 2064-2070.
- Kalidas, C., Joshi, L. y Batt, C. (2001). Characterization of glycosylated variants of b-lactoglobulin expressed in *Pichia pastoris*. *Protein Eng.*, 14, 201-207.
- Langevin, D. (2000). Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 88, 209-222.
- Lucassen-Reynders, E. H., Lucassen, J., Garrett, P. R., D., G. y Hollway, F. (1975). Dynamic surface measurements as a tool to obtain equation-of-state data for soluble monolayers. *Adv. Chem. Ser.*, 144, 272-285.
- Medrano, A., Abirached, C., Panizzolo, L., Moyna, P. y Añón, M. C. (2008). The effect of glycation on foam and structural properties of b-lactoglobulin. *Food Chemistry*, In Press, Corrected Proof.
- Montilla, A., Casal, E., Javier Moreno, F., Belloque, J., Olano, A. y Corzo, N. (2007). Isolation of bovine b-lactoglobulin from complexes with chitosan. *Int. Dairy J.*, 17, 459-464.
- Nagasawa, K., Ohgata, K., Takahashi, K. y Hattori, M. (1996). Role of the Polysaccharide Content and Net Charge on the Emulsifying Properties of b-Lactoglobulin-Carboxymethyl-dextran Conjugates. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 2538-2543.
- Oliver, C. M., Melton, L. D. y Stanley, R. A. (2006). Creating Proteins with Novel Functionality via the Maillard Reaction: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 46, 337 - 350.
- Sánchez, C., Mekhloufi, G. y Renard, D. (2006). Complex coacervation between b-lactoglobulin and Acacia gum: A nucleation and growth mechanism. *J. Colloid Interface Sci*, 299, 867-873.
- Sánchez, C. y Renard, D. (2002). Stability and structure of protein-polysaccharide coacervates in the presence of protein aggregates. *Int. J. Pharm*, 242, 319-324.
- Schaink, H. M. y Smit, J. A. M. (2007). Protein-polysaccharide interactions: The determination of the osmotic second virial coefficients in aqueous solutions of b-lactoglobulin and dextran. *Food Hydrocolloids*, 21, 1389-1396.
- Schmitt, C., Bovay, C. y Frossard, P. (2005). Kinetics of Formation and Functional Properties of Conjugates Prepared by Dry-State Incubation of b-Lactoglobulin/Acacia Gum Electrostatic Complexes. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 9089-9099.
- Schmitt, C., PalmadaSilva, T., Bovay, C., Rami-Shojaei, S., Frossard, P., Kolodziejczyk, E. y Leser, M. E. (2005). Effect of Time on the Interfacial and Foaming Properties of b-Lactoglobulin/Acacia Gum Electrostatic Complexes and Coacervates at pH 4.2. *Langmuir*, 21, 7786-7795.
- Vardhanabhuti, B. y Foegeding, E. A. (2008). Effects of dextran sulfate, NaCl, and initial protein concentration on thermal stability of b-lactoglobulin and a-lactalbumin at neutral pH. *Food Hydrocolloids*, 22, 752-762.
- Wooster, T. J. y Augustin, M. A. (2006). b-Lactoglobulin-dextran Maillard conjugates: Their effect on interfacial thickness and emulsion stability. *J. Colloid Interface Sci*, 303, 564-572.
- Wooster, T. J. y Augustin, M. A. (2007). Rheology of whey protein-dextran conjugate films at the air/water interface. *Food Hydrocolloids*, 21, 1072-1080.
- Zhu, D., Damodaran, S. y Lucey, J. A. (2008). Formation of Whey Protein Isolate (WPI): Dextran Conjugates in Aqueous Solutions. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 7113-7118.

## Sistema de micelas poliméricas en un hidrogel termosensible para uso biomédico

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>, E. Armando Zaragoza-Contreras<sup>a</sup>.

a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C, Miguel de Cervantes No. 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:** Los sistemas de liberación de fármacos, tienen la capacidad de transportar medicamentos para ser liberados en las células diana. Las micelas, por un lado, muestran afinidad por el sistema reticuloendotelial alterado, produciendo aglomeración con la posterior entrega del fármaco y los hidrogeles termosensibles son capaces de depositar compuestos hidrofóbicos e hidrofílicos *in situ*, con una mínima invasión y sin necesidad de extracción posterior debido a su biodegradabilidad. Al unir estos dos materiales, se busca potenciar sus cualidades de localización, transporte, liberación y degradación para lograr más eficiencia en la acción del fármaco. En este proyecto se obtuvieron micelas con la síntesis de un copolímero dibloque de poli(etilenglicol)-*b*-poli( $\epsilon$ -caprolactona) con el potencial de transportar moléculas hidrofóbicas, las cuales fueron incluidas en un hidrogel de copolímero tribloque poli( $\epsilon$ -caprolactona)-*b*-poli(etilenglicol)-*b*-poli( $\epsilon$ -caprolactona). Este hidrogel tiene la característica de mantenerse en solución a temperatura ambiente y cambiar a fase gel a la temperatura de 37 °C. La síntesis de los dos copolímeros, la concentración micelar crítica, el tamaño de partícula, el análisis de cambio de fase, la identificación de grupos funcionales, la morfología y su comportamiento térmico fueron analizados. Los resultados indican factibilidad y estabilidad en su estructura, lo que le proporciona un potencial uso como material biomédico.

### Introducción.

Los polímeros de tamaño nanométrico han ofrecido un conjunto único de propiedades para la administración de fármacos, incluyendo alta capacidad de carga de fármacos, suministro combinado, liberación controlada y sostenida de fármacos, estabilidad prolongada y vida útil, y administración dirigida. Para mejorar el índice terapéutico, especialmente para aplicaciones localizadas, las nanopartículas se han incluido en hidrogeles para formar un sistema de biomateriales combinados para la administración controlada de fármacos<sup>1</sup>. Por un lado, las micelas poliméricas se pueden crear a partir de polímeros anfífilicos que forman espontáneamente agregados nanométricos cuando las cadenas poliméricas individuales ("unimers") se disuelven directamente en solución acuosa<sup>2</sup> por encima de una concentración umbral (concentración micelar crítica o CMC)<sup>3</sup>. Debido a esta característica anfífilica, las micelas poliméricas han sido utilizadas como vehículos para la solubilización de moléculas poco solubles en agua, suministrar la carga al sitio de acción, mejorar la farmacocinética del fármaco cargado y reducir la citotoxicidad fuera del objetivo<sup>4</sup>. El diseño de este tipo de micelas, deben cumplir con ciertos criterios para obtener éxito como vehículos de carga<sup>5</sup>. La micela debe: ser lo

suficientemente pequeña (~10-200 nm) para penetrar efectivamente en el tejido; ser irreconocible por el sistema mononuclear de fagocitos; ser eliminado del organismo; localizar e interactuar con las células objetivo; tener estabilidad; poseer alta capacidad de carga y ser sintetizado en un método reproducible, fácil y razonablemente barato<sup>6</sup>. Las micelas poliméricas son únicas porque pueden permanecer intactas o disociarse lentamente en copolímeros de bloque a niveles por debajo de sus concentraciones críticas de micelas (CMC)<sup>7</sup>. En casi todos los sistemas, el segmento hidrofílico se compone de polietilenglicol (PEG)<sup>6</sup>. Además de la aprobación de la FDA, PEG es extremadamente soluble. La parte hidrofóbica se complementa con la policaprolactona (PEG-PCL), para obtener un copolímero anfífilico ampliamente utilizado para la encapsulación de fármacos<sup>8</sup>, ya que presenta buena biocompatibilidad, biodegradabilidad y perfil de baja toxicidad<sup>9</sup>.

Por el otro lado, los hidrogeles son redes poliméricas hinchadas por agua, capaces de absorber grandes cantidades de agua y fluidos biológicos, a la vez que mantienen una estructura tridimensional distintiva<sup>10</sup>. Cuando esos hidrogeles son capaces de responder a estímulos externos que incluyen temperatura, pH, concentración iónica, luz, campos magnéticos, campos eléctricos y productos químicos, son llamados

“Hidrogeles inteligentes”. El hidrogel físico-termosensible basado en copolímeros de bloques sintéticos, ha atraído una atención creciente en las últimas décadas debido a sus aplicaciones potenciales en campos biomédicos, tales como administración de fármacos, encapsulación de células, reparación de tejidos, etc.<sup>11</sup>. La integración de nanopartículas terapéuticas con tecnologías de hidrogel crea un único y robusto sistema de biomateriales que permite la entrega localizada y efectiva de fármacos. En éste trabajo, se sintetizaron dos tipos de copolímeros, utilizando al PEG y a la PCL. Se obtuvieron partículas nanométricas de forma micelar con el potencial de carga y transporte de fármacos. Al mismo tiempo se sintetizó un copolímero con la capacidad de formar un hidrogel termosensible y de transportar las micelas. Los resultados muestran que el sistema integrado tiene potencial para el transporte y la entrega *in situ* de fármacos.

#### Parte experimental.

**Materiales.** Metoxipoli(etilenglicol) ( $M_n \approx 2000$ ) (Aldrich Co.), dietil éter (Alfa Aesar), polietilenglicol, ( $M_n \approx 1000$ ) (Merck), monómero de  $\epsilon$ -caprolactona 99% (Alfa Aesar), trietilamina 99% (Sigma-Aldrich Co.), diclorometano anhídrido  $\geq 99.8\%$ , octoato estanoso (Sigma-Aldrich) y hexano (Fermont Co.). Todos los productos químicos y solventes son de grado reactivo o superior y se utilizaron tal como se recibieron.

#### Síntesis del dibloque metoxipoli(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>12</sup>, con algunas modificaciones: 2 g de mPEG (1 mmol) se disolvieron en 12 mL de diclorometano y posteriormente, se adicionó 1 g de  $\epsilon$ -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.

#### Síntesis del tribloque poli( $\epsilon$ -caprolactona)-*b*-poli(etilenglicol)-*b*-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL-PEG-PCL)

El copolímero de PCL-PEG-PCL se preparó por polimerización de apertura de anillo de  $\epsilon$ -caprolactona iniciada por PEG ( $M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$ ) y con  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalizador<sup>13</sup>. Brevemente: 10.0 g (0.175 mol) de  $\epsilon$ -caprolactona y 5.0 g (0.01 mol) de PEG 1000 se depositaron en un reactor de tres bocas bajo atmósfera de nitrógeno, la mezcla de reacción se agitó suavemente y se calentó a 130 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se adicionó 0.15 g de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  y el sistema de reacción se mantuvo en agitación moderada a 130 °C durante 6 h. Después de desgasificar al vacío durante 30 min, el copolímero resultante se enfrió a temperatura ambiente. La caracterización de grupos funcionales para ambos copolímeros se realizó por espectroscopia infrarroja (FT-IR). La caracterización morfológica se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM).

#### Determinación de la CMC por el método del Yodo-Lugol

Se preparó una solución acuosa estándar de  $\text{I}_2$  y KI a un volumen final de 25 mL. A la vez, se prepararon diluciones del copolímero (1 a 30  $\mu\text{g}$ ) con un volumen final de 10 mL, a cada dilución se le adicionaron 25  $\mu\text{L}$  de la solución de yodo. Se mantuvieron en incubación toda la noche en oscuridad. Se analizaron por UV-Vis, el valor de CMC se determinó por un incremento en la absorbancia<sup>14</sup>

#### Transición sol-gel-sol

Se determinó mediante el método de inversión del tubo de ensayo<sup>15</sup>. En viales de 4 mL, se depositaron cantidades del copolímero que se llevaron a concentraciones finales de 10 a 50% en dispersión acuosa a un volumen de 1 mL con agua tridestilada a temperatura ambiente. Todos los viales se sumergieron en un baño de agua a 60 °C durante 5 min. Posteriormente, se pasaron a un baño de hielo con una temperatura de 0 °C durante 3 min; enseguida, se sumergieron en un tercer baño a temperatura ambiente (27 °C) durante 10 min y la temperatura se fue incrementando en 2 °C. En cada temperatura los tubos se invertían para observar la formación o no del gel. Al estado de formación del gel se clasificó como “no fluye” y cuando permanecían en estado de sol se clasificaban como “fluye”. El cambio de fase fue caracterizado por Reología.



## Resultados y discusión.

### Caracterización de los grupos funcionales

El espectro IR del copolímero dibloque mPEG-PCL muestra un pico principal característico a  $1727\text{ cm}^{-1}$ , el cual identifica a la banda del éster carbonilo C=O. La banda de absorción a  $3450\text{ cm}^{-1}$  se asigna a grupos hidroxilo terminales. Todas las bandas de estiramiento C-H se centraron en  $2952$  y  $2882\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $1100\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento C-O (Figura 1).

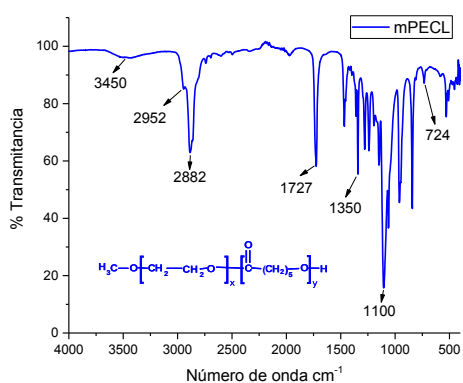


Figura 1. IR del copolímero mPEG-PCL

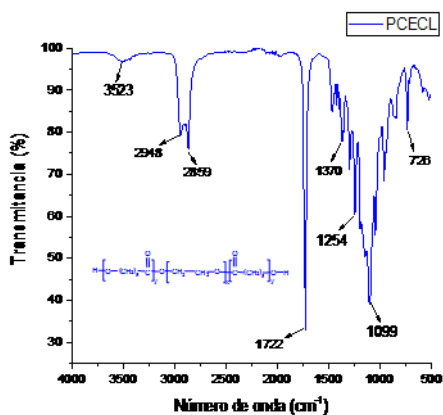


Figura 2. IR del copolímero PCL-PEG-PCL

El espectro del tribloque PCL-PEG-PCL (Figura 2), presentó vibraciones de estiramiento C=O en  $1722\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas al éster carbonilo. Así como las bandas de absorción a  $1099$  de las vibraciones de estiramiento C-O-C y las de estiramiento -COO- a  $1254\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las unidades repetitivas de OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> del PEG. También presentó banda de

absorción en  $3523\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a los grupos -OH terminales.

### Concentración Micelar Crítica

Según los resultados obtenidos mediante el método del yodo-lugol, se pudo determinar que la CMC se encuentra a partir de los  $10\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  (Figura 3). Por encima de ese valor, se obtenía el autoensamblaje de las cadenas poliméricas. Para los siguientes ensayos se utilizó un valor de  $40\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ .

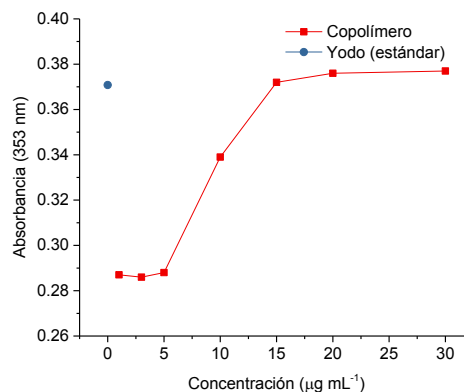


Figura 3. Curva de la CMC con estándar de yodo-lugol.

### Tamaño de partícula

El conteo de las micelas obtenidas mostró un tamaño promedio de  $56\text{ nm}$  (Figura 4). Este tamaño es el adecuado para crear un sistema de liberación de fármacos, como lo han reportado algunos autores<sup>5</sup>.

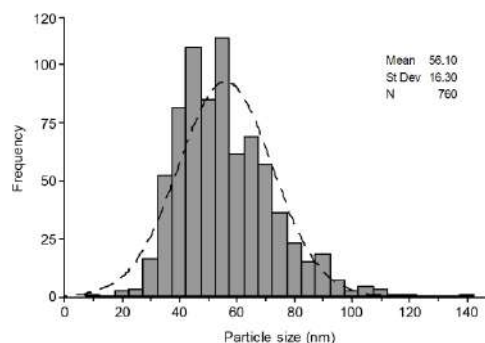


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula.

### Transición sol-gel-sol

La solución acuosa del copolímero a una concentración de 20% presentó transición de fase a estado gel a una temperatura de  $37\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando se le incluyeron las micelas, fue necesario ajustar la concentración del tribloque a 25% para que pasara al estado gel (Figura 5). Se ensayaron con

concentraciones micelares de 20, 40 y 60  $\mu\text{g mL}^{-1}$  y no alteraron la temperatura de cambio de fase.

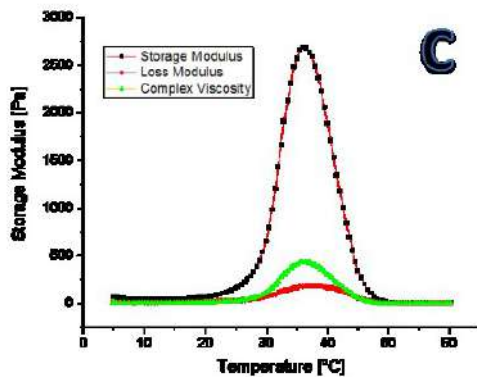
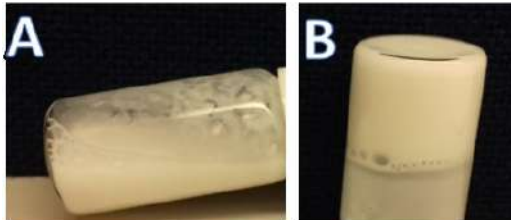


Figura 4. Hidrogel a temperatura ambiente (A) y a 37 °C (B). Módulo de almacenamiento y módulo de pérdida (C).

### Morfología por SEM

Las imágenes obtenidas confirman que el agregado del copolímero mPEG-PCL en solución acuosa es esférico, con un diámetro menor de 100 nm (Figura 5)

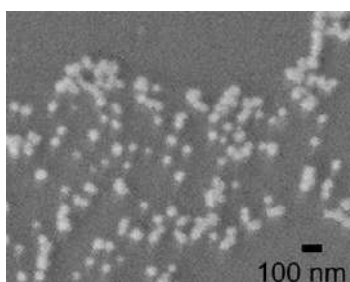


Figura 5. Imagen SEM de micelas del copolímero PEG-PCL.

La micrografía del hidrogel, muestra canales interconectados con un tamaño de poro de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  (Figura 6). Estos poros tiene el potencial de albergar partículas y moléculas orgánicas las cuales podrán ser depositadas y liberadas de manera prolongada.

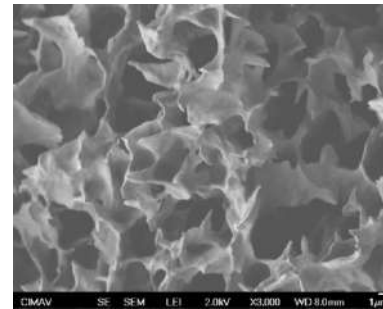


Figura 6. Imagen SEM del hidrogel PCECL aumento 3,000X

### Conclusiones.

El método del yodo-lugol fue adecuado para determinar la CMC, lo cual se demostró con la micrografía. Las partículas obtenidas, son estables y presentan una distribución de tamaño cerca de los 60 nm. Se obtuvo un hidrogel termosensible que tiene su transición sol-gel a la temperatura corporal y con capacidad de ser inyectable. Dada la estructura y tamaño de los poros del hidrogel, se concluye que es el adecuado para albergar las micelas dentro de sus poros, los cuales tendrán agua en su interior, lo que permitirá mantener la estructura micelar estable en solución acuosa y dado que las micelas tienen un diámetro menor a 100 nm, el sistema promete ser el adecuado y permitirá controlar la carga del fármaco. El sistema será capaz de transportar diferentes concentraciones de carga micelar acorde con el tratamiento que sea necesario, las cuales podrán ser inyectadas utilizando una solución polimérica que será capaz de cambiar a estado gel cuando la temperatura en el entorno se aproxime a los 37 °C. Por la naturaleza de los materiales utilizados, el sistema será degradado sin necesidad de intervención quirúrgica posterior.

### 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 D. Carrillo-Castillo (No. Becaria 447478). Además se agradece a Luis de la Torre, Wilber Antúnez y Claudia Hernández, por su valioso apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

### Referencias.

- (1) Gao, W.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Zhang, L. Nanoparticle-Hydrogel: A Hybrid Biomaterial System for Localized Drug Delivery. *Ann. Biomed. Eng.* **2016**, *44* (6), 2049–2061.
- (2) Kubowicz, S.; Baussard, J.; Lutz, J.; Thünemann, A. F.; Berlepsch, H. Von; Laschewsky, A. Multicompartment Micelles Formed by Self-Assembly of Linear ABC Triblock Copolymers in Aqueous Medium\*\*. **2005**, 5262–5265.
- (3) Lu, J.; Owen, S. C.; Shoichet, M. S. Stability of Self-Assembled Polymeric Micelles in Serum. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6002–6008.
- (4) Biswas, S.; Kumari, P.; Lakhani, P. M.; Ghosh, B. Recent Advances in Polymeric Micelles for Anti-Cancer Drug Delivery. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2016**, *83*, 184–202.
- (5) Owen, S. C.; Chan, D. P. Y.; Shoichet, M. S. Polymeric Micelle Stability. *Nano Today* **2012**, *7* (1), 53–65.
- (6) Torchilin, V. P. Multifunctional, Stimuli-Sensitive Nanoparticulate Systems for Drug Delivery. *Nat. Publ. Gr.* **2014**, No. October, 1–15.
- (7) Kwon, G. S.; Okano, T. Polymeric Micelles as New Drug Carriers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **1996**, No. 96, 107–116.
- (8) Gou, M.; Wei, X.; Men, K.; Wang, B.; Luo, F.; Zhao, X.; Wei, Y.; Quia, Z. PCL / PEG Copolymeric Nanoparticles : Potential Nanoplatforms for Anticancer Agent Delivery. *Curr. Drug Targets* **2011**, *12*, 1131–1150.
- (9) Kim, S. Y.; Shin, I. L. G.; Lee, Y. M.; Cho, C. S.; Sung, Y. K. Methoxy Poly ( Ethylene Glycol ) and e -Caprolactone Amphiphilic Block Copolymeric Micelle Containing Indomethacin . II . Micelle Formation and Drug Release Behaviours. **1998**, *51*, 13–22.
- (10) Vlierberghe, S. Van; Dubruel, P.; Schacht, E. Biopolymer-Based Hydrogels As Scaffolds for Tissue Engineering Applications : A Review. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (5), 1387–1408.
- (11) Liu, C. B.; Gong, C. Y.; Huang, M. J.; Wang, J. W.; Pan, Y. F.; Zhang, Y. De; Li, G. Z.; Gou, M. L.; Wang, K.; Tu, M. J.; et al. Thermoreversible Gel–Sol Behavior of Biodegradable PCL-PEG-PCL Triblock Copolymer in Aqueous Solutions. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* **2007**, *83* (2), 165–175.
- (12) Mikhail, A. S.; Allen, C. Poly(Ethylene Glycol)-b -Poly(e-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.
- (13) Feng, R.; Song, Z.; Zhai, G. Preparation and in Vivo Pharmacokinetics of Curcumin-Loaded PCL-PEG-PCL Triblock Copolymeric Nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine* **2012**, *7*, 4089–4098.
- (14) Thotakura, N.; Dadarwal, M.; Kumar, P.; Sharma, G.; Guru, S. K.; Bhushan, S.; Raza, K.; Katare, O. P. Chitosan-Stearic Acid Based Polymeric Micelles for the Effective Delivery of Tamoxifen: Cytotoxic and Pharmacokinetic Evaluation. *AAPS PharmSciTech* **2017**, *18* (3), 759–768.
- (15) Feng, Z.; Zhao, J.; Li, Y.; Xu, S.; Zhou, J.; Zhang, J.; Deng, L.; Dong, A. Temperature-Responsive in Situ Nanoparticle Hydrogels Based on Hydrophilic Pendant Cyclic Ether Modified PEG-PCL-PEG. *Biomater. Sci.* **2016**, *4* (10), 1493–1502.

## **Síntesis y caracterización de nanopartículas de poli(metacrilato de etilo) mediante polimerización semicontinua en heterofase**

Abraham Alvarado-Mendoza<sup>a</sup>, Rosáura Hernández-Montelongo<sup>b</sup>, Jesús Arellano-Ceja<sup>c</sup>, Martín Rabelero-Velasco<sup>c</sup>, Martín Arellano-Martínez<sup>c</sup>, Lourdes Pérez-Carrillo<sup>c</sup>, Jorge E. Puig<sup>c</sup>

a) Departamento de Ingeniería Mecánica Eléctrica b) Departamento de Electrónica y c) Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Boul. Marcelino García-Barragán # 1451, Guadalajara, Jal.

**Resumen:** La síntesis de nano-partículas de poli(metacrilato de etilo) (PEMa) mediante polimerización semicontinua en heterofase es reportada aquí. El efecto de la velocidad de adición de monómero sobre el tamaño de partícula, las masas molares, la transición vítrea y la tacticidad de las nano-partículas obtenidas es reportada aquí. Nuestros resultados indican que se producen tamaños de partículas esféricas menores que 40 nm, medidos mediante dispersión cuasi-elástica de luz y microscopía electrónica de transmisión, los cuales disminuyen al disminuir la velocidad de adición de monómero. El cociente entre la velocidad de polimerización y la velocidad de adición tiende a 1, mientras que la cantidad de monómero residual es menor que 0.03 g a lo largo de la reacción, lo que indica que se está trabajando bajo condiciones de aivez de monómero. La transición vítrea del los PEMa es 7 a 8 °C mayor que el valor reportado en la literatura (65 °C), lo que sugiere que la sindiotacticidad de este polímero es mayor que la observada para este polímero sintetizado mediante polimerización en masa. Esta propiedad será medida mediante Resonancia Magnética Nuclear.

### **Introducción.**

La polimerización semicontinua en heterofase (PSH) es un proceso que permite sintetizar partículas poliméricas y nano-compositos de tamaño nanométrico (< 100 nm) y elevadas masas molares (pero menores que las generadas mediante polimerización en emulsión) empelando bajas concentraciones de tensoactivos.<sup>1</sup> En este proceso, el monómero es dosificado a una velocidad controlada sobre una solución acuosa contenido únicamente tensoactivo e iniciador; tanto el tamaño de partícula, su distribución como las masas molares se controlan variando la velocidad de dosificación de monómero (1). La PSH fue reportada por primera vez por Sajadi<sup>2</sup> y posteriormente por nuestro grupo en el 2011.<sup>3</sup>

Desde entonces, nuestro grupo ha reportado la síntesis y modelado de varios alquil metacrilatos<sup>4-6</sup>, polímeros conductores<sup>7</sup> y compositos.<sup>8</sup>

En este trabajo reportamos la síntesis mediante PSH y la caracterización del metacrilato de etilo (ME) en función de la velocidad de dosificación.

### **Parte experimental.**

**Materiales.** El ME (98% puro de Sigma-Aldrich) fue pasado tres veces a través de una columna DHR-4 (Scientific Polymer Products) para remover el inhibidor. Dodecilsulfato de sodio (SDS, i8.5 % puro de

Golden Bell) y el persulfato de potasio (KPS. Grado ACS de Fermont) fueron usados como se recibieron. Agua doble-destilada provenía de Productos Selectopura: Para inhibir la reacción, se empleó una solución acuosa 0.05M de hidroquinona (Productos Químicos Monterrey). Para remover el oxígeno disuelto, se burbujeó N<sub>2</sub> continuamente antes y durante la reacción. Como fase móvil para la cromatografía de permeación en gel se usó tetrahidrofurano (THF, grado HPLC de Aldrich).

La PSH se llevó a cabo en un reactor de vidrio enchaquetado de tres bocas de 250 ml equipado con un condensador de reflujo, y entradas para el burbujeo de N<sub>2</sub> y otra para muestreo y alimentación de monómero. El reactor esta provisto de un magneto y estaba montado sobre un agitador magnético de Thermo Scientific. La temperatura de reacción (60 °C) se controló sumergiendo el reactor en una baño de temperatura controlada. Las reacciones fueron llevadas a cabo agregando la carga inicial (componentes y cantidades indicadas en la Tabla 1), burbujeadas con N<sub>2</sub> durante 1 h Y llevadas a la temperatura de reacción por una hora antes de iniciar la adición de monómero. El monómero fue alimentado a tres velocidades de adición (0.21, 0.49 y 0.70 g/min) con una jeringa empleando una bomba dosificadora LS Scientific modelo 100. Después que todo el monómero fue agregado, se permitió que la reacción continuara por una hora más.

**Instrumentación.** La conversión fue determinada gravimétricamente tomando muestras a diferentes tiempos a lo largo de la reacción. El tamaño de partícula, su distribución y su forma se determinaron empelando un dispersor cuasi-elástico de luz (DLS) Zetta Sizer Nano-S90 (Malvern). Los látex fueron diluidos hasta 50 veces con una solución acuosa de SDS con una concentración menor que la concentración micelar crítica de este tensoactivo, dependiendo de la conversión, antes de medir el tamaño de partícula para minimizar interacciones entre partículas y disminuir dispersión múltiple de luz. La distribución de tamaños de partícula se obtuvo con la subrutina estándar del DLS. Los látex también fueron examinados en un microscopio de transmisión de electrones JEOL 1010 (TEM) a un voltaje. Para ello una gota del látex fue mezclado con 5 ml de una solución acuosa de SDS muy diluida, y una gota de esta solución fue depositada en una rejilla de Cu, la cual se le permitió que seca e insertada en el TEM para su examen.

Las masas molares promedio de los PEM obtenidos fueron medidas en un cromatógrafo de permeación en gel (Breeze de Waters), el cual contenía una bomba Waters (Isocratic pump 1515) operando a un flujo de 0.3 ml/min de una solución de THF como fase móvil. Para efectuar las mediciones, se emplearon dos columnas estándar de Styragel (Waters) con un intervalo de exclusión de  $2 \times 10^3$  hasta  $1.7 \times 10^6$  Dalton y un detector de índice de refracción de Waters. Para la determinación de las masas molares, una solución de 5 mg/ml de PEMA en THF fue inyectada al cromatógrafo.

Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) fueron medidas en un calorímetro de barrido modulado Q100 (TA instruments) calibrado con Indio para la temperatura y con Zafiro para la frecuencia de modulación. Las  $T_g$  fueron evaluadas del segundo barrido analizando la señal de flujo de calor reversible con el criterio de punto de inflexión.

Tabla 1. Peso de componente de reacción

Especie	Peso (g)
H <sub>2</sub> O	206.3
SDS	3
KPS	0.3
EA total	90

**Resultados y discusión.**

La Figura 1 muestra la conversión instantánea  $x_i$  en función de un tiempo normalizado,  $t_r$ , el cual se define como el cociente entre el tiempo al momento de dosificación de monómero y el tiempo total de dosificación; esta Figura también reporta la fracción de monómero residual versus  $t_r$ . Esta Figura revela que  $x_i$  aumenta rápidamente y alcanza un plateau de cerca de 0.03 para valores de  $t_r$  de 0.2 para la velocidades de adición de 0.21 y 0.5 g/min y de 0.35 para la velocidad de adición más rápida. La fracción de monómero residual es bajo para todas las velocidades de adición, siendo la fracción menor para la velocidad de adición más lenta a lo largo de la reacción, la cual aumenta al incrementarse la velocidad de dosificación. Este resultado indica que las reacciones están llevándose a cabo bajo condiciones de avidez de monómero, esto es, muestra que casi todo el monómero que se dosifica, es consumido inmediatamente al ingresar al medio de reacción.<sup>3-6</sup>

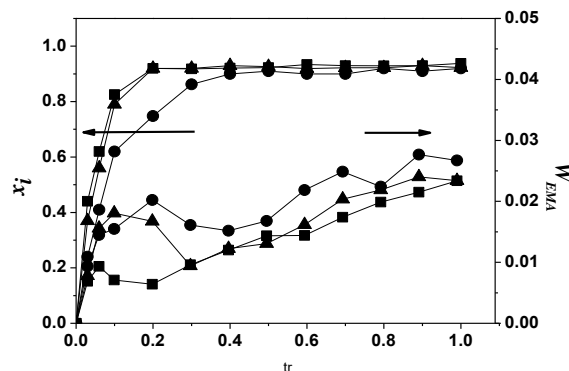
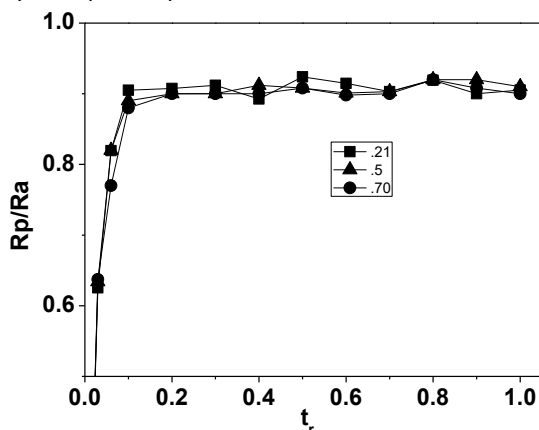


Figura 1. Velocidad instantánea y fracción de monómero residual en función del tiempo normalizado de dosificación para las tres velocidades de dosificación de monómero: (■) 0.21 g/min (▲) 0.50 g/min y (●) 0.70 g/min.

La Figura 2 muestra el cociente entre la velocidad de polimerización y la velocidad de adición ( $R_p/R_a$ ) en función de  $t_r$  en donde se observa que este cociente aumenta rápidamente con el tiempo normalizado y alcanza un valor constante de aproximadamente 0.93 para las tres velocidades de adición. Otro criterio, el cual es independiente del mencionado anteriormente, es que  $R_p/R_a$  sea cercano igual a 1 durante la reacción.<sup>3-6</sup> Evidentemente, la Figura 2 revela que las reacciones efectuadas en este trabajo se aproximan a este criterio, esto es, a condiciones de

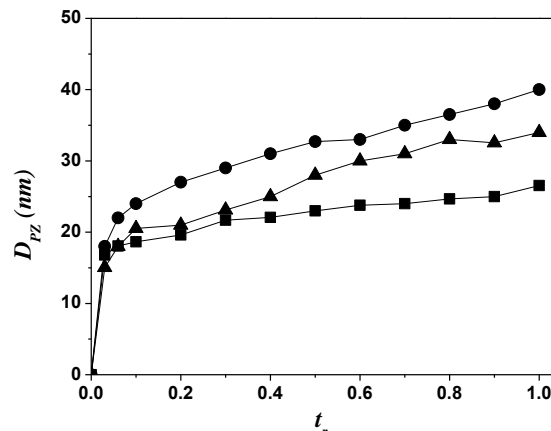
avidez de monómero para tiempos normalizados mayores que 0.3 para las tres velocidades de adición,



**Figura 2.** Cociente entre la velocidad de polimerización y la velocidad de adición en función del tiempo normalizado para las tres velocidades de adición.

La Figura 3 reporta el tamaño de partícula medido mediante DLS,  $D_{pZ}$ , en función del tiempo normalizado para las tres velocidades de adición. Esta Figure revela que las partícula crece conforme aumenta la conversión para las tres velocidades de adición, alcanzándose valores menores que 40 nm al final de la reacción, los cuales disminuyen conforme disminuye la velocidad de dosificación de monómero. Este tipo de tamaños de partícula son característicos de la polimerización en microemulsión y de la PSH.<sup>1</sup>

La Figura 4 muestra la distribución de tamaños de partícula medidas mediante DLS para tres tiempos normalizados a lo largo de la reacción, (■)  $tr=0.1$ , (▲)  $tr=.6$  y (●)  $tr=1$ , así como micrografías de TEM de la misma muestra a dos tiempos de reacción. Claramente se observa que se obtienen partícula esferoidales a lo largo de la reacción y distribuciones de partícula angostas, las cuales se desplazan a valores mayores conforme avanza la reacción. Estos resultados también se observaron para las otras dos velocidades de dosificación. Note también que la distribución se vuelve ligeramente más poli-dispersa conforme avanza la reacción.



**Figura 3.** Tamaño de partícula obtenida mediante DLS en función del tiempo normalizado para las tres velocidades de adición de monómero: (■) 0.21 g/min (▲) 0.50 g/min y (●) 0.70 g/min.

La Tabla 2 reporta el tamaño final promedio de partícula, la poli-dispersidad del diámetro de partícula medido por DLS, PSDI, definida como:

$$Dp_N = \frac{\sum I^* Dp_Z}{\sum I}$$

$$Dp_W = \frac{\sum (I^* Dp_Z^3)}{\sum (I^* Dp_Z^2)}$$

$$PSDI = \frac{Dp_W}{Dp_N}$$

Esta tabla muestra que el tamaño promedio de partícula al final de la reacciones menor conforme disminuye la velocidad de adición de monómero, lo cual es característico de este proceso como se ha mostrado en varios artículos.<sup>3-6</sup> Este resultado es debido a que la dosificar el monómero a velocidades cada vez más lenta, éste no tiene tiempo de difundirse a partículas en crecimiento sino que reacciona con los múltiples radicales libres existentes en la fase acuosa para iniciar una nueva partícula. De esta manera se garantiza una distribución de tamaños de partícula más uniforme.

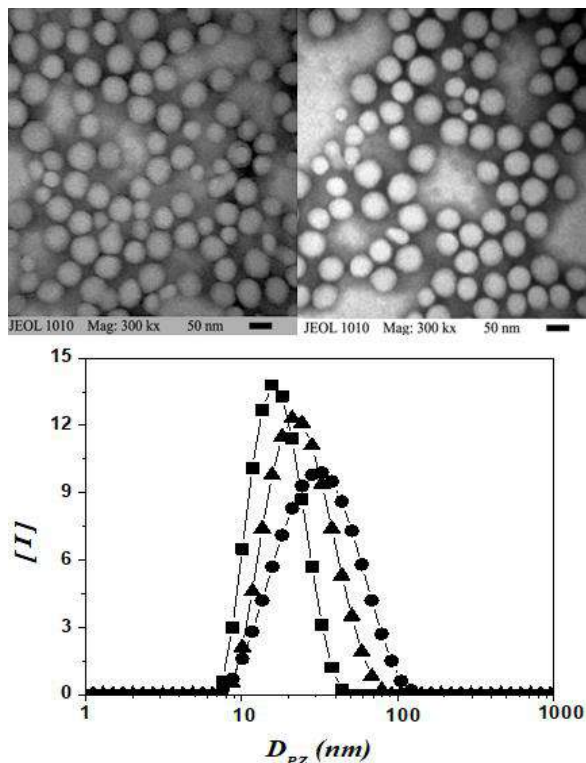


Figura 4. Micrografías de TEM de muestra obtenida al final de la reacción (arriba) y la distribución de tamaños de partícula en intensidad medidas mediante DCL a tiempos bajos, intermedios y finales de reacción (abajo).

La Tabla 2 reporta el diámetro de partícula al final de la reacción así como las poli-dispersidades definidas anteriormente, en función de la velocidad de dosificación. Esta Tabla también reporta los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros obtenidos a las tres velocidades de dosificación. Evidentemente, y como es de esperarse para este tipo de polimerización, el tamaño final de partícula y su poli-dispersidad disminuye al disminuir la velocidad de adición.

Una característica importante de la SHP y de otras reacciones de polimerización llevadas a cabo en nano-reactores tales como la polimerización en microemulsión y la PSH, es que la sindiotacticidad de los poli(alquilmacrilatos) y otros polímeros similares es que el contenido de sindiotacticidad aumenta para grupos pendientes pequeños tales como metilo, etilo y butilo.<sup>3, 4</sup> La  $T_g$  de un homo-polímero puro solo puede ser modificada al incrementarse la masa molar o al variar las cantidades de los estéreo-isómeros, esto es, sindiotáctico, isotáctico y heterotáctico. Pilcher y

Ford<sup>9</sup> reportaron poli(metacrilato de metilo) con mayor contenido de sindiotacticidad sintetizado mediante polimerización en microemulsión; nuestro grupo también reportó la obtención de poli(metacrilato de metilo), de n-butilo, y n-hexilo<sup>4,5</sup> sintetizados mediante PSH. Estos autores indicaron que debido al tamaño nano-métrico de las partículas en donde se están llevando a cabo las reacciones (gotas de microemulsión o nano-partículas de la PSH), las cadenas poliméricas en crecimiento deben tener conformaciones más restringidas que en su estado no perturbado o expandido. Esta situación es particularmente en la vecindad de la superficie de las partículas, donde la trayectoria del crecimiento al azar es forzado a regresar hacia el interior de la partícula. Entonces, las macromoléculas formadas en este tipo de proceso adoptan una conformación restringida por lo que su energía potencial debe ser mayor. Para compensar por este efecto, las cadenas en propagación están forzadas a tener una raíz cuadrada promedio de la distancia extremo-a-extremo y reducir la energía potencial durante el proceso de propagación. Este proceso produce polímeros con mayor contenido de sindiotacticidad. De ahí que los poli(metacrilatos de etilo) sintetizados en este trabajo mediante PSH deben tener un contenido de sindiotacticidad más elevada que el mismo polímero sintetizado en masa. Esta hipótesis se verificará mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Las masas molares son del orden de  $3-9 \times 10^5$  Dalton para estos polímeros, cuyos valores disminuyen conforme se disminuye la velocidad de adición, tal y como se reportó para metacrilato de n-butilo<sup>4,6</sup> de n-metilo y de hexilo.

### Conclusiones

En este trabajo se reporta la polimerización semicontinua en heterofase de metacrilato de n-etilo, sintetizado bajo condiciones de avidez de monómero. Lo anterior se basó en la pequeña fracción de monómero residual a lo largo de la reacción y que el cociente entre la velocidad de polimerización ( $R_p$ ) y la velocidad de dosificación de monómero ( $R_a$ ) tienda a uno a lo largo de la reacción. Con este proceso es posible obtener nano-partículas de PEMA con tamaños menores que 40 nm, los cuales disminuyen al disminuirse la velocidad de dosificación, lo cual también es característico de la PSH.

**Agradecimientos.**

Se agradece el apoyo de la Universidad de Guadalajara por el apoyo a este trabajo a través de recursos del PROSNI.

**Referencias.**

- (1) Puig, J.E., Rabelero, M. *Current Contents Coll. Interf. Sci.*
- (2) Sajjadi S. *Langmuir* **2007**, *23*, 3018.
- (3) Aguilar J., Rabelero, M., Nuño-Donlucas, S., Mendizábal E., López, R.G., Arellano, M., Puig, J.E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 1827.
- (4) Pérez-García, M.G., Rabelero, M., Nuño-Donlucas S.M., Mendizábal, E., Martínez-Richa A., López, R.G., Arellano, M., Puig, J.E. *J. Macromol. Sci. Part A* **2012**, *49*, 539.
- (5) Pérez-García, M.G., Alvarado, A.G., Rabelero, M., Arellano, M., Pérez-Carrillo, L.A., López-Serrano F., López, R.G., Mendizábal, E., Puig, J.E. *J. Macromol. Sci. Part A* **2014**, *51*, 1.
- (6) Pérez-García, Alvarado, A.G., Pérez-Carrillo, L.A., Puig, J.E., López-Serrano, F., Mendizábal, E. *Macromol. React. Eng.* **2015**, *9*, 114.
- (7) González-Iñiguez, J.C., Ovando-Medina, V.M. Jasso-Gastinel, C., González D.A., Puig, J.E., Mendizábal, E., *Coll. Polym. Sci.* **2014**, *292*, 1269.
- (8) Silva-Jara, J.M., González-Manrique, R., López-Dellamary, F.A., Puig, J.E., Nuño-Donlucas, S.M. *J. Macromol. Sci. Part A* **2015**, *52*, 732.
- (9) Pilcher, S.C., Ford, W.T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3454.



## Estudio de la modificación superficial de policarbonato para aumentar la hidrofobicidad

N.A. Aguilar-Suarez<sup>1</sup>, A. López-León<sup>1</sup>, J. M. Rojas-García<sup>1</sup>, I. Martínez-Ponce<sup>1</sup>, S. Barrientos-Ramirez<sup>2</sup>, G. Montesdeoca-Ramírez<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>CIATEQ, A.C, Circuito de la Industrial Poniente No. 11 Lote 11 Mz 3, Parque Industrial Ex Hacienda, 52004 Lerma de Villada, Méx., México.

<sup>2</sup>Universidad Anáhuac de México

**Resumen:** El policarbonato es un plástico que se utiliza en un sinnúmero de aplicaciones comerciales donde se requiere de alta Transmitancia al paso de la luz y excelente resistencia mecánica. Sin embargo, su naturaleza hidrofílica hace que tenga ensuciamiento superficial biológico o inorgánico. Por esta razón en el presente trabajo se desarrolló una metodología para la aplicación de un recubrimiento base disolvente y silica hidrofóbica que permita modificar la superficie hidrofílica del policarbonato sin disminuir la transmitancia al paso de la luz más del 80%. Para el estudio se utilizaron como disolventes: tetrahidrofurano, acetona, isopropanil y cloroformo variando el tiempo de exposición y la temperatura de secado. A la superficie tratada fue caracterizada por diferentes pruebas para determinar el cambio en ángulo de contacto, la variación en nublamiento o "haze" y transmitancia. Asimismo, también se determinó los cambios superficiales usando microscopía electrónica de barrido (SEM). La metodología estudiada ha permitido obtener cambio en su naturaleza hidrofílica manteniendo un 80% de la Transmitancia y propiedades mecánicas.

### Introducción.

Los recubrimientos hidrófobos y superhidrófobos pueden tener un impacto significativo tanto en términos de investigación científica básica como en aplicaciones tecnológicas es decir en el desarrollo de vidrio y plásticos con autolimpieza (1; 2; 3; 4) y antiempañamiento, mientras que también, agrega valor a una amplia gama de aplicaciones tribológicas (5) (6) y microfluídicas. (7) (8).

La preparación y caracterización de materiales que poseen superficies hidrofóbicas y super hidrofóbicas con ángulos de contacto de agua estáticos mayores de 150, ha recibido una atención especial durante los últimos 10 años (9). En bibliografía está documentado que las superficies hidrofóbicas altamente fluoradas y modificadas con dimetilsiloxano muestran rugosidad a escala nano y micrométrica que contribuye a la hidrofobicidad de la superficie, este efecto de rugosidad también es llamado efecto de la hoja de loto (10). Por lo tanto, la hidrofobicidad de una superficie depende además de su composición química de superficie, de la topografía o la rugosidad de las superficies de polímero. La topografía de una superficie con

micro-rugosidad por lo general presenta un ángulo de contacto con el agua mucho más alto, que, en una superficie lisa, debido a la reducción del área de contacto entre el agua y la superficie áspera hidrofóbica, como resultado del aire atrapado dentro de la microestructura superficial rugosa.

Durante los últimos años se han realizado esfuerzos intensos en desarrollar nuevos métodos y procesos para la preparación de superficies hidrofóbicas y super hidrofóbicas que muestran micro / nano rugosidad empleando varias técnicas, como son: electrospinning (11), separación en microfases (12), grabado (13), spincoating o recubrimiento por inmersión (14) y otros (15). La mayoría de estos procesos generalmente requieren de varios pasos y solo aplica a polímeros muy específicos. En este estudio desarrollamos una metodología simple de recubrimiento que se puede aplicar a una amplia gama de polímeros, termoplásticos o termoestable, para lo cual se utiliza sílice hidrofóbica dispersa en una mezcla de disolventes específica. Esta dispersión es aplicada mediante un proceso en spray, dependiendo del valor de transmitancia

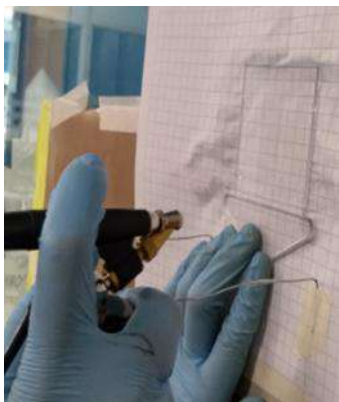
requerido, es el espesor aplicado. Obteniéndose superficies hidrofóbicas con ángulos de contacto mayores a 90 grados. En este trabajo se pretende desarrollar el proceso para la elaboración de recubrimientos hidrófobos que al ser aplicados sobre placas de polímeros amorfos, presenten valores de transmitancia mayores al 80% del valor de transmitancia de la placa sin recubrir.

### Parte experimental.

**Materiales.** Policarbonato amorfo de Lexan, Silica hidrofílica marca Aerosil, Tetrahidrofurano (THF) ACS reagent, ≥99.5% proveedor J.T.Baker, Acetona ACS reagent, ≥99.5% proveedor Sigma-aldrich, solvente no polar (DNP) ACS reagent, ≥99.5% proveedor J.T.Baker, Agua destilada provista por J.T.Baker, isopropanol (IPA) ACS reagent, ≥99.5% proveedor Sigma-aldrich, metanol ACS reagent ≥99.8% Proveedor Tecsiquim, N- [3- (trimetoxisilil) propil] etilendiamina Proveedor Sigma

**Instrumentación.** Máquina Inyectora Systec 100-430 de Sumitomo DEMAG, Balanza de precisión OHAUS, Baño de ultrasonido elmasonics Modelo P30H, aerógrafo surtek Modelo 108085, Horno de calentamiento por convección forzada BINDER, Espectrofotómetro de UV/Visible Modelo Evolution 300 UV-Vis de la marca Thermo Scientific, Sistema de medición de ángulo de contacto desarrollado en CIATEQ Estado de Mexico.

**Inyección de probetas de policarbonato:** El policarbonato fue secado por 12 horas a 80°C. Las probetas fueron obtenidas con un molde de inyección acabado espejo.



**Figura 1** Sistema de aplicación de recubrimiento

### Metodología de aplicación del solvente y/o del recubrimiento sobre la superficie de policarbonato.

Todas las muestras fueron preparadas mediante un proceso de aspersión, el cual se muestra en la Figura 1. Las probetas fueron limpiadas con isopropanol antes de ser recubiertas. Para obtener un recubrimiento homogéneo se tomando una distancia de 10 cm de separación y velocidad constante. Una vez aplicado el recubrimiento, las placas de policarbonato se dejan secar a temperatura ambiente por 30 minutos.

**Tabla 1.** Aplicación del disolvente

ID	Disolvente	Concentración (% volumen)
Blanco	Ninguno	0
DOE2-1	THF	100
DOE2-6	THF-IPA	50/50
DOE2-11	IPA	100
DOE3-2	Acetona/DNP	90/10
DOE3-11	Acetona	100

**Selección del disolvente.** Sobre la superficie de las probetas inyectadas de policarbonato se aplicaron los diferentes disolventes que se muestran en la Tabla 1, utilizando el sistema que se observa en la Figura 1. Después de la aplicación de los disolventes, se determinó el valor de transmitancia de las probetas.

**Tabla 2.** Dispersiones de sílice hidrofílica

ID	Sílice (%wt)	Disolvente
Dispersión 1	1.5	THF/IPA(50/50)
Dispersión 2	1	THF/IPA(50/50)
Dispersión 3	0.5	THF/IPA (50/50)
Dispersión 4	1.5	Acetona/DNP(90/10)
Dispersión 5	1	Acetona/DNP(90/10)
Dispersión 6	0.5	Acetona/DNP(90/10)

### Determinación de la concentración óptima de sílice hidrofílica a utilizar en el recubrimiento.

Sobre la superficie de las probetas inyectadas de policarbonato se aplicaron las dispersiones con diferentes concentraciones de sílice hidrofílica como se muestra en la Tabla 2, utilizando el sistema que se observa en la Figura 1. La relación de disolventes utilizada es la que se muestra en la Tabla 1. Después de la aplicación de los recubrimientos, se determinó el valor de transmitancia de las probetas. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante 30 minutos.

**Modificación superficial de la sílice hidrofílica.** Se colocó en un matraz de 50 ml, 2 gramos de sílice hidrofílica y 100ml de una solución de silano al 1% en

metanol, ver Figura 2. La reacción se llevó a cabo a 30°C durante 1 hora. Al terminar la reacción se lavó y filtro la sílice. La sílice se secó durante 12hrs en una estufa de convección.



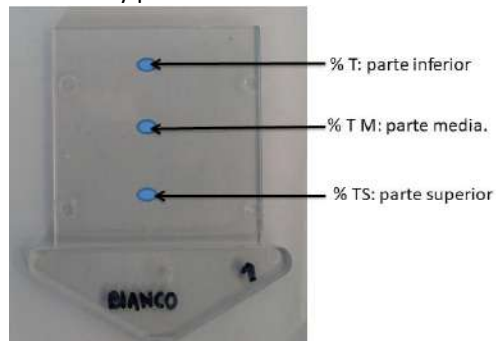
**Figura 2** Sistema para la modificación superficial de la sílice hidrofílica.

**Tabla 3.** Dispersiones de sílice modificada superficialmente

ID	Sílice (%wt)	Disolvente
Dispersión 7	1.5	THF/IPA(50/50)
Dispersión 8	1.0	THF/IPA (50/50)
Dispersión 9	0.5	THF/IPA(50/50)
Dispersión 10	1.5	Acetona/DNP(90/10)
Dispersión 11	1.0	Acetona/DNP(90/10)
Dispersión 12	0.5	Acetona/DNP(90/10)

**Determinación de la concentración óptima de sílice modificada superficialmente a utilizar en el recubrimiento.**

Sobre la superficie de las probetas inyectadas de policarbonato se aplicaron los recubrimientos con diferentes concentraciones de sílice modificada superficialmente como se muestra en la Tabla 3, utilizando el sistema que se observa en la Figura 1. Después de la aplicación de los recubrimientos, se determinó el valor de transmitancia de las probetas. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente y pasaron 30 min.



**Figura 3** Puntos para la evaluación de transmitancia.

**Caracterización de las probetas recubiertas**

Las probetas de policarbonato recubiertas fueron evaluadas utilizando la técnica de ángulo de contacto y espectroscopia de UV.

**Angulo de contacto:** En las instalaciones de CIATEQ se desarrolló una metodología para la determinación del ángulo de contacto, con la ayuda del programa imageJ se determinó el valor de los ángulos de contacto de las superficies recubiertas. Se utilizó agua de ionizada para la determinación de los ángulos de contacto.



**Figura 4** Colocación de probetas en equipo de UV/Visible

**Espectrometría de UV/Visible**

Para la determinación de la transmitancia de las probetas recubiertas se tomarán tres puntos clave como se observa en la Figura 3. Los parámetros de medición fueron los siguientes: lámpara de Xenón, Lambda de inicio 190 nm, lambda parada 1100 nm y ancho de banda 1 nm. En la figura 4 se puede observar la colocación de las probetas dentro del equipo para realizar la medición.

**Resultados y discusión.**

**Tabla 4.** % de Transmitancia de las probetas recubiertas con diferentes disolventes

ID	Disolvente	Concentración (% volumen)	% Transmitancia
Blanco	Ninguno	0	82.27
DOE2-1	THF	100	78.01
DOE2-6	THF-IPA	50/50	77.46
DOE2-11	IPA	100	80.03
DOE3-2	Acetona/DNP	90/10	81.25
DOE3-11	Acetona	100	82.23

En la tabla 4 se observan los valores de transmitancia que presentan las probetas después de haber sido recubiertas con los diferentes solventes. Observamos que los recubrimientos con más alto valor de transmitancia es el DOE3-2 y el DOE2-6. Con base en

estos resultados se seleccionaron los sistemas DOE3-2 y el DOE2-6 para realizar la dispersión de sílice.

**Tabla 5.** % de Transmitancia de probetas recubiertas con dispersiones de sílice hidrofílica

ID	Sílice (%wt)	Disolvente	% de Transmitancia
Blanco	0	0	82.27
Dispersión 1	0.5	THF/IPA(50/50)	80.32
Dispersión 2	0.5	THF/IPA(80/20)	78.24
Dispersión 3	0.05	Acetona/DNP(80/20)	67.69
Dispersión 4	1.0	Acetona/DNP(50/50)	46.83

En la Tabla 5 se observan los valores de transmitancia que presentan las probetas después de haber sido recubiertas con los diferentes disolventes y sílice hidrofílica, estos materiales recubiertos presentan valores menores a la transmitancia de la probeta sin recubrir. De los 4 sistemas estudiados el sistema 1 es el que presenta valores de dispersión mayor al 80% del valor de la transmitancia de la probeta original.

**Tabla 6.** % de transmitancia en probetas recubiertas con dispersiones de sílice modificada superficialmente

ID	Sílice (%wt)	Disolvente	% de Transmitancia
Blanco	0	0	82.27
Dispersión 5	0.5	THF/IPA(50/50)	78.54
Dispersión 6	0.5	THF/IPA (80/20)	77.99
Dispersión 7	0.5	Acetona/DNP(90/10)	81.25

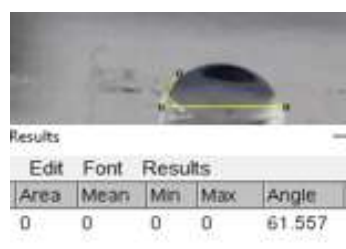
En la Tabla 6 se observan los valores de transmitancia que presentan las probetas después de haber sido recubiertas con los diferentes disolventes y sílice modificada superficialmente. Observamos que las probetas recubiertas presentan valores de transmitancia menores al valor de transmitancia de la probeta sin recubrir. Las tres dispersiones observadas en la tabla 6 presentan valores de transmitancia mayores al 80% del valor de la transmitancia de la probeta original sin recubrimiento. Sin embargo, de las tres dispersiones realizadas la dispersión 7 presenta el valor de transmitancia más cercano al valor de la transmitancia de la placa original.

**Tabla 7.** Valores de ángulo de contacto en probetas recubiertas con dispersiones de sílice hidrofílica y modificada superficialmente.

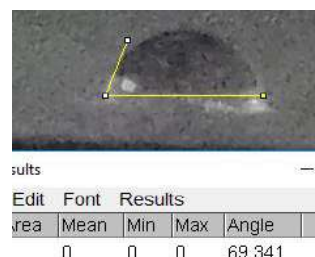
ID	Sílice hidrofílica (%wt)	Disolvente	Angulo de contacto
Blanco	Ninguno	Ninguno	61.6
DOE7-3	0.5	THF/IPA(50/50)	69.34

ID	Sílice modificada superficialmente	Disolvente	Angulo de contacto
DOE6-3	0.5	Acetona/DNP(90/10)	95.59



**Figura 5** Foto de ángulo de contacto de la placa sin recubrimiento.



**Figura 6** Foto de ángulo de contacto de la placa recubierta con una dispersión THF/IPA(50:50)-sílice hidrofílica.



**Figura 7** Foto de ángulo de contacto de la placa recubierta con una dispersión Acetona/DNP(90:10)-sílice modificada superficialmente.

En la Tabla 7 y Figuras 5, 6 y 7 podemos observar que al modificar superficial la sílice hidrofílica cambiamos su hidrofobicidad, permitiendo tener un

recubrimiento con alto % de transmitancia e hidrófobo. El ángulo de contacto de la placa recubierta con la dispersión Acetona/DNP (90/10)-sílice modificada superficialmente presenta un aumento de 34° aproximadamente.

### Conclusiones.

Se logró desarrollar un recubrimiento hidrofóbico que permita conservar el valor de transmitancia de una placa de policarbonato amorfo mayor al 80% del valor de transmitancia que presenta la placa originalmente. El recubrimiento genera una rugosidad micrométrica en la superficie de la placa que permite aumentar el ángulo de contacto de la superficie, volviéndola más hidrófoba.

Se continuará trabajando en el desarrollo del proyecto para evaluar el espesor y la morfología de la superficie de policarbonato recubierta. Además, que se realizaron algunas otras pruebas con sílices de diferente diámetro y con diferente hidrofobicidad.

### Agradecimientos.

Al Consejo Nacional en Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Secretaría de Energía (SENER), quienes otorgaron financiamiento para la ejecución del Proyecto 233455 "Diseño, construcción y puesta en marcha de una planta piloto integral de 230,000 L/año de biodiesel con cultivo sustentable acelerado de microalgas. Fase I: Producción de biomasa", como parte de la Convocatoria S0019-2013-05 del Fondo CONACYT-SENER de Sustentabilidad Energética-2013-05 en la Modalidad de Desarrollo Tecnológico.

Al Consejo Nacional en Ciencia y Tecnología (CONACYT) que otorgó financiamiento para la ejecución del Proyecto 230053 "Fortalecimiento y desarrollo de infraestructura científica para análisis de materiales nanoestructurados y nanocompuestos en la Dirección de Plásticos y Materiales Avanzados de CIATEQ-Estado de México", como parte de la Convocatoria INFR-2014-02 del Fondo I015B.

## References

1. *Hierarchically Structured Superoleophobic Surfaces with Ultralow Contact Angle.* Kota, A K, et al. 5838-5843, 2012, Vol. 24.
2. *Self-Cleaning Efficiency of Artificial Superhydrophobic Surfaces.* Bhushan, B, Jung, Y C and Koch, K. 3240-3248, s.l. : Langmuir, 2009, Vol. 25.

3. *Nanodome Solar Cells with Efficient Light Management and Self-Cleaning.* Zhu, J, et al. 1979-1984, s.l. : Nano Lett, 2010, Vol. 10.
4. *Bioinspired Self-Cleaning Surfaces with Superhydrophobicity, Superoleophobicity, and Superhydrophilicity.* Nishimoto, S and Bhushan, B. s.l. : RSC Adv, 2013, Vol. 3. 671-690.
5. *Superhydrophobic Tracks for Low Friction, Guided Transport of Water Droplets.* Mertaniemi, H, et al. s.l. : Adv. Mater, 2011, Vol. 23. 2911-2914.
6. *Superhydrophobic and Superoleophobic Nanocellulose Aerogel Membranes as Bioinspired Cargo Carriers on Water and Oil.* Jin, H, et al. s.l. : Langmuir, 2011, Vol. 27. 1930-1934.
7. *Facile Approach to Superhydrophilic-Superhydrophobic Patterns in Porous Polymer Films.* Zahner, D, et al. s.l. : Adv. Mater, 2011, Vol. 23. 3030-3034.
8. *Polydopamine Microfluidic System toward a Two-Dimensional, Gravity-Driven Mixing Device.* You, I, et al. s.l. : Angew Chem Int Ed, 2012, Vol. 51. 6126-6130.
9. *Macromol Mater Eng.* Agarwal S, Horst S, Bognitzki M. 2006. 592-601.
10. *Easy Route to Superhydrophobic Copper-Based Wire-Guided Droplet Microfluidic.* Mumm, F., van Helvoort, A. T. J. and Sikorski, P. 2647-2652, s.l. : ASC Nano, 2009, Vol. 3.
11. *Rutledge GC.* Ma M, Hill RM, Lowery JL, Fridrikh SV. s.l. : Langmuir, 2005, Vol. 21. 5554-5559.
12. *Mater Chem Phy.* Shirtcliffe NJ, McHale G, Newton MI, Perry CC, Roach P. 2007. 103-112.
13. *Polymer.* Li XH, Chen G, Ma Y, Feng L, Zhao H. 2006, Vol. 47. 506-509.
14. *Macromol Rapid Commun.* Wang JX, Wen YQ, Feng XJ, Song YL, Jiang L. 2006, Vol. 3. 188-192.
15. *Langmuir.* Manoudis PN, Karapanagiotis I, Tsakalof A, Zuburtikudis I, Panayiotou C. s.l. : Langmuir, 2008, Vol. 24. 225-232.

## Nanosilica as anticonvulsant drug delivery system: the effect of particle size on the *in vitro* release kinetics

Francisco Javier Romero-Argote<sup>a</sup>, María Fernanda Pérez-Silva<sup>a</sup>, Paulina Lozano-Sotomayor<sup>b</sup>, Ricardo Navarro-Mendoza<sup>b</sup>, Irais Amaranta Quintero-Ortega<sup>a</sup>, José Jorge Delgado-García<sup>a</sup>, Argelia Rosillo-de la Torre<sup>a\*</sup>.

a) Universidad de Guanajuato, Campus León, Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, División de Ciencias e Ingenierías, México. b) Universidad de Guanajuato, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, México.

\*rosillo.a@ugto.mx

**Abstract:** Nanotechnology applied to the design of drug delivery systems (DDS) represents a potential strategy in several pathologic conditions. Silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>) characteristics such as: biocompatibility, chemical stability and, specially, size, superficial area and pore volume make them an outstanding candidate as DDS. In this work, the effect of silica nanoparticle size on the release kinetics of an anticonvulsant drugs (AD) was evaluated. Nanocarriers were synthesized based on the Stöber method using different non-aqueous solvents to prove their effect on the final nanoparticle diameter. The *in vitro* release kinetics evaluation was performed simulating physiological conditions (37°C, pH 7.4) and the released drug were quantified by UV-Vis spectrometry. The microscopy analysis verified the sphere-shaped morphology of unloaded nanoparticles. Additionally, the particle size was directly proportional to the chain length of alcohol used in the synthesis due to their dielectric constants;  $194.61 \pm 49.79$  nm and  $237.83 \pm 19.84$  for nanoparticles synthesized with 2-propanol and 1-butanol, respectively. The *in vitro* release evaluation showed a two-phase behavior: first an initial burst discharge followed by a sustained release. The particle size modified the release kinetics, being lower in the bigger nanoparticles (ca. 38%).

### Introduction.

Silica nanoparticles have drawn the attention in diverse fields due to their multiple applications: catalysts, biosensors, stabilizers, quantum dots, biomedical imaging and drug and gene delivery [1-7]. Nanosilica has been intensively studied and vastly developed since the production of silicon dioxide spheres of predetermined size studied by Stöber *et. al.* in 1968 where the range of particle size obtained was from 0.05 to 2  $\mu\text{m}$  of diameter [8]. Synthesis of silica NPs has similar conditions evaluated by Stöber in the micro range because both procedures involve sol-gel process which is very sensitive toward different conditions such as: reactant concentrations, feed rate, solvents, temperature, time of reaction, aging and drying method [9-12].

In general, sol-gel method is based on the hydrolysis and condensation of metal alkoxides (Si(OR)<sub>4</sub>) such as tetraethyl orthosilicate (TEOS) in the presence of mineral acid or base as catalyst. The first step of Stöber method is the formation of silanol groups from TEOS hydrolysis and the condensation between the silanol groups or between silanol groups and ethoxy groups creates siloxane bridges (Si-O-Si) that form entire silica structure [13-14].

TEOS is solubilized in non-aqueous solvents. In literature there are many studies where ethanol is the most common solvent used in sol-gel synthesis of silica particles in the nanoscale due to its high dielectric constant allows to form smaller particles [15]. The control of the morphology, size and polydispersity of nanomaterials is crucial in nanomedicine, because they show different biological behaviors: improved *in vivo* biodistribution and biocompatibility [16]. The release profile of a loaded drug in a nanomaterial is expected to depend on their characteristics such as: size, structure and porosity [17]. The advantage of porous silica nanoparticles is ability to load or adsorb large drug payloads after their synthesis [18].

In accordance with the above, their unique characteristics place the silica nanoparticles as a potential drug delivery system. In the present work, silica nanoparticles were synthesized via modified sol-gel process and the effect of solvent used on particle size distribution was studied. Nanocarriers were used for sustained release of the anticonvulsant drug: phenytoin sodium [5,5-diphenyl hydantoin sodium salt]. The relation between size - drug release kinetics was highlighted.

## Materials & methods

**Reagents.** Tetraethyl orthosilicate (TEOS, Sigma-Aldrich, 98%), ethanol anhydrous (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, Reasol, 99%), 2-propanol anhydrous (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, Sigma-Aldrich, 99.5%), 1-butanol anhydrous (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, Sigma-Aldrich, 99.8%), ammonium hydroxide solution (NH<sub>4</sub>OH, Sigma-Aldrich, 28-30%), phenytoin sodium (PHT, Sigma-Aldrich, 99 %), sodium hydroxide (NaOH, ThermoFisher, 99 %) and distilled water (dH<sub>2</sub>O, Karal) have been used in this work without any further purification.

**Synthesis of nanosilica.** Two types of nanocarriers were prepared using two solvents: 2-propanol (NPs-P) and 1-butanol (NPs-B). Silica NPs were synthesized using a modification of the method proposed in 2009 by Jafarzadeh *et. al.* Experimental conditions are provided in Table 1. A TEOS solution was prepared using a non-aqueous solvent under magnetic stirring for 10 minutes. Then, 1 mL of distillate water was injected into the reaction media using a syringe pump with a feed rate of 0.2 mL · min<sup>-1</sup> and then 2 mL of ammonium hydroxide was fed into the reaction mixture at a feed rate of 0.03 mL · min<sup>-1</sup>. Gelation was allowed for 15 minutes. The reaction media was centrifuged and washed with water-ethanol (1:1) solution (3 × 15 min, 8586 RCF). Drying was carried out using a conventional oven at 70 °C for 24 h. Dried samples were milled using an agate mortar.

**Table 1.** Experimental parameters for the preparation of silica nanoparticles.

Parameters	Value
TEOS [mol L <sup>-1</sup> ]	0.60
H <sub>2</sub> O [mL · min <sup>-1</sup> ]	0.20
NH <sub>3</sub> [mL · min <sup>-1</sup> ]	0.03
Temperature [°C]	20.0
Magnetic stirring [rpm]	800

**PHT loading on the silica nanoparticles.** Phenytoin sodium was loaded on the nanosilica via adsorption. A concentrated solution of the drug was prepared under high pH conditions. PHT is basically insoluble on water, but its solubility increases gradually at higher pH [19-20]. Then, 100 mg of nanoparticles were soaked into the drug solution and stirred 800 rpm for 2 h. Loaded nanoparticles were recovered by centrifugation (9000 RCF, 10 min) and dried at 60 °C for 12 h.

**Physicochemical characterization of NPs.** The unloaded and PHT-loaded nanoparticles were analyzed by using the methodologies described below. The morphology and size of the nanosilica was analyzed by Scanning Electron Microscopy. Each sample was dispersed in water and was placed over a carbon surface. Then, distribution size was performed using SEM images with ImageJ measuring a number of 100 nanoparticles per sample. The structural analysis was performed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> interval. Each sample was dried at 60 °C for 12 hours before analysis and was performed using KBr as a blank and as a matrix for each sample.

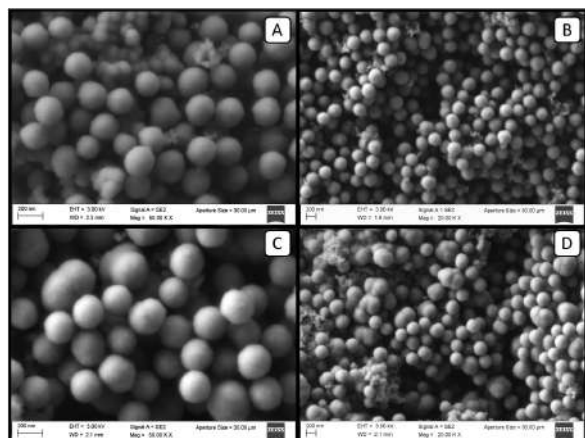
**Quantification of loaded PHT.** Loaded PHT was desorbed according to the following procedure: 50 mg of loaded NPs were added to 10 mL of water (pH 11), vortexed for 1 min and then centrifugated at 9000 RCF (7 × 10 min). The desorbed PHT was measured using UV-Vis spectrophotometer. This experiment was done by triplicated.

**Estimation of *in vitro* PHT release from the loaded nanosilica.** The *in vitro* release assay of the adsorbed PHT in the silica NPs was carried according to a previous study [21] as follows: 100 mg of NPs were added to 1 mL of artificial cerebrospinal fluid (aCSF, pH 7.4 at 37°C), which was used as a medium for drug-release test. The samples were continuously collected every 10 min during the first hour; every hour the subsequent 8 h; every 12 hours from 12 h to the end of the experiment at 48 h. Samples of aCSF were taken every time and the medium was replaced with fresh aCSF (1 mL) to continue the release test. Collected samples were analyzed by UV-Vis spectroscopy to determine PHT released. This experiment was done by triplicate.

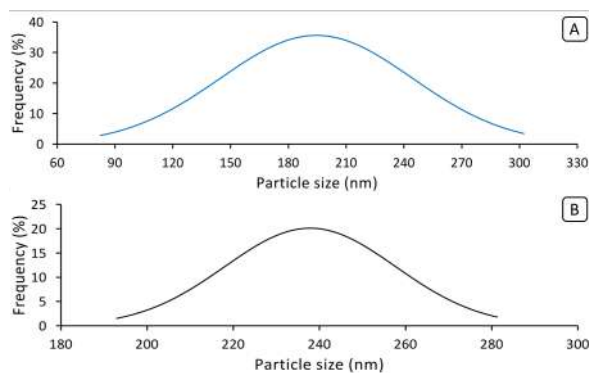
## Results and discussion.

**Nanoparticles characterization.** Microscopy analysis verified the sphere-shaped morphology of the unloaded silica NPs (Figure 1). The mean diameter obtained for NPs-P and NPs-B was 194.61 ± 49.79 nm and 237.83 ± 19.84 nm, respectively (Figure 2). According to Wang *et. al.* (2006), lower dielectric constant is reflected in bigger particles since this

affects in the nucleating process of accumulation. In this case, dielectric constants of 2-propanol and 1-butanol at the same conditions are different, having a lower value 1-butanol. SEM images and size distribution show the effect of the solvent directly on the nanoparticle diameter observed where NPs-B are bigger than NPs-P.



**Figure 1.** Size and morphological characterization of silicon dioxide nanoparticles. Scanning Electron Micrographs at 50 KX (left panel) and 20 KX magnification (right panels) of NPs-P (A&B) and NPs-B (C&D).

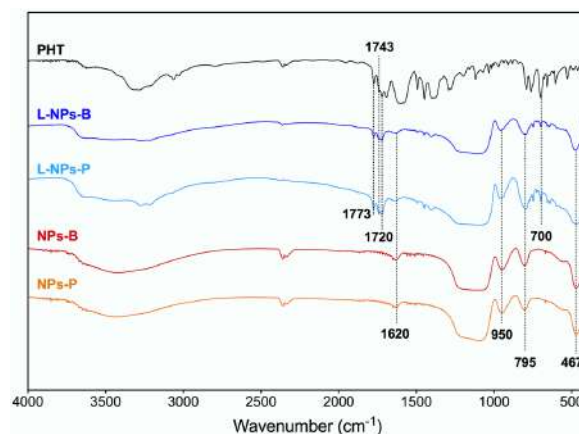


**Figure 2.** Distribution size of unloaded nanosilica obtained with ImageJ. Results show  $194.61 \pm 49.79$  nm and  $237.83 \pm 19.84$  nm for unloaded (A) NPs-P and (B) NPs-B, respectively.

Spectra of the pure PHT, silica nanoparticles with and without phenytoin sodium are compared in Figure 3. Silica nanoparticles FTIR spectra show a wide band from  $4000\text{ cm}^{-1}$  up to  $2700\text{ cm}^{-1}$  due to the vibrations from silanol groups. The absorption bands between  $800\text{ cm}^{-1}$  and  $1260\text{ cm}^{-1}$  have been described as a superposition of various  $\text{SiO}_2$  peaks: at  $467\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{ cm}^{-1}$  and  $950\text{ cm}^{-1}$  attributed to the bending mode of Si-O-Si, symmetric vibration of Si-O and asymmetric

vibration of Si-OH, respectively. The vibration modes of C-H are presented at  $1620\text{ cm}^{-1}$  [22-26]. Absorption bands are found in both synthesized nanoparticles, this suggest that not significant structure differences exist among them. In addition, there is not absence of any band in drug loaded nanoparticles which proving that the PHT absorption process did not change the structure of the nanoparticles. The main bands of PHT are assigned to the carbonyl stretching modes at  $1720$ ,  $1743$  and  $1773\text{ cm}^{-1}$  [17] and in the  $700\text{ cm}^{-1}$  there are characteristics absorption bands C-H bending vibrations [24]. In the spectra of the PHT loaded NPs, the above characteristic bands were preserved with no shifted relative to the anticonvulsant drug spectrum.

**Loaded PHT on silica nanoparticles.** The desorption process allowed the measure of the amount of loaded drug on the NPs. This process showed that  $5.65 \pm 1.23$  mg and  $3.16 \pm 0.60$  mg of PHT were loaded per 50 mg of NPs for NPs-P and NPs-B, respectively.

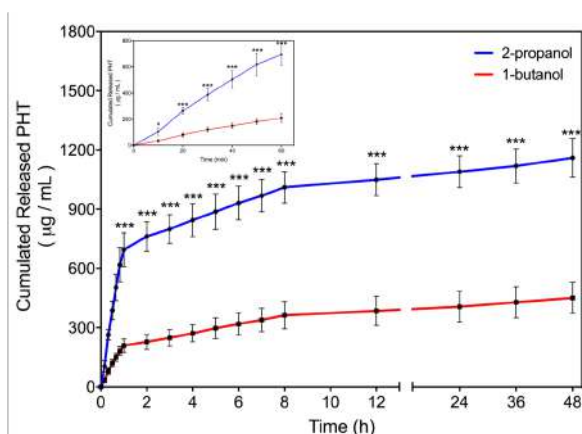


**Figure 3.** Structural characterization of silica nanoparticles. FTIR spectra of the silica NPs under different conditions: unloaded NPs-P (orange line) and NPs-B (red line) and loaded NPs-P (light blue line) and NPs-B (dark blue line). The phenytoin sodium (PHT) spectrum is included for comparison (black line). Numbers indicate the absorption bands characteristic of the vibrational modes of chemical bonds forming the material. Conserved absorption bands in the spectra are shown with dotted lines.

**Determination of PHT release from loaded nanoparticles.** The *in vitro* release evaluation was performed in artificial cerebrospinal fluid (aCSF) at  $37^\circ\text{C}$  to simulate physiological conditions. The absorbance values of collected samples were taken at  $\lambda = 202\text{ nm}$ . Loaded NPs delivery showed a two-phase behavior: first an initial burst discharge followed by a



sustained AD release. Nearly half loaded drug was released during the first hour:  $694.38 \pm 85.96$  and  $208.41 \pm 34.18$   $\mu\text{g}/\text{mL}$  for loaded NPs-P and NPs-B, respectively. From this time the *in vitro* kinetic showed a controlled and sustained release throughout 48 h and the maximum of PHT released at this time was  $1159.63 \pm 98.68$  and  $450.40 \pm 78.58$   $\mu\text{g}/\text{mL}$  (Figure 4). This behavior could be explained by the bigger superficial area of NPs-P.



**Figure 4. Cumulative release profiles.** Comparative PHT *in vitro* kinetics release from the L-NPs-P (blue line) and L-NPs-B (red line). An initial burst release of PHT is evident during the first hour of the experiment, followed by a sustained release of the drug. Values represent the mean of concentration  $\pm$  standard error of change (S.E.M.) and they were analyzed with an t student test. \* $p < 0.05$ , \*\*\* $p < 0.001$ .

### Conclusions.

Diameter size affects directly the loading capacity of NPs and therefore the release rate of phenytoin sodium due to their morphological features such as: porosity, superficial area, among others. The sustained and controlled kinetics release of both systems placed them as a potential therapeutic strategy for anticonvulsant drug release.

### Acknowledgment.

To the National Laboratory of Characterization of Physicochemical Properties and Molecular Structure UG-UAA-CONACyT (LANCAPFEM) for its splendid technical assistance, to Rectoria Campus Leon, to the Research and Postgraduate Support Direction (DAIP) of the University of Guanajuato, to the Secretariat of Public Education and the Program for the Professional Development for the Superior Type (PRODEP) (UGTO-PTC-623), for the financial support given to the realization of this project.

### References.

- [1] Gole, J. L.; Burda, C.; Wang, Z.; White, M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2005**, *66*(2-4), 546–550.
- [2] Grant, S.; Weilbaecher, C.; Lichlyter, D. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2007**, *121*(2), 482–489.
- [3] Hassander, H.; Johansson, B.; Törnell, B. *Colloids and Surfaces*, **1989**, *40*, 93–105.
- [4] Bao, Y.; Shi, C.; Wang, T.; Li, X.; Ma, J. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, *227*, 121–136.
- [5] O’Farrell, N.; Houlton, A.; Horrocks, B. R. *International Journal of Nanomedicine*, **2006**, *1*(4), 451–472.
- [6] Chen, J.-F.; Ding, H.-M.; Wang, J.-X.; Shao, L. *Biomaterials*, **2004**, *25*(4), 723–727.
- [7] Wang, J. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, **2018**, *8*(1), 2–3.
- [8] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, *26*(1), 62–69.
- [9] Meixner, D.-L.; Dyer, P.-N. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1999**, *14*(3), 223–232.
- [10] Chu, L.; Tejedor-Tejedor, M.; Anderson, M. *Microporous Materials*, **1997**, *8*(5-6), 207–213.
- [11] Singh, L.-P.; Bhattacharyya, S.-K.; Kumar, R.; Mishra, G.; Sharma, U.; Singh, G.; Ahalawat, S. *Advances in colloid and interface science*, **2014**, *214*, 17-37.
- [12] Green, D.; Lin, J.; Lam, Y.-F.; Hu, M.-C.; Schaefer, D. W.; Harris, M. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, *266*(2), 346–358.
- [13] Jafarzadeh, M.; Rahman, I. A.; Sipaut, C. S. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2009**, *50*(3), 328–336.
- [14] Rahman, I. A.; Padavettan, V. *Journal of Nanomaterials*, **2012**, *2012*, 1–15.
- [15] Sun, R.; Wang, W.; Wen, Y.; Zhang, X. *Nanomaterials*, **2015**, *5*(4), 2019-2053.
- [16] Huang, X.; Li, L.; Liu, T.; Hao, N.; Liu, H.; Chen, D.; Tang, F. *ACS nano*, **2011**, *5*(7), 5390-5399.
- [17] Fidalgo, A.; Lopez, T.-M.; Ilharco, L.-M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2009**, *49*(3), 320-328.
- [18] Liberman, A.; Mendez, N.; Trogler, W.-C.; Kummel, A.-C. *Surface science reports*, **2014**, *69*(2), 132-158.
- [19] Schwartz, P.-A.; Rhodes, C.-T.; Cooper Jr, J.-W. *Journal of pharmaceutical sciences*, **1977**, *66*(7), 994-997.
- [20] Serajuddin, A.-T.; Jarowski, C.-I. *Journal of pharmaceutical sciences*, **1993**, *82*(3), 306-310.

- [21] Gutiérrez M-C, García-Carvajal Z-Y, Jobbágy M *et al. Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17(17), 3505–3513.
- [22] Bertoluzza, A.; Fagnano, C.; Morelli, M.-A.; Gottardi, V.; Guglielmi, M. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1982**, 48(1), 117-128.
- [23] Beganskienė, A.; Sirutkaitis, V.; Kurtinaitienė, M.; Juškėnas, R.; Kareiva, A. *Mater Sci*, **2004**, 10, 287-290.
- [24] Albarran, L.; López, T.; Quintana, P.; Chagoya, V. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, 384(1-3), 131-136.
- [25] Wang, X.-D.; Shen, Z.-X.; Sang, T.; Cheng, X.-B.; Li, M.-F.; Chen, L.-Y.; Wang, Z.-S. *Journal of colloid and interface science*, **2010**, 341(1), 23-29.
- [26] Sangeetha, P.; Siva, T.; Balaji, R.; Tharini, K. *World Journal of Science and Research*, **2016**, 1(2), 26-30.

## Síntesis de poliferrocenilsilanos como potenciales sensores de fluoruro

Maribel Arroyo Carranza, Armando Ramírez-Monroy\*

Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edificio IC8, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, Puebla, Puebla, México, C. P. 72570  
E-mail: [armirez99@gmail.com](mailto:armirez99@gmail.com)

**Resumen:** Los ferrocenilsilanos son compuestos tipo sándwich donde ambos anillos ciclopentadienilo se encuentran unidos a un fragmento silano. Cuando estos compuestos son calentados por encima de su punto de fusión generan poliferrocenilsilanos mediante una polimerización por apertura de anillo (ROP). Cabe señalar que la exploración de la reactividad química de estos polímeros frente a diversos nucleófilos como el fluoruro no ha sido reportada. En el presente trabajo se preparó un polímero organometálico poliferrocenilsilano con el fin de estudiar el efecto de la adición de fluoruro. En el material resultante se encontró que la banda de absorción en la región UV del polímero original se extingue, lo cual se asocia con la fuerte interacción del ion fluoruro con los átomos de silicio del polímero. Con base en estos resultados es posible que este tipo de materiales pueda ser empleado en la fabricación de sensores para la detección de estos iones en agua potable. Adicionalmente, se presentarán los avances de la copolimerización de ferrocenilsilanos y ferrocenilfosfanos con lo que se busca adicionar, además de silicio, átomos de fósforo en la cadena principal del polímero los cuales puedan coordinar metales para su eliminación y/o detección en medio acuoso.

### Introducción.

El ferroceno (**1**) fue el primer compuesto sándwich conocido en el cual dos anillos ciclopentadienilo (Cp) se encuentran paralelamente unidos al átomo de hierro central. El ferroceno reacciona fácilmente con *n*-butillitio (*n*BuLi) para llevar a cabo reacciones de intercambio metal-hidrógeno (litiación) produciendo litioferroceno y/o 1,1'-dilítioferroceno (**2**). Este último es a su vez un nucleófilo versátil para la obtención de *ferrocenofanos* en los cuales los dos anillos Cp están inclinados y conectados por un puente atómico o molecular (Figura 1).<sup>1</sup>

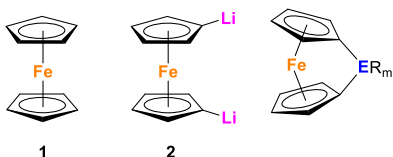


Figura 1. Ferroceno, 1,1'-dilítioferroceno y ferrocenofanos.

Los [1]ferrocenofanos con un solo átomo de carbono como puente, son muy tensionados y no existen debido a la extrema inclinación de sus anillos Cp pero varios [1]ferrocenofanos con heteroátomos puente, como Si, Sn y P, han sido aislados ya que aparentemente el radio atómico mayor de los heteroátomos genera una estructura menos inclinada y por lo tanto son más estables.<sup>2</sup> La tensión remanente en este tipo de moléculas les proporciona una reactividad característica y se ha observado que

en algunos casos conduce a la polimerización térmica por apertura de anillo (ROP, por sus siglas en inglés) para producir polímeros organometálicos de alto peso molecular (Figura 2). En particular, en los *ferrocenilsilanos* (FS) esta polimerización también puede ser inducida vía aniónica, térmica, por rayos- $\gamma$  o catalizada a 25°C por complejos con metales de transición como Pt(II), Pt(0), Rh(I) y Pd(II).<sup>3</sup>

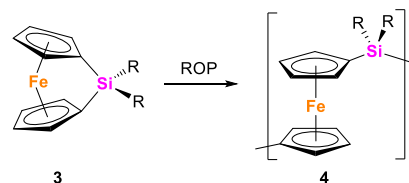


Figura 2. Polimerización ROP de [1]ferrocenilsilanos.

Es conocido que en la mayoría de sus compuestos, el átomo de Si es tetracoordinado, sin embargo, hay varias especies moleculares catiónicas, aniónicas o neutras que contienen átomos de silicio hipervalente con cinco o seis enlaces.<sup>4</sup> Quizás una de las estrategias de síntesis más conocida para la obtención de compuestos de silicio hipercoordinados es la adición de una fuente de fluoruro.<sup>4</sup> Con base en estos antecedentes, en el presente trabajo se muestran los resultados de la adición de fluoruros a una disolución o a una película de poliferrocenildimetilsilano para generar un compuesto con silicio hipercoordinado que nos permita establecer si este tipo de polímeros

pueden ser empleados para la detección de iones fluoruro en disolución. Adicionalmente, se presentan los avances de la copolimerización de ferrocenilsilanos y ferrocenilfosfanos buscando adicionar átomos de fósforo en la cadena principal del polímero de tal manera que posteriormente el fósforo pueda coordinarse a metales para la detección y/o eliminación de los últimos.

### Parte experimental.

**Materiales.** Todas las manipulaciones se realizaron en línea de vacío con acceso a una corriente de gas inerte de nitrógeno. Se utilizaron disolventes desgasificados secos, a menos que otra cosa se indique. Los compuestos fueron almacenados y manipulados usando matraces Schlenk, los cuales fueron sellados con tapones de hule bajo atmósfera de nitrógeno. En las operaciones de filtración se utilizaron filtros de cánula o matraces Fritz y para el traspaso de líquidos como disolventes o compuestos solubilizados se requirió el uso de cánulas de doble punta. Las técnicas utilizadas en la purificación de los productos dependieron de las características del compuesto a obtener y fueron en general precipitación, cromatografía en columna y recristalización. Los reactivos ferroceno, *n*-BuLi,  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , tetrametiletildiamina (TMEDA),  $\text{Bu}_4\text{NF}$  y 1,1'-bis(fenilfosfinideno)ferroceno fueron comprados en Sigma-Aldrich, mientras que el poliferrocenildimetilsilano y poliferrocenildifenilsilano se sintetizaron de acuerdo con la literatura a partir de los ferrocenilsilanos correspondientes.<sup>5</sup>

**Instrumentación.** Los monómeros sólidos fueron homogeneizados con un mezclador electromecánico AM21 marca Lorma a 3300 rpm. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{31}\text{P}$  se realizaron en un equipo Bruker Avance III 500. Los datos de RMN se obtuvieron en  $\text{CDCl}_3$  (0.05% TMS) y los espectros se calibraron empleando la señal residual de disolvente no deuterado ( $\delta = 7.26$ ) o TMS ( $\delta = 0$ ). La polimerización se llevó a cabo en un secador marca SEV® modelo SS-250 con una temperatura máxima de 230°C con capacidad para realizar vacío en el tubo de reacción. Las micrografías SEM se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca Philips, modelo XL30 ESEM y un sistema de microanálisis por EDS marca EDAX, modelo Génesis. Los TGA se obtuvieron en un analizador térmico marca TA Instruments, modelo SDT Q600, la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min con un flujo de  $\text{N}_2$  de

100 mL/min, el peso de la muestra fue de aproximadamente 10 mg en un crisol de platino.

### Resultados y discusión.

**Síntesis de poliferrocenilsilanos (PFS).** La síntesis de los poliferrocenilsilanos con sustituyentes metilo (**4a**) y fenilo (**4b**) sobre el átomo de silicio ha sido descrita en la literatura, sin embargo, la metodología descrita consiste en prepararlos *in situ*, sin aislar los monómeros intermediarios en el proceso.<sup>5</sup> Los PFS **4a** y **4b** son polímeros con pesos moleculares muy parecidos y en el presente estudio se sintetizaron ambos para determinar cuál es más adecuado para llevar a cabo un estudio de reactividad frente a iones fluoruro. Para esto, los ferrocenilsilanos precursores **3a** y **3b** fueron obtenidos en dos etapas (Figura 3). La primera etapa consistió en aislar el 1,1'-dilitioferroceno-2TMEDA (**2**) el cual es obtenido a partir del ferroceno (**1**) y un exceso de *n*-BuLi y TMEDA. Posteriormente, en una segunda etapa, el compuesto dilitiado **2** se hace reaccionar con el diclorosilano  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  correspondiente ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ). Cabe señalar que **3a** se obtiene en una mezcla inseparable con  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  (**5**) en una relación 1:0.75, respectivamente. Por otra parte, **3b** se obtuvo puro en 77% de rendimiento, aunque en este caso fueron identificados además los compuestos  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SiPh}_2)_2\text{O}]$  (**6**) y  $[\text{OSiPh}_2]_4$  (**7**) como subproductos de la reacción.

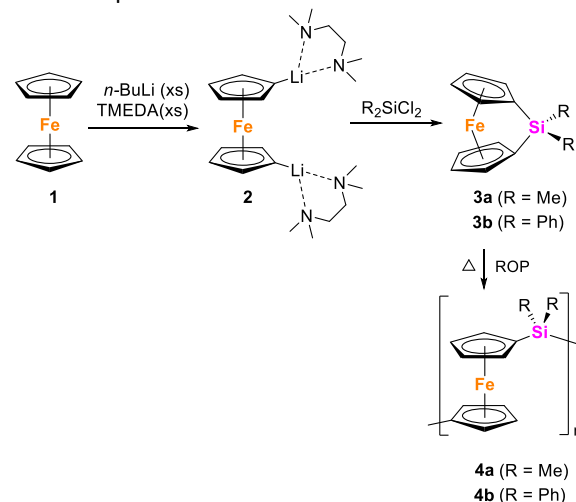


Figura 3. Síntesis de poliferrocenilsilanos.

La polimerización de **3a** (en mezcla con **5**) se llevó a cabo a 130°C con una conversión del 90% de **3a**, mientras que la polimerización de **3b** se llevó a cabo a 230 °C con una conversión cercana al 100%. El PFS **4a**

se obtuvo como una película sólida de color naranja y el PFS **4b** como un sólido amarillo pálido y su caracterización se llevó a cabo por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ . Cabe resaltar que **4b** es la primera vez que se caracteriza en disolución ya que es muy poco soluble comparado con **4a**. En la figura 4 se muestra el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de **4b** el cual corrobora la presencia de este elemento en el polímero y es consistente con un reporte previo donde el compuesto **4b** fue caracterizado por RMN de sólidos (-12.9 ppm).<sup>6</sup>

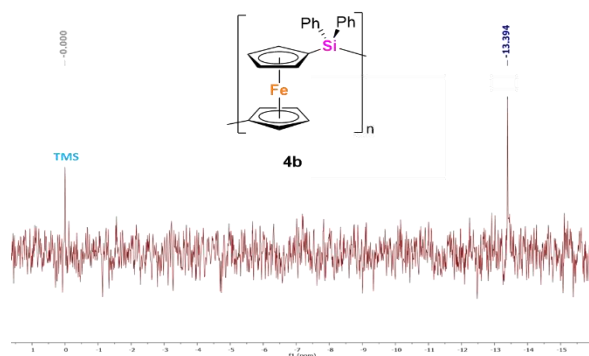


Figura 4. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  del compuesto **4b** a 99 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .

**Estudio de reactividad frente a fluoruro de tetrabutilamonio.** El estudio de los materiales resultantes de la adición nucleofílica del ion fluoruro a los polímeros **4a** y **4b**, se llevó a cabo inicialmente por RMN sin observar cambios en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  o  $^{19}\text{F}$  de ambos polímeros, sin embargo, cuando se estudiaron por UV-Vis en disolución de THF se observó un cambio importante en el polímero **4a**, mientras que **4b** no pudo ser estudiado debido a que por su baja solubilidad se observaron bandas muy débiles. El polímero **4a** mostró una banda de absorción de más de 10 u.a. limitada alrededor de 203 nm la cual disminuye hasta 3 u.a. cuando se adiciona una disolución de  $\text{Bu}_4\text{NF}$  también en THF, mientras que el THF puro absorbe a esta longitud de onda sólo con 2 u.a. (Figura 5). Sin embargo, estos cambios se observaron muy por debajo de la ventana del disolvente que es de 220 nm. Por lo tanto, para validar este resultado se preparó una película de **4a** la cual también mostró una saturación en la absorbancia, pero con límite alrededor de 300 nm (Figura 6). Posteriormente, sobre la película del polímero se adicionó una disolución de  $\text{Bu}_4\text{NF}$  y se obtuvo nuevamente el espectro correspondiente observando una disminución de la absorbancia hasta

aproximadamente 5 u.a. Finalmente, la película se lavó con metanol varias veces y una vez que se secó se obtuvo un tercer espectro mostrando una absorbancia de 4 u.a., indicando que el fluoruro prevalece en el polímero y que éste modifica su espectro de absorción UV debido a la presencia de iones fluoruro. No obstante, después de disolver esta película en  $\text{CDCl}_3$ , su análisis por RMN de  $^{19}\text{F}$  y  $^{29}\text{Si}$  no mostró las señales esperadas, y tampoco hubo cambios en sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

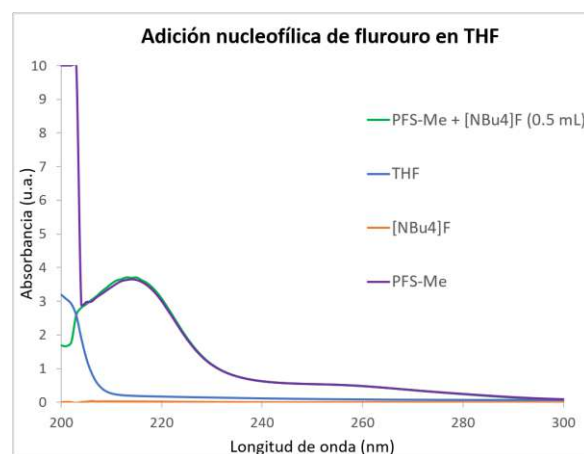


Figura 5. Espectros de UV-Vis del seguimiento de la adición de  $\text{Bu}_4\text{NF}$  al compuesto **4a** en THF ( $L_1 = 220$  nm).

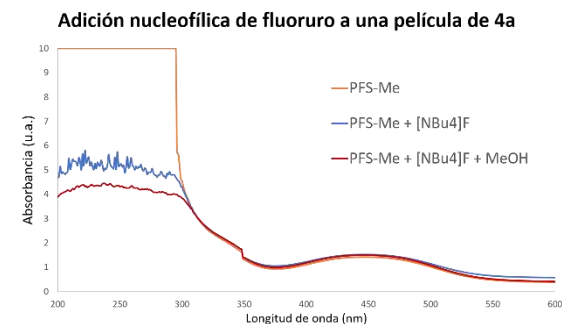
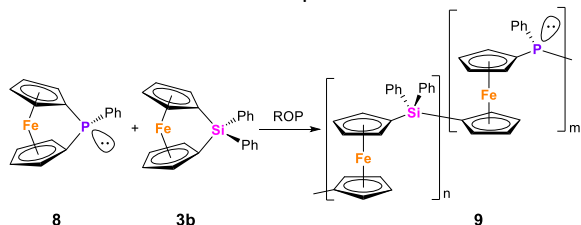


Figura 6. Espectros de UV-Vis del seguimiento de la adición de  $\text{Bu}_4\text{NF}$  sobre una película del compuesto **4a**.

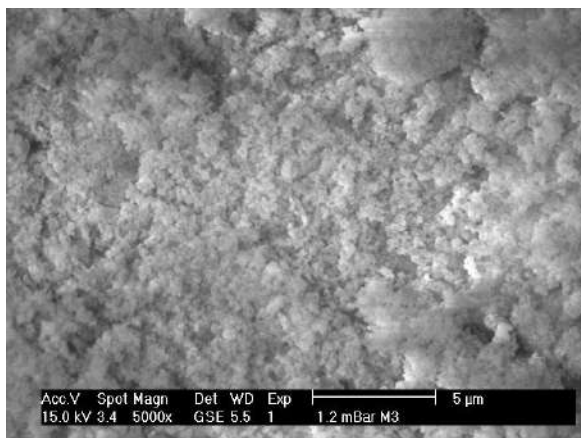
**Copolimerización de 1,1'-ferrocenildifenilsilano con 1,1'-ferrocenilfenilfosfano.** Los átomos de fósforo en las fosfinas tienen un par de electrones libre que puede coordinarse a diversos átomos metálicos para generar polímeros con nuevas propiedades interesantes. Como una estrategia para introducir átomos de fósforo en la cadena principal del polímero, se llevó a cabo la preparación de un copolímero de ferrocenilsilano (**3b**) y ferrocenilfosfano (**8**) (Figura 7). La copolimerización se llevó a cabo a  $230^\circ\text{C}$  por 2 horas. Una vez que la reacción se da por terminada el

sólido obtenido se recupera y se hacen extracciones con THF dejando un sólido café insoluble. La disolución de THF se vierte sobre hexano recuperando un material sólido amarillo pálido.

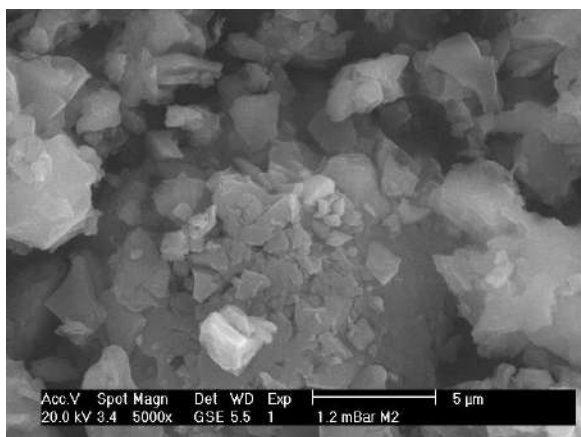


**Figura 7.** Copolimerización ROP de ferrocenilsilano (**3b**) y ferrocenilfosfano (**8**).

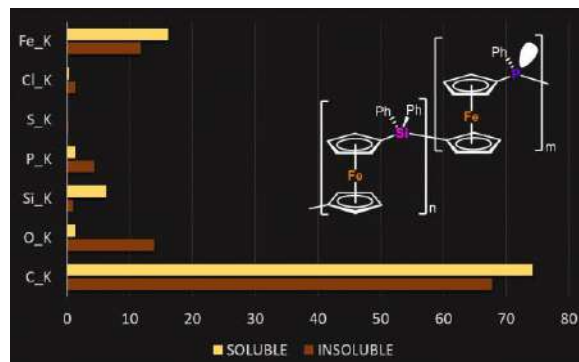
Ambas fracciones se analizaron por SEM encontrando marcadas diferencias en la morfología de los materiales (Figuras 8 y 9), mientras que el análisis por EDS muestra una composición diferente para los dos copolímeros (Figura 10).



**Figura 8.** Micrografía SEM del copolímero **9** soluble a 5000x de magnificación.

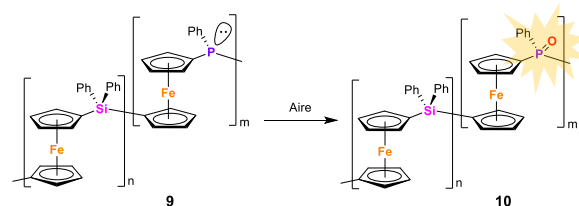


**Figura 9.** Micrografía SEM del copolímero **9** insoluble a 5000x de magnificación.



**Figura 10.** Comparación del análisis EDS del copolímero **9** soluble e insoluble.

En el caso de la fracción soluble en THF se encontró por EDS que el copolímero contiene una mayor cantidad de fragmentos con el átomo de Si, respecto a los fragmentos con P ( $n > m$ ), mientras que el material insoluble en THF contiene mayor contenido de fragmentos con átomos de fósforo en su estructura, respecto al número de fragmentos conteniendo Si ( $n < m$ ). Por otra parte, la fracción extraída con THF también se estudió por RMN de  $^{29}\text{Si}$  en  $\text{CDCl}_3$  corroborando la presencia de este elemento en el copolímero. Por otra parte, el análisis por RMN de  $^{31}\text{P}$  reveló que el copolímero es susceptible a la oxidación del átomo de fósforo tal vez desde el estado sólido, lo cual se ve incrementado aún más en disolución al contacto con el oxígeno del aire (Figura 11).



**Figura 11.** Oxidación del átomo de fósforo por el oxígeno del aire en el copolímero **9** soluble.

Adicionalmente, se llevaron a cabo los estudios termogravimétricos (TGA) de las dos fracciones (soluble e insoluble en THF) del copolímero Si-P (**9**) encontrando que los materiales son térmicamente estables hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que empiezan a perder masa alrededor de esta temperatura.

### Conclusiones.

El poliferrocenilsilano **4a**, dadas sus características de solubilidad, es el polímero más adecuado para el

estudio de adición de iones fluoruro a centros de silicio a través de espectroscopías UV-Vis y RMN. Siendo también el material más conveniente para la preparación de películas sólidas que responden a la presencia de iones fluoruro. No obstante, su metodología de síntesis requiere de ajustes para la generación del monómero **3a** en mejores rendimientos. Respecto al PFS **4b** éste resultó poco soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, pero se logró por primera vez su caracterización en disolución por Resonancia Magnética Nuclear. Por otro lado, la metodología de síntesis se puede aplicar en la preparación de copolímeros ferrocenilsilano y ferrocenilfosfano (Si-P) para introducir también átomos de fósforo en la cadena principal del polímero. Los análisis semicuantitativos por EDS corroboraron la presencia de diferentes cantidades de Si y P en el copolímero **9** demostrando que la fracción insoluble en THF contiene mayor contenido de fragmentos con fósforo. Por otro lado, los estudios termogravimétricos (TGA) de los copolímeros Si-P demuestran la gran estabilidad de estos materiales ya que empiezan a perder masa alrededor de 400 °C. Mientras que los estudios de microscopía electrónica muestran morfologías homogéneas en el material, pero muy distintas entre las dos fracciones aisladas del copolímero.

#### Agradecimientos.

Los autores agradecen al Q. Agustín Lara Aceves por sintetizar algunos polímeros organometálicos. A la Q. Paulina Viridiana Ceballos Coca por la obtención de los espectros de UV. A la Dra. Ma. Esther Sánchez Castro quién a través de la Dra. Martha Elena Rivas y el Ing. Francisco Botello realizaron los estudios SEM, EDS y TGA. Finalmente, agradecemos a la VIEP-BUAP y a la dirección del ICUAP por el financiamiento e inscripción al congreso.

#### Referencias.

- 1.- Park, J.-S.; Lee, T. R. Carbon-Bridged Ferrocenophanes. En *Modern Cyclophane Chemistry*; Gleiter, R.; Hopf, H. (editores), Wiley-VCH, Weinheim, FRG, **2004**, págs. 131-157.
- 2.- Manners, I.; Vogel, U. Strained Heteroatom-Bridged Metallocenophanes. En *Modern Cyclophane Chemistry*; Gleiter, R.; Hopf, H. (editores), Wiley-VCH, Weinheim, FRG, **2004**, capítulo 16 y las referencias citadas en el capítulo.

- 3.- Ramos, L. D.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. Poly(ferrocenylsilanes) with Controlled Macromolecular Architecture by Anionic Polymerization: Applications in Patterning and Lithography. En *Anionic Polymerization. Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*; Hadjichristidis, N.; Hirao, A. (Editores), Springer Japan, **2015**, capítulo 8, págs. 387-427.
- 4.- Wagler, J.; Böhme, U.; Kroke, E. *Struct. Bond* **2014**, *155*, 29-106.
- 5.- Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246-6248.
- 6.- Foucher, D. A.; Ziembinski, R.; Tang, B. Z., Macdonald, P. M.; Massey, J.; Jaeger, C. R.; G. J. Vancso, G. J.; Manners, I. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2878-2884.

## Estimation of Reactivity Ratios in the RAFT Copolymerization of Styrene and Glycidyl Methacrylate

Miguel Ángel Ríos Enríquez<sup>1</sup>, Juan José Benvenuta-Tapia<sup>2\*</sup>, Eduardo Vivaldo-Lima<sup>2</sup>, María de Jesús García Pérez<sup>1</sup>, Norma García Navarro<sup>3</sup>, José. A. Tenorio-López<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, 96538, Coatzacoalcos, Ver. México

<sup>2</sup> Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México 04510, Ciudad de México, México

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, 96538, Poza Rica, Ver. México

E-mail: [juanbenvenuta@gmail.com](mailto:juanbenvenuta@gmail.com)

**Abstract:** The bulk reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) copolymerization of glycidyl methacrylate and styrene at several molar feed fractions in the presence of 2-cyano isopropyl dodecyl trithiocarbonate as RAFT agent and 1,10-azobis(cyclohexane carbonitrile) is reported. The reaction conditions are similar to those used in the industrial production of crystal and high-impact polystyrene by free radical polymerization with the purpose of synthesizing well-defined copolymers in current industrial processes with only minor changes. Reactivity ratios calculated with linear Kelen-Tüdös, extended Kelen-Tüdös and non-linear regression (error in all variables, EVM) methods are reported. The results obtained suggest that the RAFT process modifies copolymer composition development.

### Introduction.

Copolymers based on glycidyl methacrylate (GMA) are commercially interesting because of the presence of the epoxy group, which permits many chemical reactions. Reactions involving the glycidyl functionality have been investigated for potential applications in functionalization with amines,[1] compatibilized polymer blends,[2] cation-exchange adsorbents,[3] and for the chain extension of polyesters.

Industrially produced styrene-glycidyl methacrylate (S-GMA) copolymers have generally been synthesized by the conventional free-radical polymerization process.[4, 5] This process has the advantages of undemanding condition requirements. The disadvantage of this method is poor control in both molar mass and polymer microstructure of the product.

Reversible deactivation radical polymerization (RDRP) techniques have received a great deal of attention because of their ability to generate materials with well-defined molar mass and microstructures. The RDRP RAFT process has been applied to a range of monomers, including vinyl, styrene, acrylates, and methacrylates to produce a variety of molecular microstructures, including block copolymers,[6] star-shaped molecules,[7] and comb structures.[8]

However, little experimentation has been carried out on RAFT copolymerization of S with GMA, and there are no reports on the synthesis of functional S-GMA

copolymers by RAFT polymerization at temperatures higher than 100°C, which is the range of interest for acrylate-based copolymers.

The estimation of monomer reactivity ratios in copolymerization studies is essential for determining polymerization rates and copolymer sequence distributions, which support the manufacture of copolymers with the desired properties. This information is very important for selection of the reaction conditions needed to produce a desired product. On the other hand, the industrial production of polymer materials usually requires high temperature polymerizations. Therefore, it is essential to obtain reliable reactivity ratios at similar high temperatures.

As far as we know, determination of reactivity ratios for the RAFT copolymerization of styrene and GMA has not been reported to date. Different reports for other comonomers indicate that reactivity ratios in RAFT and conventional copolymerizations are basically the same.[9] However, it has also been reported that the presence of a RAFT agent may modify the concentration balance between the different propagating radicals, compared to conventional radical copolymerization.[10] As a result, different reactivity ratios are obtained, affecting both copolymer composition and polymerization kinetics.[10]

In this contribution, the determination of reactivity ratios for RAFT copolymerization of S and GMA at low and high monomer conversions is reported.



### Experimental Part.

#### Materials and measurements.

Methacrylate (GMA) (Aldrich, 97%) and Styrene (S) (Aldrich, 99%) were passed through columns packed with inhibitor remover. 1,10-azobis(cyclohexane carbonitrile) (ACHN) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. RAFT agent 2-cyano isopropyl dodecyl trithiocarbonate (CPDT) was purchased from Strem Chemicals and used without further purification.

<sup>1</sup>H-nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were obtained using a Varian 300 MHz spectrometer at room temperature. Samples were dissolved in deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>) with an approximate concentration of 10% w/v, and the resonant frequencies were referenced to tetramethylsilane as an internal standard. Monomer composition and distribution of structural units of the copolymers were determined from <sup>1</sup>H-NMR characteristic signals, applying previously reported equations. [11]

#### Copolymerization reactions.

Copolymerizations of styrene and glycidyl methacrylate were carried out in a 1-liter high-pressure stainless steel jacketed reactor (Parr Model 4523) with temperature control, as well as pressure and stirring sensors. The reactor was purged twice with ultra-high-purity. The reactor was then charged with appropriate amounts of glycidyl methacrylate and styrene. Initiator and RAFT agent were subsequently added.

The polymer product was removed through a discharge line leading to a sampling vessel that was cooled to stop the polymerization. Total reaction time was 4 hours. Samples for kinetic monitoring were withdrawn at different reaction times and were deactivated using a 2 M methanol/cyclohexane solution. Finally, the samples were dried overnight in a vacuum oven at 40°C. Monomer conversion was determined gravimetrically and a molar mass of 30,000 g mol<sup>-1</sup> was targeted for all polymers. Experimental conditions used in this study are summarized in Table 1.

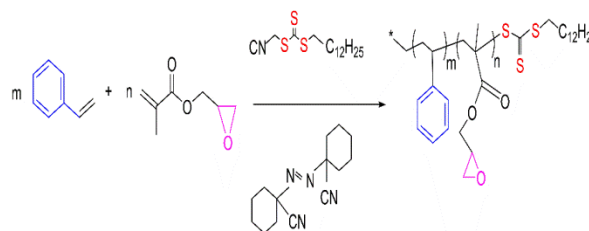
#### Results and Discussion.

Polymerizations were carried out in bulk at 105°C using a ratio [S+GMA]/[CPDT]=260, and

[CPDT]/[ACHN]=4. Figure 1 shows a general scheme for the RAFT copolymerization of S and GMA.

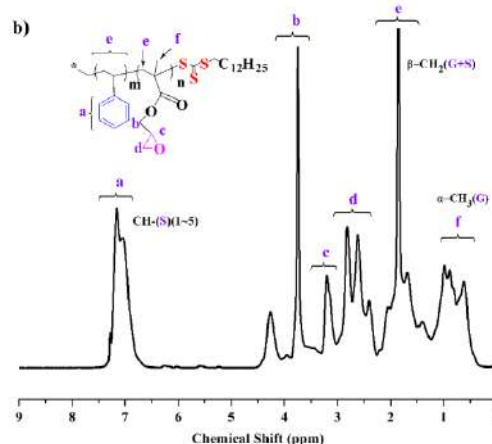
Table 1. Experimental initial conditions of the RAFT copolymerization of S and GMA using ACHN as initiator at 105 °C and n[GMA + S]:[CPDT]:[CPDT]<sub>0</sub>=300:4:1.

Copolymer	Styrene (mol/L)	GMA (mol/L)	Initiator (mol/L)	CPDT (mol/L)
S-GMA 90-10	7.6091	0.8455	0.0076	0.0304
S-GMA 85-15	7.1370	1.2595	0.0077	0.0307
S-GMA 70-30	5.7546	2.4662	0.0070	0.0316
S-GMA 60-40	4.8669	3.2446	0.0080	0.0322



**Figure 1.** Reaction scheme for the RAFT copolymerization of S and GMA.

NMR spectra of the S-GMA copolymers synthesized and assignment of their resonances are shown in Figure 2.



**Figure 2.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of S-GMA copolymer synthesized via RAFT

Chemical shifts from phenyl protons in the region of 6.6-7.3 ppm, from methylene oxy (-OCH<sub>2</sub>-) protons in

the region 3.5-4.5, and methyl protons of GMA units in the region 0.5-1.2 ppm.

**Monomer reactivity ratios**

Copolymer samples at both low and medium conversions were taken from the reaction medium to estimate the compositions of the copolymers by <sup>1</sup>H NMR.

The reactivity ratios of GMA ( $r_{GMA}$ ) and S ( $r_s$ ) were initially estimated from the molar fractions of GMA and S in the monomer solution ( $f_{GMA}$ ,  $f_s$ ) and the molar fractions of GMA and S in the copolymer ( $F_{GMA}$ ,  $F_s$ ), according to the Kelen-Tüdös method,[12] which is valid at low conversions (< 10%). This method reorders the well-known Mayo-Lewis equation,[13] thus obtaining equation (1).

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha \tag{1}$$

where,  $\eta$ ,  $\xi$  and  $\alpha$  are the well-known Kelen-Tüdös parameters, defined in equation (2)-(8).

$$\eta = G / (\alpha + H) \tag{2}$$

$$\xi = H / (\alpha + H) \tag{3}$$

$$\alpha = V(H_{min} * H_{max}) \tag{4}$$

and:

$$G = [f(F-1)] / F \tag{5}$$

$$H = (f^2 / F) \tag{6}$$

$$F = F_1 / F_2 \tag{7}$$

$$f = f_1 / f_2 \tag{8}$$

A Kelen Tüdös plot is shown in Figure 5a. The plot reveals that the dependence of  $\eta$  on  $\xi$  is linear, as indicated by the  $R^2$  parameter ( $R^2 = 0.98$ ). The intercept gives  $(-r_2 / \alpha)$ , and the slope of this plot gives  $(r_1 + r_2 / \alpha)$ , from which the  $r_1$  and  $r_2$  values were calculated with  $r_1 = 0.67$  (GMA) and  $r_2 = 0.36$  (S).

One disadvantage of the Kelen Tüdös method is that it uses the initial ratio of the two monomers rather than the reaction weighted cumulative average. When one monomer reacts faster, it is depleted more rapidly than the other and the feed composition continuously drifts during the reaction; however, the KT method fails to take into account this drift.[14]

Kelen and Tüdös later proposed an extended version of their method, which takes into account the compositional drift.[15] The extended Kelen-Tüdös method can in principle be used to calculate reactivity ratio values with a small error of up to 50%

conversion. The extended Kelen-Tüdös method directly considers the effect of monomer conversion on the determination of G, H, and consequently  $\xi$  and  $\eta$  for the definition of a new parameter Z.

$$Z = \log \alpha (1 - \theta_S) / \log \alpha (1 - \theta_{GMA}) \tag{9}$$

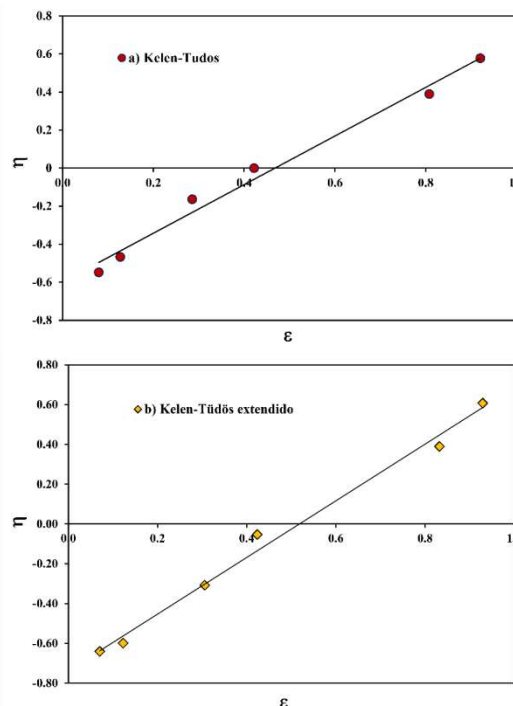
$$G = ((F-1)) / Z \tag{10}$$

$$H = F / Z^2 \tag{11}$$

$\theta_{GMA}$  and  $\theta_S$  in equation (9) are partial molar conversions of monomers of GMA and styrene, respectively.

It has been reported that in RAFT copolymerizations, during the initiation step different reactivities are usually detected.[16] Therefore, the extended Kelen-Tüdös method[15] was adopted in this work to calculate both reactivity ratios ( $r_{GMA}$  and  $r_s$ ) because higher conversions could be used.

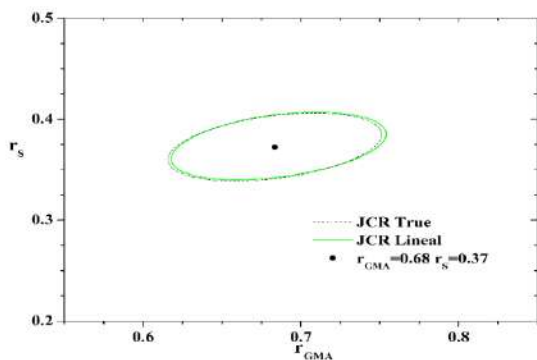
An extended Kelen Tüdös plot is shown in Figure 5b. The plot reveals that the dependence of  $\eta$  on  $\xi$  is linear, as indicated by the  $R^2$  parameter ( $R^2 = 0.99$ ). The intercept gives  $(-r_2 / \alpha)$  and the slope of this plot gives  $(r_1 + r_2 / \alpha)$ , from which the  $r_1$  and  $r_2$  values were calculated, with  $r_1 = 0.69$  (GMA) and  $r_2 = 0.40$  (S).



**Figure 5.** Assessment of the reactivity ratios in the RAFT copolymerization of S and GMA: a) Kelen-Tüdös plot and b) extended Kelen-Tüdös plot.

A better statistical approach to the estimation of reactivity ratios can be achieved when a method takes into account errors involved in the values of the independent variables (comonomer feed composition) and dependent variables (the copolymer composition), and considers the experimental data of conversion.

A number of non-linear methods [17-20] have been proposed to obtain accurate values of monomer reactivity ratios. Notable among them is the error in all variables method (EVM), which is a weighted non-linear multivariable regression procedure.[38, 40] takes into the account the errors observed in both independent and dependent variables to estimate reactivity ratios. Two approaches were followed for usage of the EVM. In one of them, we implemented our own Fortran code for parameter estimation, assuming a Kelen-Tüdös relationship between instantaneous copolymer composition and monomer composition in the mixture. The second approach consisted on using the RREVM software, developed at the University of Waterloo.[21] The following reactivity ratios were obtained:  $r_{\text{GMA}} = 0.68$ ,  $r_{\text{S}} = 0.36$  with our code, as well as  $r_{\text{GMA}} = 0.68$  and  $r_{\text{S}} = 0.37$  with the RREVM software. The 95% joint confidence region (JCR) for parameters  $r_{\text{GMA}}$  and  $r_{\text{S}}$ , using software RREVM is shown in Figure 6. It is observed that accurate enough parameters were obtained (small area of the JCR).



**Figure 6.** Contour plot for reactivity ratios  $r_{\text{S}}$  and  $r_{\text{GMA}}$ .

A significant difference can be observed between the values obtained in this work via RAFT copolymerization and the reactivity ratios reported for conventional free radical copolymerizations of S and GMA by different authors.[22-25]

The composition of the copolymers synthesized from the same monomer feed by conventional free-radical

and RAFT copolymerizations may be different. The RAFT agent may modify the concentration balance between the various propagating radicals compared to that in conventional free radical copolymerizations. The functional epoxy group of GMA has a significant influence on its copolymerization kinetics and the resulting copolymer composition. The rates of monomer consumption depend on the initial monomer concentrations in the feed. For low concentrations of S in the monomer feed, the reactivity value reveals a slight preference for S monomers by the GMA propagation species. The copolymer instantaneously formed is rich in GMA, compared to the concentration of GMA in the monomer feed. This indicates that GMA is consumed more rapidly than S, and that the relative content of GMA in the monomer mixture progressively decreases.

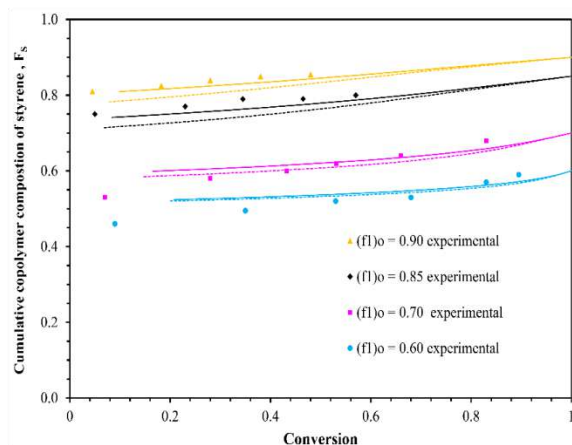
Figure 7 shows experimental and calculated (using software RREVM) profiles of FS versus conversion at different feed compositions. It is observed that the model captures well the slight compositional drift showing a very good overall agreement. Two calculated profiles are shown for each comonomer composition case. One of them was generated using reactivity ratios estimated from conventional copolymerization data, and the other one using reactivity ratios for the RAFT copolymerization system.

Significant differences are observed between each pair of profiles, particularly for cases at low GMA content ( $f_1=0.9 - f_1=0.70$ ) and low to intermediate conversions (< 70%). At high overall conversions each pair of profiles overlap. At  $f_1=0.6$  the composition of copolymers synthesized by FRP and RAFT are the same during all the conversion range. It therefore seems that the differences in reactivity of propagating styryl and GMA radicals are more pronounced at low GMA concentrations. At lower values of  $f_1$  (higher GMA content) both radicals seem to propagate at the same rates as in the non-controlled case. The fact that  $r_{\text{S}}$  increases when RAFT agent or another type of RDRP controller, is added, suggests that styryl radicals increase their preference for styrene monomer units. When the amount of GMA monomer is increased, the effect of the styrene preference is counteracted and the polymerization proceeds faster.

### Conclusions.

Well-defined copolymers of styrene-glycidyl methacrylate can be prepared via RAFT at temperature, initiator concentration and polymerization time conditions very similar to those used in free-radical polymerization industrial processes.

The reactivity ratios of GMA and S were determined using Kelen Tüdös (KT,  $r_{\text{GMA}}=0.67$ ,  $r_{\text{S}}=0.36$ ), extended Kelen Tüdös (EKT,  $r_{\text{GMA}}=0.69$ ,  $r_{\text{S}}=0.40$ ) a self-implemented EVM method ( $r_{\text{GMA}}=0.68$ ,  $r_{\text{S}}=0.36$ ), and EVM using the RREVM software of the University of Waterloo ( $r_{\text{GMA}}=0.68$ ,  $r_{\text{S}}=0.37$ ). A significant difference between the reactivity ratios obtained in this work for RAFT copolymerization of S and GMA and the reactivity ratios reported by different authors for conventional free-radical copolymerizations of styrene-methacrylates was observed. The RAFT process altered the copolymer composition, showing a trend toward a higher preference for the monomer with the higher reactivity ratio.



**Figure 7.** Comparison of experimental and calculated profiles of cumulative styrene copolymer composition ( $F_S$ ) versus conversion. Reactivity ratios for RAFT copolymerization of S and GMA (solid lines) reactivity ratios generated from a conventional copolymerization of S and GMA (dotted lines).<sup>[22]</sup>

#### Acknowledgments.

Financial support from the following source is gratefully acknowledged DGAPA-UNAM, Projects PAPIIT IG100815

#### References.

- [1] P. Hainey, D. C. Sherrington, *React. Funct. Polym.* 2000, 43, 195.
- [2] H. Zhang, E. Ruckenstein, *Macromolecules* 2000, 33, 814.
- [3] Y. Bondar, H. J. Kim, S. H. Yoon, Y. J. Lim, *React. Funct. Polym.* 2004, 58, 43.
- [4] M. Chyn-Tein, Ch. Feng-Chih, *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 49, 913.
- [5] S. Fakirov, Ed. *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
- [6] Y. K. Chong, T.P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* 1999, 32, 2071.
- [7] M. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, A. G. Fane, V. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, 39, 2777.
- [8] M. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, A. G. Fane, V. Chen, *Angew. Chem.* 2001, 40, 3428.
- [9] K. Matyjaszewski. *Macromolecules*, 2002, 35, 6773
- [10]. A. Favier, F. Agosto, M. T. Charreyre, C. Pichot. *Polymer* 2004, 45, 7821
- [11] A.S. Brar, A. Kumar, A. K. Goyal, *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 4082.
- [12] T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 1975, 9, 1.
- [13] F. R. Mayo, M. F. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 1594.
- [14]. G. Barim, M. G. Yaylab, M. Degirmenci, *Des. Monomers Polym.* 2014, 17, 610.
- [15] F. Tüdös, T. Kelen, T. F. Bereznich, B. Turcsanyi, *J. Macromol. Sci., Part A: Chem. Pure Appl. Chem.* 1976, A10, 1513.
- [16] E. L. Madruga, *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1879.
- [17] C. Hagiopol. O. Frangu, L. Dumitru, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1989, 26, 1363.
- [18] M. Dube, R. A. Sanayei, A. Penlidis, K. F. O' Driscoll, P. M. Reilly, *J. Polym. Sci.* 1991, 29, 703.
- [19] A. L. Polic, T. A. Duever, A. Penlidis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, 36, 813.
- [20] T. L. Sutton, J. F. MacGregor, *Can. J. Chem. Eng.* 1977, 55, 602.
- [21] M. Dube, R. A. Sanayei, A. Penlidis, K. F. O' Driscoll, P. M. Reilly, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1991, 29, 703.
- [22] S. Soundararajan, B. S. Reddy, S. Rajadurai, *Polymer* 1990, 31, 366.
- [23] W. Wang, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* 2008, 41, 9011.
- [24] S. Beuermann, M. Buback, M. Jürgens, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 6338.

[25] A. S. Brar, A. Yadav, S. Hooda, Eur. Polym. J. 2002, 38, 1683.

This document is a summarized version of our study published in Macromolecular Reaction Engineering, 2018. <https://doi.org/10.1002/mren.201800003>.

# XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C.

14-18 de Octubre del 2018, Complejo Cultural Universitario, Puebla-México.

## Funcionalización de polipropileno con un grupo pireno para la preparación de nanocompuestos laminares análogos al grafeno.

Sofía Vazquez-Rodriguez<sup>a)\*</sup>, Angel A. Aguilar-Morones<sup>a)</sup>, Jose Luis Aceval-Davila<sup>a)</sup>, Eder I. Santos-Alvarado<sup>a)</sup>, Luis E. Roman-Quirino<sup>a)</sup>, Fernando A. Blanco-Flores<sup>a)</sup>, Nora Garcia-Gomez<sup>b)</sup>, Selene Sepulveda-Guzman<sup>a)</sup>, Eduardo Arias<sup>b)</sup>, Rodolfo Cruz-Silva<sup>c)</sup>

a) Universidad Autónoma de Nuevo Leon, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Av. Universidad s/n. Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. 66455, México, b) Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Química, Av. Universidad s/n. Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. 66455, México, c) Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermsillo 140, Saltillo Coah. 25294, México, d) Global Aqua Innovation Center, Shinshu University, Nagano 380-8553, Japan.

**Autor de correspondencia:** sofia.vazquezrd@uanl.edu.mx

**Resumen:** Los materiales bidimensionales (2D) poseen propiedades inusuales asociadas con su ultradelgada estructura, razón por la cual han adquirido un gran interés en los últimos años. La elaboración de materiales nanocompuestos poliméricos utilizando nanoestructuras 2D requiere en ocasiones utilizar rutas de modificación química tanto de la carga nanométrica como del polímero. En este trabajo se realizó la modificación de polipropileno con un grupo pireno en solución, para posteriormente elaborar materiales compuestos mediante mezclado en fundido utilizando materiales 2D a partir de grafito, hBN y MoS<sub>2</sub> los cuales se obtuvieron por un proceso de criomolienda asistido por una sonicación. Los materiales 2D presentaron una reducción en el tamaño de partícula después de la criomolienda y se observó un posible desorden de las láminas debido a la disminución en la intensidad del pico característico del plano (002) en los patrones de DRX. Después del proceso de sonicación, la incorporación de nanoláminas 2D en el polipropileno previamente modificado con el grupo pireno, promovió cambios en las propiedades ópticas, térmicas y mecánicas del polímero. La interacción no-covalente entre los materiales grafito, hBN y MoS<sub>2</sub> fue evaluada por cambio en la fluorescencia del grupo pireno, dando como resultado una mejor dispersión de la nanocarga en el polímero.

### Introducción.

Los materiales con estructura laminar, como el grafito y arcillas de montmorillonita, se han utilizado para crear nuevos materiales compuestos poliméricos, impartiendo mejores en las propiedades como alto módulo elástico sin disminuir abruptamente el porcentaje de elongación, o en algunos casos las propiedades eléctricas, la barrera a gases, mejora en la estabilidad térmica, etc. Los materiales isoestructurales al grafito, denominados comúnmente materiales análogos al grafeno, como los dicalcogenuros (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>) y el BN, han mostrado tener buenas propiedades térmicas, mecánicas e inclusive electrónicas, por lo que se ha intensificado su estudio y aplicaciones en los últimos años a la par de los estudios de grafeno.

A pesar del gran potencial de aplicación que tiene el grafeno, su brecha de banda cero, así como la poca reactividad que muestra, debilita la capacidad competitiva del grafeno en el campo de los semiconductores y sensores. Por eso se ha realizado una gran cantidad de estudios e investigaciones como promover reacciones de grafeno (y sus

derivados) con moléculas orgánica e inorgánica, la modificación química de la superficie de grafeno, y estudios de interacciones covalente y no covalente con el grafeno<sup>1</sup>.

El estudio de la “funcionalización no-covalente” en grafeno con compuestos derivados de pireno tiene un comportamiento semejante a la de los surfactantes, ya que las moléculas de pireno con grupos que contienen contracaciones como Na<sup>+</sup>, son los más efectivos para estabilizar el material exfoliado<sup>2</sup>. La estabilización electroestérica, también ha sido aplicada en moléculas de pireno funcionalizadas con hialurón<sup>3</sup>. Lo anterior se logró gracias a que la molécula anfifílica pireno-hialurón dispersa en agua se orienta de manera que la parte no polar de pireno interactúa con los materiales laminares como BN y MoS<sub>2</sub> mientras que la parte polimérica de hialurón mantiene separadas de forma estérica al material exfoliado, previniendo la reagregación de éste.

En el año 2010, se prepararon compósitos de polipropileno y nanotubos de carbono utilizando la interacción  $\pi$ - $\pi$ <sup>4</sup>. Para ello, se realizó la reacción de aminometilpiridina y un derivado de aminopireno

# XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C.

14-18 de Octubre del 2018, Complejo Cultural Universitario, Puebla-México.

---

con el grupo anhídrido maleico injertado en el PP (PPgAM), utilizando la técnica de mezclado en fundido y co-precipitación. De esa manera, se dispersaron los agentes compatibilizantes con las nanocargas antes de la dispersión en PP. El tratamiento de co-precipitación aparentemente dio un buen resultado ya que se aplicó ultrasonificación al sistema en solución. Los dos agentes modificantes fueron capaces de aumentar la conductividad eléctrica hasta tres veces más que con PP sin compatibilizante.

En nuestro grupo de investigación, se funcionalizó el PPgAM con tres moléculas de iminopireno de diferente longitud de cadena, y se evaluó como dispersante y compatibilizante de óxido de grafeno en PP<sup>5</sup>. Los compuestos de iminopireno fueron sintetizados mediante una reacción de condensación base de Schiff entre una amina y un aldehído<sup>4</sup>, y posteriormente caracterizados por técnicas espectroscópicas. Posteriormente, se promovió la reacción en solución entre el PPgAM con cada uno de los diferentes iminopirenos. El polipropileno funcionalizado con iminopireno (PPgIP) fue evaluado como dispersante y compatibilizante de óxido de grafeno reducido (RGO) en polipropileno. Las películas mostraron una mejor dispersión de las partículas de RGO y un cambio en la morfología del nanocompósito. En resumen, se ha comprobado la capacidad del grupo pireno para interactuar eficientemente con nanoestructuras de carbono por medio del apilamiento de los enlaces  $\pi$ - $\pi$ , y pocos trabajos hay con materiales analogos al grafeno (mAG).

## Parte experimental.

**Materiales.** La síntesis del 1,12-bis(pirenilimina)dodecano (IP-12) se realizó siguiendo un procedimiento reportado en la literatura<sup>4,5</sup>. El nitruro de boro (BN) y el disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) fueron utilizados para exfoliar y obtener materiales 2D. El polímero utilizado fue un polipropileno injertado con 1% en peso de anhídrido maleico (PPgAM) POLYBOND 3200 de Chemtura (Tm= 160-170°C). La preparación del polipropileno injertado con IP-12 se realizó siguiendo el procedimiento<sup>4,5</sup>.

**Metodología.** En la preparación de los materiales compuestos se estudió el efecto de la dispersión de las partículas de BN y MoS<sub>2</sub> en el PPgAM comercial, y

en el PPgIP procesado de dos maneras. La primera *in situ* (PPgIPs), donde se realizó el injerto del IP en el PPgAM en presencia de las partículas y la segunda utilizando el PPgIP previamente injertado (PPgIPp). Se dispersaron las partículas en xileno mediante sonicación, para después agregar el polímero y mezclar mediante agitación y reflujo a 130°C durante 1 h. Posteriormente se precipitó la solución gota a gota en alcohol metílico frío y filtrado a vacío. El material obtenido en forma de polvo se secó a vacío, durante 4 h a 80°C.

**Instrumentación.** La morfología de las partículas después de la sonicación fueron evaluadas por microscopía electrónica de barrido FEI Nova NanoSEM 200. El efecto de los mAG en la transiciones endotérmicas y exotérmicas del polímero se evaluó por calorimetría diferencia de barrido (DSC) (Perkin Elmer Daimond DSC). Los cambios en las fases cristalinas del polímero se estudió por difracción de rayos X (DRX) D8 Advance de Bruker con una radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Los cambios químicos provocados por la compatibilización entre los materiales se estudió por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) (Nicolet 4700 de Thermo Scientific). También se obtuvieron los espectros UV-vis (UV-Vis-NIR Cary 5000, de Varian) y de fluorescencia (Perkin Elmer LS55) del nanocompósito para determinar sus propiedades ópticas de absorción y emisión.

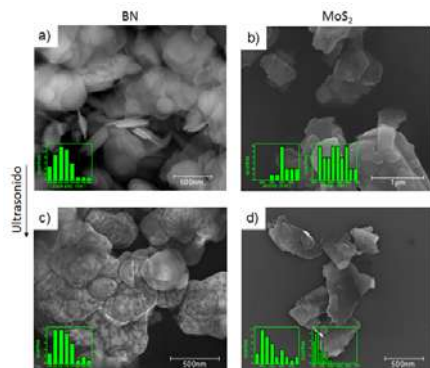
## Resultados y discusión.

**Morfología de partículas BN y MoS<sub>2</sub>.** En la Figura 1a se observa que las partículas de BN antes del ultrasonido son generalmente planas y de forma hexagonal con bordes bien definidos, mientras que las de MoS<sub>2</sub> (Figura 1b) tienen formas irregulares, aunque ambos materiales se caracterizan por estar conformados por grandes apilamientos de láminas. Después de procesar los materiales por ultrasonido y separarlas por centrifugación, se observó una ligera disminución en el tamaño lateral de las partículas de BN (Figura 1c), mientras que el tamaño lateral de las partículas de MoS<sub>2</sub> (Figura 1d) disminuyó considerablemente, así como la formación de bordes más irregulares tras ser sometidos a ultrasonido, en comparación a como se obtuvieron del proveedor. Lo más relevante fue el cambio del espesor de las partículas, el cual se ve reducido después del proceso

# XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C.

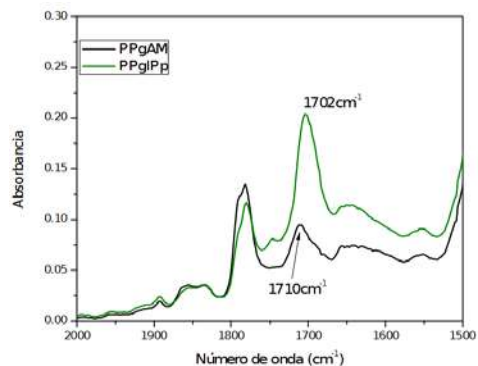
14-18 de Octubre del 2018, Complejo Cultural Universitario, Puebla-México.

de ultrasonido, debido a un proceso de exfoliación mecánica.



**Figura 1.** Imágenes de SEM de las partículas de BN y MoS<sub>2</sub> como se recibieron del proveedor (a y b) y las obtenidas del proceso de ultrasonido y centrifugado (c y d). La inserción muestra histogramas del tamaño lateral de las partículas.

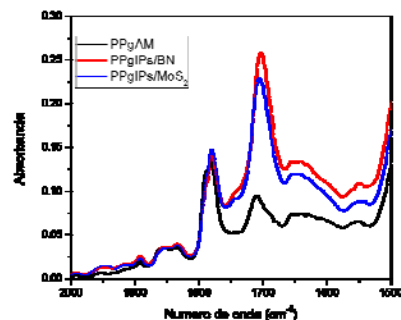
En la Figura 2 se muestra el espectro de PPgAM en la región de 2000 a 1500 cm<sup>-1</sup>, en donde se puede apreciar las bandas a 1782 y 1710cm<sup>-1</sup> correspondientes al estiramiento simétrico del grupo carbonilo (C=O) del anhídrido maleico, y la señal del C=O del ácido por la hidrólisis del anhídrido maleico<sup>5</sup>. En el espectro de PPgIPp se observa la aparición de la banda ubicada a 1702cm<sup>-1</sup> que corresponde al estiramiento C=O de la imida que es el producto formado de la reacción entre el PPgAM con el IP-12. Cabe resaltar que el polímero es solo injertado con grupos pireno de forma parcial, ya que el polímero tras la reacción aún presenta la banda a 1782cm<sup>-1</sup> del anhídrido maleico.



**Figura 2.** Espectros de FTIR de las películas de PPgAM y PPgIPp

En la Figura 3 se muestran los espectros de la reacción *in situ* en presencia de BN y MoS<sub>2</sub> (PPgIPs/BN y PPgIPs/MoS<sub>2</sub>), en los cuales también se observó la aparición de la banda a 1702cm<sup>-1</sup> del C=O

de la imida. Este resultado indica que la adición de las partículas durante la reacción no impide el injerto de la molécula de IP al PPgAM. La reacción *in situ* permitiría la reducción de pasos durante el procesamiento del material compuesto final.



**Figura 3.** Espectros de FTIR de las reacciones *in situ*. Se muestra el espectro de PPgAM como referencia.

## Evaluación de la dispersión de BN en las distintas matrices poliméricas.

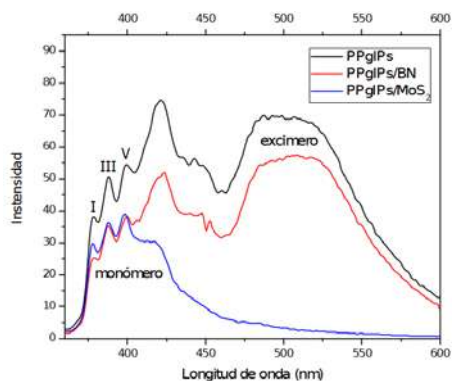
En la Figura 4 se muestran los espectros de fluorescencia de las películas de PPgIPs con y sin partículas. El espectro de emisión del PPgIPs muestra las bandas vibronicas I, III, V de los grupos pireno en su forma de monómero<sup>6</sup> a 378, 388, 398 nm y una banda a aproximadamente 420 nm debida al 1-pirecarboxaldehído. También se observa una banda ancha alrededor de los 500 nm, la cual se asocia a la emisión tipo excimérica, presente frecuentemente a altas concentraciones en solución o en estado sólido. La muestra de PPgIPs/BN mostró una relación mayor en las intensidades de la emisión del excímero, comparada con la muestra PPgIPs. Por otra parte, la muestra PPgIPs/MoS<sub>2</sub> mostró solamente una emisión del tipo monomérica. Los anteriores resultados nos indican que la adición de BN al polímero propicia la formación de agregados de pireno (excímeros), mientras que el MoS<sub>2</sub> evita su formación. Los excímeros se presentan en sistemas en solución con altas concentraciones de cromóforos debido a que se propicia una mayor cantidad de colisiones.

Los espectros de fluorescencia de las muestras preparadas con PPgIPp se muestran en la Figura 5. La muestra de PPgIPp/BN muestra una disminución hasta en la mitad de la intensidad de la fluorescencia en general en comparación al PPgIPp, esto sin una aparente modificación en la relación de intensidades en las emisiones excimérica y monomérica.



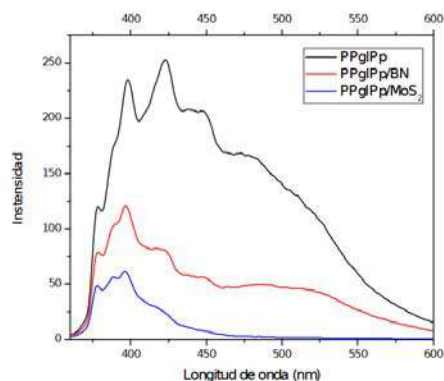
# XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C.

14-18 de Octubre del 2018, Complejo Cultural Universitario, Puebla-México.



**Figura 4.** Espectros de fluorescencia de los materiales utilizando PPgIPs. Longitud de onda de excitación de 345 nm

El material compuesto PPgIPp/MoS<sub>2</sub> a la vez que disminuye aún más la intensidad de la fluorescencia con respecto a la muestra PPgIPp, extingue también por completo la emisión del excímero. El posible mecanismo de la extinción de la fluorescencia del grupo pireno ante la presencia del MoS<sub>2</sub> puede ser debida a que la mayoría de los iones de los metales de transición poseen propiedades intrínsecas de *extinguimiento* como se ha reportado y aprovechado en algunas aplicaciones empleando dicalcogenuros<sup>7,8</sup>.



**Figura 5.** Espectros de fluorescencia de los materiales hechos a base del polímero PPgIPp. Longitud de excitación de 345 nm.

La adición de las partículas redujo el porcentaje de cristalinidad al utilizar el PPgIP. Los materiales compuestos con PPgAM/BN y PPgAM/MoS<sub>2</sub>, mostraron un valor de % de cristalinidad medido por DSC de 52% y 54%, respectivamente. Mientras que PPgIP/BN y PPgIP/MoS<sub>2</sub> mostraron un valor de 48 y 47%. La disminución en el porcentaje de cristalinidad puede ser atribuido a la gran afinidad entre los

grupos pireno injertados en el polímero y las partículas, lo cual dificulta el movimiento de las cadenas poliméricas durante la cristalización<sup>9,10</sup>.

## Conclusiones.

La reacción de injerto en presencia de las partículas, no afecta la evolución de la reacción. Sin embargo, ocurre una incompleta remoción de moléculas de pireno no enlazadas. El cambio y disminución en la emisión de fluorescencia del IP injertado en el polímero tras la adición de las cargas, sugiere la existencia de una interacción entre ellos, aunque diferente para cada partícula. Además, la disminución de la cristalinidad del polímero modificado con iminopireno en presencia de las partículas, puede asociarse a que la interacción es más fuerte entre los grupos pireno del polímero y las partículas; mientras que en los sistemas con PPgAM, la interacción entre el AM y las partículas no provocó grandes cambios en la cristalización del polímero. La modificación del PP con grupos pireno mejoró la dispersión de las nanopartículas de BN y MoS<sub>2</sub>, debido a la interacción no covalente del grupo pireno con las partículas.

## Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo de CONACyT a través de los fondos para el proyecto 240271

## Referencias.

1. Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S., Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (11), 6156-6214.
2. Parviz, D.; Das, S.; Ahmed, H. S. T.; Irin, F.; Bhattacharia, S.; Green, M. J., Dispersions of Non-Covalently Functionalized Graphene with Minimal Stabilizer. *ACS Nano* **2012**, *6* (10), 8857.
3. Zhang, F.; Chen, X.; Boulos, R. A.; Md Yasin, F.; Lu, H.; Raston, C.; Zhang, H., Pyrene-conjugated hyaluronan facilitated exfoliation and stabilisation of low dimensional nanomaterials in water. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (42), 4845.
4. Thomassin, J.-M.; Huynen, I.; Jerome, R.; Detrembleur, C., Functionalized polypropylenes as efficient dispersing agents for carbon nanotubes in a polypropylene matrix; application to electromagnetic interference (EMI) absorber materials. **2010**, *51* (1), 115.
5. Flores, F. A. B. Preparación Y Caracterización de Polipropileno Injertado Con Pireno Como Dispersante de Óxido de Grafeno Reducido. Universidad Autonoma de Nuevo Leon, San Nicolas de los Garza, 2013.

# XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C.

14-18 de Octubre del 2018, Complejo Cultural Universitario, Puebla-México.

---

6. Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K., Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (7), 2039.
7. Xi, Q.; Zhou, D.-M.; Kan, Y.-Y.; Ge, J.; Wu, Z.-K.; Yu, R.-Q.; Jiang, J.-H., Highly Sensitive and Selective Strategy for MicroRNA Detection Based on WS<sub>2</sub> Nanosheet Mediated Fluorescence Quenching and Duplex-Specific Nuclease Signal Amplification. *Anal. Chem.* **2006**, *86* (3), 1361.
8. Zhu, C.; Zeng, Z.; Li, H.; Li, F.; Fan, C.; Zhang, H., Single-Layer MoS<sub>2</sub>-Based Nanoprobes for Homogeneous Detection of Biomolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (16), 5998.
9. Chunyi Zhi, Y. B., Chengchun Tang, Hiroaki Kuwahara, and Dimitri Golberg., Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties. *Advanced Mater.* **2009**, *21*, 2889-2893.
10. Kim, S.-K.; Wie, J. J.; Mahmood, Q.; Park, H. S., Anomalous nano-inclusion effects of 2D MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanosheets on the mechanical stiffness of polymer nanocomposites. *Nanoscale* **2014**, *6* (13), 7430.

## **Modelación Matemática Vía Radicales Libres de Copolimerización y Terpolimerización en Solución de un Polímero Precursor de Fibras de Carbón.**

Oscar Meza Díaz<sup>a</sup>, Juan Carlos Tapia Picazo<sup>a</sup>, Daniel Alcalá Sánchez<sup>a</sup>.

- a) Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica Afiliación, Av. Adolfo López Mateos #1801 Ote., Fracc. Bona Gens, Aguascalientes, Ags., C. P. 20256. omeza.diaz@gmail.com

**Resumen:** En el presente trabajo se reporta el proceso de modelado matemático de procesos de copolimerización y terpolimerización, por medio de un mecanismo vía radicales libres en solución. Se integró en el mecanismo de reacción la participación de complejos de transferencia de carga<sup>1</sup>, los cuales se forman por la interacción de los monómeros al momento de estar en el medio reactivo. La incorporación de estos complejos implicó obtener sus constantes de equilibrio y velocidad debido a que estos datos no se encuentran reportados en la literatura. Dichas técnicas fueron el método de relaciones molares<sup>2</sup> y el método de participación monómeros-complejos de Braun<sup>3</sup>. Por último, el tipo de reactor que se analizó es el CSTR el cual, para facilitar la solución analítica tuvo que adimensionalizarse cada término del sistema de ecuaciones.

### **Introducción.**

Las fibras de carbón (FC) son uno de los materiales compuestos que tienen una amplia aplicación, con usos tan sofisticados como sistemas de protección para los dispositivos de investigación espacial<sup>4</sup>, hasta usos no tan especiales como por ejemplo estructuras para bicicletas, autos y hasta protectores para teléfonos celulares. La calidad y el alto rendimiento de las fibras de carbón dependen en gran medida de la composición de la fibra precursora<sup>5</sup>, la cual en la mayoría de los casos es de poliácridonitrilo (PAN).

Los modelos matemáticos de polimerización son herramientas de análisis útiles, tanto para describir el desarrollo de la reacción, como para determinar las propiedades finales de los polímeros. Por tanto, para el estudio de mejora de las propiedades de las FC, los modelos matemáticos son herramientas indispensables ya que nos permiten sin necesidad de experimentación obtener datos importantes, entre ellos la composición del polímero precursor.

En el presente trabajo se propone un modelo matemático para copolimerización y terpolimerización vía radicales libres en solución, para un reactor CSTR. Se propuso la participación de complejos de transferencia de carga en la etapa de propagación, ya que existe evidencia de que dichos complejos se forman en el sistema reactivo y por tanto deben incluirse en el modelo<sup>6</sup>. Se muestra también los resultados obtenidos para la determinación de las constantes de equilibrio y velocidad de propagación de los CTC, así como un

comparativo del comportamiento de las conversiones con respecto al tiempo de residencia en el reactor CSTR entre varios modelos desde los que consideran únicamente a los monómeros sin efecto gel<sup>7</sup> (EG), con EG<sup>8</sup> y con los complejos.

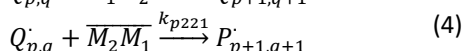
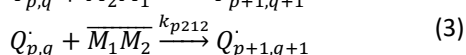
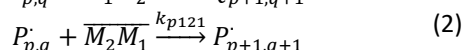
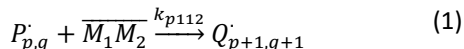
### **Métodos.**

#### **Modelado matemático.**

El modelado matemático de polimerización parte de las reacciones derivadas de un mecanismo de reacción vía radicales libres, cuyas etapas principales son: a) iniciación, b) propagación y c) terminación. El hecho de que la reacción se lleve a cabo en solución implica que debe ser considerada la etapa de transferencia de cadena en el solvente. A su vez, se tuvo en cuenta la etapa de terminación por desproporción la cual se presenta en el sistema reactivo, así como el cambio de la rapidez de reacción en la etapa de terminación a causa del EG.

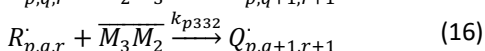
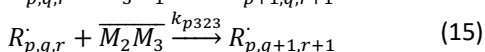
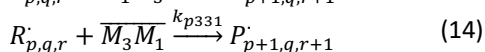
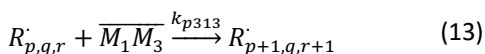
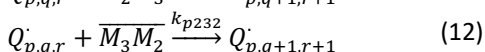
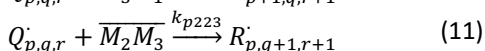
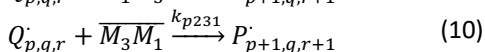
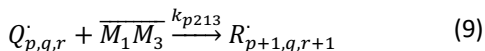
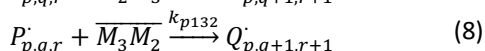
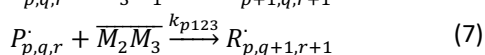
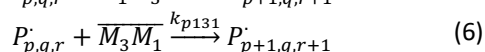
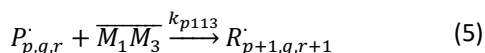
En este trabajo, se consideró la participación de *Complejos de Transferencia de Carga* (CTC) durante la etapa de propagación de la reacción<sup>1</sup>. Los CTC son compuestos químicos formados por los monómeros presentes en el medio reactivo, dicha formación se debe a las interacciones entre los reactivos al estar en contacto unos con otros, quedando unidos por fuerzas intermoleculares inferiores a las de Van der Waals. Estos compuestos poseen alta reactividad debido a que tienen un gran sistema de electrones  $\pi$ ,

lo que lo hace altamente polarizable<sup>9</sup>. Las ecuaciones (1) – (4) corresponden a las reacciones de los complejos en copolimerización



donde  $P_{p,q}^{\cdot}$ ,  $Q_{p,q}^{\cdot}$  corresponden a los radicales vivos con terminación en la cadena polimérica del monómero 1 y 2 respectivamente, los subíndices p y q indican la incorporación del monómero 1 y 2 en la cadena;  $\overline{M_1 M_2}$  y  $\overline{M_2 M_1}$  son los CTC formados por los monómeros;  $k_{p112}$ ,  $k_{p121}$ ,  $k_{p212}$ ,  $k_{p221}$  son las constantes de velocidad de propagación de cada reacción; por último,  $Q_{p+1,q+1}^{\cdot}$  y  $P_{p+1,q+1}^{\cdot}$  son los nuevos radicales formados después de la reacción, indicando en los subíndices p y q la incorporación de los monómeros 1 y 2 al mismo tiempo.

Por otra parte, las ecuaciones (5) – (16) son las reacciones de los CTC en la propagación de la terpolimerización



donde  $R_{p,q,r}^{\cdot}$  correspondería al radical creciente con terminación del monómero 3 y el subíndice r indicaría la suma de una nueva unidad del monómero 3. Para el caso de la terpolimerización los complejos

formados requieren que al menos exista un monómero que acepte (“receptor”) la carga de los otros dos monómeros (“donadores”), para este caso  $M_3$  representa al monómero receptor mientras que  $M_1$  y  $M_2$  serían los donadores formándose en total 4 complejos en la terpolimerización.

Para tomar en cuenta en el modelo los cambios en la cinética de reacción causados por las etapas controladas por la difusión (efecto gel), se utilizaron varias correlaciones las cuales fueron evaluadas por De Alba Pérez de Gracia<sup>8</sup> para el sistema AN-AV probando ser las que mejor se ajustan al sistema. Para el caso del acetato de vinilo, la ecuación (17) corresponde al modelo de Friis-Hamielec.

$$g_{tii} = \exp\{-(b_1 + b_2 T_f) x_T\} \quad (17)$$

Donde los términos  $b_1$  y  $b_2$  son constantes cuyos valores dependen del monómero que se evalúe,  $T_f$  es la temperatura de alimentación y  $x_T$  es la conversión total. Mientras que, para el caso del acrilonitrilo el modelo utilizado fue el de Ross-Laurence [Ec. (18)] cuyos valores C1, C2, C3, C4 y C5 se obtuvieron a partir de datos experimentales y la optimización de una función objetivo por medio del método estocástico *Simulated Annealing*<sup>10</sup>. Los términos de  $V_f$  y  $V_{fg}$  corresponden al volumen libre del sistema y al volumen libre crítico donde comienza el efecto gel respectivamente. Estos volúmenes se calcularon por medio de las expresiones matemáticas utilizadas por Schmidt y Ray<sup>11</sup> para incorporar el análisis del EG en el modelo de homopolimerización de metil-metacrilato en solución para un reactor CSTR, donde para el cálculo de estos volúmenes es necesario determinar las aportaciones de las fracciones de polímero formado, monómero y solvente al volumen libre de la solución reactiva. Hasta el momento, el análisis de los cambios debidos al EG en terpolimerización se ha considerado para trabajos posteriores.

$$g_{tii} = \begin{cases} \exp\{C_1 V_f + C_2 T_f + C_3\}, & V_f > V_{fg} \\ \exp\{C_4 V_f + C_5\} & , \quad V_f \leq V_{fg} \end{cases} \quad (18)$$

El manejo y resolución de las ecuaciones del modelo del reactor CSTR, consistió en adimensionalizar las ecuaciones del reactor siguiendo un método similar al aplicado por Hamer y colaboradores<sup>12</sup>; para cada término de concentración (iniciador, monómeros, complejos), tiempo, constantes de velocidad,

temperatura, etc. Por ejemplo, las ecuaciones (19) y (20) corresponden al balance de materia de los monómeros 1 y 2 del diseño del reactor.

$$\frac{dM_1}{dt} = (M_{1f} - M_1) \frac{q}{V} - \{(k_{p11}P + k_{p21}Q)M_1 + (k_{p112}P + k_{p212}Q)\overline{M_1M_2} + (k_{p121}P + k_{p221}Q)\overline{M_2M_1}\} \quad (19)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = (M_{2f} - M_2) \frac{q}{V} - \{(k_{p12}P + k_{p22}Q)M_1 + (k_{p112}P + k_{p212}Q)\overline{M_1M_2} + (k_{p121}P + k_{p221}Q)\overline{M_2M_1}\} \quad (20)$$

Con el proceso de adimensionalización y la suposición de las hipótesis de la gran cadena (LCH, por sus siglas en inglés) y del estado cuasi-estacionario (QSSA), se simplifican el manejo de las ecuaciones y la solución. Las variables adimensionales utilizadas para el proceso de adimensionalización se muestran en el **apéndice A**. Las ecuaciones (21) y (28) corresponden a las ecuaciones adimensionales de (19) y (20) respectivamente.

$$\frac{dx_1}{dt} = -x_1 + DaZ\{(1 - x_1)[P_1 + P_2] + (1 - x_{12})[P_3 + P_4] + (1 - x_{21})[P_5 + P_6]\} \quad (21)$$

$$P_1 = \frac{r_1 f \varphi}{\gamma} \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{11}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (22)$$

$$P_2 = \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{21}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (23)$$

$$P_3 = r_{112} f \varphi \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{112}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (24)$$

$$P_4 = r_{212} \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{212}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (25)$$

$$P_5 = \frac{r_{121} f \varphi}{\gamma} \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{121}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (26)$$

$$P_6 = r_{221} \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{221}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (27)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -x_2 + DaZ\{(1 - x_2)[P_7 + P_8] + (1 - x_{12})[P_9 + P_{10}] + (1 - x_{21})[P_{11} + P_{12}]\} \quad (28)$$

$$P_7 = \frac{f \varphi}{\gamma} \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{12}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (29)$$

$$P_8 = r_2 \exp\left(\frac{x_4}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (30)$$

$$P_9 = f \varphi r_{112} \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{112}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (31)$$

$$P_{10} = r_{212} \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{212}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (32)$$

$$P_{11} = \frac{f \varphi r_{121}}{\gamma} \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{121}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (33)$$

$$P_{12} = r_{221} \exp\left(\frac{x_4 \Gamma_{221}}{1 + x_4/\Gamma}\right) \quad (34)$$

La primera de las hipótesis antes mencionadas propone, que las cadenas poliméricas son tan grandes que el término correspondiente al iniciador puede ser despreciable y la composición de una sola cadena es esencialmente la misma, mientras que la QSSA supone que la velocidad intrínseca de terminación es mayor que la velocidad intrínseca de iniciación por lo que la velocidad neta de reacción es aproximadamente cero.

La solución analítica del reactor se obtuvo por medio del reordenar las ecuaciones (21) y (28) a la forma  $ax^2 + bx + c = 0$ , para finalmente aplicar la fórmula general, donde la incógnita  $x$  es en realidad  $(1 - x_1)$ . El método que se utilizó para la solución del sistema de terpolimerización es similar al de copolimerización, también se adimensionalizó el sistema de ecuaciones, la solución analítica del modelo del reactor tuvo que cambiar debido a la ecuación adicional del monómero 3; la solución completa de los modelos tanto de copolimerización como de terpolimerización no es posible comentarla en este trabajo por lo que si es de interés de lector conocer mayor información con respecto a lo que aquí se comentó puede ponerse en contacto con el autor<sup>a</sup>.

Las constantes de velocidad de reacción de los complejos se determinaron a partir de datos experimentales de polimerización y de las ecuaciones (35) – (37), las cuales fueron propuestas por Braun<sup>3</sup> para incorporar la participación de los CTC en la velocidad de formación del polímero. En donde, la ecuación (35) representa la aportación de los monómeros y los complejos en la velocidad de formación del polímero, la ecuación (36) es la ecuación (35) linealizada y por último la ecuación (37) es la expresión para el cálculo  $F(X)$ . Los términos  $V_{br}$ ,  $A(X)$ ,  $F(X)$ ,  $[M_1]$ ,  $K_f$  corresponden a la velocidad de formación del polímero, a valores constantes para cada relación de monómeros ( $X = [M_1]/[M_2]$ ), la concentración del monómero 1 y la constante de equilibrio de los complejos, respectivamente. El procedimiento consistió en determinar la velocidad de formación del polímero para diversas concentraciones de un monómero de referencia, y por medio del ajuste lineal de los datos obtener los

valores de  $A(X)$  y  $F(X)$  para distintas relaciones de monómeros. Por último, con los valores de  $A(X)$ ,  $F(X)$ ,  $X$  y  $K_f$ , ajustar a la ecuación (37) para determinar los valores de  $k_{p112}/k_{12}$  y  $k_{p121}/k_{21}$ . Los valores de  $k_{12}$  y  $k_{21}$  se encuentran por lo regular reportados en la literatura por lo que el cálculo de las constantes  $k_{p112}$  y  $k_{p121}$  pueden ser determinados a partir de la ecuación (37)

$$V_{br} = A(X)[M_1] + A(X)F(X)[M_1]^2 \quad (35)$$

$$\frac{V_{br}}{[M_1]} = A(X) + A(X)F(X)[M_1] \quad (36)$$

$$\frac{F(X)}{K_f} = \frac{k_{p112}}{k_{12}} + \frac{k_{p121}}{k_{21}}X \quad (37)$$

Por otro lado, la obtención de la constante de equilibrio de los CTC se determinó por el método de las relaciones molares<sup>2</sup>. El cual consiste en observar el cambio en las absorbancias entre varias soluciones, en las cuales se mezclan los dos monómeros que formarán el CTC. Para cada solución, la concentración del monómero denominado *ion* se mantendrá constante, mientras que la del otro monómero (*ligando*) irá variando para cada solución. La ecuación (38) corresponde a la expresión matemática del método de las relaciones molares

$$\frac{b}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon C_M} + \left( \frac{1}{\Delta \epsilon K_f C_M} \right) \frac{1}{C_L} \quad (38)$$

donde  $b$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta \epsilon$  y  $K_f$  corresponden a la longitud de la trayectoria de la celda, el cambio en la absorbancia, el cambio en la absorptividad molar y la constante de equilibrio respectivamente, mientras que  $C_M$  y  $C_L$  son las concentraciones del ion y el ligando.

**Materiales.**

El sistema reactivo consta de acrilonitrilo (AN), acetato de vinilo (AV) y ácido itacónico (AI). El acrilonitrilo es la base del polímero precursor de la FC, mientras que los otros dos monómeros son incluidos en la cadena polimérica para mejorar su tratamiento en el proceso de hilatura y en la estabilización térmica.

**Resultados y discusión.**

**Obtención de la constante de equilibrio del complejo.** El valor de la constante de equilibrio de formación de los CTC es necesario para la determinación de las constantes de velocidad de

dichos complejos; por lo que primero se determinó las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas, debido a que las reacciones de polimerización se llevaron a cabo a temperaturas de 50° y 60°C, y segundo para obtener una forma de poder determinarla por medio de una expresión matemática. Las figuras (1) y (2) muestran la variación de la relación entre  $b$  y  $\Delta A$  sobre el inverso de la concentración del AN. Se graficó esta variación con el fin de obtener el valor de  $K_f$  con los valores de la ordenada al origen y la pendiente por el ajuste de los datos obtenidos del espectrofotómetro con la ecuación (38).

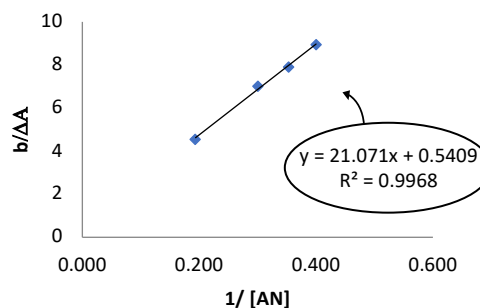


Figura 1. Gráfico del cociente  $b/\Delta A$  contra el inverso de la concentración de AN a una temperatura de 55 °C.

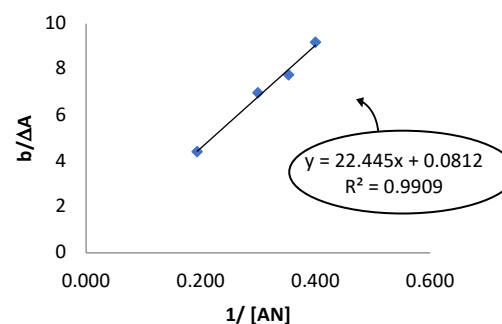


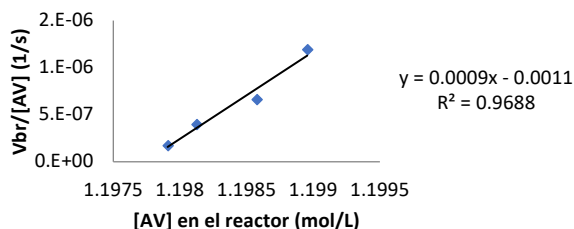
Figura 2. Gráfico del cociente  $b/\Delta A$  contra el inverso de la concentración de AN a una temperatura de 65 °C.

Los resultados obtenidos del cálculo de las constantes de equilibrio se encuentran ordenadas en la **Tabla 1**, también se muestran los valores del cambio de la absorptividad molar y otros datos necesarios para el cálculo de  $K_f$ . Además, es posible con estos valores encontrar una tendencia y poder extrapolar un valor de  $K_f$  mas allá del rango de temperaturas de este trabajo.

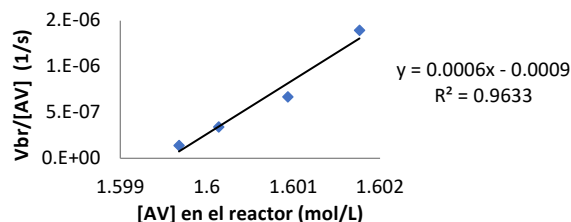
**Tabla 1.** Valores para el cálculo de las constantes de equilibrio de formación y constantes de equilibrio de los CTC de 25 a 65° C.

T °C	1/Δε	Δε	1/Δε[AV]Kf	1/Kf	Kf
25	0.0758	13.178	21.408	78.996	0.0126
35	0.1500	6.663	21.264	39.671	0.0252
45	0.1029	9.710	20.832	56.639	0.0176
55	0.1514	6.602	21.071	38.955	0.0256
65	0.0227	43.983	22.445	276.416	0.0036

**Obtención de las constantes de velocidad del complejo.** Las Figuras (3) y (4) presentan la variación de la relación de velocidad de formación del polímero sobre la concentración de AV en el reactor, con respecto a la concentración de AV. Los datos experimentales se ajustan a la ecuación (36). Con los valores de la pendiente y la ordenada al origen se obtuvieron los valores de  $A(X)$  y  $F(X)$  para diversas relaciones entre monómeros que van desde 4% de AV en la alimentación hasta 15%. Estas relaciones se analizaron debido a que son las utilizadas en la obtención de las fibras precursoras.



**Figura 3.** Gráfico del cociente de velocidad global sobre concentración de AV ( $V_{br}/[AV]$ ) contra "concentración de AV" para la determinación de  $A(X)$  y  $F(X)$  por regresión lineal en el polímero 11.3% AV



**Figura 4.** Gráfico del cociente de velocidad global sobre concentración de AV ( $V_{br}/[AV]$ ) contra "concentración de AV" para la determinación de  $A(X)$  y  $F(X)$  por regresión lineal en el polímero 15.0% AV

Los valores obtenidos de  $F(X)$  se encuentran en la **Tabla 2** junto con diversos valores de  $X$  y de la relación de  $F(X)$  sobre la constante de equilibrio.

**Tabla 2.** Valores del cociente de monómeros en la alimentación, y cociente de  $F(X)$  sobre la constante de equilibrio del CTC ( $K_f = 0.02567036$ )

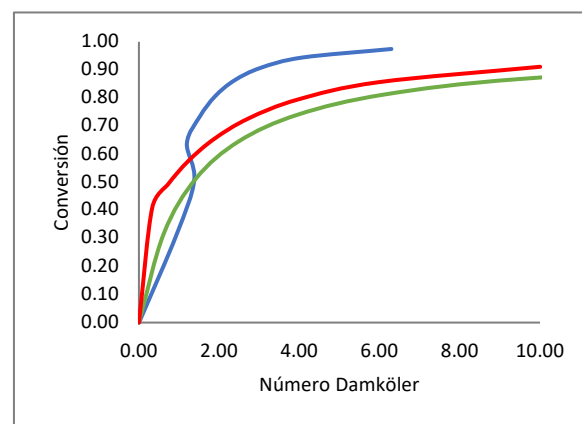
$X = [AN]/[AV]$	$F(X)$	$F(X)/K_f$
1.21	0.67	25.9703
1.92	0.82	31.8726
3.31	1.50	58.4332
7.30	2.33	90.8960

Con los datos de  $X$  y  $F(X)/K_f$  de la **Tabla 2**, se realiza un ajuste lineal a la ecuación (37) y por el proceso de regresión obtener las constantes de velocidad de los complejos. La **Tabla 3** contiene los valores calculados de las constantes de velocidad de los complejos, así como los obtenidos a partir de la regresión

**Tabla 3.** Valores de los cocientes entre constantes de velocidad de CTC sobre constantes de copolimerización, valores de constantes de velocidad de copolimerización y constantes de velocidad de los CTC.

$k_{1c1}/k_{12}$	$k_{2c1}/k_{21}$	$k_{p12}$ (L/mol s)	$k_{p21}$ (L/mol s)	$k_{1c1}$ (L/mol s)	$k_{2c1}$ (L/mol s)
14.9	10.7	86322.8	118223.1	1292771.0	1267115.3

En la **figura 10** se muestra la variación de la conversión del AN durante la copolimerización con respecto al número Damköler ( $Da$ ), el cual es un número adimensional que relaciona el tiempo de residencia de los reactivos y productos en el reactor con otros fenómenos que ocurren en el sistema (p. Ej. El iniciador, la propagación y terminación).



**Figura 5.** Gráfico de conversión total ( $X_r$ ) contra Número Damköler donde se comparan los modelos incluyendo sin efecto gel - verde -, efecto gel - azul -, modelo con complejo - rojo -.

En la figura se puede observar de las predicciones de los modelos que entre los valores 0.0 y 2.0 del  $Da$ ; la conversión en el caso de los complejos es mayor que el modelo sin EG y con EG. Para el caso particular del modelo con EG se aprecia un doble cambio de

pendiente debido al fenómeno de autoaceleración. Después del Da de 2.0, los comportamientos entre el modelo sin EG y el de los complejos es similar. Por último, se puede apreciar también que la conversión total se logra en un Da de 6.0 para el modelo del EG. También se puede observar que para un Da menor a 1.0, el modelo del CTC tiene un pequeño cambio de pendiente después del cual la conversión tiene un comportamiento similar al modelo sin efecto gel.

**Conclusiones.**

El cálculo de las contantes de velocidad de los complejos por lo regular se obtienen de ajustar los modelos a los datos experimentales por medio de métodos de optimización<sup>1</sup>. La propuesta que se muestra en este trabajo es la obtención de los valores de las constantes a partir de los datos experimentales y no por medio de un ajuste del modelo.

Las conversiones que se observan entre el rango de número Da entre 0.0 y 2.0 donde se aprecia una conversión mayor del modelo de CTC con respecto a los otros dos modelos, posiblemente debido a la participación principal de los complejos, que son más reactivos que los monómeros por separado.

Para el caso del modelo de terpolimerización aún se encuentra en etapas iniciales y se espera que por medio de la propuesta que se esta haciendo se tengan resultados satisfactorios que lleguen a ser de utilidad para el análisis de un terpolímero entre el AN, AV y el AI que promete como polímero precursor de FC y del cual se está recopilando más información experimental.

**Referencias.**

[1] Rivero, P.; Etchechury, E. *Compu. Theo. Poly. Sci.* 2001, **11**, 1-7  
 [2] Skoog, D. A.; Huller, F. J.; Crouch, S. R. *CENGAGE Learning Ed.* 2008.  
 [3] Braun, D.; Hu, F. *Polymer.* 2004, **45**, 61-70.  
 [4] Ferguson, J. C.; et al. *Carbon.* 2016, **96**, 57-65.  
 [5] Wangxi, Z.; Jie, L.; Gang, W. *Carbon.* 2003, **4**, 2805-2812.  
 [6] Meza, O. Análisis de Sensibilidad para un Sistema de Terpolimerización. Tesis de Maestría, *Instituto Tecnológico de Aguascalientes*, agosto de 2017.  
 [7] Tapia, J. C.; Jiménez, A.; Ray, H. W.; Bonilla, A. En Prensa. 2008.

[8] De Alba, G. G. Modelación y Análisis de Copolimerización del Acrilonitrilo y el Acetato de Vinilo por Radicales Libres para el Desarrollo de Fibras Especiales. Tesis de Maestría, *Instituto Tecnológico de Aguascalientes*, enero de 2011.  
 [9] Seiner, J. A; Litt M. *Macromol.* 1971, **4**, 308-311.  
 [10] Villacillo, S. V.; Tapia, J. C.; Bonilla, A.; De Alba, G. G. *ESCAPE21*, 2011.  
 [11] Schmidt, A. D.; Ray, W. H. *Chem. Engng. Sci.* 1981, **36**, 1401-1410.  
 [12] Hamer, J. W.; Akramov, T. A.; Ray, W. H. *Chem. Engng. Sci.* 1981, **36**, 1897-1914.

**Apéndice A. Variables adimensionales**

$$x_1 = (M_{1f} - M_1)/M_{1f} \quad x_2 = (M_{2f} - M_2)/M_{2f}$$

$$x_{12} = \frac{(M_{1f} - \overline{M}_1 M_2)}{M_{1f}} \quad x_{21} = \frac{(M_{1f} - \overline{M}_2 M_1)}{M_{1f}}$$

$$x_4 = (T - T_f)\Gamma/T_f \quad \tau = t/\theta$$

$$r_1 = k_{p11(T_f)}/k_{p12(T_f)} \quad r_2 = k_{p22(T_f)}/k_{p21(T_f)}$$

$$r_{112} = \frac{k_{p112(T_f)}}{k_{p12(T_f)}} \quad r_{212} = \frac{k_{p212(T_f)}}{k_{p21(T_f)}}$$

$$r_{121} = \frac{k_{p121(T_f)}}{k_{p21(T_f)}} \quad r_{221} = \frac{k_{p221(T_f)}}{k_{p21(T_f)}}$$

$$r_t = k_{t110(T_f)}/k_{t220(T_f)} \quad f = \frac{M_{1f}}{M_{2f}}; \gamma = \frac{k_{p21(T_f)}}{k_{p21(T_f)}}$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{E_{pij}}{E_{p22}} \quad \Gamma_{ijk} = \frac{E_{pijk}}{E_{p22}}$$

donde  $i, j, k = 1, 2$   $\Gamma = E_{p22}/RT_f$

$$\Gamma_d = E_d/E_{p22}; \Gamma_{t11} = E_{t11}/E_{p22}; \Gamma_{t22} = E_{t22}/E_{p22}$$

$$\phi = \frac{k_{t12}}{(k_{t11}k_{t22})^{1/2}}; Da = k_{p22(T_f)} \left( \frac{k_d(T_f)I_f}{k_{t220(T_f)}} \right)^{0.5} \theta$$

$$\varphi = \left[ \frac{(1-x_1)}{r_2} \exp\left(\frac{x_4\Gamma_{21}}{1+x_4/\Gamma}\right) + \frac{(1-x_2)}{r_2} \exp\left(\frac{x_4\Gamma_{221}}{1+x_4/\Gamma}\right) \right] \left[ \frac{(1-x_2)}{\gamma r_2} \exp\left(\frac{x_4\Gamma_{21}}{1+x_4/\Gamma}\right) + \frac{(1-x_1)}{\gamma r_2} \exp\left(\frac{x_4\Gamma_{112}}{1+x_4/\Gamma}\right) \right]$$

$$z = \frac{1}{r_2} \left\{ \frac{2f_i(1-x_2)\exp\left(\frac{x_4\Gamma_d}{1+x_4/\Gamma}\right)}{f^2\varphi^2 r_1 \exp\left(\frac{x_4\Gamma_{111}}{1+x_4/\Gamma}\right) + 2\phi f \varphi r_1^{1/2} \exp\left(\frac{x_4(\Gamma_{111} + \Gamma_{222})}{2(1+x_4/\Gamma)}\right) + \exp\left(\frac{x_4\Gamma_{222}}{1+x_4/\Gamma}\right)} \right\}^{1/2}$$



## Systematic study of macrodiols and poly(ester-urethanes) derived from $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCLOH) with different ether $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m$ groups. Synthesis and characterization

José Eduardo Báez-García<sup>a\*</sup>, Ángel Marcos-Fernández<sup>b</sup>, Rodrigo Navarro<sup>b</sup>, Carolina García<sup>c</sup>, Aurelio Ramírez-Hernández<sup>d</sup>.

a) Department of Chemistry, University of Guanajuato, Col. Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. México 36050; b) Department of Polymer Physics, Elastomers and Applications Energy, Institute of Polymer Science and Technology, CSIC, C/Juan de la Cierva, Madrid, Spain 28006; c) Laboratory of Characterization of Polymers, Institute of Polymer Science and Technology, CSIC, C/Juan de la Cierva, Madrid, Spain 28006; d) Universidad del Papaloapan (UNPA), Campus Tuxtepec, Col. Parque Industrial, Circuito Central No. 200, Tuxtepec Oax. 68301, México.

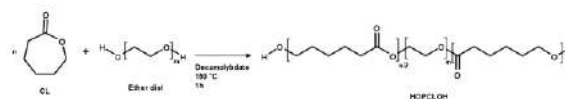
**Abstract:**  $\alpha,\omega$ -Hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCLOH) were synthesized by ring-opening polymerization of the  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) catalyzed by ammonium decamolybdate in the presence of ether diols  $[\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}]$  (where  $m = 2, 3, 4, 5, 6,$  and  $8$ ) as initiators obtaining a homopolymer where the ether group (EG)  $[\text{HO}-\text{PCL}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{PCL}-\text{OH}]$  (HOPCLOH) was part of the backbone of the polyester with a systematic increase in segment of the EG. The number average molecular weight ( $M_n$ ) for all samples were similar in the range of oligomers ( $M_n = 1240$ -1510 Da) to have a high effect of the EG. The effect on the physical properties was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) where the crystallinity of the HOPCLOH and the size of the EG showed a relationship inversely proportional. Poly(ester-urethanes) (PEUs) derived from HOPCLOH exhibited an elastomeric behavior, where longer chains of EG induced poor mechanical properties. The use and selection of ether diols as initiators in the ROP of CL to synthesize HOPCLOH was not trivial because these EG substituents affected the crystallinity, and the mechanical properties of their PEUs.

### Introduction.

In polymer chemistry, a homopolymer is described as "a polymer containing only one type of repeat unit" [1], a case is a poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), a linear aliphatic biodegradable polyester with an ester group and five methylenes as a repetitive unit [2,3]. Generally, PCL is synthesized by ring-opening polymerization (ROP) of  $\epsilon$ -caprolactone (CL) using a metallic catalyst and an initiator [2-4]. Usually, the initiators are alcohols (R-OH) [2-4], and diols (HO-R-OH) [5-7], obtaining an  $\alpha$ -hydroxy PCL (R-PCL-OH or PCLOH) [2-4], and  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic PCL (HO-PCL-R-PCL-OH or HOPCLOH) [5-7], respectively. Recently, the effect of aliphatic initiators as substituents in the polyesters such as PCL [3,8] and poly(L-lactide) (PLLA) [9,10] and poly(glycolide) (PGA) [11] has been reported.

The topic on the structure-property in the PCL oligomers [3,8,12,13] and their diblock copolymers [13] has been studied in the last decade. In this sense, HOPCLOH [5-7] is one of the most interesting architectures in the PCL derivatives because is the precursor of triblock copolymers [14,15] or poly(ester-urethanes) (PEUs) [16-22]. Some initiators used in the synthesis of the HOPCLOH are derived

from aliphatic or ether groups, for example, ethylene glycol  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]$  [18], 1,8-octanediol  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH}]$  [8], diethylene glycol  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]$  [19-21], etc. The chemical nature of the HOPCLOH (HO-PCL-R-PCL-OH or HO-R-PCL-OH) involve that the aliphatic or ether group (R) from the initiator is inserted in the main chain of the aliphatic polyester [where  $R = -(\text{CH}_2)_2-$  [18],  $-(\text{CH}_2)_8-$  [8],  $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$  [19-21], etc.].



**Scheme 1.** Synthesis of  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) HOPCLOH with different sizes of ether groups (EG), where  $m = 2, 3, 4, 5, 6,$  and  $8$ .

In this work is presented the synthesis, characterization, and comparison of the HOPCLOH homopolymers  $[\text{HOPCL}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{PCL}(\text{OH})]$ , where  $m = 2, 3, 4, 5, 6,$  and  $8$ ] (Scheme 1). The goal of this systematic study is to understand the similarities and differences in terms of structure-property of HOPCLOH with varied sizes of ether group (EG).

Additionally, in a second step PEUs derived from HOPCLOH macrodiols and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) were prepared and characterized by FT-IR, NMR, DSC and mechanical properties.

### Experimental.

**Materials.** Diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, pentaethylene glycol, hexaethylene glycol, octaethylene glycol,  $\epsilon$ -caprolactone (CL), 1,2-dichloroethane (DCE), 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) and tin(II) 2-ethylhexanoate [Sn(Oct)<sub>2</sub>] were purchased from Aldrich Chemical Co. Ether diols and Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>].4H<sub>2</sub>O (Hep) (Fluka) was ground with a pestle and mortar before use.

**A typical procedure for the synthesis of  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCL<sub>4</sub>OH or macrodiol) by ammonium decamolybdate as catalyst and diethylene glycol (DEG) [HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H] as an initiator.**

Polymerization was performed in absent of solvent (bulk polymerization) in a dried 25 ml round-bottom flask. Ammonium heptamolybdate tetrahydrate [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>].4H<sub>2</sub>O (Hep), 3 mg],  $\epsilon$ -Caprolactone (CL) (50 mmol), 5.707 g), and diethylene glycol (DEG) (5 mmol, 530 mg) were charged and heated to reflux by stirring them in an oil bath at 150 °C for 30 minutes (molar ratio CL/Hep = 20,600 and CL/DEG = 10). Ammonium decamolybdate (NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>[Mo<sub>10</sub>O<sub>34</sub>] was obtained in situ in the solid state by thermal decomposition of ammonium heptamolybdate [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] [23]. The product synthesized was analyzed without purification. Number average molecular weight ( $M_n$ ) and conversion were monitored by <sup>1</sup>H NMR. After reaction time, an aliquot of crude of the reaction was dissolved in CDCl<sub>3</sub> and derivatized with two drops of trifluoroacetic anhydride (TFAA) to prevent overlapping between methylene attached to hydroxyl and ethylene glycol groups and analyzed by <sup>1</sup>H NMR. In <sup>1</sup>H NMR spectrum, the peaks at 2.36 [–CH<sub>2</sub>–CO–O–,  $I_{pol}$ , repetitive unit] and 3.82 [F<sub>3</sub>C–CO–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CO–,  $I_{eg}$ , monosubstitution of diethylene glycol] and 3.76 [–CO–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CO–,  $I_{eg}$ , bisubstitution of diethylene glycol] were used to quantify the  $M_n$  in two steps: (1) degree of polymerization (DP).  $DP(NMR) = I_{pol}/\#H_{pol} \div I_{eg}/\#H_{eg}$ .  $I_{pol}$  and  $I_{eg}$  represent the integrals of the methylenes obtained by <sup>1</sup>H NMR from the polyester

[–CH<sub>2</sub>–CO–O–] and diethylene glycol group [F<sub>3</sub>C–CO–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CO– and –CO–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CO–] peaks, respectively,  $\#H_{pol}$  and  $\#H_{eg}$  represent the number of protons that contributed to the peaks. Finally, the equation is  $DP(NMR) = I_{pol}/2 \div I_{eg}/4$ . (2) Number-average molecular weight ( $M_n$ ).  $M_n(NMR) = (MW(CL)) \cdot (DP(NMR)) + MW(diol)$ , where MW is the molecular weight of the repetitive unit (CL) and diol (diethylene glycol), respectively;  $DP(NMR)$  was previously calculated in step 1.  $M_n(calcd) = 1250$ ,  $M_n(NMR) = 1300$  (Conv. = 99 %),  $M_n(GPC) = 2720$ ,  $M_w/M_n = 1.32$ . IR(cm<sup>-1</sup>) 3446 ( $\nu$ , OH, PCL), 2942 ( $\nu_{as}$ , CH<sub>2</sub>, PCL), 2865 ( $\nu_s$ , CH<sub>2</sub>, PCL), 1721 ( $\nu$ , C=O, PCL), 1470 ( $\delta_s$ , CH<sub>2</sub>, PCL), 1162 ( $\nu_{as}$ , C–(C=O)–O, PCL), 1044 ( $\nu_{as}$ , O–C–C, PCL), 732 ( $\rho$ , CH<sub>2</sub>, PCL).

### Characterization.

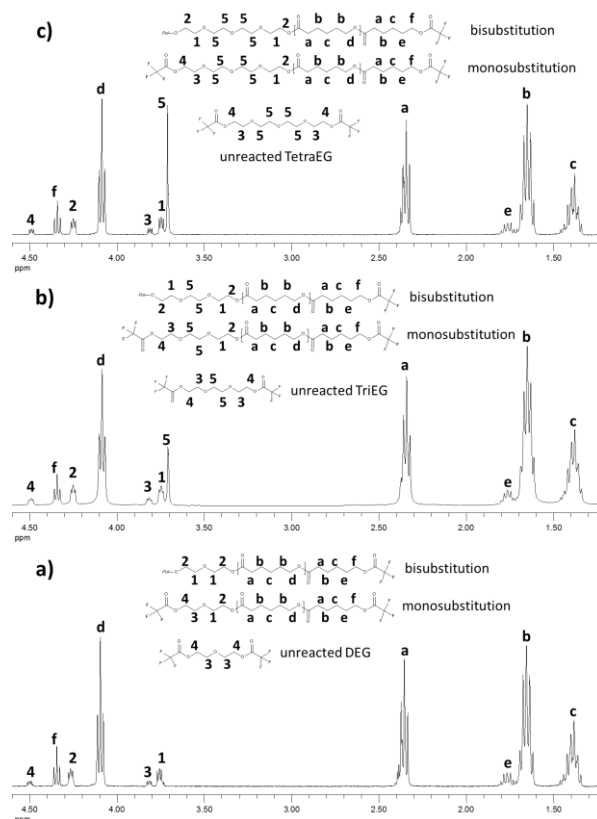
**Nuclear Magnetic Resonance (NMR).** <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR were recorded at room temperature on a Varian Inova or Mercury 400 MHz (400 MHz <sup>1</sup>H and 100 MHz <sup>13</sup>C). CDCl<sub>3</sub> was used as solvent and all spectra were referenced to the residual solvent CDCl<sub>3</sub> [ $\delta$  (ppm) 7.26 (<sup>1</sup>H) and 77.0 (<sup>13</sup>C)]. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).** Homopolymers (HOPCLOHs), and poly(ester-urethanes) (PEUs) films were recorded with an attenuated total reflectance spectroscopy (ATR) accessory in a Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer. **Differential Scanning Calorimetry (DSC).** Thermograms were performed in a Mettler Toledo DSC822<sup>e</sup> instrument. Three scans were obtained with two heating (25 - 100 °C and –100 - 100 °C) and one cooling (100 - –100 °C) between them, at a rate of 10 °C/min and under a nitrogen purge. **Gel permeation chromatography (GPC).** (a) The case for HOPCLOH: GPC measurements were determined using a Waters gel permeation chromatograph equipped with a Waters 1515 isocratic high-performance liquid chromatography (HPLC) pump and Waters 2414 refractive index (RI) detector. A set of three Waters columns conditioned at 35 °C were used to elute samples at the flow rate of 1 mL/min HPLC grade tetrahydrofuran (THF). Polystyrene standards (Polymer Laboratories) were used for calibration. (b) The case for PEU: GPC measurements were recorded by a PerkinElmer gel permeation chromatograph (Series 200 LC pump) equipped with a refractive index detector (IR 200a). A set of ResiPore columns (Polymer Laboratories) conditioned at 70 °C were used to elute samples at the flow rate of 0.3 mL/min of HPLC-grade N, N-dimethylformamide (DMF) with LiBr (0.1 wt. %). Polystyrene standards

(Polymer Laboratories) were used for calibration. *Mechanical properties.* The mechanical properties were measured in an MTS testing machine equipped with a 100 N load cell. Type 3 dumbbell test pieces (according to ISO 37) were cut from the films. A crosshead speed of 200 mm/min was used. The strain was measured from crosshead separation and referred to 12 mm initial length. At least three samples were evaluated for each PEU.

### Results and discussion.

#### $\alpha,\omega$ -Hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCLOH) using ether diols as initiators.

A family of linear aliphatic polyesters derived from  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCLOH) were synthesized by ring-opening polymerization (ROP) of  $\epsilon$ -caprolactone (CL) in the presence of different ether diols as initiators [ $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ , where  $m = 2, 3, 4, 5, 6,$  and  $8$ ], the purpose in the preparation of these species is to understand the effect of the linear ether group (EG) substituents on the physical properties (crystallinity and melting point) of the HOPCLOH and eventually, their poly(ester-urethanes) (PEUs) (subsection 3.2). For example, the ROP of CL was realized by bulk polymerization in the presence of diethylene glycol [ $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$ ] and  $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$  as an initiator and catalyst, respectively, after 30 minutes at  $150^\circ\text{C}$ , a high conversion (99 %) was quantified by  $^1\text{H}$  NMR. To have a high contribution of the linear ether group in the HOPCLOH the range in the values of the degree of polymerization (DP) and number average molecular weight ( $M_n$ ) were 10 and 1240-1550 Da., respectively. A good concordance between  $M_n(\text{calcd})$  and  $M_n(\text{NMR})$  for all HOPCLOH samples was observed, this involved a control on the polymerization with a gradual increase of the content of EG (from 4 to 16 methylenes) in the main chain of HOPCLOH from 8 to 24 wt. %; however,  $M_n(\text{calcd})$  and  $M_n(\text{GPC})$  showed significant differences that were attributed to the overestimation of  $M_n$  determined by GPC for HOPCLOH which is relatively common due to polystyrene standards used in the calibration curve. Additionally, polydispersity was moderate (1.27-1.47). For the synthesis of poly(ester-urethanes) (PEUs) in the second subsection (3.2) the  $M_n(\text{NMR})$  was used in our calculations.



**Figure 1.**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) spectra in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature for (a) HOPCL<sub>4</sub>OH, (b) HOPCL<sub>6</sub>OH, and (c) HOPCL<sub>8</sub>OH.

To visualize the repetitive unit and end groups in the HOPCLOH all samples were derivatized by trifluoroacetic anhydride (TFAA) to prevent the overlapping of peaks between methylene attached to the hydroxyl [ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ] and methylene from the ether groups [ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ], and eventually, generating a trifluoroacetate ester groups [ $-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CF}_3$ ] [24]. In Figure 1, the  $^1\text{H}$  NMR spectra for three different samples of HOPCLOH are showed, where the number of methylenes in the ether groups were increased as part of the PCL main chain. For example, in the case of HOPCL<sub>2</sub>OH signals of methylenes derived from diethylene glycol previously used as initiator are visualized now as part of the PCL backbone in two modes a) monosubstitution [ $\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2(\text{b})-\text{CH}_2(\text{a})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{a})-\text{CH}_2(\text{b})-\text{O}-\text{PCL}$ ] and b) bisubstitution [ $\text{PCL}-\text{O}-\text{CH}_2(\text{b})-\text{CH}_2(\text{a})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{a})-\text{CH}_2(\text{b})-\text{O}-\text{PCL}$ ]. Additionally, in all HOPCLOH samples, a fraction of

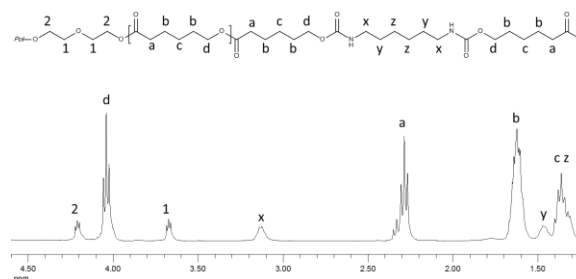
unreacted diol is estimated, in this sense, in a previous study, during the ROP of CL in the presence of ethylene glycol as an initiator, a fraction of unreacted ethylene glycol was quantified in approximately in 8 % on crude product. In general, FT-IR spectra for HOPCLOH samples shows six characteristics bands at 3446 ( $\nu$ , -OH), 2942 ( $\nu_{as}$ , -CH<sub>2</sub>-), 2865 ( $\nu_s$ , -CH<sub>2</sub>-), 1721 ( $\nu$ , C=O), 1162 ( $\nu_{as}$ , -C-(C=O)-O-), and 732 ( $\rho$ , -CH<sub>2</sub>-) cm<sup>-1</sup>.

### Poly(ester-urethanes) (PEUs).

Chemical species as the HOPCLOH represent a precursor of poly(ester-urethanes) (PEUs) for its reaction with diisocyanates (OCN-R-NCO). Using this property, a series of PEUs derivates from HOPCLOH with EG in the main chain were synthesized. Typically, HOPCL<sub>4</sub>OH and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) were reacted under the presence of tin(II) 2-ethylhexanoate [Sn(Oct)<sub>2</sub>] as a catalyst in 1,2-dichloroethane (DCE) solvent at 80 °C for three h. All PEUs samples were prepared under similar methodology, but with a variation in the number of methylenes [(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) <sub>m</sub>, where m = 2, 3, 4, 5, 6 and 8] in the HOPCLOH. Under the previous procedure, eight different PEUs with high  $M_n$  ( $M_n(\text{GPC}) = 187880\text{-}246330$  Da) and moderate polydispersity ( $M_w/M_n = 1.72\text{-}2.06$ ) were obtained. To corroborate the functional groups in the PEUs the analysis by FT-IR showed characteristics bands at 3325, 1722, 1684, and 1536 cm<sup>-1</sup> attributed to the vibrations of N-H (urethane,  $\nu$ ), C=O (ester,  $\nu$ ), C=O (urethane,  $\nu$ ), and N-H (urethane,  $\delta$ ), respectively. The band at 2250 attributed to diisocyanate group from HDI was absent, indicating its reaction to produce PEUs. Complementary, in Figure 2 <sup>1</sup>H NMR spectrum for PEU<sub>4</sub> illustrated the classic peak at 3.12 ppm assigned to the methylene attached to urethane group (-CH<sub>2</sub>-NH-(C=O)-O-), and the absent of methylenes close to hydroxyl groups [-CH<sub>2</sub>OH,  $\delta$  3.64] confirmed the urethane functional group in the main chain. A similar pattern was evidenced for the rest of the PEUs samples.

The thermal properties for PEUs are illustrated, in where two transitions were visualized such as  $T_g$  (-52 - -55 °C) and  $T_m$  (25 - 30 °C) (Figure 3). If the values of  $T_g$  and  $T_m$  from PEUs are compared respect to their HOPCLOH precursors is evident that the  $T_g$  increase and the  $T_m$  decreased (Figure 4), this is because the urethane group induces a physical crosslinking by hydrogen bonding between the PEUs

chains involving an increase of rigidity causing the increase of the  $T_g$ . Complementary, due to the intermolecular bonding of the urethane groups, it provides a random disruption in the order of PCL chains and consequently, with a reduction of its crystallinity and  $T_m$ . So, while the EG [this work] or AG [8] influenced the crystallinity ( $x_{\text{PCL}}$ ) of HOPCLOH, once the PEUs were prepared using HOPCLOH as a precursor, the  $x_{\text{PCL}}$  was reduced.



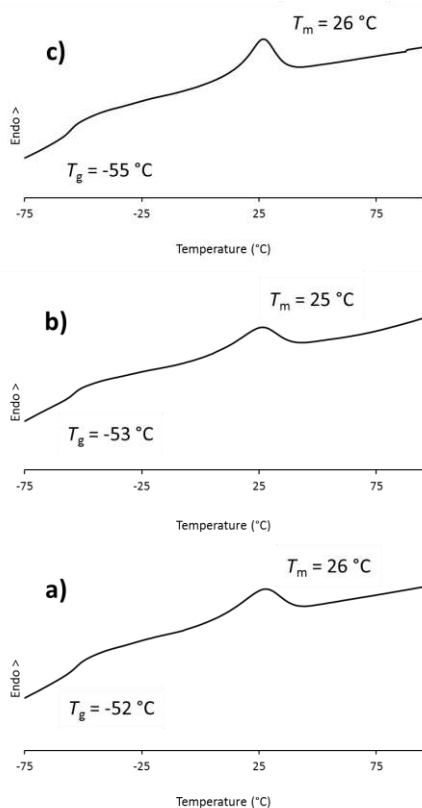
**Figure 2.** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz) spectra in CDCl<sub>3</sub> at room temperature for PEU<sub>4</sub>.

The mechanical properties of PEUs derived from HOPCLOH [ $M_n(\text{NMR}) = 1240\text{-}1510$  Da] are shown. The lower modulus from PEU<sub>4</sub> to PEU<sub>16</sub> oscillated from 6.1 to 2.1 MPa, and with high elongation, at break (1671-2432 %) these results showed an elastomeric behavior. It is well known that the crystallinity can affect the mechanical properties of semicrystalline polymers generally enhances its strength. Usually, the crystallinity influences the modulus, so EG substituents affected the crystallinity of HOPCLOH as a precursor. In the case of PEUs, EG substituents affected the crystallinity of PCL segments and eventually the reduction of modulus values. The stress at break was relatively high from 32.7 to 28.5 MPa for the samples PEU<sub>4</sub> to PEU<sub>10</sub>, respectively. However, when the EG was longer [(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) <sub>m</sub>, where m = 6 and 8] in the samples PEU<sub>12</sub> and PEU<sub>16</sub> the values of stress at break were reduced to 5.0 and 4.6 MPa, respectively.

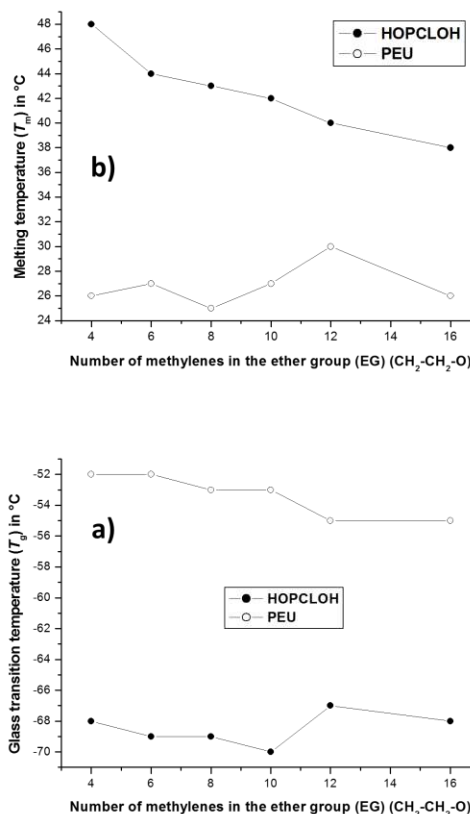
Additionally, PEU<sub>16</sub> had the lowest value of modulus (2.1 MPa) and highest value of strain at break (2432 %). Hence, PEU<sub>12</sub> and PEU<sub>16</sub> in comparison with the rest of PEUs presented poor mechanical properties. So, the type of EG also influences the mechanical properties of the derivatives of PEUs such as modulus and stress at break. On another hand, for PEUs derived from HOPCLOH with high  $M_n$  and crystallinity produced a proportional increase in the

modulus, to observe this effect a couple of samples of PEUs using HOPCL<sub>8a</sub>OH [ $M_n$ (NMR)= 2470] and HOPCL<sub>10a</sub>OH [ $M_n$  (NMR)= 2610] as precursors are shown in the Figure 8, observing the graphic is evident that samples PEU<sub>8a</sub> and PEU<sub>10a</sub> exhibited a different profile respect to PEU<sub>8</sub> and PEU<sub>10</sub>, this is attributed to the high content in the crystallinity of PCL in PEU<sub>8a</sub> and PEU<sub>10a</sub> with a clear yielding and high values of modulus (100-126 MPa) that involves a strong material, resistant to the deformation, and with an evident plastic behavior relative to PEU<sub>8</sub> and PU<sub>10</sub>.

Finally, this work contributes to the knowledge in the synthesis and characterization of degradable and biodegradable poly(ester-urethanes) (PEUs) that can be potentially used as biomaterials.



**Figure 3.** DSC thermograms (second scan) of PEUs the effect of methylenes as part of an ether group (EG). Some methylenes (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (where n = 4, 8, and 16) in the main chain of the HO-PCL-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-PCL-OH (HOPCLOH) used as a precursor in the synthesis of PEUs. a) PEU<sub>4</sub>, b) PEU<sub>8</sub>, and c) PEU<sub>16</sub>.



**Figure 4.** Effect of the number of methylenes in the ether group (EG) on the melting temperature ( $T_m$ ) of  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCLOH) and Poly(ester-urethane) (PEU).

### Conclusions.

The effect of different substituents derived from ether group (EG) was analyzed in  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCLOH), the EG was inserted in the main chain of HOPCLOH [HO-PCL-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-PCL-OH, where m = 2, 3, 4, 5, 6, and 8] with a number average molecular weight ( $M_n$ ) in the range of oligomers ( $M_n$  = 1240 -1510 Da). The crystallinity of the PCL decreased inversely proportional respect to the size of EG due to the disruption of the EG in the chains of the PCL. Complementary, HOPCLOH and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) were precursors of the poly(ester-urethanes) (PEUs), the effect of EG was detected on the mechanical properties of PEUs, where an elastomeric behavior was observed, in this sense, PEUs species with longer EG [m = 6 and 8] exhibit poor mechanic properties. On the other hand, when the  $M_n$  of the HOPCLOH precursor was

increased the PEUs showed higher values of modulus confirming that the crystallinity affected the mechanical properties and a plastic profile was exhibit. Finally, the use and selection of ether diols as initiators in the ROP of CL to synthesize HOPCLOH was not trivial because these EG substituents affected the crystallinity, and also the mechanical properties of their PEUs.

#### Acknowledgments.

José E. Báez thanks the “Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología” (CONACYT) (Proyecto 284893), Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (DAIP) at University of Guanajuato (UG), and “Sistema Nacional de Investigadores (SNI)” in México for financial support of the work. José E. Báez also thanks to Ángel Marcos-Fernández for believing in these ideas and providing financial support for the reagents. José E. Báez also thanks to the UG for the recent opportunity to work as an Assistant Professor. Marvin was used for drawing, displaying, and characterizing chemical structures, substructures, and reactions (Marvin Sketch 6.1.3, 2013, ChemAxon; <http://www.chemaxon.com>); a free software program with an academic license was provided by ChemAxon. Ángel Marcos-Fernández would like to thank the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) for the financial support of this work within the framework of the Plan Nacional de I+D+I through the research project MAT2014-52644-R.

#### References.

- [1] Alger M (2017) *Polymer Science Dictionary*, Third Edition, Springer, Dordrecht: The Netherlands
- [2] Jakisch L, Garaleh M, Schäfer M, Mordvinkin A, Saalwächter K, Böhme F (2018) *Macromol. Chem. Phys.* 219: 1700327.
- [3] Báez JE, Marcos-Fernández A, Galindo-Iranzo P (2011) *Polym. Plast. Technol. Eng.* 50: 839-850.
- [4] Erdagi SI, Doganci E, Uyanik C, Yilmaz F (2016) *React. Funct. Polym.* 99: 49-58.
- [5] Báez JE, Marcos-Fernández A, Lebrón-Aguilar R, Martínez-Richa A (2006) *Polymer* 47: 8420-8429.
- [6] Sung S-J, Yun YH, Lee S, Park J-K, Kim D-H, Cho KY (2010) *React. Funct. Polym.* 70: 622-629.
- [7] Guillaume SM (2013) *Eur. Polym. J.* 49: 768-779.
- [8] Báez JE, Marcos-Fernández A, Martínez-Richa A, Galindo-Iranzo P (2017) *Polym. Plast. Technol. Eng.* 56: 889-898.
- [9] Báez JE, Marcos-Fernández A, Galindo-Iranzo P (2011) *J. Polym. Res.* 18, 1137.
- [10] Báez JE, Marcos-Fernández A, Navarro R, García C (2017) *J. Polym. Res.* 24: 199.
- [11] Báez JE, Marcos-Fernández A (2011) *Int. J. Polym. Anal. Character.* 16: 269-276.
- [12] Takizawa K, Tang C, Hawker CJ (2008) *J. Am. Chem. Soc.* 130: 1718-1726.
- [13] Báez JE, Zhao R, Shea KJ (2017) *Ind. Eng. Chem. Res.* 56: 10366-10383.
- [14] Huang M-H, Li S, Coudane J, Vert M (2003) *Macromol. Chem. Phys.* 204: 1994-2001.
- [15] Huang M-H, Li S, Vert M (2004) *Polymer* 45, 8675-8681.
- [16] Báez JE, Marcos-Fernández A (2012) *React. Funct. Polym.* 72: 349-357.
- [17] Báez JE, Ramírez D, Valentín JL, Marcos-Fernández A (2012) *Macromolecules* 45: 6966-6980.
- [18] Ping P, Wang W, Chen X, Jing X (2005) *Biomacromolecules* 6: 587-592.
- [19] Panwiriyarat W, Tanrattanakul V, Pilard J-F, Pasetto P, Khaokong C, (2013) *J. Appl. Polym. Sci.* 130: 453-462.
- [20] Ma Z, Hong Y, Nelson DM, Pichamuthu JE, Leeson CE, Wagner WR (2011) *Biomacromolecules* 12: 3265-3274.
- [21] Lin C-Y, Hsu, S-H (2015) *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 103B: 878-887.
- [22] Tatai L, Moore TG, Adhikari R, Malherbe F, Jayasekara R, Griffiths I, Gunatillake PA (2007) *Biomaterials* 28: 5407-5417.
- [23] Báez, JE, Martínez-Rosales M, Martínez-Richa A (2003) *Polymer* 44: 6767-6772.
- [24] Báez JE, Ramírez-Hernández A, Marcos-Fernández A (2011) *Int. J. Polym. Anal. Character.* 16: 377-389.

## **Efecto de las condiciones de operación de un sistema de polimerización en solución para el desarrollo de nuevos precursores de fibras de carbón**

Daniel Alcalá-Sánchez<sup>a\*</sup>, Juan Carlos Tapia-Picazo<sup>a</sup>, Alberto Álvarez-Castillo<sup>b</sup>, Óscar Meza-Díaz<sup>a</sup>, Juan Gabriel Luna-Bárceñas.

a) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, Aguascalientes 20256, México [das.official@hotmail.com](mailto:das.official@hotmail.com); b) Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Zacatepec, Zacatepec, Morelos 62780, México.

**Resumen:** El peso molecular y comportamiento térmico de precursores de poliacrilonitrilo (PAN) son dos propiedades de gran importancia en el desarrollo de fibras de carbón (FC) de alta calidad. Terpolímeros de PAN con diferentes características químicas en un sistema de terpolimerización en solución utilizando el solvente dimetilformamida (DMF) son estudiados. El efecto que tiene la concentración de DMF en el sistema de polimerización sobre el peso molecular de los terpolímeros es discutido mediante un parámetro definido como velocidad de escurrimiento ( $V_s$ ). Se muestra que  $V_s$  está relacionado directamente con el peso molecular de los terpolímeros y que se reduce gradualmente a medida que disminuye la concentración de DMF hasta llegar a un punto mínimo. Se investigó el efecto de dos comonómeros (acetato de vinilo y acrilato de metilo) en el proceso de estabilización. FTIR se utilizó para analizar los cambios estructurales de los terpolímeros de PAN en el proceso de estabilización y se correlacionaron con cambios en las densidades. Se observa que con acetato de vinilo se presenta mayor concentración de enlaces C=C y es consistente con los datos de densidad obtenidos. El análisis de nuevos sistemas de terpolimerización beneficia el diseño apropiado de nuevos precursores de FC de alta calidad.

### **Introducción.**

Las fibras de carbón (FC) pertenecen a una nueva generación de materiales de ingeniería con un amplio campo de aplicación y que pueden desarrollarse a partir de diferentes tipos de precursores. El 90% de las FC desarrolladas a nivel mundial, se producen a partir de precursores de poliacrilonitrilo (PAN).<sup>1-5</sup> En general, el proceso de obtención de FC involucra una serie de procesos complejos que incluyen la polimerización, hilatura, estabilización, carbonización y grafitización.<sup>6</sup>

La estabilización es una de las etapas más importantes puesto que es la que consume mayor tiempo y cantidad de energía.<sup>4,5,8,9</sup> En la estabilización se realiza la transformación de fibras de PAN (FPAN) en estructuras estables mediante la formación de estructuras moleculares en escalera y su reticulación con grupos funcionales de oxígeno.<sup>10</sup>

En la etapa de estabilización tienen lugar reacciones químicas en las que se incluyen la ciclización, deshidrogenación y oxidación.<sup>10</sup> La ciclización de precursores de PAN en estructuras de escalera de anillo cerrado se reconoce como un prerrequisito para el desarrollo de FC de alta calidad.<sup>11</sup> De igual importancia el peso molecular de los precursores de PAN es una característica que impacta directamente

en las propiedades mecánicas de las FC.<sup>11</sup> La estabilización de FPAN es gobernada por las condiciones de operación y las características fisicoquímicas de FPAN. Las condiciones de operación tales como temperatura, tiempo de residencia, la atmósfera y la tensión aplicada a FPAN, son cruciales en la obtención de FC con propiedades mecánicas deseadas.<sup>7</sup> Por otro lado, las propiedades fisicoquímicas de FPAN son definidas por el tipo de comonómero, su concentración y distribución sobre la cadena principal de acrilonitrilo, además de las condiciones de operación en la etapa de hilatura.

A partir de previos estudios se encontró que la concentración de solvente en un sistema de terpolimerización impacta significativamente en el peso molecular del terpolímero (TPAN) y que el tipo de comonómero y la temperatura de reacción afectan significativamente la estabilización de los TPAN.<sup>12</sup>

En este trabajo se analizan dos sistemas de terpolimerización en solución: el primero se emplea para analizar el peso molecular de TPAN y el segundo para analizar en la estabilización térmica las reacciones de ciclización y oxidación de TPAN. Con los estudios realizados se pretende optimizar un sistema de terpolimerización que permita el diseño de nuevos precursores con características específicas para el desarrollo de FC.

### Parte experimental.

**Materiales.** Acrilonitrilo  $\geq 99\%$  (AN), acrilato de metilo 99% (AM), acetato de vinilo 99% (AV), ácido itacónico (AI), persulfato de amonio (PA) y n,n-dimetilformamida (DMF) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich®.

**Terpolimerización.** En este trabajo se estudian dos sistemas de terpolimerización en solución vía radicales libres. En el primer sistema se analizó el peso molecular promedio de los terpolímeros (TPAN) variando el tiempo de reacción, el tipo de comonomero y la concentración de AN, AI, DMF y PA. En el segundo sistema se analizó la estabilización térmica de TPAN variando el tipo de comonomero, la temperatura de reacción y la concentración de AN, AM, AV, DMF y PA. La definición de condiciones y concentraciones en el sistema de reacción son definidas a partir de previos estudios.<sup>12</sup>

**Caracterización.** El peso molecular promedio viscosimétrico (*Mv*) de TPAN se obtuvo mediante un viscosímetro de Ostwald y el modelo de Mark-Houwink, en DMF a 25 °C. Para relacionar el peso molecular promedio con la viscosidad de soluciones poliméricas de TPAN en DMF, se definió el parámetro velocidad de escurrimiento, *Vs*, el cual indica el tiempo que tarda en recorrer cierta distancia una solución de TPAN/DMF a 23°C. La concentración de la solución TPAN/DMF es 17% en masa.

**Estabilización térmica.** Las muestras de TPAN fueron tratadas térmicamente en un horno con atmósfera de aire a 220°C durante 30 minutos para estabilizar el terpolímero, etapa inicial para la obtención de FC. La estabilización térmica de TPAN fue estudiada por espectroscopía FTIR (Thermo Scientific Nicolet iS10) en un rango de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , 64 escaneos. De acuerdo a la ley de Lambert-Beer, se definieron dos parámetros para evaluar dos reacciones químicas en el proceso de estabilización: para la reacción de ciclización el parámetro *Ic* y para la reacción de oxidación el parámetro *Io*.<sup>13</sup> Estos parámetros son calculados de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$I_c = \frac{A_{1595 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2243 \text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

$$I_o = \frac{A_{1718 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2243 \text{ cm}^{-1}}} \quad (2)$$

Donde  $A_{2243 \text{ cm}^{-1}}$  es la intensidad de absorción de los grupos nitrilo,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ;  $A_{1595 \text{ cm}^{-1}}$  es la intensidad de absorción de enlaces  $-\text{C}=\text{C}$  y  $-\text{C}=\text{N}$  correspondientes a la ciclización de TPAN y  $A_{1718 \text{ cm}^{-1}}$  es la intensidad de absorción de los enlaces  $-\text{C}=\text{O}$  que corresponden a la oxidación de TPAN.<sup>8,9,11,13-15</sup> La densidad ( $\rho$ ) de TPAN tratados térmicamente se determinó a 25°C en una columna de gradiente de densidad con una mezcla de hexano y tetracloroetano.

### Resultados y discusión.

**Peso molecular y velocidad de escurrimiento.** En la Tabla 1 se muestran las condiciones de operación, las concentraciones de los monómeros y los resultados de peso molecular en el sistema de terpolimerización para el estudio del peso molecular. Todas las pruebas se realizaron a 60°C. Los TPAN son subdivididos en dos grupos: los terpolímeros que contienen el comonomero acetato de vinilo (TPv): TPv1, TPv2, TPv3 y TPv4; y los terpolímeros que contienen el comonomero acrilato de metilo (TPm): TPm1, TPm2, TPm3 y TPm4. El peso molecular de los terpolímeros TPv está en el rango de 23,600 y 70,800 g/mol, mientras que los terpolímeros TPm tienen pesos moleculares entre 39,000 y 62,200 g/mol.

**Tabla 1.** Condiciones para la síntesis y caracterización de terpolímeros empleados para el estudio del peso molecular.

TPAN	[AN/C/AI] <sup>a</sup> : [DMF/Mt] <sup>b</sup> : [PA/Mt] <sup>c</sup>	Tiempo (Hr)	<i>Mv</i> <sup>d</sup> , x 10 <sup>4</sup> (g/mol)
TPv1	37/2.6/0.09 : 2 : 0.005	0.5	7.08
TPv2	37/2.6/0.16 : 2 : 0.010	0.5	4.50
TPv3	29/2.0/0.13 : 3 : 0.005	1.0	3.61
TPv4	29/2.0/0.06 : 3 : 0.005	1.0	2.36
TPm1	37/2.6/0.09 : 2 : 0.005	1.0	5.64
TPm2	37/2.6/0.16 : 2 : 0.010	1.0	6.22
TPm3	29/2.0/0.13 : 3 : 0.005	0.5	4.79
TPm4	29/2.0/0.06 : 3 : 0.005	0.5	3.90

a) Se refiere a la concentración inicial de monómeros, en % molar; el término C se refiere al tipo de comonomero.

b) Relación de solvente inicial DMF con respecto a los monómeros totales (Mt).

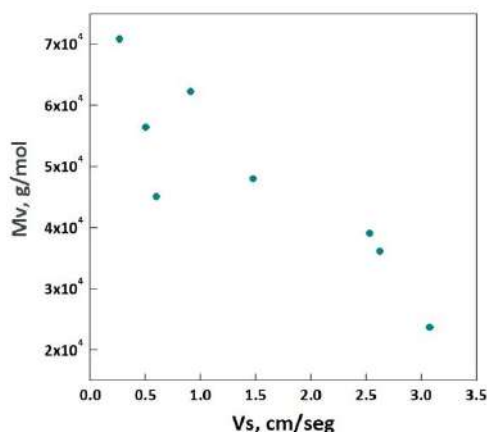
c) Relación de iniciador inicial PA con respecto a los monómeros totales (Mt).

d) *Mv*, peso molecular promedio viscosimétrico.

Las muestras de TPv y TPm fueron empleadas para elaborar soluciones poliméricas en DMF al 17% en masa. Con las soluciones poliméricas se evaluó el parámetro *Vs*. Se observó que cuando la solución polimérica es más viscosa, el tiempo que tarda en recorrer cierta distancia se incrementa. Así mismo, cuando la solución polimérica es menos viscosa tarda menos tiempo en recorrer una determinada



distancia. Los valores de  $V_s$  de cada terpolímero se relacionaron con sus pesos moleculares y se observó que bajos valores de  $V_s$  corresponden a pesos moleculares más altos y valores altos de  $V_s$  corresponden a valores más bajos de peso molecular, Figura 1. Se sugiere que el parámetro  $V_s$  es inversamente proporcional al peso molecular promedio y que puede ser un indicador práctico del peso molecular de los terpolímeros.

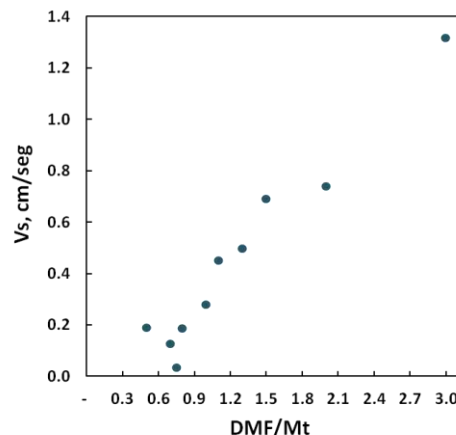


**Figura 1.** Relación de velocidad de escurrimiento ( $V_s$ ) y peso molecular promedio viscosimétrico ( $M_v$ ) de terpolímeros.

**Efecto de la relación DMF/Mt.** Se realizó la síntesis de terpolímeros empleando las siguientes condiciones: 29% AN, 2% AM y 0.13% AI (% molar), con un valor de 0.005 de iniciador PA/Mt, durante 0.5 horas a 60°C. La relación de solvente DMF/Mt fue variada de 0.5 a 3. Muestras de los terpolímeros fueron empleadas para elaborar soluciones poliméricas y determinar la velocidad de escurrimiento. El efecto de las diferentes relaciones DMF/Mt sobre la velocidad de escurrimiento es mostrado en la Figura 2. El valor más pequeño de  $V_s$  se alcanza con una relación DMF/Mt de 0.75. En este punto un mecanismo diferente de polimerización puede estar ocurriendo [8]. Cuando la relación de DMF/Mt está por encima o por debajo de 0.75 la velocidad de escurrimiento de los terpolímeros aumenta gradualmente.

**Estabilización térmica de terpolímeros.** En la Tabla 2 se muestran las concentraciones de monómeros y las temperaturas en el sistema de terpolimerización para el análisis de la estabilización térmica de los terpolímeros. El tiempo de reacción para todas las pruebas fue de 2 horas. Los TPAN son subdivididos en dos grupos: los terpolímeros que contienen el

comonómero acetato de vinilo (TAv): TAv1, TAv2, TAv3 y TAv4; y terpolímeros contienen el comonómero acrilato de metilo (TAm): TAm1, TAm2, TAm3 y TAm4.



**Figura 2.** Efecto de la relación de solvente DMF/Mt sobre la velocidad de escurrimiento,  $V_s$ , de terpolímeros.

**Tabla 3.** Condiciones para la síntesis de terpolímeros empleados para el estudio de la estabilización térmica.

TPAN	[AN/C/AI] <sup>a</sup> : [DMF/Mt] <sup>b</sup> : [PA/Mt] <sup>c</sup>	Temperatura (°C)
TAv1	29/2/0.13 : 3 : 0.005	45
TAv2	29/2/0.13 : 3 : 0.010	60
TAv3	27/3/0.13 : 3 : 0.005	60
TAv4	27/3/0.13 : 3 : 0.010	45
TAm1	27/3/0.13 : 3 : 0.005	45
TAm2	27/3/0.13 : 3 : 0.010	60
TAm3	29/2/0.13 : 3 : 0.005	60
TAm4	29/2/0.13 : 3 : 0.010	45

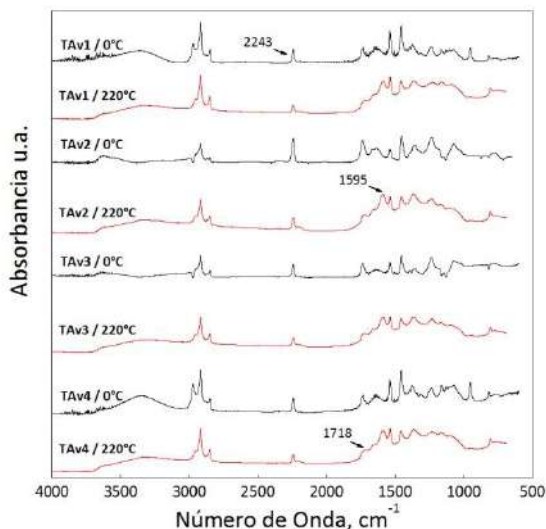
a) Se refiere a la concentración inicial de monómeros presentada en % molar; el término C se refiere al tipo de comonómero.

b) Relación de solvente inicial DMF con respecto a los monómeros totales (Mt).

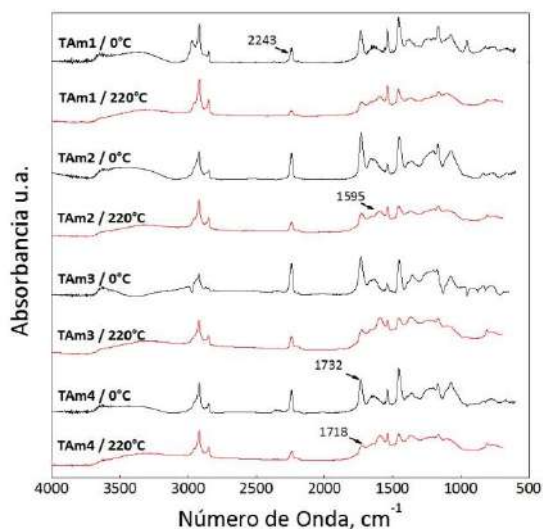
c) Relación de iniciador inicial PA con respecto a los monómeros totales (Mt).

Las Figuras 3 y 4 muestran espectros FTIR de los diferentes TAv y TAm, antes y después del tratamiento térmico. La banda a 2243cm<sup>-1</sup> de los grupos nitrilo disminuye con el tratamiento térmico, confirmando el proceso de estabilización de los TPAN.<sup>15</sup> En la Figura 3 se observa mayor crecimiento en la intensidad de la banda a 1595cm<sup>-1</sup> que corresponde a los enlaces C=C de TAv a 220°C, comparados con TAm a 220°C, Figura 4. En la Figura 4 se puede observar mayor intensidad en la banda a 1732 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los enlaces C=O del monómero AI antes del tratamiento térmico. Una vez aplicado el tratamiento térmico la banda a 1718

$\text{cm}^{-1}$  es asignada a la formación de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$ , correspondiente a la reacción de oxidación.<sup>11</sup>



**Figura 3.** Espectros FTIR de terpolímeros que contienen el comonómero acetato de vinilo (TAv), antes y después del tratamiento térmico a 220°C / 30 min.



**Figura 4.** Espectro FTIR de terpolímeros que contienen el comonómero acrilato de metilo (TAm), antes y después del tratamiento térmico a 220°C / 30 min.

A partir de los terpolímero tratados térmicamente se estimó la densidad ( $\rho$ ), el avance en las reacciones de oxidación ( $Io$ ) y ciclización ( $Ic$ ).

En trabajos previos se observó que el tipo de comonómero en terpolímeros de PAN, así como la temperatura de reacción de polimerización, son dos

parámetros que impactan significativamente en el proceso de estabilización térmica.<sup>12</sup>

La Figura 5 muestra los valores promedio de la densidad ( $\rho$ ) y de los parámetros del avance de las reacciones de oxidación ( $Io$ ) y ciclización ( $Ic$ ) con respecto al tipo de comonómero y la temperatura de reacción de polimerización. En primera instancia se observa que a menor temperatura (45°C) en la polimerización se obtienen valores más altos de  $Ic$ ,  $Io$  y  $\rho$ . Respecto al tipo de comonómero se puede observar que los terpolímeros que contienen el comonómero acetato de vinilo TAv, Figura 5 (a–b), presentan en promedio mayor valor de densidad (1.31-1.33  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) en comparación con los que contienen acrilato de metilo TAM (1.22-1.30  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), Figura 5 (c–d).

El parámetro  $Ic$  permite conocer el avance de la reacción de ciclización mediante la intensidad del pico de absorción de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  con respecto a los enlaces  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Un mayor valor de  $Ic$  nos indica que hay mayor concentración de enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y que el terpolímero presenta una estructura en escalera. En la Figura 5 (b y d) se observa que los terpolímeros con acetato de vinilo, TAv, presentan mayores valores de  $Ic$  (rango de 5.58-5.97) con respecto a los terpolímeros con acrilato de metilo, TAM, (rango de 3.64-4.16). Esto sugiere que el comonómero acetato de vinilo promueve la reacción de ciclización a una temperatura y tiempo determinado, permitiendo obtener un proceso de estabilización más completo comparado con el comonómero acrilato de metilo.

El parámetro  $Io$  muestra la relación en la intensidad de los picos de absorción de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  con respecto a los enlaces  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Se puede observar que los terpolímeros con acrilato de metilo presentan mayor valor de  $Io$  (rango de 2.06-2.33) con respecto a los terpolímeros con acetato de vinilo (rango de 1.39-1.61) correspondiendo al análisis del parámetro  $Ic$ , Figura 5 (a y c). Ya que en los terpolímeros que contienen acrilato de metilo se presenta una baja transformación de estructuras cíclicas, se puede decir que la formación de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  en gran parte se están dando por la ganancia de oxígeno debido a la reacción de deshidrogenación.<sup>9</sup> Por lo tanto, con el comonómero acrilato de metilo se requerirá de mayor tiempo o temperatura para la transformación completa de los enlaces  $\text{C}\equiv\text{N}$  a enlaces  $\text{C}=\text{C}$ , es decir, la transformación de estructurales lineales a estructuras cíclicas en escalera.

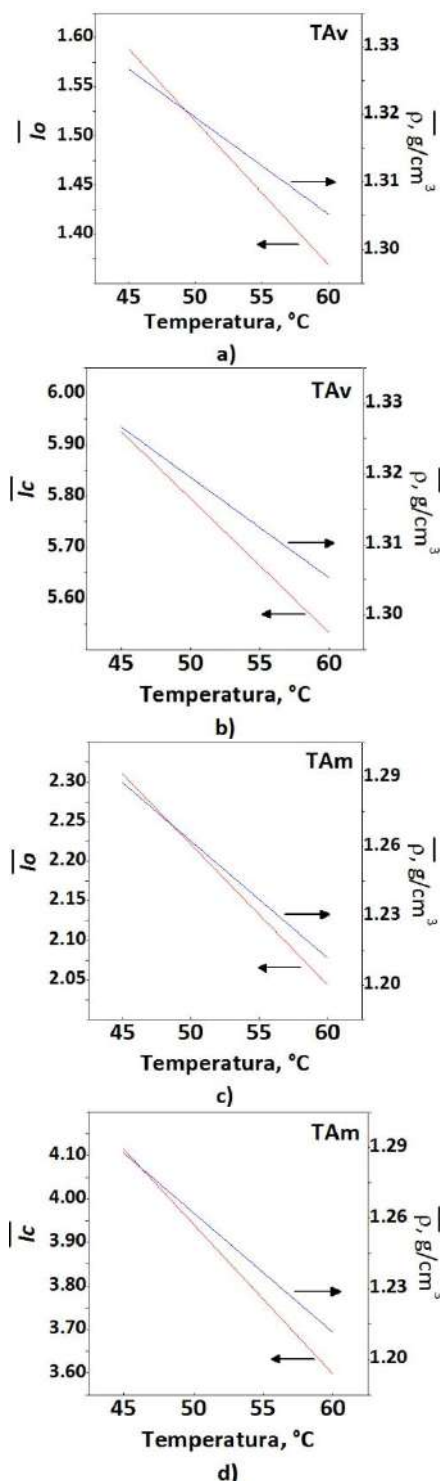


Figura 5. Efecto del tipo de comonómero y temperatura de reacción de polimerización en la densidad ( $\rho$ ) y el avance de las reacciones de oxidación ( $I_o$ ) y ciclización ( $I_c$ ) de terpolímeros; a) y b) terpolímeros con acetato de vinilo TAv; c) y d) terpolímeros con acrilato de metilo TAm.

### Conclusiones.

Se ha realizado la síntesis de terpolímero de PAN con diferentes concentraciones de solvente en el sistema de reacción. La velocidad de escurrimiento se relaciona con el peso molecular de los terpolímeros y disminuye a medida que la concentración de solvente disminuye hasta alcanzar un punto mínimo con una concentración de solvente 0.75 respecto a los monómeros totales. Se comparó el efecto de dos tipos de comonómeros en terpolímeros de PAN en términos de su densidad y estabilización. El comonómero acetato de vinilo favorece la densidad y la reacción de ciclización en los terpolímeros, sugiriendo un proceso de estabilización más completo comparado con los terpolímeros que contienen el comonómero acrilato de metilo.

### Agradecimientos.

Este estudio se ha llevado a cabo dentro del plan de estudios del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería del Instituto Tecnológico Nacional / Instituto Tecnológico de Aguascalientes bajo el programa de becarios Conacyt.

### Referencias.

- Morris E.; Weisenberger M.; Bradley S.; Abdallah M.; Mecham S.; Pisipati P.; McGrath J. *Polymer* 2014; 55; 6471-6482.
- Ju A.Q.; Li M.J.; Luo M.; Ge M. *Chin. Chem. Lett.* 2014; 25; 1275-1278.
- Ravindra V.G.; Dong W.C.; Sung C.H. *Carbon* 2017; 121; 502-511.
- Khashayar B.; Jeffrey S.C.; Gelayol G.; Mino N.; Hamid K. *Polym. Degrad. Stab.* 2016; 131; 53-61.
- Ashley M.; Matthew C.W.; Mohamed G.A.; Sue J.M.; Frederic V.; Hippolyte G.; Soydan O.; Felix L.P.; Cliff E.; Dave J.; Amit K.N. *Carbon* 2016; 101; 245-252.
- Fei H.; Yonggen L.; Li C.; Ligu L.; Junqi J. *J Mater Sci.* 2018; 53; 8232-8240.
- Yusof N.; Ismaill A.F. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2012; 93; 1-13.
- Xue Y.; Liu J.; Liang J. *Polym. Degrad. Stab.* 2013; 98; 219-229.
- Arbab S.; Zeinolebadi A. *Polym. Degrad. Stab.* 2017; 139; 107-116.
- Zhao R.; Sun P.; Liu R.; Ding Z.; Li X.; Liu X.; Zhao X.; Gao Z. *Appl. Surf. Sci.* 2018; 433; 321-328.

11. Moskowitz J.D.; Wiggins J.S. Polym. Degrad. Stab. 2016; 125; 76-86.
12. Alcalá D. Análisis de sistemas de copolimerización acrilonitrilo-acetato de vinilo para la obtención de fibras de carbón de baja pureza. Tesis MC. Instituto Tecnológico Nacional/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, enero 2016.
13. Golkarnarenji G.; Naebe M.; Church J.S.; Badii K.; Bab A.; Atkiss S.; Khayyam H. J. Ind. Eng. Chem. 2017; 49; 46-60.
14. Arbad S.; Zeinolebadi A. Polym. Degrad. Stab. 2013; 98; 2537-2545.
15. Ouyang Q.; Cheng L.; Wang H.; Li K. Polym. Degrad. Stab. 2008; 93; 1415-1421.

## Nuevo monómero heterofuncional polimerizable por radicales libres y vía oxidativa

Alain S. Conejo-Dávila, Angélica Domínguez-Aragón, Claudia A. Hernández-Escobar, Alejandro Vega-Rios, Sergio G. Flores-Gallardo, E. Armando Zaragoza-Contreras

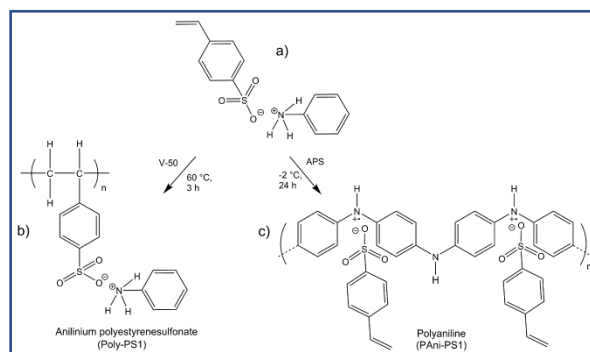
Departamento de Ingeniería y Química de Materiales. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih., México. E-mail: armando.zaragoza@cimav.edu.mx

**Resumen:** Se reporta la síntesis y polimerización de un nuevo monómero heterofuncional, 4-estirensulfonato de bencenamino (PS1), que contiene un grupo vinilo y un grupo anilinio. El grupo vinilo se polimerizó mediante polimerización por radicales libres, produciendo poliestirensulfonato, mientras que el grupo anilinio se polimerizó mediante polimerización oxidativa, produciendo polianilina conductora (sal de esmeraldina base). La caracterización por espectroscopia infrarroja y la morfología indicaron claras diferencias entre cada polímero. También se observaron diferencias en la fase acuosa, siendo el poliestirensulfonato soluble en agua, mientras que la polianilina fue sólo dispersable en agua.

### Introducción.

Los monómeros son pequeñas moléculas que se unen para formar macromoléculas de alto peso molecular; es decir, los monómeros son los componentes básicos de los polímeros [1]. Existen diferentes tipos de monómeros sintéticos, que pueden clasificarse según sus grupos funcionales y que son adecuados para algún tipo de mecanismo de polimerización específico; por ejemplo, los monómeros vinílicos, incluidos los enlaces dobles carbono-carbono polimerizables (C=C), son especialmente adecuados para polimerizaciones en cadena y monómeros con grupos funcionales reactivos, como alcohol, amina, epoxi o ácido carboxílico, para la polimerización por etapas [2].

Aquí presentamos un nuevo monómero que tiene la particularidad de contener grupos reactivos que les permiten polimerizar a través de diferentes mecanismos. La polimerización de estos monómeros mediante polimerización por radicales libres produce un polímero de vinilo, mientras que mediante polimerización oxidativa se obtiene polianilina sal de base de emeraldina. En este reporte, demostramos la polimerización y la caracterización de productos obtenidos por ambas rutas de síntesis a partir de PS1 (Figura 1). La posibilidad de tener grupos funcionales que propagan a través de diferentes mecanismos permite el diseño de sistemas en donde los beneficios de los polímeros vinílicos y los polímeros conductores intrínsecos pueden ser utilizados de manera ventajosa. Estas características permiten visualizar diversas aplicaciones, por ejemplo, en sensores químicos, dispositivos de almacenamiento de energía o en celdas fotovoltaicas.



**Figura 1.** Esquema de polimerización de PS1. a) Estructura de PS1, b) polimerización por radicales libres iniciada con V-50 a 60 °C y c) polimerización oxidativa usando APS como agente oxidante a -2 °C.

### Parte experimental.

#### Materiales.

La anilina (Sigma-Aldrich) se destiló al vacío y se almacenó en refrigeración antes de su uso, el dihidrocloruro de 2,2'-Azobis (2-metilpropionamida) (V-50) (Acros Organics) y el persulfato de amonio (APS) (Aldrich Co.) se recrystallizaron respectivamente en etanol y agua tridistilada. El 4-estirensulfonato de sodio.XH<sub>2</sub>O (SSS) (Aldrich Co.), ácido acrílico (Aldrich Co.) y ácido clorhídrico (Fermont) se usaron tal como se recibieron.

#### Experimentación.

La polimerización por radicales libres de PS1 se realizó de la siguiente manera: se disolvieron 2 g (0,0072 moles) de PS1 en 80 mL de agua tridistilada y se vertieron en un reactor provisto de agitación

magnética, condensador de vapor y flujo de nitrógeno. La solución de monómero se calentó a 60 °C y se burbujeó nitrógeno durante 20 min. Luego, se inyectó una solución de 0.02 g (7.37E-5 mol) de V-50 en 10 mL de agua tridestilada para iniciar la polimerización (1% en peso con respecto a el peso del monómero). La polimerización se dejó durante 120 min en presencia de atmósfera de nitrógeno y agitación magnética. El polímero, poli(bencenaminium 4-estirenosulfonato) (Poly-PS1), se lavó con acetona para eliminar impurezas.

Para la polimerización de PS1, a través de la ruta oxidativa se disolvieron 0,5 g (0,0018 mol) de PS1 en 20 mL de agua tridestilada. Posteriormente, se preparó una solución de APS (0,5161 g, 0,00216 mol) en agua tridestilada (10 mL). Para iniciar la polimerización, se añadió la solución de APS a la solución de PS1. El sistema se dejó polimerizar durante 24 h a -2 °C. La relación molar de PS1 a APS fue de 1.0 a 1.2. La polianilina obtenida se designó como PAni-PS1.

#### Instrumentación.

Tanto el monómero como los productos de polimerización por polimerización de radicales libres y vía oxidativa se caracterizaron usando un espectrómetro de infrarrojos (GX-FTIR, Perkin Elmer). Los espectros se obtuvieron por reflectancia con un accesorio ATR (reflectancia atenuada total). La morfología se caracterizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, JSM-7401F, Jeol Ltd.) en modo transmisión (STEM). Para PAni-PS1, se redispersaron dos gotas de la dispersión prístina en 20 mL de agua y se sonicaron durante 1 min; luego, se colocó una gota de dilución en una rejilla de cobre cubierta de carbón. Para Poly-PS1, se tomó una gota directamente de la solución de polímero y se depositó en la rejilla.

### Resultados y discusión.

#### Caracterización del monómero.

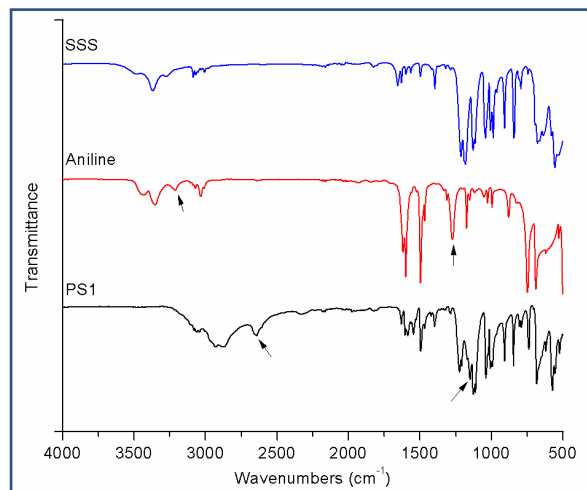
La caracterización de PS1 se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja, Figura 2; para fines de comparación, se incluyeron los espectros de anilina y SSS. El espectro de PS1 se compone básicamente de señales de los materiales originales (anilina y SSS). Donde las señales muestran claramente el intercambio de contraión en el SSS (ion de sodio por ion de anilinio). El espectro también hace evidente la cuaternización de la amina primaria en la anilina (Ar-

NH<sub>2</sub>) para formar el ion anilinio (Ar-N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>). Las bandas más destacadas en el espectro de PS1 son: una banda ancha entre 3200 y 2700 cm<sup>-1</sup>, con picos a 2930 y 2876 cm<sup>-1</sup>, lo que evidenció la reacción de cuaternización, ya que el enlace de amina primaria (N-H) en las bandas de presentación de anilina a 3450 y 3350 cm<sup>-1</sup>, atribuidas respectivamente a tensiones asimétricas y simétricas del enlace N-H. La anilina también muestra una banda a 3220 cm<sup>-1</sup>, que se consideró como una interacción entre la banda a 3350 cm<sup>-1</sup> y el sobretono de la banda a 1610 cm<sup>-1</sup> correspondiente al tijeeteo del grupo NH<sub>2</sub>. En el caso de PS1, este sobretono se desplazó a 2640 cm<sup>-1</sup> debido a la cuaternización de las aminas. En esta misma área, se observaron tres pequeños picos, uno a 3084 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al enlace C-H del grupo vinilo y los otros dos a 3064 y 3040 cm<sup>-1</sup>, atribuidos al estiramiento del C-H enlace de los anillos aromáticos presentes tanto en el anilinio como en el grupo bencensulfonato. Además, debe observarse que el espectro de anilina muestra la señal correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C-N a 1270 cm<sup>-1</sup>, pero en el espectro de PS1 esta banda se observa a 1150 cm<sup>-1</sup>. Este cambio se atribuyó al cambio de amina primaria por amina cuaternaria, como sucedió con las señales anteriores. La disminución de las señales en 1617 y 1600 cm<sup>-1</sup> en la anilina, que corresponde a las vibraciones del enlace N-H, se atribuyó a las mismas causas. La descripción de las bandas de anilina coincide con la reportada por Zhu et al [3]. Otras señales importantes son las que pertenecen al grupo SO<sub>2</sub> en el bencensulfonato; para el PS1 a 1225 y 1206 cm<sup>-1</sup> y para SSS a 1212 y 1184 cm<sup>-1</sup> atribuidos a vibraciones simétricas y simétricas, respectivamente. El cambio se atribuyó al cambio de contraión, anilinio por sodio. Finalmente, las señales a 1037 cm<sup>-1</sup>, asociadas con la vibración de estiramiento simétrica de los grupos SO<sub>3</sub> [4], y a 1151 y 1126 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a las vibraciones del enlace S = O en compuestos en estado cristalino, son observado en ambos espectros (PS1 y SSS) [5].

#### Polimerización y caracterización de PS1.

PS1 tiene la capacidad de polimerizar vía radicalica y vía oxidativa porque contiene grupos funcionales apropiados para este propósito. La polimerización por radicales a través del grupo vinilo se inició con un iniciador de radicales libres; sin embargo, debe tenerse en cuenta que el grupo de anilinio, que

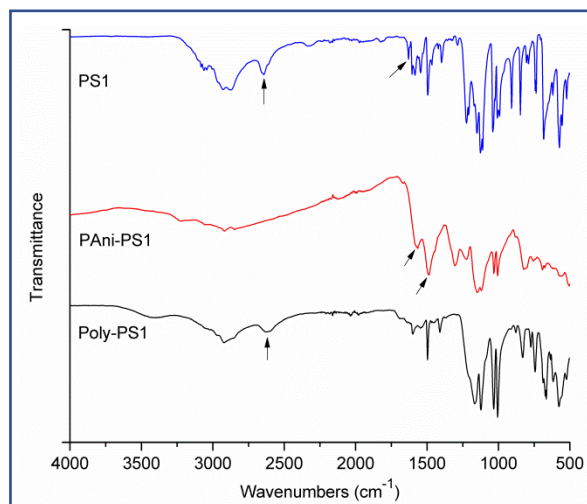
promueve la polimerización oxidativa, también puede ser susceptible a la polimerización. Varias familias de iniciadores poseen grupos oxidantes; por ejemplo, peróxidos y persulfatos, que pueden desencadenar la polimerización oxidativa del grupo anilinio, tal vez preferiblemente que la polimerización por radicales. Por esta razón, se decidió utilizar un iniciador azo, en este caso, dihidrocloruro de 2,2'-Azobis (2-metilpropionamida) (V-50).



**Figura 2.** Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR) de PS1. Los espectros de anilina y estirensulfonato sódico se incluyeron con fines comparativos

La Figura 3 muestra los espectros infrarrojos de los polímeros obtenidos mediante polimerización por radicales libres, Poly-PS1 iniciado con V-50, y mediante polimerización oxidativa, PAni-PS1 usando APS como agente oxidante. El espectro de PS1 se incluyó con fines de comparación. El espectro de PAni-PS1 muestra las dos bandas más comúnmente informadas para una polianilina, a 1580  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de estiramiento del enlace CN en grupos quinoides y a 1496  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida al mismo enlace, pero en grupos benzenoides [6]. Vale la pena señalar que también se observó la banda del enlace C-N en aminas, pero esta banda no se observó en PS1, que se atribuyó a la cuaternización; sin embargo, debido a que la polianilina esmeraldina base contiene aminas secundarias. Dicha señal estaba presente en PAni-PS1 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , desplazada al campo inferior con respecto a la señal observada en anilina (1270  $\text{cm}^{-1}$ ). Poly-PS1, por otro lado, presentó el sobretono observado en PS1 a 2620  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que el grupo de anilinio estaba presente como el contraíón del poliestirensulfonato.

El resto de las señales fueron básicamente las que se discutieron para PS1. Finalmente, para los tres espectros, en la región entre 1300 y 950  $\text{cm}^{-1}$  se observaron las señales del grupo sulfato, en el caso de ambos polímeros, varias de las señales aparecen fusionadas, a diferencia del PS1 en el que se detectó una señal bien definida observado, esto se atribuyó al hecho de que en los polímeros hay un mayor grado de interacciones intermoleculares que pueden enmascarar las señales. Cabe señalar que este comportamiento se observa comúnmente en los sistemas de polianilina-poliestireno sulfonato [7]. Del análisis de espectros, quedó claro que ambos polímeros son diferentes, en particular, las señales en polianilina a 1580 y 1496  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas respectivamente a los grupos quinoides y benzenoides, y para Poly-PS1 el sobretono a 2620  $\text{cm}^{-1}$  y la ausencia de la pequeña banda a 1635  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de estiramiento del enlace C = C del grupo vinilo presente en PS1, indicaron que la estructura de cada polímero era diferente.

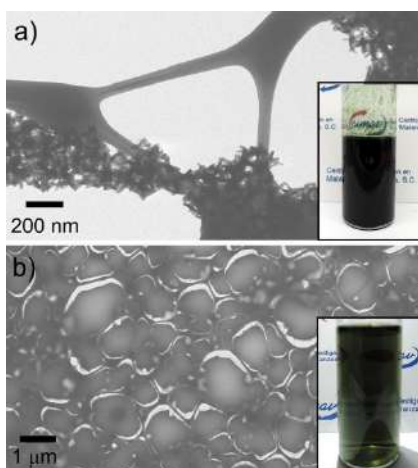


**Figura 3.** Espectros infrarrojos del poli(bencenaminio 4-estirensulfonato) (Poly-PS1) y de la polianilina sal de emeraldina base (PAni-PS1). El espectro de PS1 se incluyó para comparar las modificaciones debidas al mecanismo de polimerización.

### Morfología

Poly-PS1 y PAni-PS1 se caracterizaron por microscopía electrónica para observar las diferencias en la microestructura, Figura 4. De la figura, se vio claramente que las morfologías son completamente diferentes. La morfología similar a la fibra es bastante común [8], PAni-PS1 presenta este tipo de morfología, mostrando fibras cortas con un diámetro

cercano a 20 nm. Poly-PS1 (Figura 4b), por otro lado, muestra una película semicontinua, los espacios vacíos observados pueden estar relacionados con la rigidez del material, ya que en su forma macroscópica las películas de este polímero son muy frágiles.



**Figura 4.** Efecto del mecanismo de polimerización sobre la morfología del polímero. a) PANi-PS1 y b) Poly-PS1. Los insertos muestran ambos polímeros en la fase acuosa.

Además de lo anterior, ambos polímeros tienen características muy diferentes cuando se exponen a un disolvente. Por ejemplo, la polianilina puede formar dispersiones altamente estables en el agua, dependiendo del tipo de contraión [9]. El caso de la polianilina obtenida con dodecilsulfonato de anilinio produce dispersiones de polianilina muy estables; sin embargo, la polianilina del ácido clorhídrico tiene una estabilidad coloidal muy pobre. En el caso del poliestireno sulfonato, es bien sabido que es soluble en agua; Poly-PS1 no es la excepción, ya que es soluble tanto en agua como en etanol. La Figura 4 (insertos) muestra los polímeros en la fase acuosa; como se ve, PANi-PS1 produce dispersiones muy estables con el característico color verde de las sales de emeraldina base. Poly-PS1, por otro lado, produce una solución semitransparente con un color verde claro, lo que indica que parte del radical de anilinio se sometió a polimerización oxidativa en presencia de V-50. Sin embargo, también debe observarse que el polímero se purificó disolviéndolo en etanol y luego precipitando con acetona, pero el color verde de la solución acuosa no se eliminó, lo que indica que una pequeña fracción de polianilina se une fuertemente al poliestirensulfonato.

### Conclusión.

La presencia de los dos grupos funcionales polimerizables en PS1 hizo posible sintetizar dos polímeros completamente diferentes; uno, poliestirensulfonato, obtenido mediante polimerización por radicales libres, y el otro, polianilina, obtenido por la vía oxidativa. Se realizó la caracterización mediante espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica, que demostró claramente las diferencias químicas y morfológicas, respectivamente. A partir del grupo vinilo y el grupo anilino es posible idear sistemas poliméricos complejos; por lo tanto, la gran diversidad de aplicaciones que pueden derivarse de PS1 y otros monómeros análogos es altamente estimulante. El diseño de sensores químicos, electrodos para supercapacitores y materiales absorbentes para células solares son algunos ejemplos.

### Referencias

- [1] D.A. Tomalia, Birth of a new macromolecular architecture: Dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 294–324.
- [2] G. Odian, Principles of polymerization, Fourth Ed, John Wiley & Sons, 2004.
- [3] H. Zhu, S. Peng, W. Jiang, Electrochemical properties of PANI as single electrode of electrochemical capacitors in acid electrolytes, *Sci. World J.* Article ID (2013) 8 pages.
- [4] D. Arunbabu, Z. Sanga, K.M. Seenimeera, T. Jana, Emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonate: kinetics, monomer reactivity ratios and copolymer properties, *Polym. Int.* 58 (2009) 88–96.
- [5] A.N. Krasovskii, K.K. Kalnin'sh, IR spectra of long-chain alkylsulfonic acids, *J. Appl. Spectrosc.* 26 (1977) 745–749.
- [6] W. Shao, R. Jamal, F. Xu, A. Ubul, T. Abdiryim, The effect of a small amount of water on the structure and electrochemical properties of solid-state synthesized polyaniline, *Materials (Basel)*. 5 (2012) 1811–1825.
- [7] T. Dai, Y. Jia, Supramolecular hydrogels of polyaniline-poly(styrene sulfonate) prepared in concentrated solutions, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 2550–2558.



- [8] L.I. Dan, J. Huang, R.B. Kaner, Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 135–145.
- [9] M.R. Nabid, R. Sedghi, P.R. Jamaat, N. Safari, A.A. Entezami, Synthesis of Conducting Water-Soluble Polyaniline with Iron ( III ) Porphyrin, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 2929–2934.

**Agradecimientos.**

Este proyecto es financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del Proyecto: 288802. También agradecemos a CONACYT por la beca otorgada a Alain S. Conejo-Dávila (627922). Finalmente, queremos agradecer a Luis de la Torre, Daniel Lardizabal y Wilber Antunez por su valioso apoyo durante el desarrollo de este proyecto.

## Predictions for Boger fluids and contraction flow under various configurations and aspect ratios

J. Esteban López-Aguilar<sup>a,b\*</sup>, Hamid R. Tamaddon-Jahromi<sup>b</sup>, Michael F. Webster<sup>b</sup>

a) Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, CDMX, 04510, Mexico; b) Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Swansea University, College of Engineering, Bay Campus, Fabian Way, Swansea, SA1 8EN, UK; \*Corresponding author email: [jlopezaguiar@unam.mx](mailto:jlopezaguiar@unam.mx)

**Abstract:** This work presents a comparative modelling study against the experimental findings of Boger (1987),<sup>1</sup> when observing abrupt circular contraction flow of Boger fluids (of constant shear-viscosity and high-elasticity), here paying attention to a polyacrylamide PAA/corn-syrup CS solution (Fluid-1). Three geometries, with contraction-ratios 2:1, 4:1, and 8:1 are cited. Fluid1 expressed essentially a Maxwellian characteristic relaxation-time. Vortex-dynamics evolution with flow-rate rise showed continual salient-corner vortex growth in small aspect-ratios, whilst relatively large aspect-ratios display coexistence of lip and salient-corner vortices at intermediate flow-rates. Ultimately, and with further shear-rate increase, the lip-vortex was found to completely engulf the diminishing salient-corner vortex, forming an elastic-corner vortex. Here, predictions with an advanced hybrid finite element/volume ( $f_e/f_v$ ) sub-cell algorithm are able to elucidate the rheological properties that dictate such alternative vortex-enhancement patterns. This is achieved by employing the novel swIM constitutive model, with their strong control on elongational properties. Moreover, this work goes hand-in-hand with the counterpart matching of experimental pressure-drops observed in such 4:1 and 8:1 ratio contraction flows, as described by Nigen and Walters (2002).<sup>2</sup> In this, the experimental findings, for severe strain-hardening Boger fluids, reveal significant enhanced pressure-drops above Newtonian counterparts.

### Introduction

This predictive modelling study deals with the prediction of the kinematic response of viscoelastic fluids through circular sharp-cornered contraction geometries of highly-elastic constant-viscosity Boger fluids. The rheometric characterization of such fluids, particularly one studied by Boger,<sup>1</sup> namely a PAA/corn-syrup (Fluid-1), is carried out using the novel swanINNF(q) model.<sup>3-7</sup> This new constitutive model nurtures the well-known viscoelastic FENE-CR paradigm<sup>8</sup> with a generalised non-Newtonian White-Metzner model,<sup>9</sup> in which an extensional dissipative function-provides an extra energetic contribution to match the rising pressure-drop and complex vortex-dynamics reported experimentally.<sup>1-2,5,10</sup>

This work is sectioned into several parts describing the Theoretical Framework adopted, where the conservation principles and the swanINNF(q) are described. Subsequently, the Problem Specification & Numerical Algorithm are provided, which comprise the flow of viscoelastic Boger fluids through circular constrictions of aspect-ratio  $\alpha=\{2,4,6\}$ , for which a hybrid fractional-staged finite-element/finite volume numerical algorithm is utilised, to solve the system of non-linear partial differential equations arising in the description of such systems. With this background, in the Results

section, quantitative predictions of the match streamline patterns are reported, alongside a description of the development of the swanINNF(q) model, based on its predictive capabilities in the match of experimental findings in the context of contraction and contraction-expansion complex flows of Boger fluids. Finally, in the Conclusions section, the main contributions of the present work are described.

### Theoretical framework and numerical algorithm

**Theoretical Framework** The fundamental principles of conservation of mass and momentum may be stated through the equations governing the flow response of viscoelastic fluids under creeping incompressible and isothermal conditions, in non-dimensional form, as follows:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1)$$

$$Re \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{T} - Re \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} - \nabla p, \quad (2)$$

where the flow domain obeys a spatial-temporal bounded description, over which differential-operators apply over space  $x$ , and time  $t$ . The field variables describing the flow are  $\mathbf{u}$ ,  $p$  and  $\mathbf{T}$ , representing, respectively, fluid velocity,

hydrodynamic pressure and the total stress-tensor expressed as:

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\tau} + 2\beta \mathbf{d} . \quad (3)$$

Here, the stress-tensor is decomposed into two parts, a polymeric extra-stress contribution ( $\boldsymbol{\tau}$ ) and a generalised non-Newtonian (solvent) stress contribution ( $\boldsymbol{\tau}_s = 2\beta\phi(\dot{\boldsymbol{\epsilon}})\mathbf{d}$ ). In this,

$\mathbf{d} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T)$  represents the rate-of-deformation tensor, where superscript  $T$  denotes tensor-transpose and  $\phi(\dot{\boldsymbol{\epsilon}}) = 1 + (\lambda_D \dot{\boldsymbol{\epsilon}})^2$  is the extensionally-driven dissipative function and  $\lambda_D$  is the extensional dissipative characteristic time-scale. In addition, the non-dimensional group Reynolds number may be defined as  $Re = \frac{\rho U D}{\mu_o}$ , through characteristic scales

of  $U$  on fluid velocity (mean flow flow-velocity over the characteristic-length  $D$ , representing the constriction radius). The fluid density is denoted by  $\rho$  and a reference viscosity  $\mu_o = \mu_s + \mu_p$  taken as the constant Boger-fluid shear-viscosity for the characteristic viscosity. Accordingly,  $\mu_p$  is a polymeric viscosity and  $\mu_s$  is a solvent viscosity, so that a solvent-fraction (a measure of the solvent content in the polymeric solution) can be expressed as  $\beta = \frac{\mu_s}{\mu_s + \mu_p}$ . With these definitions, creeping

flow conditions are assumed in these flows, for which Reynolds numbers are typically  $Re \sim O(10^{-2})$  or smaller.

**The swanINNF(q) constitutive model** The rheological response of the highly-elastic constant-shear-viscosity Boger solutions considered in this work, is represented by the novel by the swanINNF(q) (or swIM) model.<sup>3-7</sup> This hybrid rheological equation-of-state is devised to reflect the outstandingly high pressure-drops and kinematic-response observed experimentally in the flow of Boger fluids through benchmark contraction and contraction-expansion settings.<sup>1-2,5,10</sup> The swIM model is soundly-based, being derived from two well-respected models, the FENE-CR<sup>8</sup> model and a White-Metzner model.<sup>9</sup>

The swIM model may be expressed in configuration-tensor  $\mathbf{A}$ -form, as:

$$Wi \overset{\nabla}{\mathbf{A}} + f[Tr(\mathbf{A})](\mathbf{A} - \mathbf{I}) = 0 . \quad (4)$$

Here,  $\overset{\nabla}{\mathbf{A}}$  is the upper-convected material-derivative of the configuration-tensor, defined by:

$$\overset{\nabla}{\mathbf{A}} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{A} - (\nabla \mathbf{u})^T \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot (\nabla \mathbf{u}) . \quad (5)$$

The non-dimensional group Weissenberg number  $Wi = \lambda_1 \frac{U}{L}$  modulates the non-linear viscoelastic response of the swIM model, for which  $\lambda_1$  represents the relaxation-time. Then, rise in  $Wi$  may be generated through deformation-rate increase, fixing the fluid elastic character through  $\lambda_1$ , whilst the flow-rate  $Q$ -dynamics are increased.

The corresponding structural-functional  $f[Tr(\mathbf{A})]$  for the FENE-CR model is given by:

$$f[Tr(\mathbf{A})] = \frac{1}{1 - \frac{Tr(\mathbf{A})}{L^2}} . \quad (6)$$

Additionally, the Kramers rule relates extra-stress and configuration tensors in the following manner:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1-\beta}{Wi} \phi(\dot{\boldsymbol{\epsilon}}) f[Tr(\mathbf{A})](\mathbf{A} - \mathbf{I}) . \quad (7)$$

Hence, the total stress-tensor for the swIM model is:

$$\mathbf{T} = \frac{1-\beta}{Wi} \phi(\dot{\boldsymbol{\epsilon}}) f[Tr(\mathbf{A})](\mathbf{A} - \mathbf{I}) + 2\beta\phi(\dot{\boldsymbol{\epsilon}})\mathbf{d} . \quad (8)$$

Here,  $\mathbf{I}$  is the identity tensor and  $L^2$  stands for an extensibility-parameter (dumbbell chain-length) in the FENE-CR contribution.

#### Problem specification & numerical algorithm

On flow boundary boundary-conditions, the flow specification is as follows. No-slip is taken on boundary walls, and shear-free symmetry is imposed on the flow-centreline. At flow-inlet, velocity and stress are specified, according to the flow-rate setting, akin to fully-developed shear-flow. Then, through a steady-state solution continuation procedure, initial conditions from a prior flow-rate solution may be accessed, and under more severe-flow parameter selection, feed-forward exit-procedures may be used on velocity-gradient components to accelerate convergence.<sup>5,11</sup> Generally, a flow-rate-increase mode is adopted through a series of steady-state solutions, as appropriate and as prescribed elsewhere.<sup>3</sup>

**Hybrid subcell finite-element/ finite-volume scheme** The numerical algorithm used in this article work is based on a hybridised finite-element (*fe*) and finite-volume (*fv*) scheme. Such a formulation expresses both time-stepping and fractional-staged (three) equation-structure. On the momentum-continuity equation doublet, *fe*-discretisation is selected following incremental pressure-correction form, grafted upon a Taylor-Petrov-Galerkin structure. On the constitutive stress-equation, *fv*-discretisation is applied. Such a space-time discretisation selection respects equation-type specification. Accordingly, Galerkin-type *fe*-specification approximation is selected for momentum-continuity balance equations, applied on parent triangular tessellations; whilst a subtended subcell/cell-vertex *fv*-discretisation is applied to the constitutive equation on stress-tensor components. Further details on the numerical scheme and its detailed implementation characteristics, can be found in Wapperom and Webster<sup>12</sup>; Aboubacar and Webster<sup>13</sup>; Webster et al.<sup>14</sup>

Additional and latest aspects of improved stabilization techniques for viscoelastic flow employed are summarized as follows. The set of such stabilization techniques are the VGR-correction (velocity-gradient recovery with shear-free inhomogeneous extensional deformation symmetry at the centreline),<sup>5,11</sup> the ABS-*f* correction (regularisation of the problem through the absolute-value imposition on the structure-network functional  $f[Tr(\mathbf{A})]$  in the constitutive equation)<sup>5,11</sup>. Positive-definiteness of the problem is promoted through the use of configuration variables in the constitutive equation;<sup>3-7</sup> continuation through steady-state solutions via flow-rate *Q*-rise, as opposed to elasticity-increase.<sup>5,11</sup>

## Results and discussion.

**Some relevant previous results - Genesis of the swanINNFM (swIM) model** The family of models within the swanINNFM fluids, the first swIM model was devised to match the long-standing experimental pressure-drop results reported by Rothstein and McKinley,<sup>10</sup> in the flow of Boger viscoelastic solutions through aspect-ratio  $\alpha=4$  circular rounded-corner contraction-expansion flow-setting.<sup>3</sup> In this work, a quadratic-form of the swIM model proved successful in matching experimental excess pressure-drops of over 100% with respect to

the Newtonian reference, with the identification of transitions from steady and transient flow-phases, and correlation of such responses with the material functions of such fluids. Here, extensional viscosity and its adjustment through an extensionally-driven dissipative time-scale  $\lambda_D$ , appeared as the leading factor to match such experiments.

In a subsequent study by López-Aguilar et al.,<sup>5</sup> the swIM model was tested to replicate the pressure-drops and flow-structure of Boger fluids through circular sharp-cornered contraction-expansions of aspect-ratio  $\alpha=\{2,4,6,8,10\}$ . Here, more stringent flow-conditions were tackled, posed by the demanding sharp-cornered tips of the constrictions and the notably broad aspect-ratio range. In the extreme  $\alpha=10$  case, the level of excess pressure-drop (*epd*) matched, reached over 600% with respect to the Newtonian counterparts. Here, a rich vortex-dynamics yielded phases of salient-corner, lip-vortex and elastic-corner vortex phases with *Q*-rise, led by extensional viscosity strength in phasing and normal-stresses in internal vortex-structure. This work posed fundamental questions on the approximation of material properties, particularly on the multi-mode relaxation time and viscosity estimations. To answer this, a sister swanINNFM rheological equation-of-state, the so-called swAM model, was proposed.<sup>6</sup> This model is based on a continuous-spectrum approach, adjusting extensional-viscosity and relaxation-time through functional coefficients of shear and extensional deformations.

## Comparison in predictions across geometric contraction-ratios

With all this background is that we come back to the key experimental findings in flow-structure reported by Boger<sup>1</sup> of the flow of highly-elastic constant shear-viscosity fluids through circular sharp-cornered contractions of aspect-ratio  $\alpha=\{2,4,16\}$ . To represent such Boger solutions, the parent swIM model is utilised, with which predictive solutions are illustrated under swIM[ $L=5$ ,  $\lambda_D=0.1$ ,  $\beta=0.9$ ] parameter-set (see rheometric response in Fig.1), and provide direct comparison on major findings across contraction-ratios, taken against increasing flow-rate *Q* (as performed experimentally) and charted through *Wi*-rise. In Fig.2, a chart is provided on the vortex-dynamics across low, intermediate and high levels of flow-rate of a PAA/ CS solution (Fluid-1) Boger fluid reported in Boger.<sup>1</sup> Here,  $\alpha=4$  and 16

aspect-ratio geometries display salient-corner vortices (scv) at low flow-rates, that evolve into coexistent lip (lv) and salient-corner vortices (ecv) with  $Q$ -increase, to finally display domination of convex and strong elastic-corner vortices at relatively high flow-rates. Accordingly, streamline field-patterns in Fig.3, extracted from predictive solutions under swIM [ $L=5$ ,  $\lambda_D=0.1$ ,  $\beta=0.9$ ], display similar evolution under  $Q$ -rise for  $\alpha=\{4,8\}$ . Notably,  $\alpha=8$ -case in the range  $Wi=[3,5]$  shows a marked coexistence of a lip and salient-corner vortex. In contrast for  $\alpha=2$  solutions, a growing salient-corner vortex intensifies and grows directly into a convex structure. Informative overall trends can be gathered from the line-graph of Fig.4. This data conveys the corresponding trend in movement on vortex-intensity; where lip-vortex appearance is also recorded in the larger contraction-ratio  $\alpha=8$  (dots in Fig.4). Then, taken at low flow-rate ( $Wi=1$ ) and the first row of Fig.3, comparable vortex-structure are discerned across all three aspect ratios, gathering common concave-shaped separation-lines (referenced to the salient-corner recess), and with practically identical salient-corner vortex-intensity of  $-\Psi_{min}=O(10^{-4})$ .

Within the intermediate flow-rate regime of  $Wi=[3, 5]$ , more interesting distinction can be withdrawn. At ( $Wi=3$ ), second row of Fig.3, both  $\alpha=\{2, 4\}$  solutions retain scv-intensity of  $-\Psi_{min}=O(4*10^{-3})$ , yet proving one order-of-magnitude larger rotational intensity than at ( $Wi=1$ ). With ( $\alpha=8$ ,  $Wi=3$ ), there is a relatively marginal decline in scv-intensity to  $-\Psi_{min}=O(3*10^{-3})$ , whilst also supporting some energy transfer to the onset of a lip-vortex, of intensity one order-of-magnitude lower, i.e.  $-\Psi_{min}=O(5*10^{-4})$ . As above, here vortex separation-lines retain their concave-shaped form. At the more dynamic level of ( $Wi=5$ ), corresponding to the third row of Fig.3, for  $\alpha=8$ , there is a sudden burst of activity, with an increase of two orders orders-of-magnitude in lip-vortex rotational intensity, from  $Wi=3$  (row-two) to  $Wi=5$  (row-three). Simultaneously, the standing scv-intensity triples to  $-\Psi_{min}=O(9*10^{-3})$ . Now, and for the first time, conspicuously, the vortex separation-line begins to adjust in shape around the lip-vortex zone, depicting somewhat of a more convex-to-concave- delineation. In contrast, neither of the lower ratio  $\alpha=\{2, 4\}$  solutions pick up any sign of lip-vortex activity, whilst their scv-intensities

reflect levels comparable to those of {lip-vortex,  $\alpha=8$ }, being slightly larger at  $-\Psi_{min}=O(2*10^{-2})$ .

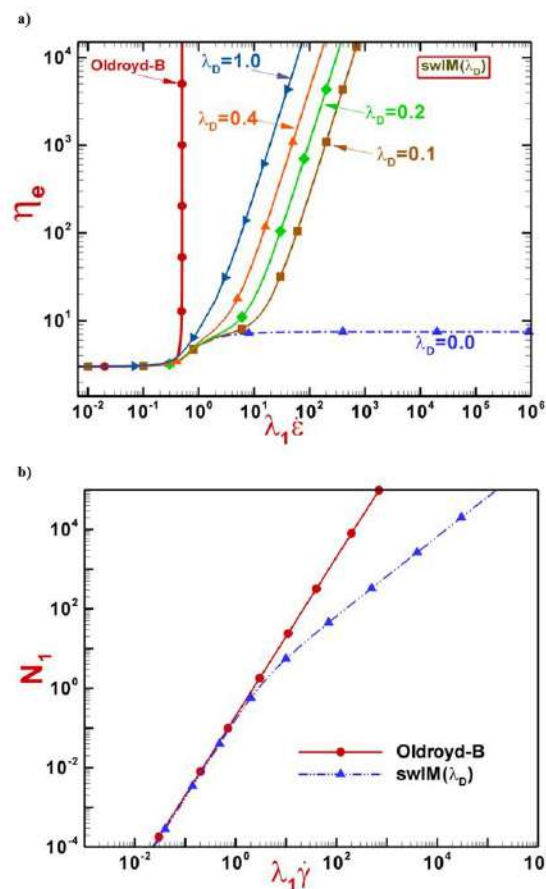


Figure 1. a) Extensional viscosity and b) first normal-stress difference; Oldroyd-B and swIM models,  $\lambda_D=[0.0-1.0]$ ,  $\beta=0.9$ ,  $L=5$

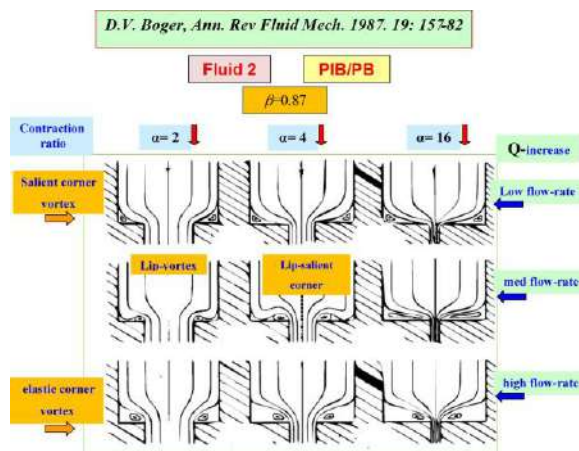


Figure 2. Boger Fluid1 (polyacrylamide PAA/corn-syrup CS);  $\beta=0.73$ , increasing flow-rate, contraction-ratios  $\alpha=\{2, 4, 16\}$

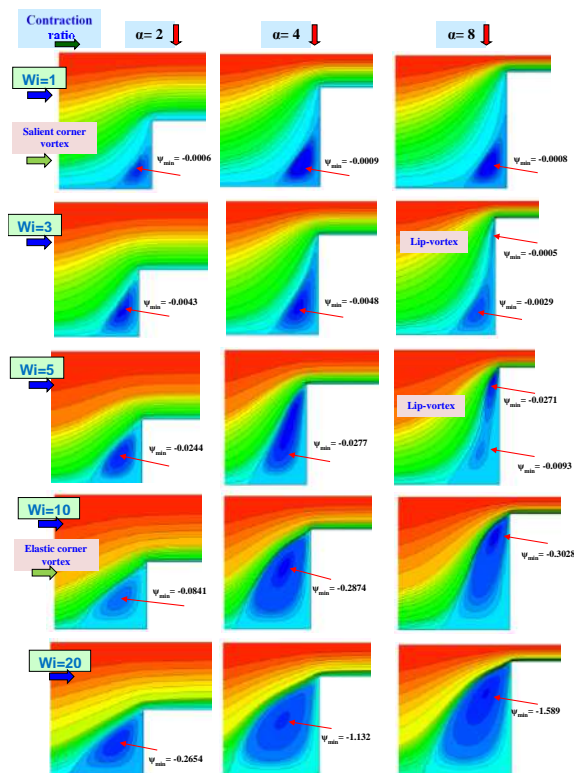


Figure 3. Streamlines,  $Wi=[1-20]$ , swIM model [ $L=5, \lambda_D=0.1, \beta=0.9$ ]; contraction-ratios  $\alpha=\{2, 4, 8\}$

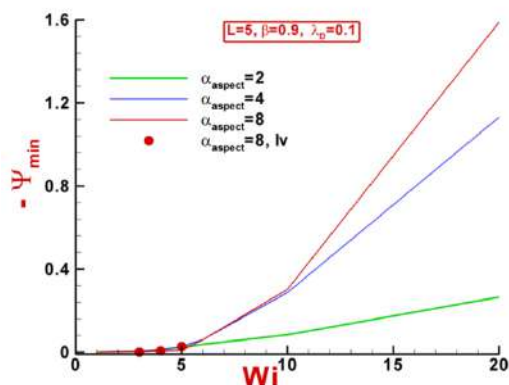


Figure 4. Vortex-intensity ( $-\Psi_{min}$ ),  $1 \leq Wi \leq 20$ ; swIM model [ $L=5, \lambda_D=0.1, \beta=0.9$ ]; contraction-ratios ( $\alpha=2, 4, 8$ )

On entering the high flow-rate regime of  $Wi=[10, 20]$ , rows four and five of Fig.3, now the vortex separation-line clearly displays convex-shape in  $\alpha=\{4, 8\}$  solutions; and by implication also, at  $\alpha=2$ , though with less prominent outward bulge into the core flow. All three ratio-solutions now convey a prominent single standing elastic-corner vortex in the recess zone. Nevertheless, the ( $\alpha = 8, Wi=10$ )

solution (row-four of Fig.2) is disparate, in that its elastic-corner vortex has an evolution history from a coexistent lip- and salient-corner vortex vortex-structures. Alternatively, both  $\alpha=\{2,4\}$  solutions provide an elastic-corner vortex delivered from a growing salient-corner vortex alone. For the sake of completeness, the counterpart  $ecv$ -intensities for  $\alpha=\{2, 4, 8\}$  solutions are:  $-\Psi_{min}=\{O(0.08), O(0.29), O(0.30)\}$  at ( $Wi=10$ );  $-\Psi_{min}=\{O(0.27), O(1.1), O(1.6)\}$  at ( $Wi=20$ ), see Table 1.

Table 1. Vortex-intensity ( $-\Psi_{min}$ ) across  $\alpha=\{2,4,8\}$  and  $Q=[1,20]$

$\alpha \gamma$	2	4	8
$Wi=1$	0.0006	0.0009	0.0008
$Wi=3$	0.0043	0.0048	0.0005
			0.0029(lip) <sup>a)</sup>
$Wi=5$	0.0244	0.0277	0.0093
			0.0271(lip)
$Wi=10$	0.0841	0.2874	0.3028
$Wi=20$	0.2654	1.132	1.589

a) = lip-vortex intensity

These vortex evolution patterns concur well with Boger Fluid 1 (PAA/CS) findings of Boger [1] (Fig.2). Particularly notable is the trend observed for aspect-ratios ( $\alpha \geq 4$ ), and the movement of the vortex rotation-eye gravitating towards the re-entrant corner with increasing flow-rate.

### Conclusions

Findings in this study go some way to replicating the experimental observations of Boger,<sup>1</sup> on flow structures generated in three circular contraction flows of different aspect-ratios of  $\alpha=\{2, 4, 8\}$ . Predictions reveal the delicate rheological balances at play, to match such response and reflect in the swIM model, taking into account the separate and combined influences of extensional viscosity and first normal normal-stress difference. Accordingly, elusive lip-vortices have been captured, as well as transition phases between salient and lip-vortices, coalescence and the establishment of elastic-corner vortices. Predictions permit fine interrogation of such phenomena. The flow history through flow-rate  $Q$ -rise, provides the key to recognising the dominant characteristics here.

Of particular note across contraction-ratio  $\alpha =\{2, 4, 8\}$  solutions, is the gradually shifting upwards of the vortex-centre loci. This is being attracted towards the re-entrant corner, yet the relative positions of vortex-centre loci, clearly display dependency upon their evolution history through

flow-rate rise. These vortex evolution patterns concur well with Boger Fluid 1 (PAA/CS) findings of Boger<sup>1</sup>, in terms of prominent for aspect-ratios ( $\alpha \geq 4$ ), and the movement of the vortex-eye gravitating towards the re-entrant corner with increasing flow-rate.

### Acknowledgements

Support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, Mexico), from UNAM (Mexico) under the projects PAIP 5000-9172 and PAPIIT IA105818, and from the Zienkiewicz Centre for Computational Engineering, Swansea University, UK, are gratefully acknowledged.

### References

- (1) Boger, D. V. Viscoelastic flows through contractions. *Ann. Rev. Fluid Mech.* **1987**, 19, 157-82.
- (2) Nigen, S.; Walters, K. Viscoelastic contraction flows: comparison of axisymmetric and planar configurations. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **2002**, 102, 343-359.
- (3) Tamaddon-Jahromi, H. R.; Garduño, I. E.; López-Aguilar, J. E.; Webster, M. F. Predicting excess pressure drop (epd) for Boger fluids in expansion-contraction flow. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **2016**, 230, 43-67.
- (4) López-Aguilar, J. E.; Webster, M. F.; Tamaddon-Jahromi, H. R.; Walters, K. Numerical vs experimental pressure drops for Boger fluids in sharp-corner contraction flow, *Phys. Fluids* **2016**, 28, 103104.
- (5) López-Aguilar, J. E.; Webster, M. F.; Tamaddon-Jahromi, H. R.; Pérez-Camacho, M.; Manero, O. Contraction-ratio variation and prediction of large experimental pressure-drops in sharp-corner circular contraction-expansions - Boger fluids. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2016**, 237, 39-53.
- (6) López-Aguilar, J. E.; Webster, M. F.; Tamaddon-Jahromi, H. R.; Manero, O.; Binding, D.M.; Walters, K. On the use of continuous spectrum and discrete-mode differential models to predict contraction-flow pressure drops for Boger fluids. *Phys. Fluids* **2017**, 29, 121613.
- (7) Tamaddon-Jahromi, H. R.; López-Aguilar, J. E.; Webster, M. F. On modelling viscoelastic flow through abrupt circular 8:1 contractions – matching experimental pressure-drops and vortex structures. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2018**, 251, 28-42.
- (8) Chilcott, M. D.; Rallison, J. M. Creeping flow of dilute polymer solutions past cylinders and spheres, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **1988**, 29, 381-432.
- (9) White, J. L.; Metzner, A. B. Development of constitutive equations for polymeric melts and solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, 7, 1867-1889.
- (10) Rothstein, J. P.; McKinley, G. H. The axisymmetric contraction-expansion: the role of extensional rheology on vortex growth dynamics and the enhanced pressure drop. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2001**, 98, 33-63.
- (11) López-Aguilar, J. E.; Webster, M. F.; Tamaddon-Jahromi, H. R.; Manero, O. High-Weissenberg predictions for micellar fluids in contraction-expansion flows. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2015**, 222, 190-208.
- (12) Wapperom, P.; Webster, M. F. A second-order hybrid finite-element/volume method for viscoelastic flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1998**, 79, 405-431.
- (13) Aboubacar, M.; Webster, M. F. A cell-vertex finite volume/element method on triangles for abrupt contraction viscoelastic flows. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2001**, 98, 83-106.
- (14) Webster, M. F.; Tamaddon-Jahromi, H. R.; Aboubacar, M. Time-Dependent Algorithms for Viscoelastic Flow: Finite Element/Volume Schemes. *Numer. Meth. Par. Diff. Eq.* **2005**, 21, 272-296.

## Síntesis enzimática y Caracterización fisicoquímica de copolímeros de Poly(L-lactido-co-glicólido) obtenidos por polimerización por apertura de anillo.

W.A. Herrera-Kao\*, M. Aguilar-Vega y J.M. Cervantes-Uc

Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.  
Calle 43 No. 130 x 30 y 32, Col. Chuburná de Hidalgo. C.P. 97205, Mérida, Yucatán, México. E-mail:gywahkao@cicy.mx

En este estudio, homopolímeros de L-láctido, LA y glicólido, GA, y sus copolímeros fueron sintetizados a 85°C vía polimerización por apertura de anillo, PAA, utilizando como catalizador una novozyma 435. Calorimetría de Barrido Diferencial, (DSC), Análisis Termogravimétrico, (TGA), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier, FTIR y Difracción de Rayos X, DRX, fueron usados para caracterizar los copolímeros sintetizados. Los resultados obtenidos por FTIR indican que la diferencia más notable en los copolímeros se encuentra en el intervalo de 1250-1000  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a C-O y C-O-C del grupo éster. En este intervalo, la banda que aparece a 1182  $\text{cm}^{-1}$  en el PLA se convierte en una sola banda muy ancha que aparece en 1160  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro en 1245  $\text{cm}^{-1}$  conforme se incrementa la concentración de GA. La combinación de esta banda puede ser atribuida a la formación del copolímero. Por otro lado, la difracción de rayos X muestra casi un 40% de cristalinidad para el PLGA con una concentración de un 50% de GA mientras que cuando la concentración de monómero es menor a un 50% la cristalinidad es de un 25% este comportamiento también es corroborado por DSC. Finalmente, se encontró que la estabilidad térmica del material también depende de la concentración de GA.

### Introducción.

El poli(ácido láctico), PLA y el poli(ácido glicólico), PGA y sus copolímeros son polímeros muy interesantes no solo por su biodegradabilidad sino también por sus aplicaciones biomédicas [1-5]. Las rutas sintéticas para obtener el PLA, PGA y el PLGA son básicamente condensación directa o polimerización por apertura de anillo. La principal desventaja del primer método, es el bajo peso molecular del polímero obtenido[6]. Por su parte, el mecanismo de apertura del anillo requiere el uso de metales pesados (tales como el cloruro de zinc y el trifluoro antimonio) u organometálicos (entre los que se encuentran el octanoato de estaño y el trietil aluminio) como catalizadores[7-11]. La alta biocompatibilidad mostrada por los polímeros obtenidos por este método hace que ellos sean adecuados para varias aplicaciones farmacéuticas y médicas tales como suturas quirúrgicas, andamios para ingeniería de tejidos y sistemas de liberación de fármacos, entre otros. Sin embargo, para estas aplicaciones los residuos organometálicos generados por el catalizador químico no son tolerados debido a su toxicidad. Recientemente, los reportes de la literatura han hecho énfasis en que la polimerización enzimática por apertura de anillo es una alternativa muy prometedora debido a que usa materiales ambientalmente benignos comparado con la polimerización química, el cual, emplea catalizadores

organometálicos[12]. La polimerización enzimática por apertura de anillo también ha mostrado ser un método efectivo para el diseño y la síntesis de materiales poliméricos ambientalmente aceptables[13]. Por lo tanto, el uso de enzimas para la síntesis de polímeros usados en aplicaciones biomédicas se ha perseguido en las últimas décadas debido a que los polímeros obtenidos no son tóxicos y las reacciones pueden ser realizadas bajo condiciones benignas y amigables[14]. Los biopolímeros obtenidos por polimerización por apertura de anillo catalizada enzimáticamente, han recibido mucha atención debido a que son biodegradables, biocompatibles y además, son ambientalmente amigables[15,16]. La síntesis enzimática de PGLA no es nueva, en la literatura Lasalle *et al* reporta la síntesis de PLGA en isopropil éter y diclorometano usando lipasa B de Cándida *antártica* (CALB) o Novozyme 435, N435, (nombre comercial), Lipasa Pancreática Porcina, LPP y *Pseudomonas cepacia*[17,18]. Por su parte, Mena *et al* también reporta la obtención de PLGA usando Novozyme 435 pero usando como medio líquido iónico[19]. Por otro lado, existen reportes que han sido centrados mayormente en la obtención del polímero variando el tipo y concentración de lipasa, temperatura o tiempo de reacción, proporción solvente/monómero entre otros; la caracterización del polímero resultante ha sido también reportada,



sin embargo, esta caracterización está más centrada en el efecto del PLA. Manteniendo esto en mente el objetivo de este trabajo fue sintetizar PLA, PGA y PLGA por polimerización por apertura de anillo usando como catalizador a la N435 y determinar el efecto de la concentración del PGA y PLA en el copolímero resultante mediante análisis de FTIR, DSC y TGA.

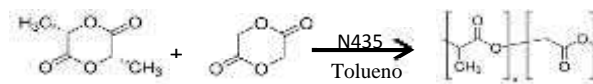
### Parte experimental.

**Materiales.** El 1,4-dioxane-2,5-dione (99%) o glicólido, GA, y (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione (98%) o L-láctido, LA, usados como monómeros fueron obtenidos de Aldrich Chem. Inc., y fueron usados sin purificación alguna a menos que se indique lo contrario. Como catalizador fue usada una lipasa tipo B de *Cándida antártica* (CALB) inmovilizada sobre una resina acrílica o novozyma 435, N435. El tolueno grado HPLC usado como medio de reacción, cloroformo y metanol también fueron obtenidos de Aldrich Chem. Inc.

**Síntesis de los homopolímeros y copolímeros.** El procedimiento para la síntesis de los polímeros por apertura de anillo, (PAA), usando como catalizador a la lipasa Novozyme 435, N435, ha sido descrita previamente [20]. Los homopolímeros de LA y GA y sus copolímeros fueron sintetizados por polimerización por apertura de anillo catalizada enzimáticamente de la siguiente manera; la novozyma 435 en forma de pequeñas esferas (10 % en peso con respecto a 2.0g de monómero), fue secada a 50°C por toda la noche en un matraz de 25 ml. Después del secado el matraz fue removido de la estufa y se adicionó el monómero y malla molecular (3Å) y el matraz fue sellado con una septa en atmósfera de nitrógeno. Subsecuentemente, se le adicionó 5.02 ml de tolueno usando una jeringa y el matraz fue mantenido en agitación y calentado en un baño de aceite a 85°C. Después de 96 horas, una solución viscosa de enzima y polímero en tolueno fue obtenida; la polimerización fue detenida adicionando un exceso de cloroformo y la enzima fue removida por filtración. El exceso de cloroformo en el filtrado fue removido por evaporación y el polímero en la solución concentrada fue precipitado en metanol frío. El polvo blanco obtenido fue re-disuelto en cloroformo y precipitado nuevamente con metanol y recuperado. Este proceso se repitió 2 veces para purificar el producto. Finalmente, el

producto obtenido fue secado a 60°C por 24 horas a vacío y posteriormente caracterizado.

Los homopolímeros y copolímeros de LA y GA fueron sintetizados para contener una proporción molar de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, utilizando una reacción de polimerización enzimática típica tal como muestra el Esquema 1.

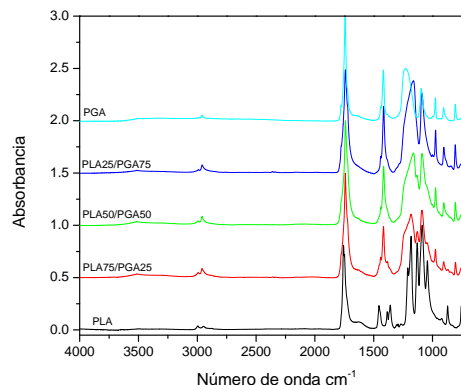


**Esquema 1.** Polimerización por apertura de anillo del copolímero catalizada por la novozyma 435

Las pruebas de espectroscopia de infrarrojo para los monómeros y copolímeros obtenidos fueron realizadas en un espectroscopio de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR, Nicolet 8700 de Thermo scientific utilizando la técnica de reflectancia atenuada ATR, el espectro fue graficado entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 100 barridos. La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y de fusión,  $T_m$ , fueron determinadas en un calorímetro diferencial de barrido, DSC-7, de Perkin Elmer, utilizando un intervalo de temperatura de 0 a 250°C a una rampa de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado en una balanza termogravimétrica, TGA-8000 de Perkin Elmer, utilizando un intervalo de temperatura de 50 a 650°C, con una rampa de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

### Resultados y discusión.

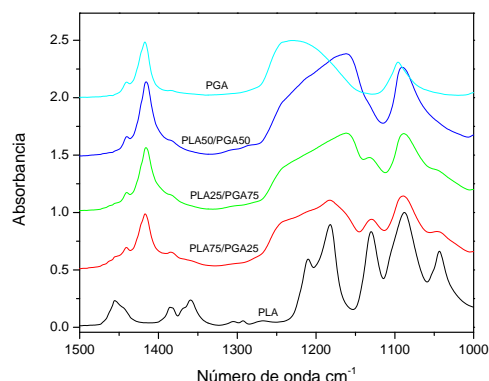
Los resultados de FITR obtenidos para los homopolímeros y copolímeros sintetizados a 85°C son mostrados en la Figura 1.



**Figura 1.** Espectro de PLA, PGA y PLGA sintetizado por PAA catalizado por N435 a 85°C.

Así, en la Figura 1 el espectro correspondiente al PLA muestra bandas de absorción entre 2996 y 2946  $\text{cm}^{-1}$  para el PLA, atribuidos a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de C-H de  $\text{CH}_3$ , en el espectro también se observan dos bandas a 1757 y 1748  $\text{cm}^{-1}$  debido a vibraciones estiramiento de  $\text{C}=\text{O}$  del éster del grupo carbonilo. En la región entre 1500-1250  $\text{cm}^{-1}$  el espectro de PLA muestra tres bandas a 1455, 1384 y 1358  $\text{cm}^{-1}$  que pueden atribuirse a vibraciones de flexión asimétrica y simétrica del C-H de  $\text{CH}_3$ . Por otro lado, en la región entre 1250-1000  $\text{cm}^{-1}$  se observan bandas a 1211 y 1182  $\text{cm}^{-1}$  que pueden asignarse a vibraciones de estiramiento simétrico de C-O. En esta misma región se observan bandas a 1130 y 1044  $\text{cm}^{-1}$  que pueden ser asignadas a balanceo del grupo  $\text{-CH}_3$  y vibraciones de estiramiento de C- $\text{CH}_3$  respectivamente. La banda observada a 1086  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignada a vibraciones de estiramiento asimétrico de C-O-C y la banda localizada a 870  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada a vibraciones de estiramiento C-COO. Por otro lado, en esta misma figura el espectro de PGA presenta bandas de absorción entre 2990 y 2961  $\text{cm}^{-1}$  debido a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de C-H de  $\text{CH}_2$ . En la región entre 1763 y 1740  $\text{cm}^{-1}$ , el espectro muestra una absorción predominante centrada en 1743  $\text{cm}^{-1}$  y dos hombros uno a 1778 y 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas de pueden atribuirse a vibraciones estiramiento de  $\text{C}=\text{O}$  del éster del grupo carbonilo y han sido reportadas para PGA altamente cristalinos obtenidos químicamente[21,22]. En la región entre 1500-1250  $\text{cm}^{-1}$  el espectro de PGA muestra una pequeña banda a 1441  $\text{cm}^{-1}$  y una banda más aguda a 1417  $\text{cm}^{-1}$  que pueden atribuirse a vibraciones de flexión del C-H de  $\text{CH}_2$ . En el espectro se observa una banda muy amplia a 1237  $\text{cm}^{-1}$  asignada a vibraciones de torsión de  $\text{-CH}_2$ . La banda observada a 1095  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a vibraciones de estiramiento C-O-C[20]. Las bandas observadas en 974 y 905  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones de acoplamiento de  $\nu(\text{C-C})$  y  $\gamma(\text{CH}_2)$  y 806  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a  $\delta(\text{C}=\text{O})$  del modo zig zag de la cadena plana en la fase cristalina del PGA[21]. En el caso de los espectros de PLGA estos muestran bandas de absorción entre 2991 y 2958  $\text{cm}^{-1}$  debido a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de C-H de  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . Las bandas que aparecen en este intervalo para todos los espectros son las más pequeñas del espectro debido a que tanto los

metilos como los metilenos están presentes en menor número comparados con los otros grupos. Los espectros también muestra una banda predominante centrada en 1741  $\text{cm}^{-1}$  y dos hombros uno a 1777 y 1720  $\text{cm}^{-1}$  debido a vibraciones estiramiento de  $\text{C}=\text{O}$  del éster del grupo carbonilo, estas bandas son similares a las que se observan para el PGA. Para los copolímeros la diferencia más notable en lo espectros se encuentra en la región entre 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$  mostrado en la Figura 2.



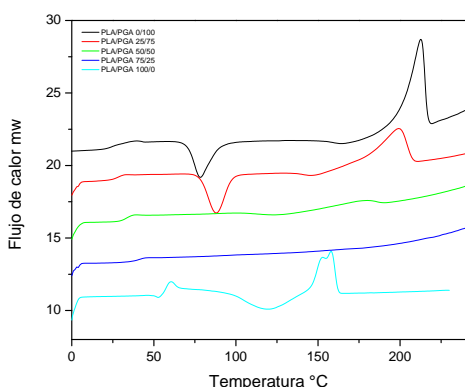
**Figura 2.** Espectro de PLA, PGA y PLGA sintetizado por PAA catalizado por N435 a 85°C.

Así, en la Figura se observa que los espectros de PLGA muestran la presencia de bandas a 1456, 1382 y 1358  $\text{cm}^{-1}$  las cuales desaparecen conforme se incrementa la concentración de GA mientras que la pequeña banda que aparece a 1440  $\text{cm}^{-1}$  y la banda aguda que aparece a 1415  $\text{cm}^{-1}$  se hacen más notables. Por otro lado, en el mismo espectro se observa que los copolímeros muestran bandas alrededor de 1242, 1182, 1130, 1086 y 1046  $\text{cm}^{-1}$ . Haciendo una comparación de estas bandas, se observa que para PLGA25, PLGA50 y PLGA75 la banda de vibración que aparece en 1182  $\text{cm}^{-1}$  y que es atribuida a  $\text{-COOCH}(\text{CH}_3)$  se hace una señal muy amplia centrada en 1160  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro cerca de 1245  $\text{cm}^{-1}$  conforme se incrementa la concentración de GA; mientras que las bandas que aparecen a 1130 y 1044  $\text{cm}^{-1}$  se hacen débiles hasta desaparecer. De igual forma los tres picos que aparecen a 974, 905 y 806  $\text{cm}^{-1}$  que pueden ser asignados a las vibraciones de deformación del C-H de  $\text{CH}_2$  en los segmento de poliglicólido a se hacen más visibles conforme se incrementa la concentración de GA, mientras que la banda de vibración que localizada a 870  $\text{cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones de estiramiento de C-COO

de los segmentos del poliláctido desaparecen[18,23]. La combinación de estas bandas en el espectro ha resultado útil para verificar la existencia del copolímero de PLGA.

**Análisis Térmico**

Los homopolímeros y copolímeros sintetizados enzimáticamente fueron caracterizados por Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico, (TGA). Los termogramas de estos polímeros muestran diferencias no solamente en la forma de la transición sino que también en el valor del punto de fusión dependiendo de la concentración del GA tal como se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Termograma de DSC de PLA, PGA y PLGA sintetizado por PAA catalizado por N435 a 85°C.

Los resultados de los análisis de DSC se muestran de una forma resumida en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades térmicas de homopolímeros y copolímeros obtenidos por DSC.

[PL/GA]	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	U <sub>H<sub>m</sub></sub> J/g
0/100	27	77	212	82.7736
25/75	28	87	199	63.7418
50/50	34	126	180	3.4176
75/25	40	-	-	-
100/0	56	120	158	24.0678

Esta tabla proporciona los valores de la temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, la temperatura de cristalización, T<sub>c</sub>, la temperatura de fusión, T<sub>m</sub> y el calor de fusión, ΔH<sub>m</sub>, de los homopolímeros y copolímeros de PLGA.

En la Figura 3, se observa que el PLA muestra una temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, a 56°C seguida de una transición exotérmica a aproximadamente a

120°C debido a cristalización, T<sub>c</sub>, y por último una transición exotérmica a 158°C debido a la fusión, T<sub>m</sub>, del polímero; estos valores son muy similares a los reportados por Zhao *et al* [24]. Por otra parte, el PGA muestra una temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, a 28°C, una transición exotérmica debido a cristalización, T<sub>c</sub>, a 77°C seguida de una transición exotérmica o punto de fusión, T<sub>m</sub>, en 212°C. Estos valores concuerdan con los valores reportados por Pandey *et al* y Gilding *et al*[25,26]. Los copolímeros de PLGA por su parte, muestran una disminución en el valor de temperatura de la transición vítrea, T<sub>g</sub>, conforme se incrementa el contenido de GA, sin embargo, la diferencia más notable se observa en el pico de cristalización y fusión pues estos se hacen pequeños incluso desaparecen para los copolímeros a menor concentración de GA. Así el copolímero con un 75% de GA muestra un pico de cristalización en 87°C, mientras que el PLGA con 50 y 25% de GA no muestran cristalinidad. El pico de fusión también muestra un incremento en su valor pues el PLGA con 75% de GA muestra un valor en el pico de fusión de 199°C mientras que el PLGA con 50% muestra un valor en el pico de fusión de 180°C aunque la intensidad es muy pequeña. El PLGA con 25% de GA presenta el comportamiento de un polímero amorfo pues está ausente el pico de fusión pero presenta un valor de T<sub>g</sub> a 40°C. Lang *et al* y Grijpma *et al* reportaron comportamiento similares en PLGA conteniendo 32.2% y 53.7% de GA respectivamente[27,28]. Por otro lado, nosotros creemos que este comportamiento se puede atribuir a que la presencia de ambas estructuras monoméricas en concentración similar contribuyen a la interferencia de sus respectivos procesos de cristalización. Así cuando tenemos una concentración molar de GA igual o menor a un 50% la contribución de los segmento de cadena de GA a la flexibilidad y la T<sub>g</sub> del PLGA se incrementa y disminuye con ello el calor de fusión y la temperatura de fusión, lo cual concuerda con lo reportado por Grijpma *et al*, Gao *et al*[28,29].

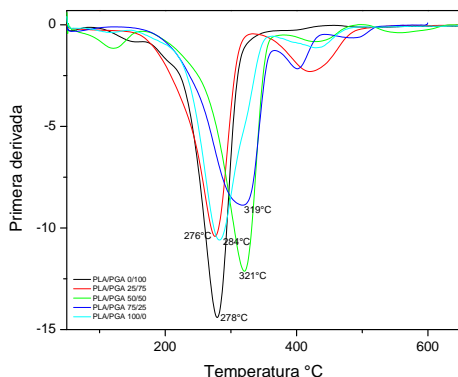
Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos para la fracción cristalina de los copolímeros y que son mostrados en la Tabla 2, los análisis de rayos x muestran que el porcentaje de cristalinidad se incrementa conforme se incrementa la concentración de GA en el copolímero y que los patrones de difracción son gobernados por la

estructura del GA. Estos resultados corroboran el comportamiento obtenidos por DSC.

**Tabla 2.** Porcentaje de cristalinidad de homopolímeros y copolímeros obtenidos por DRX.

[PL/GA]	$t_c$ %
0/100	50
25/75	60
50/50	38
75/25	25
100/0	58

Los termogramas para el PLA, PGA y sus copolímeros sintetizados a 85°C son mostrados en la Figura 4.



**Figura 4.** Termograma de TGA de PLA, PGA y PLGA sintetizado por PAA catalizado por N435 a 85°C.

Así en la Figura 4, que corresponde a la primera derivada, se observa que la temperatura de degradación máxima,  $T_d$ , depende del tipo de homopolímero y de la concentración de monómero en el copolímero. En la figura se observa que el PLA muestra dos temperaturas de degradación máxima,  $T_d$ , centradas en 284°C y 434°C mientras que para el PGA la temperatura de degradación máxima centrada en 278°C y 398°C. En el caso de los copolímeros ellos también muestran dos temperaturas de degradación,  $T_d$ , cuyo valor depende de la concentración de GA. Así en el termograma de la figura se observa que los copolímeros con una concentración de GA de 25 y 50% muestran un valor de  $T_d$ , de 320°C mientras que la segunda temperatura se incrementa de 401°C a 431°C con el incremento de GA, lo cual indica que la estabilidad térmica es más alta. Cuando la

concentración de GA se incrementa a 75% muestra valores de  $T_d$  en 276°C y 423°C.

**Conclusiones.**

La copolimerización de LA y GA fue logrado exitosamente utilizando al tolueno como medio de reacción, una temperatura de 85°C y como catalizador a la Novoenzima 435 tal como mostraron los resultados de FTIR por la presencia de una banda muy ancha centrada a 1160  $\text{cm}^{-1}$  conforme se incrementa la concentración de GA. Por otro lado, se encontró que las propiedades térmicas del copolímero obtenido también son influenciadas por la concentración del GA pues muestran una disminución en el valor de temperatura de la transición vítrea,  $T_g$ , conforme se incrementa el contenido de GA. La diferencia más notable se observa en el pico de cristalización y fusión pues estos se hacen pequeños incluso desaparecen para los copolímeros con concentraciones 50 y 25% de GA. La contribución de los segmento de cadena de GA a la flexibilidad y el incremento en el  $T_g$  del PLGA se incrementa y disminuye con ello el calor de fusión y la temperatura de fusión, lo cual concuerda con lo reportado

**Referencias.**

- Huang CI, Tsai SH and Chen CM (2006) Isothermal Crystallization Behavior of Poly(L-lactide) in Poly(L-lactide)-block-Poly(ethylene glycol) Diblock Copolymers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 44:2438–2448.
- Sharma S, Parmar A, Kori S, Sandhir R (2016) PLGA-based nanoparticles: A new paradigm in biomedical applications. *Trends in Analytical Chemistry* 80:30–40.
- Anderson J M and Shive M S (2012) Biodegradation and Biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. *Advanced Drug delivery Reviews* 64:72–82.
- Gentile P, Chiono V, Carmagnola I and Hatton P V (2014) An Overview of Poly(lactic-co-glycolic) Acid (PLGA)-Based Biomaterials for Bone Tissue Engineering. *Int. J. Mol. Sci.* 15:3641–3658.
- Zhao W, Li J, Jin K, Liu W, Qiu X and Li C (2016) Fabrication of functional PLGA-based electrospun scaffolds and their applications in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering C* 59:1181–1194.
- Ayyoob M, Hyun D L, Heung J K, Woo S N, and Jun Y K (2017) Synthesis of Poly(glycolic acids) via Solution Polycondensations and Investigation of

- Their Thermal degradations Behaviors. *Fiber and Polymers* 18:407-415.
7. Avgoustakis K (2010) Poly(lactic-Co-Glycolic Acid (PLGA). *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering* DOI: 10.1081/E-EBBE-120013950.
  8. Rasal RM, Janorkar AV, Hirt DE (2010) Poly (lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* 35:338–356.
  9. Gupta AP, Kumar V (2007) New emerging trend in synthetic biodegradable polymer– polylactide: Acritique. *Eur Polym J* 43:4053–4074.
  10. Auras R, Harte B, Selke S (2004) An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol Biosci* 4:835–864.
  11. Dechy O C, Martin B V, and Bourissou D (2004) Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chem. Rev* 104:6147-6176.
  12. Ana Pascual, Jose R. Leiza, David Mecerreye. (2013), Acid Catalyzed Polymerization of Macrolactones in Bulk and aqueous Miniemulsion: Ring Opening vs Condensation, *European Polymer Journal*. 49:1601–1609.
  13. Suzuki, Y., Ohura, T., Kasuya, K., Toshima, K., Doi, K., and Matsumura, S. 2000. *Chemistry Letter*. 29:318-319.
  14. Hans, M., Keul, H., and Moeller, M. 2009. *Macromolecular Bioscience*. 435:239-247.
  15. Focarete, M.L., Gazzano, M. and Scandola, M. 2002. *Macromolecules*. 35:8066-8071.
  16. Cai, J., Liu, C., Cai, M., Zhu, J., Zuo, F., Hsiao, B., and Gross, R. 2010. *Polymer*. 51:1088-1099.
  17. Lassalle V L and Ferreira M L (2008) Lipase-catalyzed synthesis of polylactic acid: an overview of the experimental aspects. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83:1493–1502.
  18. Lassalle VL, Barrera G G, Ferreira M Lujan (2008) Lipase-catalyzed copolymerization of lactic and glycolic acid with potential as drug delivery devices. *Bioprocess Biosyst Eng* 31:499–508.
  19. Mena M, Gimeno M, Chanfreau S, Bárzana E (2010) Enzymatic synthesis of poly-L-lactide-co-glycolide in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Bioprocess Biosyst Eng* 33:1095–1101.
  20. De Geus M, Van der Meulen I, Goderis B, Van Hecke K, Dorsch M, Van der Werf H, Koning CE, Heise A (2010) Performance polymers from renewable monomers: high molecular weight poly(pentadecanolactone) for fiber applications. *Polym Chem* 1:525–533.
  21. Yu C, Bao J, Xie Q, Shan G, Bao Y and Pan P (2016) Crystallization behavior and crystalline structural changes of poly(l-glycolic acid) investigated via temperature-variable WAXD and FTIR analysis: *Cryst Eng Comm* 18:7894-7902.
  22. Kister G G C, Vert M (1997) Morphology of poly(glycolic acid) by IR and Raman spectroscopies. *Spectrochimica Acta Part A* 53:1399–1403.
  23. Mei F, Peng Y, Lu S, Sun F, Zhang Y, Ge C, Zhang Y, Gu H, Wang Y, Zhao X and Wang G (2015) Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(lactic-co-glycolic acid). *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 54:5, 562-570.
  24. Wang Z-Y, Zhao Y-M, Wang F and Wang J (2006) Syntheses of Poly(lactic acid-co-glycolic acid) Serial Biodegradable Polymer Materials via Direct Melt Polycondensation and Their Characterization. *Journal of Applied Polymer Science* 99:244–252.
  25. Pandey A, Pandey G Cand Aswath B (2008) Synthesis of polylactic acid polyglycolic acid blends using microwave radiation. *Journal of mechanical Behavior of Biomedical Materials* 1:227–233.
  26. Gilding D K and Reed A M (1979) Biodegradable polymers for use in surgery polyglycolic/poly(lactic acid) homo- and copolymers. *Polymer* 20:1459-1464.
  27. Lan P, Zhang Y, Gao Q, Shao H and Hu X (2004) Studies on the Synthesis and Thermal Properties of Copoly(L-lactic acid/glycolic acid) by Direct Melt Polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science* 92:2163–2168.
  28. Grijpma D W, Nijenhuis A J and Pennings A J (1990) Synthesis and hydrolytic degradation behaviour of high-molecular-weight L-lactide and glycolide copolymers. *Polymer* 31:2201-2206.
  29. Gao Q, Lan P, Shao H, and Hu X (2002) Direct Synthesis with Melt Polycondensation and Microstructure Analysis of Poly( L-lactic acid-co-glycolic acid). *Polymer Journal* 34:786-793.

## Preparación de membranas microporosas de celulosa a partir solución acuosa de hidróxido de sodio/urea

Rodybeth Cruz-Medina<sup>a\*</sup>, Wilber Antunez-Flores<sup>a</sup>, E. Arrmando Zaragoza-Contreras<sup>a</sup>, Alejandro Vega-Rios<sup>a</sup>

a) Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C; Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua Chihuahua, Chih. México. C.P. 31136; \*[rodybeth.cruz@cimav.edu.mx](mailto:rodybeth.cruz@cimav.edu.mx).

**Resumen:** Se prepararon membranas de celulosa microporosas a partir de la disolución acuosa de celulosa en una solución de hidróxido de sodio 12% / urea 7% / agua 81% en frío ( $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Se realizó un diseño de experimentos para determinar la combinación de factores que conduce a obtener una superficie de membrana con porosidad tal que pueda trabajar bajo un régimen de nanofiltración. Las membranas se coagularon con vapor de ácido acético por 12 h, posteriormente se colocaron en una solución acuosa de ácido acético (vinagre blanco comercial). Se les dio tratamientos de temperatura y aplicación de luz UV para evaluar el comportamiento de la porosidad. La morfología de las membranas de celulosa mostró una estructura anisotrópica, constan de una capa fina (superficie selectiva) soportada por otra capa con mayor porosidad y con poros interconectados. La cristalinidad y morfología de las membranas se investigaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las membranas de celulosa tienen la forma cristalina de celulosa II, y el grado de cristalinidad es menor 30%. Todas las membranas exhibieron una estructura porosa anisotrópica, el tamaño de poro promedio para la superficie y la sección transversal, determinada por análisis de imágenes SEM son de 50-350 nm y mayores de  $1\text{ }\mu\text{m}$  respectivamente. La membrana MCFW-01 coagulada con vapor de ácido acético por 12 h, es la que muestra la mejor estructura en la superficie selectiva.

### Introducción.

La tecnología de membrana se ha convertido en una parte importante de la tecnología para el tratamiento de agua, desde el desarrollo de las membranas sintéticas asimétricas en 1960, el interés en los procesos de membrana para el tratamiento de residuos líquidos del agua de consumo humano y de las aguas residuales ha crecido rápidamente. Las membranas microporosas están desempeñando un papel importante en la posibilidad de recuperar productos valiosos, así como tratar los efluentes y minimizar los problemas ambientales. Sin embargo, la mayoría de las membranas se preparan a partir de productos petroquímicos, y dan como resultado la contaminación por polímeros no biodegradables cuando se abandonan después de consumirse.

La celulosa es la materia orgánica renovable más abundante y se convertirá en uno de los materiales químicos básicos en el futuro. Sin embargo, la utilización de celulosa es limitada porque es insoluble en la mayoría de los disolventes y tampoco se funde hasta la degradación térmica debido a la fuerte unión de puentes de hidrógeno intra e intermolecular. Zhang et al. desarrollaron una serie de solventes en medio acuoso para disolver la celulosa rápidamente (en 5 min) a baja temperatura, usando solventes no tóxicos y de bajo costo a través

de una tecnología "verde".<sup>2</sup> Las pulpas de celulosa con peso molecular menor de  $114,000\text{ g mol}^{-1}$  se pueden disolver en solución acuosa de 7% en peso de NaOH / 12% en peso de urea, pre-enfriado a  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con agitación posterior de 5 min.

Las membranas coaguladas con solución acuosa ácida exhibieron la mejor resistencia a la tracción y elongación en la nucleación y el crecimiento de la celulosa en el gel dando como resultado la formación de una estructura porosa en la matriz de celulosa. El tamaño de poro se relaciona principalmente con la velocidad de difusión entre el no disolvente y el disolvente.<sup>3</sup>

En términos de tamaño de poro ( $2r$ ), las membranas microporosas se pueden considerar que tienen tamaño de poro promedio ( $2r$ ) de 10 nm a  $1\text{ }\mu\text{m}$ . La estructura microporosa de la membrana es importante, ya que está estrechamente relacionada con la tasa de filtración.<sup>4</sup>

En este trabajo, se prepararon membranas microporosas disolviendo fibras de celulosa, en solución acuosa de NaOH al 7% en peso / urea 12% en peso a temperatura de  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se consideró la coagulación con vapor de ácido acético intentando que la difusión de la solución de NaOH-Urea fuera lo más lenta posible, para así lograr generar una capa selectiva de la membrana lo más densa posible. Se

consideró el periodo de tiempo de 12 h para la coagulación de todas las membranas. Se investigaron los efectos de las variables temperatura e irradiación UV, en la estructura de la membrana, así como el tamaño y distribución de poro.

### Parte experimental.

**Materiales.** La celulosa utilizada en este estudio fue obtenida de filtros de celulosa Whatman fabricados a partir de algodón de alta calidad tratado para alcanzar un contenido en celulosa alfa del 98%. Los filtros fueron desfibrados, secados a 60 °C durante 12 h.

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. La mezcla de solución acuosa como solvente de la celulosa se preparó mezclando directamente 12% de hidróxido de sodio, urea 7% y 81% de agua destilada, expresando las concentraciones en por ciento en peso. Ácido acético (vinagre blanco comercial) con pH=3.

### Coagulación de membrana

La porción disuelta de celulosa en la solución NaOH / urea, se coaguló colocando la solución disuelta en una caja Petri dentro de un envase hermético, con el ácido acético (vinagre comercial), en el fondo el tiempo de coagulación fue de 12 h para todas.

En la Tabla 1 se especifican las características de coagulación de cada una de las membranas:

**Tabla 1.** Variables de la coagulación

Código de Membrana	Medio coagulante	T °C	Tiempo de coagulación	Tipo de tratamiento
MCFW-01	Vapor de ácido acético	25°C	12hrs	ninguno
MCFW-UV-01	Vapor de ácido acético	25°C	12hrs	Irradiación con luz UV
MCFW-T-01	Vapor de ácido acético	50°C	12hrs	térmico

### 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.

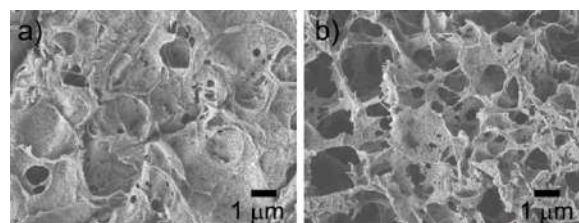
### Difracción de Rayos X

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.

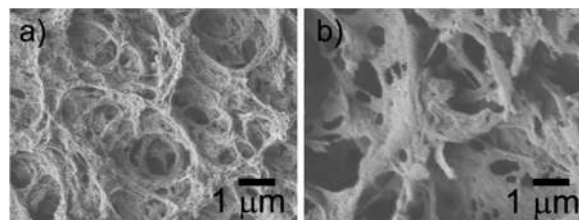
### Resultados y discusión.

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.

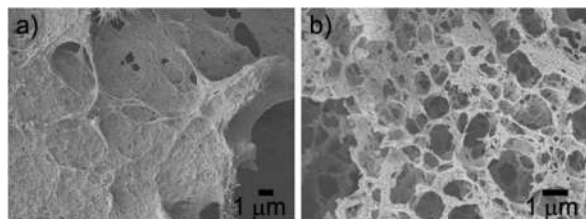
**Morfología.** Las imágenes SEM fueron tomadas de la superficie selectiva (contacto con el vidrio de la caja Petri) y la superficie libre (contacto con el coagulante), para cada una de las membranas (Figura 1, Figura 2 y Figura 3). En el análisis de la imagen SEM se observó el tamaño promedio de poro ( $2r$ ), encontrándose en el rango de 50 a 750 nm, para la superficie selectiva, y para la superficie libre mayor a  $1\mu$ .



**Figura 1.** Morfología de la membrana MCFW-01. a) Superficie selectiva y b) superficie libre.



**Figura 2.** Morfología de la membrana MCFW-UV-01. a) Superficie selectiva y b) superficie libre.

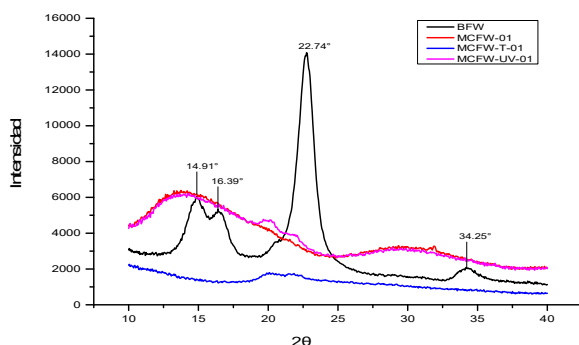


**Figura 3.** Morfología de la membrana MCFW-T-01. a) superficie selectiva y b) superficie libre.

Las imágenes muestran la diferencia entre las dos superficies, se puede observar en la membrana MCFW-01 una regeneración homogénea en la superficie selectiva, lo cual no ocurre en las superficies de las membranas MCFW-UV-01 Y MCFW-T-01, se muestra un acomodo más desordenado de las fibras de celulosa.

**Difracción de rayos X.** La forma cristalina de la celulosa I muestra picos de difracción a  $2\theta=14.8^\circ$ ,  $16.3^\circ$  y  $22.6^\circ$ .<sup>5</sup> La celulosa de filtro Whatman (blanco) tiene picos de difracción  $2\theta=14.91^\circ$ ,  $16.39^\circ$  y  $22.74^\circ$ . Los patrones de difracción de las membranas: MCFW-01 y MCFW-UV-01 mostraron tres picos a  $2\theta=13.89^\circ$ ,  $19.97^\circ$  y  $21.66^\circ$ , correspondientes a los planos (110), (110) y (200) que se atribuyen a la forma cristalina característica de la celulosa II, lo que indica el cambio de celulosa I en celulosa II, que se presenta en el proceso de regeneración de las membranas (Figura 4).

Para la membrana MCFW-T-01 sólo se presentaron los picos  $2\theta=20.07^\circ$ ,  $21.66^\circ$ , mostrando en el difractograma celulosa amorfa.



**Figura 4.** Patrones de difracción de rayos X de membranas regeneradas.

La Figura 4 muestra los Patrones de difracción de rayos X de membranas regeneradas, se puede observar la disminución de la cristalinidad, en referencia a la cristalinidad del filtro Whatman tomado como blanco (BFW).

### Conclusiones.

Las membranas microporosas regeneradas a partir de la solución de celulosa disuelta en 12% NaOH – 7% urea, fueron preparadas mediante coagulación con vapor de ácido acético y posterior lavado con agua destilada; tienen en general una estructura porosa homogénea, con un tamaño de poro  $2r$  en el rango de 30 a 750 nm para la superficie selectiva, lo cual coincide con el rango de poro reportado para las membranas microporosas 10 nm a 1 µm.

La temperatura de 25°C ayudó a que la solución de celulosa-NaOH-Urea de las membranas MCFW-01 y MCFW-UV-01 coagulara más lentamente, lo que ayudó a que la estructura tuviera una mejor regeneración, permitió que la superficie en contacto con el vidrio generara una capa selectiva con buen tamaño de poro y más homogénea, en cambio la alta temperatura (50 °C) para la membrana MCFW-T-01 condujo a la regeneración imperfecta de la celulosa, lo que dio como resultado zonas con poros mayores a 1 µm.

La estructura física que muestran las membranas húmedas es frágil y se fracturan con facilidad, lo que hace su manejo complicado; las membranas liofilizadas muestran estructuras compactas, pero aún son frágiles, lo cual dificulta su uso en un sistema de nanofiltración.

Se puede concluir que la solución NaOH-urea tuvo una buena difusión en el proceso de coagulación, ya que las membranas obtenidas cuentan con una morfología microporosa, pero que no fue la adecuada, ya que las membranas obtenidas son frágiles.

### Agradecimientos.

Se agradece a CONACyT por la beca otorgada a Rodybeth Cruz-Medina (190664) y al Laboratorio Nacional de Nanotecnología (CIMAV), por las facilidades brindadas para la caracterización de los materiales.



**Referencias.**

- (1) Ruan, D.; Zhang, L.; Mao, Y.; Zeng, M.; Li, X. Microporous Membranes Prepared from Cellulose in NaOH/Thiourea Aqueous Solution. *J. Memb. Sci.* **2004**, *241* (2), 265–274.
- (2) Cai, J.; Zhang, L. Rapid Dissolution of Cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea Aqueous Solutions. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5* (6), 539–548.
- (3) Mao, Y.; Zhou, J.; Cai, J.; Zhang, L. Effects of Coagulants on Porous Structure of Membranes Prepared from Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution. *J. Memb. Sci.* **2006**, *279* (1–2), 246–255.
- (4) Yasuda, H.; Tsai, J. T. Pore Size of Microporous Polymer Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18* (3), 805–819.
- (5) Zhang, L.; Ruan, D.; Zhou, J. Structure and Properties of Regenerated Cellulose Films Prepared from Cotton Linters in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (25), 5923–5928.

## Desarrollo y estudio de mezclas poliméricas ternarias base PLA con aplicación biomédica

Luis Solorio-Rodríguez<sup>a\*</sup>, Alejandro Vega-Rios<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación en materiales avanzados, S.C., Departamento de Ingeniería química y materiales, grupo polímeros, 120, Avenida Miguel de Cervantes, Complejo Industrial Chihuahua, México, C.P 31136. luis.solorio@cimav.edu.mx

**Resumen:** Diferentes materiales conformados por materiales compositos con matriz de PLA son reportados. Éstos materiales buscan en su mayoría el incremento en propiedades mecánicas, térmicas y reológicas. Otro tipo de materiales que tienen como base PLA son mezclas poliméricas binarias, las cuales por lo general contienen plastificantes o agentes compatibilizantes. Los nuevos estándares debido al cambio climático demandan y presionan a la comunidad de polímeros el producir nuevos materiales que sean biodegradables y que también se incluya el reciclaje como una característica que justifique el uso de polímeros en la nueva era de la confrontación ambiental. Esto obliga a producir materiales poliméricos con componentes provenientes del reciclado y muchas veces dichos componentes tienen diferente naturaleza química. El presente trabajo ofrece el desarrollo y estudio de un material de mezclas poliméricas ternarias. Las propiedades reológicas y su relación con las propiedades mecánicas logradas son discutidas.

### Introducción.

El principal objetivo de las mezclas de polímeros o mezclas poliméricas es el mejorar las propiedades mecánicas de un material. Las condiciones de procesamiento determinarán la compatibilidad o incompatibilidad de las mezclas <sup>1</sup>. Bajas propiedades mecánicas se presentan en este tipo de mezclas por la alta tensión interfacial entre fases <sup>2</sup>. El Poli (ácido láctico) (PLA) ha sido utilizado como matriz principal mezclado con otros polímeros como policaprolactona (PCL) y polietilenglicol acrilato (PEGDA) en Ingeniería de tejidos <sup>3</sup>. El presente trabajo contempla dos componentes más: un copolímero acrílico y la inclusión de una poliamida modificada.

Tabla 1. Composición de mezclas (AC=componente acrílico, PA (poliamida modificada), y PLA. En subíndices se indica la composición de cada componente.

Muestra	Componente acrílico (p/p)	PA (p/p)	PLA p/p
AC <sub>50</sub> PA <sub>10</sub> PLA <sub>40</sub>	50	30	20
AC <sub>80</sub> PA <sub>10</sub> PLA <sub>10</sub>	80	10	10
AC <sub>70</sub> PA <sub>20</sub> PLA <sub>10</sub>	70	20	10
AC <sub>10</sub> PA <sub>10</sub> PLA <sub>80</sub>	10	10	80
AC <sub>20</sub> PA <sub>10</sub> PLA <sub>70</sub>	20	10	70
AC <sub>30</sub> PA <sub>20</sub> PLA <sub>50</sub>	30	20	50
Acrílico	100	0	0
PA	0	100	0
PLA	0	0	100

### Parte experimental.

**Materiales.** Poli (ácido láctico), copolímero acrílico y poliamida modificada. La concentración de cada componente en las mezclas y la identificación de las mismas se muestra en la tabla 1. El mezclado de los materiales fue realizado en una mezcladora interna a 235 °C. Posteriormente se realizó molienda para

preparación de moldeo por compresión. Probetas de acuerdo estándares de ASTM D638 fueron elaboradas.

**Instrumentación.** Las técnicas de caracterización utilizadas fueron las siguientes: Calorimetría diferencial de barrido, análisis termo-gravimétrico, reometría rotacional, ensayo universal de tensión.

### Resultados y discusión.

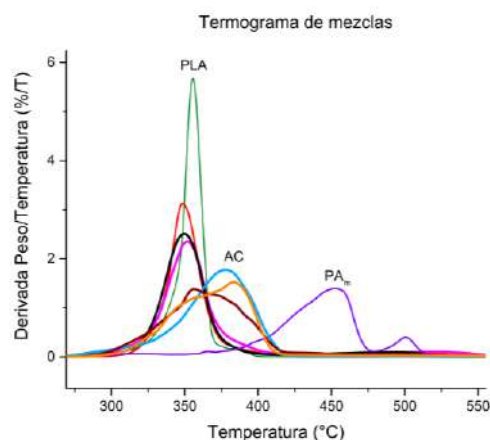


Fig. 1. Termograma

**Análisis termogravimétrico.** En la fig. 1 se puede observar la rapidez de pérdida de peso por temperatura de las mezclas, donde se observa que las mezclas con bajo contenido del copolímero tienen un pico de máxima descomposición antes que los tres

componentes separados. Sin embargo, las condiciones de procesamiento no alcanzan dichas temperaturas. La máxima pérdida de masa en función de la temperatura para la PA se reporta en 450 °C, 446 °C, y 397°C respectivamente <sup>4 5 6</sup>. En el análisis de pérdida de masa por temperatura podemos observar el termograma de PA<sub>m</sub>, PLA y el componente acrílico con máximas temperaturas de degradación de 452, 355 y 377°C respectivamente. Para mezclas con alto contenido de copolímero dentro de la mezcla ternaria la máxima descomposición se presenta a 354.81 °C, mientras que al aumentar la composición del mismo y disminuir la de PA<sub>m</sub> observamos que dicho valor ahora presenta 383.64 °C.

**Caloría diferencial de barrido.** Las temperaturas de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de los componentes poliméricos individuales son, respectivamente, de 57, 100 y 51°C de PLA, el componente acrílico y PA<sub>m</sub>; mismas que concuerdan con las reportadas en otros trabajos <sup>7-9</sup> (ver fig. 2). Se observa un incremento de las T<sub>g</sub> para las mezclas. Siendo la mezcla AC<sub>20</sub>PA<sub>10</sub>PLA<sub>70</sub> aquella con mayor incremento en las T<sub>g</sub>, y seguida por las otras dos mezclas: AC<sub>30</sub>PA<sub>20</sub>PLA<sub>50</sub> y AC<sub>10</sub>PA<sub>20</sub>PLA<sub>70</sub>.

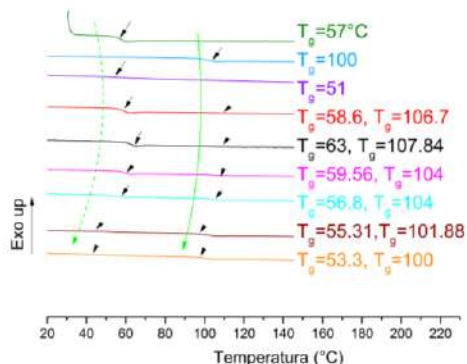


Fig. 3. Transición vítrea de mezclas

**Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>)**

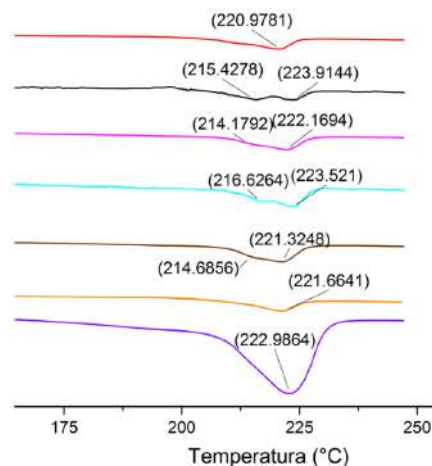


Fig. 4. Temperatura de fusión

La temperatura de fusión para la PA 6 se reporta en 221 °C (9), misma que coincide con la PA modificada utilizada en el presente estudio. Se observaron dos

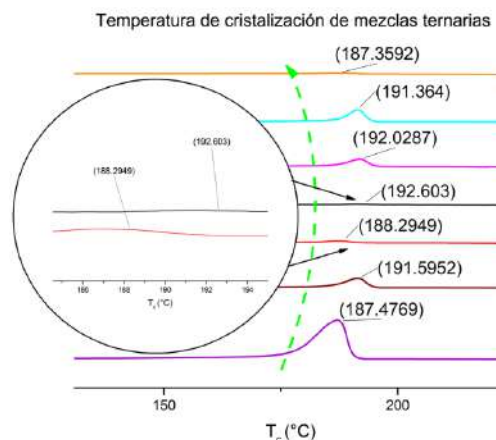


Fig. 2. Temperaturas de cristalización

temperaturas de fusión para las mezclas: AC<sub>10</sub>PA<sub>20</sub>PLA<sub>70</sub>, AC<sub>30</sub>PA<sub>20</sub>PLA<sub>50</sub>. Y AC<sub>50</sub>PA<sub>30</sub>PLA<sub>20</sub> (ver fig. 3).

La temperatura de cristalización mostró de igual manera un aumento para las mezclas AC<sub>10</sub>PA<sub>20</sub>PLA<sub>70</sub>, AC<sub>30</sub>PA<sub>20</sub>PLA<sub>50</sub> y AC<sub>50</sub>PA<sub>30</sub>PLA<sub>20</sub> (ver fig. 4). se han encontrado dos temperaturas de fusión en otras mezclas de PA, presentando de igualmente una primera temperatura de fusión alrededor de los 215 °C y una segunda a 221°C <sup>9,10</sup>.

**Reología**

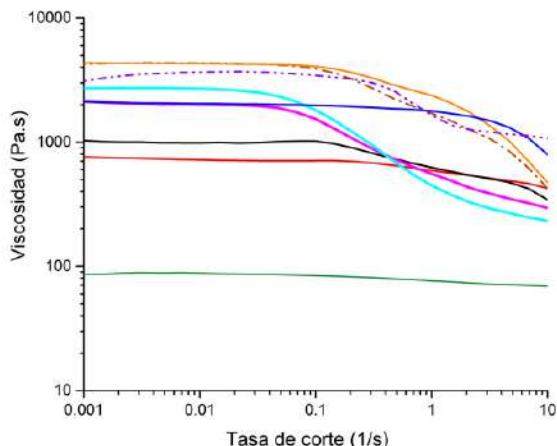


Fig. 5. Viscosidad absoluta de mezclas

La viscosidad del PLA ha sido reportada previamente por otros trabajos de investigación, algunos muestran viscosidades mayores dependiendo del tipo de PLA o bien de las condiciones de trabajo, podemos encontrar una viscosidad para el PLA del orden de 1000 (Pa.s)<sup>11</sup>, y con una magnitud de 3000 (Pa.s) en viscosidad compleja<sup>12</sup>. Mientras que para la PA 6 encontramos diversos valores 400 (Pa.s)<sup>13</sup>, 200 (Pa.s)<sup>14</sup>. En el presente estudio podemos observar que las viscosidades de PLA, PA<sub>m</sub> y el copolímero son de 88 (Pa.s), 3657 (Pa.s) y 2043 (Pa.s).

Los ensayos mecánicos se realizaron sobre las tres mezclas indicadas en la tabla 2, cuyas mezclas mostraron un incremento en la temperatura de transición vítrea:

Tabla 2. Esfuerzos máximos y elongación a la ruptura

Mezcla	Esfuerzo máximo (MPa)	Elongación a la ruptura	Módulo de Young (GPa)
PLA	52	6	1.16
AC	46	3	1.66
PA <sub>m</sub>	60	16	2.10
AC <sub>30</sub> PA <sub>20</sub> PLA <sub>50</sub>	36.44	3.25	4.10
AC <sub>50</sub> PA <sub>30</sub> PLA <sub>20</sub>	31	2.45	3.87
AC <sub>20</sub> PA <sub>10</sub> PLA <sub>70</sub>	37.41	3.79	3.99

Las propiedades mecánicas mejoran en cuanto al módulo de Young, incrementándolo hasta tres veces más en comparación a los componentes individuales.

Esto se puede apreciar también en la viscosidad anteriormente mencionada.

**Conclusiones.**

El uso de diferentes polímeros dentro de mezclas poliméricas ternarias puede ofrecer mejoras en sus diversas propiedades. En el presente estudio se utilizaron tres tipos distintos de polímeros: uno biodegradable y dos polímeros provenientes de combustibles fósiles. La interacción que se presenta es suficiente para incrementar las temperaturas de transición vítrea de las mezclas ternarias. El módulo de Young y la viscosidad mejoraron en comparación a los polímeros originales.

**Agradecimientos.**

Se agradece al grupo de polímeros y al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C y al consejo nacional de ciencia y tecnología CONACYT.

**Referencias.**

- (1) Renganathan, K. *Polymer Thermodynamics Blends, Copolymers and Reversible Polymerization*; 2011.
- (2) Fortelný, I.; Jůza, J. Analysis of the Effect of Block Copolymers on Interfacial Tension in Immiscible Polymer Blends. *Polymer (Guildf)*. **2018**.
- (3) Lih, E.; Oh, S. H.; Joung, Y. K.; Lee, J. H.; Han, D. K. Polymers for Cell/tissue Anti-Adhesion. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *44*, 28–61.
- (4) Picard, E.; Vermogen, a.; Gérard, J. F.; Espuche, E. Barrier Properties of Nylon 6-Montmorillonite Nanocomposite Membranes Prepared by Melt Blending: Influence of the Clay Content and Dispersion State. Consequences on Modelling. *J. Memb. Sci.* **2007**, *292* (1-2), 133–144.
- (5) Zhang, W.; Tang, R. C. Adsorption and Flame Retardant Properties of Potassium Diphenyl

- Sulfonate on Nylon 6 Fabric. *React. Funct. Polym.* **2018**, *126* (March), 36–43.
- (6) He, W.; Zhu, H.; Xiang, Y.; Long, L.; Qin, S.; Yu, J. Enhancement of Flame Retardancy and Mechanical Properties of Polyamide 6 by Incorporating an Aluminum Salt of Diisobutylphosphinic Combined with Organoclay. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *144*, 442–453.
- (7) Zhou, Y.; Lei, L.; Yang, B.; Li, J.; Ren, J. Preparation and Characterization of Polylactic Acid (PLA) Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polym. Test.* **2018**, *68* (January), 34–38.
- (8) Xu, M.; Choi, Y. S.; Kim, Y. K.; Wang, K. H.; Chung, I. J. Synthesis and Characterization of Exfoliated Poly(styrene-Co-Methyl Methacrylate)/clay Nanocomposites via Emulsion Polymerization with AMPS. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (20), 6387–6395.
- (9) Chen, N.; Yao, X.; Zheng, C.; Tang, Y.; Ren, M.; Ren, Y.; Guo, M.; Zhang, S.; Liu, L. Z. Study on the Miscibility, Crystallization and Crystalline Morphology of Polyamide-6/polyvinylidene Fluoride Blends. *Polym. (United Kingdom)* **2017**, *124*, 30–40.
- (10) Tohidi, S. D.; Rocha, A. M.; Dencheva, N. V.; Denchev, Z. Single Polymer Laminate Composites by Compression Molding of Knitted Textiles and Microparticles of Polyamide 6: Preparation and Structure-Properties Relationship. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *109* (October 2017), 171–183.
- (11) La Mantia, F. P.; Morreale, M.; Botta, L.; Mistretta, M. C.; Ceraulo, M.; Scaffaro, R. Degradation of Polymer Blends: A Brief Review. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *145*, 79–92.
- (12) Tiwary, P.; Park, C. B.; Kontopoulou, M. Transition from Microcellular to Nanocellular PLA Foams by Controlling Viscosity, Branching and Crystallization. *Eur. Polym. J.* **2017**, *91* (April), 283–296.
- (13) Zhu, R.; Yadama, V.; Liu, H.; Lin, R. J. T.; Harper, D. P. Fabrication and Characterization of Nylon 6/cellulose Nanofibrils Melt-Spun Nanocomposite Filaments. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2017**, *97*, 111–119.
- (14) Ogunsona, E. O.; Misra, M.; Mohanty, A. K. Impact of Interfacial Adhesion on the Microstructure and Property Variations of Biocarbons Reinforced Nylon 6 Biocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2017**, *98*, 32–44.

## **Obtención y caracterización de biomembranas a partir de *Opuntia Ficus Indica*: Una nueva generación en Tecnología verde**

Eliud S. Hernández Rivera<sup>a, b</sup>, Elizabeth Hernández-Francisco<sup>a</sup>, José Bonilla-Cruz<sup>a</sup>, Tania E. Lara Cenicerós<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV-Unidad Monterrey). *Advanced Functional Materials & Nanotechnology Group. Polymer Science and Nanotechnology Lab.* Av. Alianza Norte 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca-Nuevo León, México, C.P. 66628.

<sup>2</sup> Universidad Tecnológica de Altamira, Blvd. De los Ríos Km 3+100, Puerto Industrial, Altamira, Tamaulipas, México, C.P. 89603.  
e-mail: eliudhdz69@gmail.com

**Resumen:** La celulosa es el principal componente de la pared celular en las plantas convirtiéndose en un polímero natural cuantioso y renovable, por lo cual tiene extensas aplicaciones en la industria papelera y textil. Dada la importancia de generar nuevas aplicaciones en tecnologías de biomateriales renovables, en el presente trabajo se obtuvo nanocelulosa a partir de biomasa polimérica de *Opuntia Ficus Indica*, una planta abundante y fácil de cultivar en México, con la finalidad de elaborar una membrana de celulosa, la cual puede llegar a tener diversas aplicaciones en amplias áreas industriales. Para la obtención de la nanocelulosa a partir de *Opuntia Ficus Indica* se aplicaron diversos tratamientos químicos y mecánicos. El exitoso aislamiento de la celulosa fue verificado por FTIR, así como su cristalinidad y fases presentes mediante XRD, finalmente su morfología y tamaños fueron determinados por SEM. Una vez corroborado el aislamiento de nanofibras, se procedió a la elaboración de una membrana flexible y semitransparente usando el método de film casting. La membrana obtenida presenta afinidad con los nuevos esfuerzos dirigidos al desarrollo de tecnologías verdes: biodegradable, biocompatible y renovable. Al mismo tiempo, es un material prometedor para la sustitución de polímeros sintéticos causantes de la gran problemática ambiental actual.

### **Introducción.**

Todo el plástico del que nos deshacemos puede llegar al mar sin importar que haya sido depositado en la basura, debido a tormentas, el viento, la lluvia o al no ser desechado correctamente. De esta manera pueden llegar a las vías fluviales e incluso en el sistema de alcantarillado de zonas urbanas. Una vez ahí, su destino final será el mar.

Solo el 9% de todo el plástico que se produce y consume hasta la actualidad a nivel mundial es reciclado, el 12% incinerado y el 79% ha terminado en vertederos o el medio ambiente.

Debido a la baja degradación del plástico sintético y altos tiempos de descomposición, podemos encontrarlos en todos los rincones del planeta. Una vez en el mar pueden ser ingeridos por la fauna marina y acumularse en su interior, quedarse en suspensión o flotando, hundirse y permanecer en el fondo marino.

Los objetos plásticos tardan décadas en degradarse, el tiempo de degradación depende del tipo de plástico y de las condiciones ambientales a las que se expone.

En los océanos, la radiación UV es el principal agente degradante, el oleaje acelera este proceso y como resultado los fragmentos más grandes de plástico se van rompiendo en partes más pequeñas generando microplásticos. Por lo tanto, esta es una problemática que requiere una solución inmediata, por lo que en este trabajo se está proponiendo una alternativa al uso de empaques plásticos usando un polímero natural biodegradable, sustentable, y que pueda cubrir la demanda que se tiene actualmente de empaques.

En este proyecto la biomasa utilizada fue celulosa proveniente de *Opuntia Ficus Indica* (nopal) una planta endémica y abundante en todo México, que crece en zonas desérticas y semi-desérticas a lo largo de todo el territorio nacional.

### **Parte experimental.**

Se recolectaron pencas de nopal de un rancho de Apodaca, Nuevo León en el cual se seleccionaron pencas de edad adulta, fueron cortadas del nopal para su posterior proceso de limpieza.

Las pencas se le removieron las espinas y se lavaron con agua destilada para remover suciedad que pudiese haber en estas. Una vez limpiadas, se procedió

a cortarlas en cuadros pequeños y se dejaron en agua desionizada para su almacenamiento.

Los cuadros de penca recibieron un tratamiento con NaOH al 5% a 70°C por un periodo de varias horas bajo agitación magnética, esto con el objetivo de remover los compuestos como son la hemicelulosa, pectinas y principalmente lignina. Una vez terminado el tratamiento la muestra se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH neutro, se secó en una estufa de vacío por 24 h, posteriormente se realizó un lavado con método Soxhlet utilizando etanol/acetona y se secó en estufa de vacío por 24 h.

La muestra lavada pasó al tratamiento de blanqueado añadiendo a la fibra una solución de ácido peracético, PAA, ( $H_2O_2 + CH_3COOH + H_2O + H_2SO_4$ ) con temperatura por 4 horas con agitación magnética, con la finalidad de eliminar las partes amorfas de la celulosa y solo dejar las partes cristalinas de esta, una vez terminado el tratamiento la fibra se lavó con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro, posteriormente se secó en estufa de vacío por un periodo de 24 horas.

Se preparó una solución al 1% de fibra blanqueada en agua desionizada, y se le dio un tratamiento en el desmembrador ultrasónico durante 5 min con una amplitud del 50% usando un microtip de 1/8".

Una vez que se aislaron las nanofibras se procedió a la obtención de la membrana por el método de film casting, como se puede apreciar en la Figura 1, obteniéndose una membrana semi-transparente con buena resistencia mecánica a la vista, y con espesor homogéneo alrededor de 0.034 micras.

La membrana obtenida fue caracterizada por FT-IR, XRD, SEM y se evaluó su propiedad mecánica con DMA (Análisis Dinámico Mecánico).



Figura 1. Membrana de nopal.

### Resultados y discusión.

**Espectroscopia FT-IR.** En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR de la fibra de nopal inicial, blanqueada y de la membrana. En el espectro de la fibra de nopal inicial se observan los picos característicos de la celulosa y la lignina, donde se aprecian las bandas de vibración de los enlaces O-H ( $3290\text{ cm}^{-1}$ ), C-H ( $2912\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1746$  y  $1564\text{ cm}^{-1}$ ), H-O-H ( $1627\text{ cm}^{-1}$ ), C-O ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ), O-C-O ( $770\text{ cm}^{-1}$ ), observándose una clara disminución en las señales propias de la lignina para el caso de la fibra blanqueada (debido a la remoción de la lignina en la fibra por el tratamiento químico). Finalmente los espectros entre la fibra blanqueada y la membrana de nopal son similares.

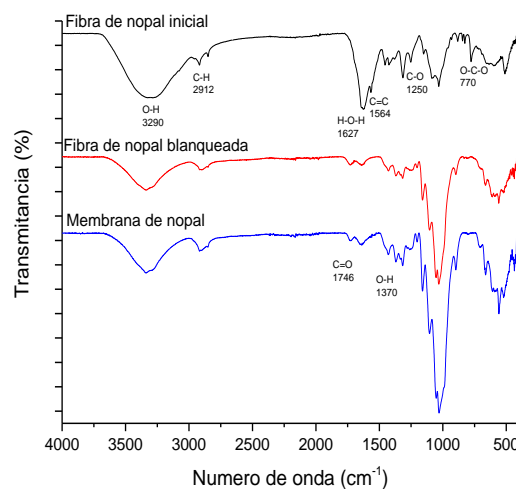


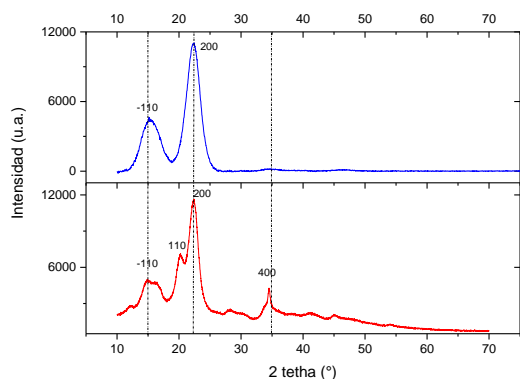
Figura 2. Espectro de Infrarrojo de la fibra inicial, la fibra blanqueada y la membrana de nopal.

**Difracción de rayos X (XRD).** En la Figura 3 se muestra el difractograma de la membrana comparada con una celulosa comercial, se obtuvieron difracciones a ángulo 2 tetha cercanos a 15° y 22°, correspondientes a celulosa tipo II y Iβ en la membrana, mientras que en la celulosa comercial se observan picos cercanos a 15°, 20°, 22° y 35°. Se calculó el índice de cristalinidad usando la siguiente ecuación [1].

$$I_c = \frac{I_{(200)} - I_{(am)}}{I_{(200)}} \times 100$$

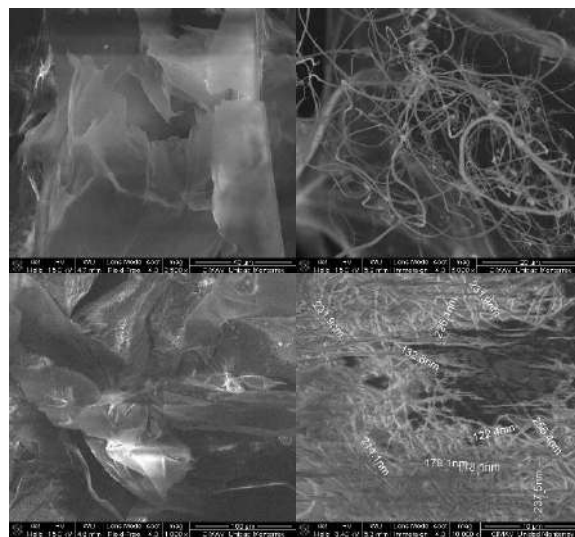
Donde  $I_c$  es el índice de cristalinidad,  $I_{(200)}$  es la intensidad del pico a ángulo 2 tetha cercano a 22° que representa el material cristalino e  $I_{(am)}$  a intensidad de ángulo 2 tetha cercano a 18° representa el material amorfo en la membrana.

Los resultados muestran que la cristalinidad en la membrana es de 93% mientras que en la celulosa comercial es de 73% demostrando que se tiene una mayor cristalinidad en la membrana de nopal.



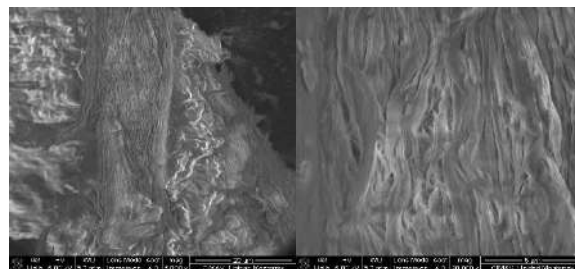
**Figura 3.** Difractograma de la membrana de nopal (azul) y de la celulosa comercial (rojo).

**Microscopia electrónica de barrido (SEM).** En la Figura 5, se muestra la micrografía de la fibra de nopal blanqueada y con tratamiento mecánico antes del film casting, dentro de la misma se observan dos morfologías en un área se encuentran un tipo de sabanas delgadas, transparentes mientras en otras áreas se pueden observar fibras largas, abundantes, de un diámetro entre 100 y 250 nm.



**Figura 5.** Micrografías de la fibra de nopal antes de pasar por el método de film casting.

En la Figura 6 se tiene la micrografía de la membrana obtenida por el método film casting, se observa un cambio en la morfología debido a la sustitución de las sábanas individuales y fibras, por una serie de sábanas aglomeradas.



**Figura 6.** Micrografías de la membrana de nopal.

### **Análisis Mecánico Dinámico.**

En la Figura 7 podemos observar el resultado de la prueba de análisis dinámico mecánico (DMA) de la membrana de nopal, donde se logró calcular un módulo de Young de 5000 MPa, que como se muestra en la Tabla 1 presenta un módulo de Young mayor comparado con las referencias mostradas en la tabla, en las cuales se utiliza un polímero como entrecruzante.



**Tabla 1.** Comparación del modulo de Young en diferentes compósitos, polímero/celulosa.

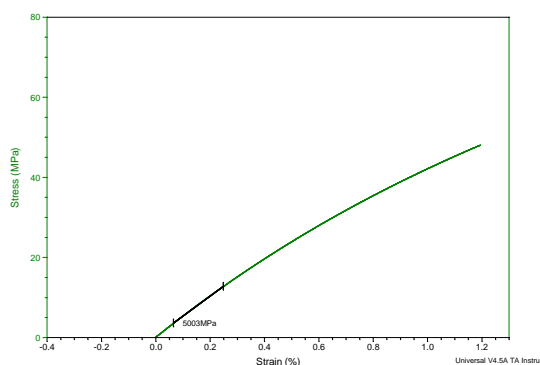
Tipo de polímero		Tipo NC	E (MPa)	Ref.
Soluble en agua/dispersable	Almidón/Glicerol	CNF	-	[2]
	PEO	CNC Y CNF	800- 1700	[3]
	CMC	CNC	250-1500	[4]
	Membrana de nanocelulosa	NCF	5000	Este trabajo

\*PEO: Óxido de polietileno.

\*CMC: Carboximetilcelulosa.

\*CNF: Nanofibras de celulosa.

\*CNC: Celulosa nanocristalina.



**Figura 7.** Análisis dinámico mecánico de la membrana de nopal.

### Conclusiones.

Se logró la obtención de nanocelulosa cristalina a partir de residuos de nopal, con la cual se hizo una membrana.

La caracterización por FT-IR comprobó la presencia de celulosa en el material y la eliminación de la mayor parte de lignina, además se obtuvo un alto porcentaje de cristalinidad, de 93% calculado a partir de la altura de los picos amorfos y cristalinos.

Se corroboró por análisis SEM que antes del proceso de film casting se tienen sábanas delgadas y nanofibras, que en comparación con la superficie de la membrana, se presenta una estructura mayormente compacta.

A partir del análisis de DMA se calculó de un módulo de Young mayor a lo encontrado en la literatura además la pendiente nos indica que la membrana es un material resistente por lo cual puede ser un material prometedor para su aplicación en el área de empaques a nivel industrial.

### Agradecimientos.

Eliud Hernández agradece al Centro de Investigación en Materiales Avanzados-Unidad Monterrey por la beca otorgada para la realización de su tesis de licenciatura. Al grupo de investigación Advanced Functional Materials & Nanotechnology Group de CIMAV-Mty. Tania Lara agradece el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto a través del proyecto CONACYT-FONCICYT Institutional Links 276243.

### Referencias.

- [1] Mariano, M., Cercená, R., & Soldi, V. (2016). Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 94, 454-462.
- [2] Plackett, D., Anturi, H., Hedenqvist, M., Ankerfors, M., Gällstedt, M., Lindström, T., & Siró, I. (2010). Physical properties and morphology of films prepared from microfibrillated cellulose and microfibrillated cellulose in combination with amylopectin. *Journal of applied polymer science*, 117(6), 3601-3609.
- [3] Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J. Y., Haagenson, D., & Wiesenborn, D. P. (2013). Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. *ACS applied materials & interfaces*, 5(8), 2999-3009.
- [4] Wang, B., Torres-Rendon, J. G., Yu, J., Zhang, Y., & Walther, A. (2015). Aligned bioinspired cellulose nanocrystal-based nanocomposites with synergetic mechanical properties and improved hygromechanical performance. *ACS applied materials & interfaces*, 7(8), 4595-4607.

## **Caracterización mecánica de polímeros termoestables a base de aceites naturales reforzados con fibra de vidrio.**

Alfonso Barajas Cervantes<sup>a</sup>, Felipe Cicaroni Fernandes<sup>b</sup>, Pedro Ortega Gudiño<sup>a</sup>, Kerry Kirwan<sup>b</sup>, Martín Rigoberto Arellano Martínez<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara.

<sup>b</sup> WMG, International Manufacturing Centre, University of Warwick.

### **Resumen:**

En el presente trabajo se analizaron las propiedades mecánicas de polímeros termoestables y materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio a base de resinas epóxicas y diglicidileter de bisfenol A, utilizando como agente de curado diaminodifenil sulfona, con el objetivo de evaluar la viabilidad de utilizar aceites naturales de producción local, como sustituto parcial de resinas epóxicas comerciales. Utilizando concentraciones hasta 20% en peso de resina epóxica de origen biológico se caracterizaron sus propiedades en pruebas de tensión y tracción, en las que fueron identificadas las composiciones de 10 y 15 % en peso como las de mejor relación entre propiedades mecánicas y contenido de aceite epoxidado, por lo que fueron las elegidas para realizar los materiales compuestos con fibra de vidrio. Respecto a los materiales compuestos se realizó caracterización mecánica de flexión e impacto identificando un incremento en el módulo y resistencia al impacto conforme se aumentaba con la concentración de la fibra de refuerzo.

### **Introducción.**

La sustitución de materias primas derivadas del petróleo por las obtenidas a partir de recursos renovables es una tendencia que ha cobrado importancia en la industria de los compuestos poliméricos, incluidos en sus sectores más exigentes, como la industria automotriz [1]. La sustitución parcial o total de matrices poliméricas en la producción de materiales compuestos, por materias primas obtenidas a partir de recursos renovables puede ser una estrategia que reduzca la dependencia de la petroquímica y disminuya el efecto fluctuante en los precios [2]. Los aceites de origen vegetal han sido la materia prima renovable más importante de la industria química debido a sus aplicaciones, bajo costo y disponibilidad [3]. La versatilidad de los aceites vegetales radica en los enlaces insaturados que contienen, de suma importancia ya que estos grupos son responsables de la formación de enlaces de entrecruzamiento durante la formación de un polímero reticulado [4]–[6]. Según un estudio de la Asociación Europea de Bioplásticos realizado en el 2014, indicaba que la producción de plásticos a base de recursos renovables tendría un crecimiento de 1.6 millones de toneladas en el 2013, a 6.7 millones de toneladas en 2018 [7]. Lo anterior representa una oportunidad para los países de Norteamérica, ya que se encuentran entre los primeros sectores productores de aceites naturales de acuerdo a cifras de la Organización de las Naciones Unidas para la

Alimentación y la Agricultura (FAO) [8]. El presente trabajo pretende analizar la viabilidad de la utilización de aceites naturales como precursores de resinas epóxicas para la producción de materiales compuestos de matrices poliméricas termoestables.

### **Parte experimental.**

#### **Materiales.**

Para la síntesis de los polímeros termoestables y los materiales compuestos se utilizó resina epóxica comercial Epon 828 a base de diglicidileter de bisfenol A (Polysciences, USA), aceite epoxidado de soya por el método de *Prileschajew* con ácidos percarboxílicos producidos in situ [9], Diamino difenilsulfona (Sigma Aldrich, USA) como agente de entrecruzamiento y malla de fibra de vidrio con orientación aleatoria como refuerzo en los compositos.

#### **Preparación**

Se realizaron mezclas de resina epóxica a base de aceite natural y DGEBA en proporción de 0, 5, 10, 15 y 20 % en peso utilizando como agente de curado diaminodifenil sulfona para obtener el compuesto termoestable. La mezcla se realizó a 135 °C de temperatura a fin de disolver completamente la amina y posteriormente se vertió a un molde de aluminio, se mantuvo por 1 hora en un horno a 185°C mientras se realizaba completamente la reacción de entrecruzamiento.

**Caracterización**

**Tracción.**

El ensayo de tracción uniaxial se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 638-13, utilizando probetas en forma de mancuerna tipo V que fueron confeccionadas en una cortadora láser. El ensayo se realizó en una máquina de pruebas mecánicas universales de la marca INSTRON modelo 3345 con una celda de 5 kN a una velocidad de deformación de 1 mm/min.

**Flexión.**

Las propiedades de flexión fueron realizadas en la misma máquina descrita para los ensayos de tracción, pero siguiendo la metodología recomendada para pruebas de flexión en 3 puntos descrita en la norma ASTM D 790-10, con una velocidad de 2mm/min.

**Impacto.**

Las pruebas de impacto fueron ensayadas de acuerdo con la norma D6110 para determinación de propiedades de impacto tipo *Charpy*, en un impactador de péndulo marca Instron modelo Ceast 9050. Para la correcta realización de las pruebas fue necesario utilizar 3 martillos diferentes de 1, 2.7 y 5.4 J, debido a las características de los materiales.

**Resultados y discusión.**

**Propiedades mecánicas de los polímeros termoestables.**

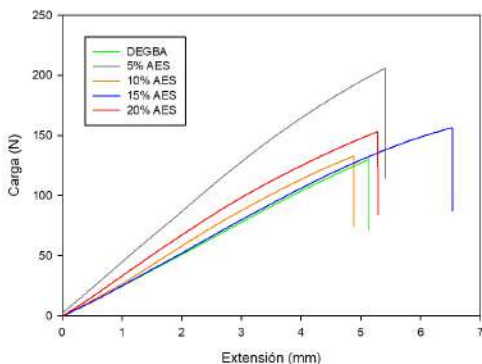


Figura 1. Diagrama carga extensión obtenido por la prueba de flexión.

La respuesta de flexión-deformación de los polímeros termoestables sin refuerzo para las mezclas de 5, 10,

15 y 20% en peso se muestra en la figura 1, donde puede identificarse el comportamiento típico de un material de naturaleza frágil [10] así como una variación significativa con el cambio de composición.

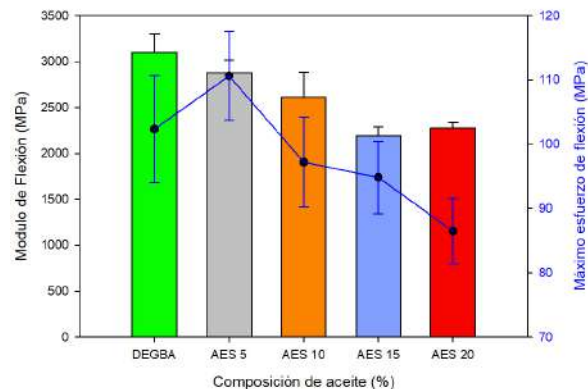


Figura 2. Módulo y máximo esfuerzo de flexión de los compuestos sin refuerzo.

En la figura 2 podemos observar con más detalle la variación en las propiedades de flexión derivadas de la adición de aceite epoxidado de soya. A mayor concentración de aceite disminuye el módulo y el máximo esfuerzo de flexión atribuido a la disminución de grupos oxiranos en la red entrecruzada [11]. En las propiedades de tracción (figura 3) puede observarse un fenómeno similar con la disminución drástica del módulo de tracción con la adición del aceite epoxidado, sin embargo, no se observa cambio significativo derivado del incremento de la composición. Por su parte el máximo esfuerzo de tracción soportado por el material aumenta cuando se agrega el 5% de aceite respecto a la resina pura y disminuye paulatinamente al incrementarla.

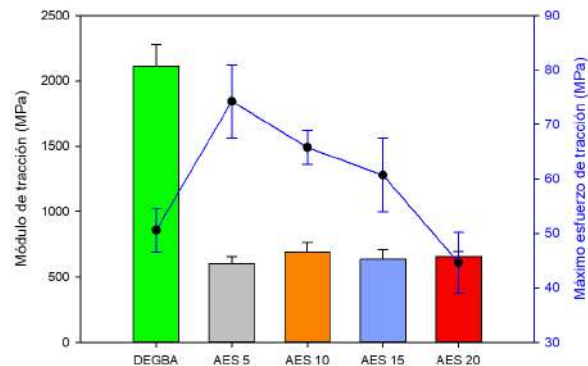


Figura 3. Módulo y máximo esfuerzo de tracción de los compuestos sin refuerzo.

**Propiedades mecánicas de los materiales compuestos.**

Los materiales compuestos fueron formulados con 10 y 15 % en peso debido a la relación entre las propiedades mecánicas y el contenido de aceite epoxidado utilizado. Como lo mencionan otros autores [12] el reforzamiento de fibra de vidrio aumentó el módulo de flexión y el máximo esfuerzo de flexión para ambas composiciones. La composición de 15% de aceite epoxidada, reforzada con 5% de fibra de vidrio, muestra menor resistencia a la flexión que el material no reforzado, puede atribuirse a la distribución aleatoria de las fibras de vidrio, que disminuye al aumentar la composición.

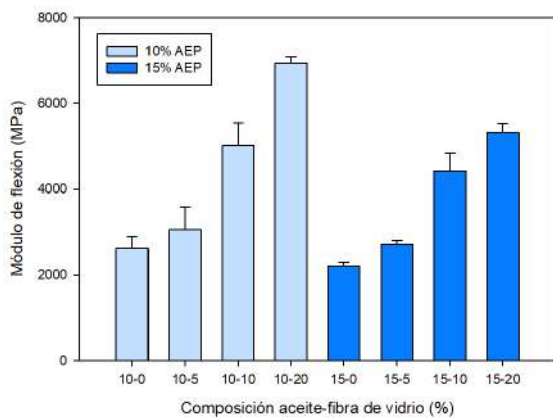


Figura 5. Módulo de flexión de los materiales poliméricos termoestables y reforzados con fibra de vidrio de 10 y 15% peso.

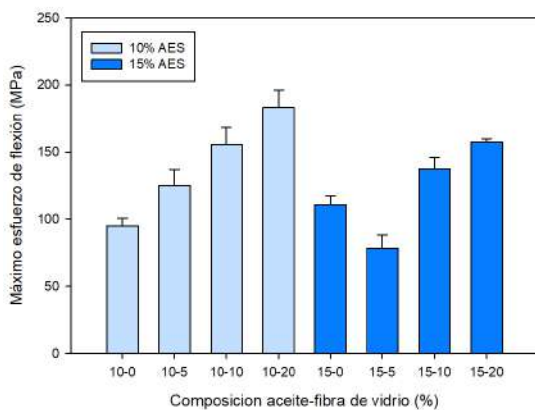


Figura 6. Máximo esfuerzo de flexión de los materiales poliméricos termoestables y reforzados con fibra de vidrio de 10 y 15% peso.

El mayor cambio en las propiedades mecánicas se dio en la resistencia al impacto aumentándola hasta 65 veces respecto al polímero no reforzado, de suma

importancia en materiales de naturaleza frágil como las resinas epóxicas [13], la composición de 10% de aceite epoxidado, presentó mejor desempeño que la de 15% para esta propiedad. (Figura 7).

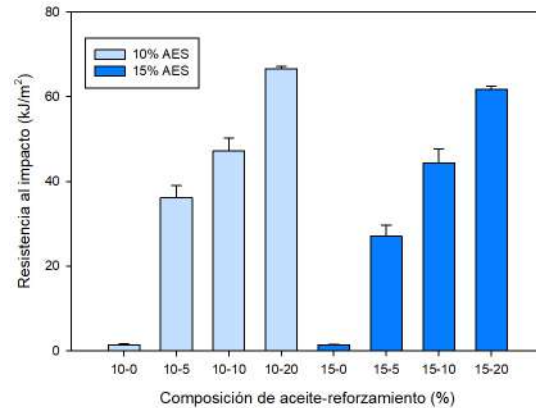


Figura 7 Resistencia al impacto de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio.

### Conclusiones.

La incorporación de aceite epoxidado a la formulación del polímero termoestable tiene gran influencia en las propiedades mecánicas resultantes, disminuyendo los módulos de flexión y tracción, siendo la mezcla de 5% la más parecida al polímero original, sin embargo, 10 y 15% presentan propiedades adecuadas para preparar materiales compuestos a fin de disminuir la utilización de la resina epóxica de origen no renovable. Por su parte los materiales compuestos muestran gran mejora en las propiedades de flexión y sobre todo en la resistencia al impacto.

### Referencias.

- [1] F. C. Campbell, "Introduction to Composite Materials," in *Structural Composite Materials*, First., Ohio: ASM international, 2010, pp. 1–29.
- [2] F. C. Fernandes, K. Kirwan, D. Lehane, and S. R. Coles, "Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil," *Eur. Polym. J.*, vol. 89, no. January, pp. 449–460, Apr. 2017.
- [3] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, and G. Machmüller, "Biobased Fats ( Lipids ) and Oils New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 39, pp. 2206–2224, 2000.

- [4] S. Alam and B. J. Chisholm, "Coatings derived from novel, soybean oil-based polymers produced using carbocationic polymerization," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 8, no. 6, pp. 671–683, 2011.
- [5] P. A. Z. Suarez, M. S. C. Pereira, K. M. Doll, B. K. Sharma, and S. Z. Erhan, "Epoxidation of methyl oleate using heterogeneous catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 7, pp. 3268–3270, 2009.
- [6] L. A. Boyacá and Á. A. Beltrán, "Soybean epoxide production with in situ peracetic acid using homogeneous catalysis," *Ing. e Investig.*, vol. 30, no. 1, pp. 136–140, 2010.
- [7] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, and J.-P. Pascault, "Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 2, pp. 1082–1115, Jan. 2014.
- [8] V. Moo-Huchin, I. Estrada-Mota, R. Estrada-León, L. F. Cuevas-Glory, and E. Sauri-Duch, "Chemical composition of crude oil from the seeds of pumpkin (*Cucurbita* spp.) and mamey sapota (*Pouteria sapota* Jacq.) grown in Yucatan, Mexico," *CyTA - J. Food*, vol. 11, no. 4, pp. 324–327, 2013.
- [9] V. V. Goud, A. V. Patwardhan, S. Dinda, and N. C. Pradhan, "Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil catalysed by acidic ion exchange resin," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 109, no. 6, pp. 575–584, 2007.
- [10] D. R. Askeland, "Ensayos y propiedades mecánicas," in *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3ra ed., Mexico, D.F.: International Thomson, 1998, pp. 130–168.
- [11] H. Miyagawa, M. Misra, L. T. Drzal, and A. K. Mohanty, "Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 45, no. 4, pp. 487–495, 2005.
- [12] S. Soni, R. S. Rana, B. Singh, and S. Rana, "Synthesis and Characterization of Epoxy based Hybrid Composite Reinforced with Glass Fiber and Milled Carbon," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 2, pp. 4050–4058, 2018.
- [13] F. I. Altuna, L. H. Espósito, R. A. Ruseckaite, and P. M. Stefani, "Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 120, no. 2, pp. 789–798, Apr. 2011.

## **Comparación de las propiedades mecánicas de probetas de polipropileno obtenidas por inyección**

Alberto Aguilar Guzmán<sup>c</sup>, M. A. Hernández-Martínez<sup>a\*</sup>, R. González-Núñez<sup>a</sup>, M. Arellano-Martínez<sup>a</sup>, M. Vázquez-Lepe<sup>b</sup>.

Afiliación: a) Departamento de Ingeniería Química, b) Departamento de Ingeniería de Proyectos. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, México c) Instituto Tecnológico de Lázaro Cárdenas

**Resumen:** Con el propósito de mejorar muchas de las propiedades de los polímeros y posiblemente obtener propiedades únicas o superiores en algún aspecto específico a las propiedades de los componentes por separado, se crean y elaboran materiales compuestos, los cuales dependiendo de su composición llegan a tener una gran variedad de aplicaciones en las distintas ramas de la ciencia y la industria. Las propiedades mecánicas son consideradas como las más importantes cuando se seleccionan los materiales en diseño, donde la función principal de las piezas es soportar la fuerza ejercida durante un proceso. De lo anterior radica la importancia de encontrar un método óptimo para obtención de probetas utilizadas en la realización de ensayos de tensión en un material compuesto que verdaderamente nos garanticen resultados confiables de acuerdo con las propiedades obtenidas en el material elaborado. Con el presente proyecto se pretende determinar si existe diferencia en las propiedades mecánicas de tensión de probetas de polipropileno virgen obtenidas por dos métodos diferentes: inyección directa en un molde de probetas e inyección en placas para su posterior corte con láser. Las probetas serán ensayadas y los datos analizados para corroborar si existen o no diferencias.

### **Introducción.**

El polipropileno es el más ligero de los plásticos importantes. Su cristalinidad alta le proporciona una elevada resistencia a la tracción, rigidez y dureza. La elevada relación de resistencia a peso resultantes es ventajosa para muchas aplicaciones. Los artículos acabados tienen usualmente un brillo nuevo y alta resistencia al deterioro. El elevado punto de fusión del polipropileno permite que las piezas bien moldeadas sean esterilizables y el polímero conserva una alta resistencia a la tracción a temperaturas elevadas.<sup>1</sup>

La búsqueda constante en la mejora de las propiedades de los materiales ha llevado a la obtención de materiales compuestos. Se define como un material compuesto a todo sistema o combinación de materiales constituido a partir de una unión (no química, insolubles entre sí) de dos o más componentes, que da lugar a uno nuevo con propiedades características específicas, no siendo estas nuevas propiedades ninguna de las anteriores.

En un material compuesto podemos identificar dos fases: una continua, constituida por la matriz, y otra fase discontinua denominada refuerzo. Los componentes de un material compuesto no deben disolverse ni fusionarse completamente unos con otros. La identificación de los materiales y la de su interfase debe ser posible de distinguirse por medios físicos.

Las propiedades del nuevo material dependen, entonces, del tipo de interfase y de las características de los componentes.<sup>2</sup>

La mayor parte de los materiales de ingeniería son también combinaciones de dos o más fases dispersas en escala microscópica para obtener propiedades óptimas. Probablemente, el factor más importante que ha conducido al rápido desarrollo de materiales compuestos es la reducción de peso que puede conseguirse a partir del uso de fibras de baja densidad con alto módulo elástico y resistencia.<sup>3</sup>

Otro aspecto importante en la elaboración de un material compuesto son las propiedades que puede adquirir dicho material en relación a los componentes individuales que lo conforman. Las propiedades de un material se expresan en términos del tipo y magnitud de la respuesta a un estímulo específico impuesto. Las definiciones de las propiedades suelen ser independientes de la forma y el tamaño del material. Todas las propiedades importantes de los materiales sólidos se agrupan en seis categorías: mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas. Para cada categoría existe un tipo característico de estímulos capaces de provocar respuestas diferentes. Las propiedades mecánicas relacionan la deformación con la carga o fuerza aplicada: ejemplos de ellas son el módulo elástico y la resistencia.<sup>4</sup>

La resistencia de un material depende de su capacidad para soportar una carga sin deformación excesiva o

falla. Esta propiedad es inherente al material mismo y debe determinarse por experimentación. Entre las pruebas más importantes están las pruebas de tensión o compresión. Aunque con estas pruebas pueden determinarse muchas propiedades mecánicas importantes en un material, se utilizan principalmente para determinar la relación entre el esfuerzo normal promedio y la deformación normal unitaria en muchos materiales utilizados en el campo de la ingeniería.

Con el presente proyecto se pretende determinar si existe diferencia en las propiedades mecánicas de tensión de probetas de un mismo material obtenidas por dos métodos diferentes.

El proyecto se realizará utilizando un polímero puro (polipropileno), con la finalidad de eliminar la posible variación de propiedades a causa de diferencias en composición de las probetas y que esta no sea una variable que afecte en los resultados de los ensayos, debido a que las probetas de materiales compuestos pueden tener distinta composición por las mezclas existentes entre la fibra y el polímero reciclado con el que se elabora el material.

### Parte experimental.

**Materiales.** En este proyecto se utilizó polipropileno virgen en la elaboración de las probetas a ensayar.

**Instrumentación.** Para la inyección de las probetas y placas se utilizó una inyectora NISEEI modelo ES1000 mostrada en la Figura 1.



**Figura 1.** Inyectora NISEEI ES1000

Los ensayos de tensión fueron realizados con la máquina de pruebas universales INSTRON modelo 3343.

**Procedimiento.** Se inyectó polipropileno en probetas de mancuerna tipo IV mostradas en la figura 2 y probetas de placa mostradas en la figura 3 bajo las siguientes condiciones: 210°C de temperatura, 90 MPa de presión de sostenimiento, 90 MPa de presión

de inyección, 6 segundos de tiempo de inyección, 25 segundos de tiempo de refrigeración y el tiempo de inicio de cada ciclo de 1 segundos.



**Figura 2.** Probetas mancuerna tipo IV inyectadas.



**Figura 3.** Placas inyectadas.

Para el corte con láser se utilizó una plantilla de probeta de mancuerna tipo IV la cual fue diseñada en AutoCAD, con base a la norma ASTM D638.<sup>6</sup>

El corte se realizó a una velocidad de 4 mm/s con el láser a un 85% de potencia, como se puede observar en la Figura 4.



**Figura 4.** Corte láser.

Las probetas obtenidas por ambos métodos fueron ensayadas como se puede ver en la Figura 5, utilizando la misma celda y la misma velocidad. (Celda: 1kN, Velocidad: 10 mm/min)

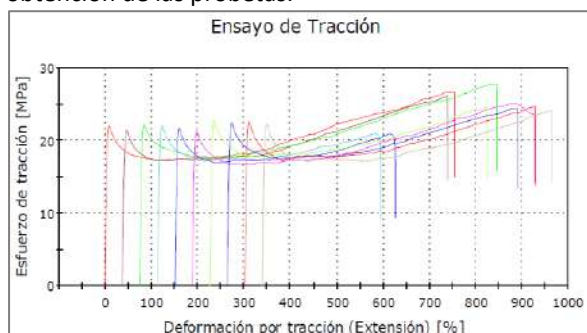


**Figura 5.** Pruebas de tensión en la máquina de pruebas universales

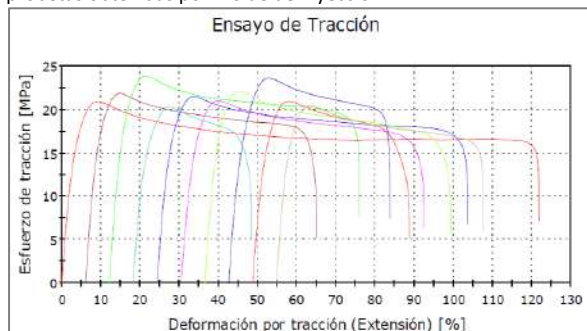
### Resultados y discusión.

Las gráficas obtenidas de la máquina de pruebas universales se presentan en las figuras 6 y 7, demostrando que no hay diferencias notables en el comportamiento de las probetas ensayadas.

Como se puede apreciar en la Tabla 1 esfuerzo de deformación y el módulo de Young no se ven afectados por el método de obtención de las probetas obteniéndose valores muy cercanos en ambos tipos de probetas ensayadas. Aunque la variación en la deformación a la ruptura es considerable, este fenómeno no puede atribuirse al método de obtención de las probetas.



**Figura 6.** Esfuerzo de tracción vs Deformación por Tracción de las probetas obtenidas por molde de inyección.



**Figura 7.** Esfuerzo de tracción vs Deformación por Tracción de las probetas obtenidas por molde de inyección.

**Tabla 1.** Comparación de las pruebas de tensión.

Método de obtención de probeta	Módulo de Young (MPa)	Máximo esfuerzo a la tensión (MPa)	Deformación a la ruptura (%)
Directamente del molde	598.85	26.58	743.85
Corte con láser	597.3	22.86	86.77

Para las probetas de mancuerna que se obtienen directamente de la inyección, el molde utilizado tiene las medidas especificadas en la norma ASTM D638 para una probeta tipo IV, en cuanto a las probetas que se obtuvieron por medio de un corte láser es importante verificar que el diseño de la plantilla tenga las medidas correctas acorde a la norma antes mencionada, debido a que un mal diseño de la probeta afecta ciertos los resultados obtenidos en el ensayo de tensión.

**Conclusiones.**

Un mal diseño de las probetas afecta a los resultados de manera significativa, esto se pudo observar debido a que en los primeros ensayos de tensión de dichas probetas estas fallaban fuera de la zona de ensayo, por lo cual se analizó el diseño de la probeta utilizada y se modificó de acuerdo con los parámetros de la norma, obteniéndose buenos resultados al ensayar las probetas cortadas con la plantilla modificada.

Con lo anterior se ha llegado a la conclusión de que cualquier método de obtención de las probetas para pruebas mecánicas de tensión garantiza resultados confiables.

**Agradecimientos.**

Agradecemos al Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara por permitirnos participar de este proyecto.

Agradecemos por igual a el verano Delfín, programa por el cual se nos permitió hacer esta estancia en la UDG.

Damos un agradecimiento a los doctores: Milton Vázquez Lepe, Rubén González Núñez y Martín Arellano Martínez por capacitarnos y permitirnos el uso de sus instalaciones para la realización de este proyecto.

**Referencias.**

<sup>1</sup>Besednjak, A. (2005). Materiales Compuestos Procesos de Fabricación de embarcaciones. Barcelona: UPC.  
<sup>2</sup>Billmeyer, F. (2004). Ciencia de los polimeros. Barcelona: Reverté.  
<sup>3</sup> Hull, D. (2003). Materiales compuestos. Barcelona: Reverté.  
<sup>4</sup>Callister, W. (2007). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen 1*. Barcelona: Reverté.  
<sup>5</sup>Hibbeler, R. (2006). Mecánica de materiales. Estado de México: Prentice Hall.  
<sup>6</sup>ASTM D638 - 14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics