

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS



DEGRADACIÓN DE POLIETILENO MODULADA POR NP'S DE TiO₂

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

I.Q. DIANA LIZETH ZAPATA TELLO

DIRECCIÓN:

DR. JOSÉ ELÍAS PÉREZ LÓPEZ

INSTITUTO DE FÍSICA, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

DR. JOSÉ AMIR GONZÁLEZ CALDERÓN

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL, INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CELAYA.

MAYO DE 2018

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. MÉXICO.





**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS**



DEGRADACIÓN DE POLIETILENO MODULADA POR NP'S DE TiO₂

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

I.Q. DIANA LIZETH ZAPATA TELLO

ASESORES

Dr. José Elías Pérez López.

Dr. José Amir González Calderón.

SINODALES

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Dr. José Manuel Cabrera Trujillo.

Dra. Nereyda Niño Martínez.

DEDICO ESTE TRABAJO:

A mis padres:

María de Jesús Tello e Irineo Zapata con todo mi cariño y amor por siempre estar a mi lado y apoyarme en todas mis decisiones, pero sobre todo por alentarme siempre a salir adelante y jamás darme por vencida.

A mis hermanos:

Héctor y Janely, por su comprensión en los momentos que no pude compartir con ustedes y por ese enorme afecto que nos mantiene unidos.

A mis abuelos:

Yzsabel Torres y Javier Tello quienes siempre confían en mí.

A mis tíos:

En especial a mi tío Héctor Tello que pese a la distancia, en todo momento está al pendiente de mí.

AGRADEZCO INFINITAMENTE:

A dios por darme salud y vida para tener la experiencia de esta etapa, por permitirme compartir este momento en compañía de mi familia y por siempre bendecir mi camino.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico a través de la beca de maestría No. 654057.

Al Dr. Elías Pérez quien siempre estuvo aportando conocimientos a lo largo de mi maestría, agradezco el apoyo para la realización de este trabajo, la atención para lograr mi crecimiento académico, la confianza para formar parte de su equipo de trabajo y los retos propuestos a lo largo de mi formación.

Al Dr. Amír González por el gran apoyo incondicional que hizo posible este trabajo, por transmitirme los conocimientos necesarios que engrandecieron este proyecto a lo largo de mi formación académica y por la gran confianza para formar parte de su grupo de trabajo en esta maravillosa línea de investigación. Gracias también por los retos propuestos a lo largo de mi formación.

Al Dr. Vladimir Escobar Barrios por sus valiosas aportaciones académicas para mi proyecto y por abrirme las puertas de su laboratorio y poder usar sus equipos para la caracterización de mis compositos, valoró bastante este apoyo que fue esencial para el inicio y culminación de todo el trabajo reflejado en mi tesis. Gracias por la importancia que le dio a mi trabajo para que terminara de la mejor manera.

Al Dr. José M. Cabrera por la atención en todo momento, las grandes aportaciones realizadas en mi tesis, todos los valiosos consejos en mejora de mi desarrollo profesional y por todas sus excelentes enseñanzas académicas.

A la Dra. Nereyda Niño por aceptar ser parte de mi comité tutorial, por sus valiosas aportaciones para lograr un excelente trabajo de investigación y también por la gran disposición que siempre tuvo para apoyarme en mi desarrollo académico.

A la M.C. Victoria González gracias por todas las enseñanzas y por compartir parte de tu tiempo en la realización de este proyecto, agradezco tu amistad y el que siempre estás en disposición para apoyarme en todo momento.

A la Dra. Socorro Oros y al Dr. Miguel Ángel Waldo Mendoza por la proporción de las partículas y polímero respectivamente, mismos que fueron utilizados en este proyecto y fue muy significativo para el comienzo de los resultados obtenidos.

Al Dr. Francisco Javier Contreras, Dr. Raúl Ocampo, a la Profesora Patricia Escalante Mares y al Dr. Edgar Moctezuma por la proporción de un espacio en sus laboratorios para trabajar en algunas pruebas importantes de mi trabajo.

A la I.Q. Abigail Camacho, al M.C. Brhayllan Mora, I.Q. Gisselle García, M.C.I.Q. Karla A. López de la O y M.C. Vianney por hacer un espacio de su tiempo para apoyarme con elementos esenciales de este proyecto, por sus buenos consejos, pero principalmente por la hermosa amistad que tengo con cada uno de ustedes.

A la estudiante en INER Mariana Calderón por su enorme esfuerzo para apoyarme en toda mi etapa experimental para que este trabajo terminara de la mejor manera.

A todos los distinguidos profesores investigadores del Posgrado en Ciencias Aplicadas en especial al Dr. Miguel Ángel Vidal, Dra. Nereyda Niño, Dr. Alejandro Castañón, Dra. Harumí Moreno, Dr. Esteban Cruz, Dr. Edgar López Luna, Dr. José M. Cabrera y al Dr. Francisco Javier González por compartir sus conocimientos que son parte de fundamental de mi formación académica.

A mis amigos de PolyLab del Instituto de Física, en especial a María Ibarra, Gabriela Ávila, Gregorio Sánchez, Rafael Centeno, Marissa Robles por siempre apoyarme y estar conmigo en todo momento, por la amistad que mantenemos y por los excelentes momentos felices que pase con ustedes.

Al grupo de polímeros de IPICYT, gracias por ser tan amables hicieron de mi pequeña estancia en este laboratorio unos días totalmente agradables.

RESUMEN

El presente trabajo trata sobre el estudio de la degradación modulada de películas de polietileno de baja densidad (LDPE) mediante la incorporación de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) comercial (Evonik, P25).

Las nanopartículas (Np's) fueron funcionalizadas con tres tipos de ácidos dicarboxílicos de diferente longitud de cadena (ácido glutárico, pimélico y azelaico) para mejorar su capacidad de compatibilidad en LDPE. Evaluamos el efecto de la longitud de cadena de los ácidos en las Np's de TiO_2 y la concentración de éstas dentro de la matriz del material polimérico en las propiedades fotodegradativas. Esta fotodegradación fue monitoreada a través de: el índice de carbonilo por FTIR del composito, la rugosidad de la película por AFM, las propiedades mecánicas y las propiedades de estabilidad térmica (TGA).

Los principales hallazgos fueron los siguientes: comprobamos que un recubrimiento orgánico ayuda a pasivar la fotodegradación del LDPE, que el aumento en la cadena de carbonos para la funcionalización permite bloquear en mayor proporción los sitios activos de la interfaz relleno/polímero, lo cual inhibe la fotodegradación. También elucidamos que el calcio de las funcionalizaciones aumenta la estabilidad térmica del composito al ser expuestos a radiación UV y confirmamos como el aumento de la concentración del TiO_2 modificado en la poliolefina incrementa la degradación del composito, pero no más que la del LDPE puro.

En resumen, el polietileno con las nanopartículas funcionalizadas sufre de menores daños en sus propiedades químicas (térmicas), físicas (desgaste superficial) y estéticas (color) al ser expuesto a la intemperie. Logrado por la fotoestabilización UV del polímero.

Palabras clave: Dióxido de titanio, nanopartículas, ácidos dicarboxílicos, fotoestabilización UV del polímero.

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Estructura cristalina de la fase rutilo y anatasa del TiO ₂ . La celda unitaria tetragonal de rutilo tiene dimensiones de a=b=4.587 Å y c=2.953 Å y en la anatasa a=b=3.782 Å y c=9.502 Å (Dielbold, U. 2003).....	3
Figura 2. Dímero de ácidos carboxílicos con puente hidrógeno (Wade, Jr., L.G. 2012).	8
Figura 3. Reacción entre un ácido y una base fuerte (Wade, Jr., L.G. 2012).....	8
Figura 4. Estructuras químicas de los ácidos dicarboxílicos utilizados en la funcionalización de TiO ₂ . a) ácido glutárico, b) ácido pimélico y c) ácido azelaico.....	9
Figura 5. Estructura del polietileno (Sperling, L. H. 2006).....	11
Figura 6. Estructuras de los diferentes tipos de polietileno, HDPE: Polietileno de alta densidad, LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad y LDPE: Polietileno de baja densidad (la densidad disminuye con el aumento de la fracción molar del grupo lateral) (ASM International, et al. 2003).....	12
Figura 7. Curvas de distribución espectral relacionadas con el sol (Rabek, J. F. 1995).	14
Figura 8. Etapa 2: Mecanismo de degradación de poliolefinas (Tidjani, A. 2000).....	17
Figura 9. Fotografía del LDPE-TiO ₂ antes y después de la radiación solar (Thomas, R. T. et al. 2013).....	20
Figura 10. Extrusor utilizado en la elaboración de los hilos de los compositos de LDPE/TiO ₂ : a) panel de control, b) cañón del extrusor y termopares y c) salida del extrusor (hilos de LDPE/TiO ₂ -SM-0.5%).	25
Figura 11. Delsa Nano C Particle Analyzer para medir el potencial Z de las Np's.	28
Figura 12. TGA marca TA Instruments, modelo Q500.....	31
Figura 13. Cámara de interperismo usada en las pruebas de los diferentes compositos.	34
Figura 14. Microscopio de fuerza atómica (AFM).....	36
Figura 15. Máquina universal aplicada en los ensayos de tracción las diferentes probetas de los compositos fabricados.....	37
Figura 16. Evidencia del recubrimiento orgánico de las diferentes nanopartículas: a) TiO ₂ sin funcionalizar, b) TiO ₂ -AG, c) TiO ₂ -AP y d) TiO ₂ -AA.....	39

Figura 17. Espesor del recubrimiento de las nanopartículas: a) TiO ₂ sin funcionalizar, b) TiO ₂ -AG, c) TiO ₂ -AP y d) TiO ₂ -AA.....	40
Figura 18. Potencial zeta de las nanopartículas funcionalizadas con ácido dicarboxílicos.	42
Figura 19. FTIR de los ácidos dicarboxílicos puros utilizados en la síntesis.....	44
Figura 20. FTIR de las Np's de TiO ₂ funcionalizadas con ácidos dicarboxílicos.....	46
Figura 21. Estructuras de los posibles tipos de coordinación entre un ión carboxilato y un metal: Complejo unidentado (estructura I), complejos dentados o quelantes (estructura II) y complejos puenteados (estructura III) (Nakamoto, K. 2000).	49
Figura 22. Esquema representativo de la posible conformación espacial de la funcionalización multicapa de los ácidos dicarboxílicos sobre el TiO ₂ de 300-500 nm de diámetro.....	50
Figura 23. Esquema representativo de la posible conformación espacial de la funcionalización multicapa de los ácidos dicarboxílicos sobre el TiO ₂ -P25 comercial de 25 nm de diámetro.	51
Figura 24. Análisis termogravimétrico de los ácidos dicarboxílicos puros.	52
Figura 25. Análisis termogravimétrico de las nanopartículas funcionalizadas con ácidos dicarboxílico.	54
Figura 26. DSC de los ácidos puros utilizados en la síntesis.	55
Figura 27. Diagramas de DSC de las diferentes nanopartículas estudiadas.....	57
Figura 28. Espectros UV-vis de las nanopartículas sólidas.....	58
Figura 29. Micrografías SEM a tiempo 0 horas de exposición UV de las láminas de LDPE con 0.5% w de carga de los diferentes sistemas de TiO ₂ : a) LDPE-Puro, b) LDPE-TiO ₂ -SM, c) LDPE-TiO ₂ -AG, d) LDPE-TiO ₂ -AP y e) LDPE-TiO ₂ -AA.....	60
Figura 30. Micrografías SEM a tiempo 0 horas de exposición UV de las láminas de LDPE con 1% w de carga de los diferentes sistemas de TiO ₂ : a) LDPE-TiO ₂ -SM, b) LDPE-TiO ₂ -AG, c) LDPE-TiO ₂ -AP y d) LDPE-TiO ₂ -AA.	62
Figura 31. Velocidad de enfriamiento F(T) de los compositos, obtenido del análisis no isotérmico de cristalinidad.....	66
Figura 32. Modelo de Mo (a=n/m).....	67
Figura 33. Películas de LDPE, fabricadas en la prensa hidráulica.	69

Figura 34. Láminas de los composites expuestos en la cámara de envejecimiento: a) LDPE-Puro, b) LDPE/TiO ₂ -SM-0.5%, c) LDPE/TiO ₂ -AG-0.5%, d) LDPE/TiO ₂ -AP-0.5%, e) LDPE/TiO ₂ -AA-0.5%, f) LDPE/TiO ₂ -SM-1%, g) LDPE/TiO ₂ -AG-1%, h) LDPE/TiO ₂ -AP-1%, i) LDPE/TiO ₂ -AA-1%.....	70
Figura 35. Espectro infrarrojo de los diferentes composites a 0 horas a), b) 168 h y c) 336 h de exposición a radiación UV.....	72
Figura 36. Rugosidad de las láminas expuestas a radiación UV: a) carga de 0.5% y b) carga de 1% de titania funcionalizada y sin funcionalizar.	75
Figura 37. Histogramas de alturas de los diferentes composites expuestos a la radiación UV. a) y b) representa los histogramas de las láminas de composites a 0 horas de exposición, c) y d) a 168 h, e) y f) a 336 h.....	78
Figura 38. Imágenes de la morfología obtenida por AFM de las películas de LDPE con carga de 0.5% en peso.	79
Figura 39. Imágenes de la morfología obtenida por AFM de las películas de LDPE con carga de 1% en peso.	80
Figura 40. Histogramas de fase (°) de los diferentes composites expuestos a la radiación UV. a) y b) representa los histogramas de las láminas de composites a 0 horas de exposición, c) y d) a 168 h, e) y f) a 336 h.....	82
Figura 41. Elongación de los composites evaluados a) 0.5% w de carga de TiO ₂ en el polímero, b) 1% de carga.....	83
Figura 42. Módulo de Young de los composites evaluados a) 0.5% w de carga de TiO ₂ en el polímero, b) 1% de carga.....	86
Figura 43. Resistencia a la tracción de los composites evaluados a) 0.5% w de carga de TiO ₂ en el polímero, b) 1% de carga.	87
Figura 44. Termograma de los diferentes composites a 0 horas de exposición en la cámara de intemperismo.	88
Figura 45. Termograma de los diferentes composites después de 168 horas de exposición en la cámara de intemperismo.	89
Figura 46. Termograma de los diferentes composites después de 336 horas de exposición en la cámara de intemperismo.	91
Figura 47. Diagrama representativo del probable mecanismo de degradación.....	92

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Propiedades de los ácidos dicarboxílicos utilizados (Ácido azelaico, 2017; Ácido glutárico, 2017; Ácido pimélico, 2017).....	10
Tabla 2. % De cristalinidad de los compositos a 20°C/min.	63
Tabla 3. Entalpías de cristalización de los diferentes compositos a distintas velocidades de enfriamiento.....	65
Tabla 4. ΔIC a 168 horas de exposición UV.	74
Tabla 5. ΔIC a 336 horas de exposición UV.	74

CONTENIDO

Dedicación.....	i
Agradecimientos.....	ii
RESUMEN.....	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	ix
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	3
2. 1 Propiedades generales del dióxido de titanio (TiO ₂)	3
2.1.1 Características y producción de nanoestructuras (TiO ₂ -P25).	4
2.1.2 Mecanismo de la actividad fotocatalítica del TiO ₂ nanométrico.....	5
2.1.3 Pasivación de la actividad fotocatalítica del TiO ₂	6
2.2 Información relevante de los ácidos dicarboxílicos.....	7
2.2.1 Ácidos dicarboxílicos como material para la pasivación de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO ₂	10
2.3 Propiedades del Polietileno (PE)	11
2.3.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)	13
2.3.2 Degradación de poliolefinas, principalmente de LDPE.	14
2.4. Efecto del TiO ₂ en la fotodegradación y propiedades del LDPE.....	18
2.5 Puntos de interés para la realización de este trabajo.....	20
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	23
3.1 Objetivo general.....	23
3.1.1 Objetivos específicos.....	23
3.2 Hipótesis.	23

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS	24
4.1 Síntesis de las Nanopartículas de TiO ₂	24
4.2 Proceso de extrusión para la incorporación de las Np's de titania en el LDPE.....	25
4.3 Técnicas de caracterización	26
4.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	26
4.3.2 Potencial Zeta.....	27
4.3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	28
4.3.4 Espectroscopía ultravioleta visible (UV/vis).....	29
4.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA).....	30
4.3.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	31
4.3.6.1 Estudio térmico de los ácidos puros y las nanopartículas de TiO ₂ funcionalizadas y sin funcionalizar.	32
4.3.6.2 Cristalización no isotérmica de los compositos para la determinación de factores de cristalinidad.	32
4.3.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	33
4.3.8 Cámara de envejecimiento.	34
4.3.9 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	35
4.3.10 Propiedades mecánicas.....	36
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
5.1 Funcionalización de nanopartículas de TiO ₂ -P25 comercial con moléculas de ácidos dicarboxílicos. Evidencia de formación de enlace.....	38
5.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	38
5.1.2 Potencial Zeta.....	41
5.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	44
5.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de las Np's de TiO ₂ funcionalizadas y sin funcionalizar.	52

5.1.5 Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV/vis).....	57
5.2 Caracterización de los nanocompositos de Polietileno de baja densidad (LDPE).	59
5.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	59
5.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	63
5.2.3 Caracterización: Películas de LDPE degradadas	68
5.2.3.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	71
5.2.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	74
5.2.3.3 Propiedades Mecánicas	83
5.2.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	87
5.2.3.5 Esquema de la degradación de LPDE por las Np's funcionalizadas.	91
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	93
APÉNDICES	96
A. Hoja Técnica de las Nanopartículas comerciales de TiO ₂ Aeroxide P25	96
B. Cinéticas de cristalización no isotérmica de los compositos sin exposición a la cámara de intemperismo.....	98
C. Porcentaje en peso de los residuos sólidos de los diferentes compositos expuestos a radiación UV. (Datos obtenidos de los TGA a 500°C).....	100
BIBLIOGRAFÍA	101

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

A finales de la década de 1970, el TiO_2 comenzó a ser considerado como un material de protección solar inorgánico y también como fotocatalizador con muchos estudios centrados en su uso para purificar el agua a través de la radiación solar (Siddiquely I. A. et al. 2007).

El TiO_2 es una partícula con la capacidad de reflejar, dispersar y absorber la luz de longitud menor a 385 nm. Esto provoca la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción generando electrones y huecos.

La incorporación y buena dispersión de TiO_2 nanométrico resulta importante en polímeros como el polietileno (PE) (Chrissafis, K. et al. 2009 ; Lin, Q. B. et al. 2014; Xing, Y. et al. 2012) para modificar las propiedades mecánicas (Altan, M. et al. 2012; Luo, Y. B. et al. 2009; Yang, R. et al., 2010) y térmicas (Allen, N. S. et al. 2003) sin sacrificar la transparencia de la película, resaltando que las películas utilizadas para embalaje y algunas del sector agrícola (Michalak M. et al. 2016; Pablos, J.L. et al. 2010) requieren cumplir con esta característica. La transparencia es lograda porque el TiO_2 es un semiconductor con un ancho de banda el cual absorbe en longitudes de onda corta (Yang, R. et al. 2010).

Una de las líneas de investigación de interés actual trata de minimizar la actividad fotocatalítica del TiO_2 para mejorar la durabilidad de sustratos orgánicos tales como polímeros y revestimientos (Allen, N. S. et al. 2003).

Los principales problemas que se enfrentan al incorporar el TiO_2 nanométrico a poliolefinas, es el aumento de área superficial la cual provee de una mayor cantidad de sitios activos para la actividad fotocatalítica (Allen, N. S. et al. 2003; Ohtani, B. et. al. 2010). Dicha propiedad es utilizada en algunos casos para resolver la tendencia actual de la fabricación de poliolefinas biodegradables (González, A. et al. 2016). Sin embargo, la fotodegradación en polímeros que requieren ser reforzados con TiO_2 para mejorar sus propiedades mecánicas y fabricar películas las cuales estarán expuestas a la intemperie, resulta ser un problema (Du, H. et al. 2010).

Actualmente se propone la incorporación de compuestos fotoestabilizadores los cuales pueden proteger de la degradación UV, como lo son las HALS (compuestos absorbedores UV) (Du, H. et al. 2010). Pero más aún, los avances han centrado su estudio en la

incorporación de nanopartículas recubiertas, las cuales además de exhibir estabilización de luz efectiva en varios medios orgánicos (Allen, N. S. et al. 2003; Pazokifard, S. et al. 2013) aportan las respectivas propiedades y mejoran la dispersión dentro de la matriz aprovechando el recubrimiento orgánico (Luo, Y. B. et al. 2009).

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2. 1 Propiedades generales del dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio es caracterizado por presentar dos principales tipos de estructuras cristalinas: la anatasa y rutilo (ver figura 1), ambas fases son termodinámicamente estables. La anatasa y el rutilo son presentados como como un arreglo de TiO₆, donde el átomo de titanio está rodeado de 6 átomos de oxígeno. La estructura anatasa tiene 4 átomos en su celda unitaria, una banda prohibida de 3.2 eV, la densidad de 3894 kg/m³ y un índice de refracción de 2.49. En cambio el rutilo tiene 2 átomos en su celda unitaria, su banda prohibida tiene un valor similar a 3.0 eV y una densidad e índice de refracción de 4250 kg/m³ y 2.95 respectivamente (Dielbold, U. 2003; Maimone, A. et al. 2015).

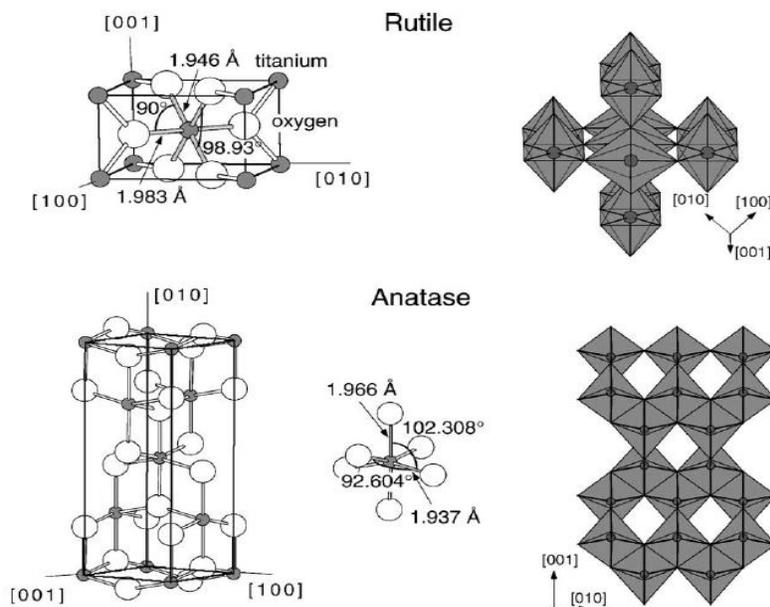


Figura 1. Estructura cristalina de la fase rutilo y anatasa del TiO₂. La celda unitaria tetragonal de rutilo tiene dimensiones de $a=b=4.587 \text{ \AA}$ y $c=2.953 \text{ \AA}$ y en la anatasa $a=b=3.782 \text{ \AA}$ y $c=9.502 \text{ \AA}$ (Dielbold, U. 2003).

El dióxido de titanio ha sido utilizado en la industria de recubrimientos, en polímeros como pigmento blanco y en el medio ambiente como fotocatalizador o como protector solar (Suttiponparnit, K. et al. 2011; Lee, M. K. et al. 2010).

Las partículas de TiO_2 tienen buenas propiedades de recubrimiento óptico y revestimientos antireflejantes debido a su alto índice de refracción. También tienen una buena estabilidad química, incluso bajo condiciones fuertemente ácidas o básicas. Cuando se tiene partículas de TiO_2 con buena dispersión en solventes orgánicos normalmente son utilizadas en fotodegradación de contaminantes orgánicos, desinfección fotoquímica y manufactura de sensores (Lee, M. K. et al. 2010).

2.1.1 Características y producción de nanoestructuras (TiO_2 -P25).

El TiO_2 Aeroxide (Evonik) P25 es un polvo blanco. Contiene ~0.5% en peso de impurezas, entre ellas Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 y HCl (Apéndice A: Aeroxide TiO_2 -P25, 2009; Canesi, L. et al. 2010). El TiO_2 -P25 es de carácter hidrófilo debido a que su superficie está cubierta de grupos hidroxilos capaces de formar enlaces de puente hidrógeno con moléculas de agua (RSC-Advancing the Chemical Science, 2016). Son usadas por sus altos niveles de actividad en muchos sistemas de reacción fotocatalítica, razón por la cual este tipo de TiO_2 es un compuesto estándar para dichos procesos (Ohtani, B. et al. 2010).

El método de obtención del TiO_2 se basa en dos procesos:

1. Proceso de sulfato: Utiliza ilmenita (FeTiO_3) o escoria de titanio (72-85% de TiO_2) para ser tratado con H_2SO_4 concentrado (98%) a 100°C . La reacción produce sulfato de titanilo (TiOSO_4) y sulfato de hierro (FeSO_4). La solución es enfriada a 15°C y debido a la baja solubilidad de FeSO_4 los cristales son removidos por filtración. Luego el sobrenadante es calentado a 110°C para hidrolizar el TiOSO_4 , lo cual produce H_2SO_4 y un gel que contiene titanio hidratado. El ácido sulfúrico es separado por filtración y el gel precipita.

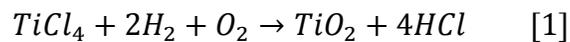
En la última etapa el TiO_2 hidratado es calentado en un calcinador para expulsar el agua y producir cristales de anatasa y rutilo. Finalmente el agua se elimina a temperaturas de 200 a 300°C y las semillas de la cristalización son agregadas. Un factor importante para la obtención del tipo de estructura cristalina del TiO_2 es la temperatura de calentamiento final, siendo de 800 a 850°C o 900 a 930°C para anatasa o rutilo respectivamente (Gázquez, M. J. et al. 2014).

2. Proceso de cloro: El proceso utiliza TiO_2 con al menos 90-95% de fase rutilo, el dióxido de titanio es oxidado con Cl_2 gaseoso a 900 - 1000°C en un reactor de lecho fluidizado en

presencia de coque como agente reductor, obteniendo un líquido de $TiCl_4$, óxidos de carbono y las impurezas. La corriente se destila y se oxida mediante una llama de O_2 puro a temperaturas mayores a $1500^\circ C$ obteniendo TiO_2 puro, método ambientalmente más eficiente que el de sulfato (Gázquez, M. J. et al. 2014).

El acabado para ambos procesos consiste en enviar al TiO_2 seco a una etapa final, la cual implica una molienda y/o tratamiento químico tal como un recubrimiento superficial con sílice o alúmina (Gázquez, M. J. et al. 2014).

Para la obtención de nanopartículas: el líquido de $TiCl_4$ es llevado a vapor por calentamiento a $1000-2400^\circ C$, para posteriormente realizar una mezcla con aire e hidrógeno. El $TiCl_4$ reacciona produciendo óxido de titanio y HCl como producto secundario (Ec. 1) (RSC-Advancing the Chemical Science, 2016).



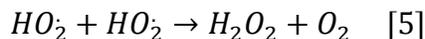
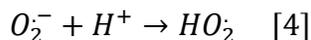
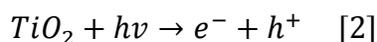
Las Np's obtenidas poseen un diámetro de 21 nm aproximadamente. Los costos de producción del TiO_2 son altos, pero las ganancias también lo son, pues comparado con otros minerales hay una demanda en aumento y un suministro constante.

2.1.2 Mecanismo de la actividad fotocatalítica del TiO_2 nanométrico.

La importancia de la aplicación del TiO_2 nanométrico para acelerar la actividad fotocatalítica recurre al entendimiento del mecanismo de acción fotocatalítico.

Cuando el TiO_2 es irradiado con luz ultravioleta visible (al menos 400 nm) de igual o mayor energía al valor de su banda prohibida resulta en la creación de un par hueco-electrón. Lo anterior inicia un proceso fotocatalítico (Ec. 2-6). En este proceso los huecos oxidan moléculas donantes en la superficie del catalizador como es el caso de agua adsorbida y los electrones fotoinducidos reducen a las moléculasceptoras, generalmente al oxígeno del ambiente (Ratova, M. et al. 2014). La oxidación de agua genera adsorción de radicales $OH\cdot$ los cuales pueden oxidar una amplia variedad de materiales, incluidos los contaminantes orgánicos. La reducción del oxígeno ambiental puede producir otras especies reactivas de oxígeno como superóxidos (O_2^-) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Estos dos últimos

también oxidan contaminantes y cadenas de polímeros (Meng, X. et al. 2009; Ratova, M. et al. 2014).



La fotosensibilidad del TiO_2 proviene de sitios localizados en la superficie del cristal y la ocupación de estos sitios por tratamientos de superficie inhiben la foto-reducción (Allen, N. S. et al. 2004).

2.1.3 Pasivación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

La actividad fotocatalítica de las partículas de TiO_2 puede ser pasivada al funcionalizar con moléculas orgánicas e inorgánicas, las cuales impiden la transferencia del electrón libre a la interfaz partícula/polímero.

Siddiquely I. A. et al. 2007 utilizó metacriloxipropiltrimetoxisilano (MCPTMS) para reducir la actividad fotocatalítica del TiO_2 (rutilo con tratamiento superficial de Al_2O_3 y diámetro de 98 nm). Los resultados les permitieron explicar porque las cadenas orgánicas bloquean de manera química los sitios activos de la superficie de las partículas de titania. En este trabajo modificaron la cantidad de recubrimiento orgánico, usaron de 4-40% en peso (w) sobre la titania y demostraron la baja actividad fotocatalítica del material. Al usar entre 40-200% w la foto-actividad incrementó por la polimerización del MCPTMS antes de llegar a la superficie de las partículas, cubriéndola al final con una estructura amorfa la cual disminuye la capacidad de bloqueo.

Vallejo-Montesinos J., et al. 2017 usó polielectrólitos como polietilenimina (PE), poliestirensulfonato de sodio (PSS) y un estabilizador de luz (poli [(6-morfolino-s-triazina-2,4-diil) [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imino] hexametileno [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imino]] (HALS)) como revestimiento de partículas de TiO_2 (anatasa con diámetro de 266 ± 56

nm) para evitar la degradación de polietileno al ser expuestos a la luz ultravioleta-visible. Ellos demuestran la pasivación de la degradación de los compositos al monitorear un decremento de enlaces triples después de las 48 horas de exposición a la luz UV mediante la técnica de microscopía Raman.

En trabajos recientes, Waldo Mendoza, M. A., et al. 2017 recubrió partículas con TiO_2 rutilo (250 nm de diámetro) con alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) y una mezcla de ellos. Su objetivo fue disminuir la actividad fotocatalítica del TiO_2 por bloqueo de los sitios activos. Además de usar nucleación superficial de TiO_2 (Evonick Degussa P25) con nanopartículas metálicas de plata para suprimir la foto-reactividad por confinamiento superficial. Todo lo anterior fue comprobado al incorporar los aditivos en polietileno de uso agrícola y pasivar su degradación al ser expuestas a la luz UV.

La sílice y alúmina forman óxidos hidratados. Estos permiten la formación de radicales hidroxilo, los cuales han demostrado ser efectivos para minimizar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . No obstante han encontrado que los recubrimientos orgánicos son más eficientes en la reducción de la tasa de degradación (Siddiquely I. A. et al. 2007).

2.2 Información relevante de los ácidos dicarboxílicos.

Los ácidos dicarboxílicos son compuestos con dos grupos ($-\text{COOH}$) en su estructura molecular. Son clasificados de acuerdo al sustituyente al cual se encuentran enlazados, un ácido alifático tiene un grupo alquilo enlazado al grupo carboxilo. En cambio un ácido aromático está enlazado a un anillo.

La estructura del grupo funcional del ácido dicarboxílico contiene el grupo O-H. Éste le permite presentar interacción de puente hidrógeno como los mostrados en la figura 2. Los puentes de hidrógeno son tan fuertes que las moléculas de ácido se unen entre sí mediante este enlace. Formando dímeros cuando están en estado sólido y líquido (Smith, B. 1998). Como el O-H de una molécula interacciona con el C=O de otra, al tratarse de ácidos dicarboxílicos la formación de dímeros puede ser creada por la misma estructura molecular.

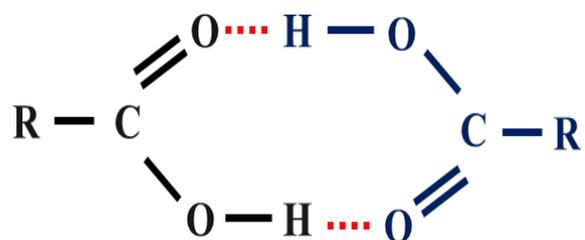


Figura 2. Dímero de ácidos carboxílicos con puente hidrógeno (Wade, Jr., L.G. 2012).

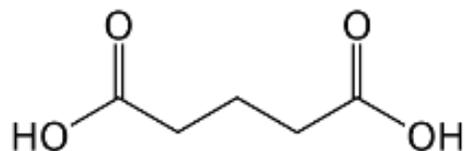
Debido a lo anterior, los puntos de fusión de los diácidos son altos, volviendo complicada la ruptura del retículo de los enlaces de hidrógeno del cristal formado.

Una de las reacciones importantes de los ácidos dicarboxílicos es la de ácido-base, una base fuerte puede desprotonar completamente un ácido dicarboxílico. Los productos de la reacción son el ión carboxílate, agua y el catión procedente de la base. La combinación del ión carboxílate y un catión es una sal de un ácido carboxílico ver figura 3 (Wade, Jr., L.G. 2012). Las sales de los ácidos dicarboxílicos tienen propiedades muy diferentes a las de los ácidos, incluyendo una mayor solubilidad en agua, no tienen olor y elevados puntos de fusión.

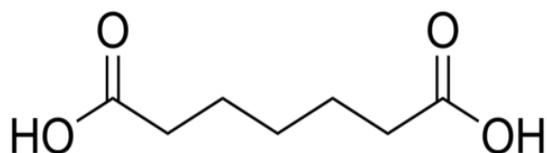


Figura 3. Reacción entre un ácido y una base fuerte (Wade, Jr., L.G. 2012).

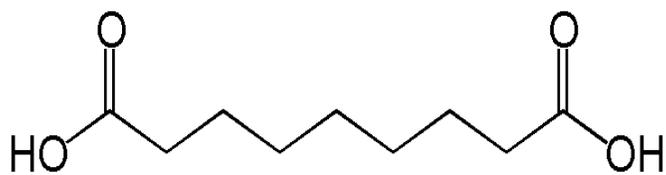
Es precisamente este tipo de reacción la que utilizamos en el presente trabajo para la funcionalización de las nanopartículas de titanía con los ácidos dicarboxílicos mostrados en la figura 4, utilizando un metal como medio de unión entre ambos compuestos. Se utilizan estos ácidos dicarboxílicos por poseer en su estructura una parte polar constituida por el grupo $-\text{COOH}$ cuya función es unirse con el metal proveniente de la base y finalmente unir el mismo metal a los $-\text{OH}$ de la superficie de TiO_2 . La otra porción es la longitud de carbonos de carácter no polar, útil para tener una buena interacción con poliolefinas las cuales son de igual naturaleza.



a)



b)



c)

Figura 4. Estructuras químicas de los ácidos dicarboxílicos utilizados en la funcionalización de TiO_2 : a) ácido glutárico, b) ácido pimélico y c) ácido azelaico.

Si centramos nuestra atención en la figura 4 podemos identificar un aumento en el número de carbonos en el siguiente orden: ácido glutárico < ácido pimélico < ácido azelaico. Lo anterior involucra una mayor sección no polar en las moléculas más largas. Si analizamos la tabla 1, verificamos cómo la solubilidad en agua para los ácidos dicarboxílicos decrece en las moléculas de mayor longitud de cadena, pues se acentúa su carácter hidrófobo.

En consecuencia, durante el estudio elegimos estos 3 ácidos para funcionalizar el TiO_2 y determinar el efecto del tamaño de molécula en la degradación del polímero con el cual trabajamos.

Tabla 1. Propiedades de los ácidos dicarboxílicos utilizados (Ácido azelaico, 2017; Ácido glutárico, 2017; Ácido pimélico, 2017).

	Ácido glutárico	Ácido pimélico	Ácido azelaico
Nombre IUPAC	Ácido pentanoico	Ácido heptanoico	Ácido nonadioico
Fórmula	C ₅ H ₈ O ₄	C ₇ H ₁₂ O ₄	C ₉ H ₁₆ O ₄
Peso molecular (g/mol)	132.11	160.17	188.22
Punto de fusión (°C)	95-98	103-105	109-111
Solubilidad (g/100 g H₂O)	64	5	0.24
Color	Blanco, crema	Amarillo claro	Blanco

Las aplicaciones más comunes del ácido glutárico son como plastificante y precursor de síntesis de poliésteres, el ácido pimélico es útil en forma de sal (pimelato de calcio) como agente nucleante en polímeros y el ácido azelaico (antioxidante) es usado en forma tópica como queratolítico.

2.2.1 Ácidos dicarboxílicos como material para la pasivación de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO₂.

Los ácidos carboxílicos al ser evaluados por espectroscopia ultravioleta presentan una transición débil $\pi - \pi^*$ la cual absorbe entre 200 y 215 nm y corresponde al grupo -COOH. La absorción es muy débil y con frecuencia pasa desapercibida (Wade, Jr., L.G. 2012).

El resto de las moléculas de los ácidos está formado por carbonos e hidrógenos cuyas transiciones de tipo $\sigma - \sigma^*$ son aún más débiles para el enlace C-C a 135 nm y C-H a 122 nm (Pretsch, E. et al. 1989).

Esta información nos es útil para proponer que los ácidos dicarboxílicos al ser anclados a la superficie del TiO₂ no aumentan el intervalo de absorción de luz UV de las nanopartículas e incluso dificultan el movimiento de electrones a lo largo de su cadena.

2.3 Propiedades del Polietileno (PE)

Los materiales poliméricos encuentran una amplia gama de aplicaciones en la vida cotidiana debido a su inercia, bajo costo, durabilidad, flexibilidad y buenas propiedades mecánicas (Ratova, M. et al. 2015). El polietileno (PE) es el polímero más consumido en el mundo y tiene un amplio número de procesos de manufactura debido a su variedad de formulaciones, es fácil de procesar, tiene bajo coeficiente de fricción y una absorción de humedad cercana a cero (Vasile, C. et al. 2005).

El polietileno es un plástico sólido constituido sólo de carbón e hidrógeno, polimerizado por la presencia del doble enlace del monómero. Sus cadenas son suficientemente largas para unirse a un cristalito lamelar, éstas deambulan entre las lamelas conectando varias de ellas. Los efectos de estas interacciones agregan fuertes conexiones de enlace covalente dentro de las lamelas y entre ellas. El PE es semicristalino, una cierta porción del polietileno es amorfa lo cual imparte flexibilidad en el polímero (Figura 5), el resto es cristalino cuya celda unitaria es ortorrómbica con dimensiones de celda de: $a=7.40$, $b=4.93$ y $c=2.534$ Å.

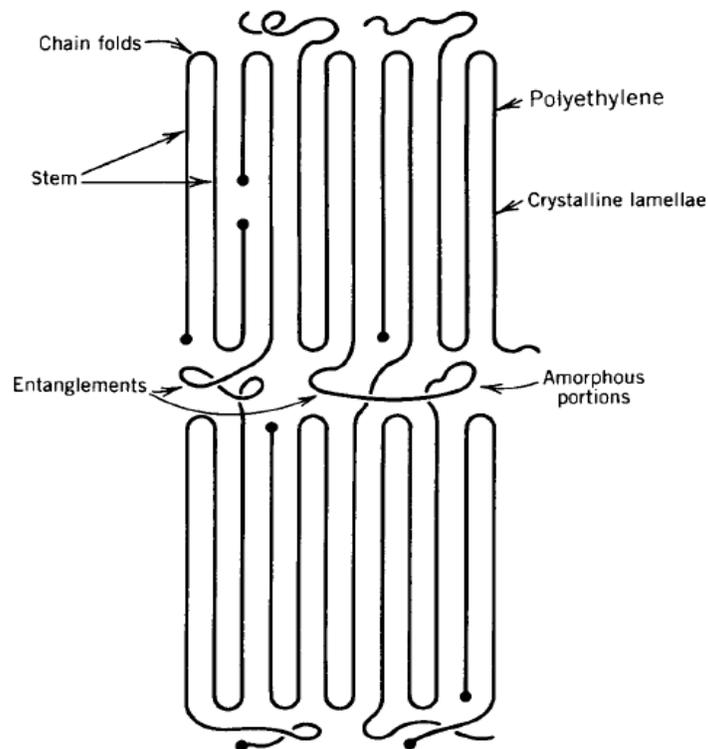


Figura 5. Estructura del polietileno (Sperling, L. H. 2006).

Propiedades como la temperatura de fusión, el grado de cristalinidad, el comportamiento mecánico dependen del método de fabricación de la poliolefina, de la adición de cromóforos y del peso molecular.

El PE es fabricado a partir de la estructura del monómero de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) formando cadenas de n monómeros cuya fórmula semidesarrollada es: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Este polímero puede ser manufacturado por varios procesos: la polimerización por radicales libres a alta presión, el proceso de Ziegler y lo más nuevo usando un catalizador de metaloceno-Ziegler. Tomando en cuenta el amplio uso de condiciones basadas en procesos de alta presión por radicales libres, actualmente el método de catálisis de metaloceno es el más desarrollado en la síntesis de polietileno (Sperling, L. H. 2006).

Existen diferentes tipos de polietileno, los cuales son clasificados por el peso molecular y la densidad del material. Los principales son mostrados en la figura 6, clasificados como: polietileno de baja densidad (LDPE) con una densidad de $0.910-0.925 \text{ g/cm}^3$, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con $0.915-0.935 \text{ g/cm}^3$ y el polietileno de alta densidad (HDPE) de $0.942-0.965 \text{ g/cm}^3$ (Vasile, C. et al. 2005).

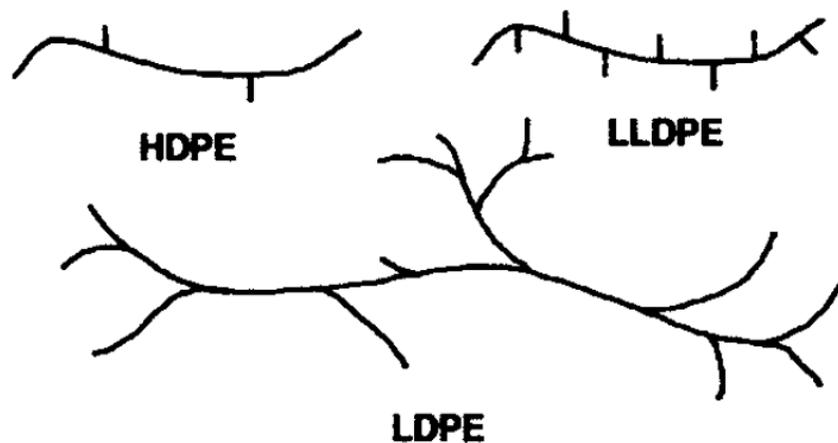


Figura 6. Estructuras de los diferentes tipos de polietileno, HDPE: Polietileno de alta densidad, LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad y LDPE: Polietileno de baja densidad (la densidad disminuye con el aumento de la fracción molar del grupo lateral) (ASM International, et al. 2003).

En el presente trabajo utilizamos el polietileno de baja densidad (LDPE) cuyas características son descritas en la siguiente sección.

2.3.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)

El consumo de LDPE en Europa es de 4.7 millones de toneladas, tiene un bajo costo, es químicamente resistente y de fácil proceso de fabricación. Las películas obtenidas son suaves y claras con un bajo punto de fusión el cual lo hace aplicable para el termosellado y elaboración de bolsas. La resina es compatible con la mayoría de los alimentos y productos domésticos de casa, tiene baja barrera al oxígeno y una barrera a la humedad adecuada. Es importante resaltar que la poliolefina posee una alta elongación, lo cual es deseable para envoltura extendible (Tfo, 2010). Otra aplicación muy importante es la fabricación de películas de invernadero con un alto consumo en el sector agrícola (Briassoulis, D. et al. 2004; Pablos, J.L. et al., 2010; Vasile, C. et al. 2005).

Su proceso de síntesis es sencillo, se lleva a cabo en un reactor autoclave agitado o reactor tubular por polimerización de radicales libres. Utilizan peróxidos a presiones que oscilan entre 150-350 MPa y temperatura de 80 a 300°C. Luego el monómero es añadido en fase gas con 5-12% de etileno (Vasile, C. et al. 2005). Finalmente el LDPE puede ser mezclado con aditivos y extruido en gránulos.

Pese a que tiene una gran variedad de aplicaciones, este polímero semicristalino (característica otorgada por las ramificaciones laterales cortas) posee algunas desventajas como son su baja resistencia y rigidez, máxima temperaturas de operación, alta permeabilidad a los gases (particularmente al CO₂), tiene pobre resistencia a la radiación UV y es susceptible al agrietamiento por estrés ambiental (Vasile, C. et al. 2005).

En cuanto a degradación hay dos metas: la primera es aumentar la fotoestabilidad para prolongar la vida útil del material, mientras que el segundo es acelerar la degradación con el objetivo de reducir la acumulación de polímeros en el medio ambiente. Una de las principales áreas de investigación es la incorporación de nanopartículas la cuales pueden acelerar o ralentizar la degradación de la poliolefina cuando son expuestos a factores ambientales. En

consecuencia los nanosistemas reducen la vida útil posterior a la eliminación o aumentan la vida útil de artículos de plástico al cumplir alguna función (Soares, I. L. et al. 2015).

El polietileno de baja densidad tiene entre 42-53% de cristalinidad, una temperatura de fusión de 110-120°C y módulo de tracción de 97-260 MPa (ASM International, et al. 2003).

2.3.2 Degradación de poliolefinas, principalmente de LDPE.

El sol es la fuente de radiación que tiene un espectro de radiación similar a la de un cuerpo negro, la energía recibida del sol en el exterior de la atmósfera es de 0.35 W/cm². El espectro solar que pasa a través de la atmósfera de la tierra no trasmite radiación con longitud de onda menor a 300 nm (Figura 7). Se sabe bien que el polietileno expuesto al calor y a la radiación UV (parte más agresiva de la luz) involucra termo y/o fotooxidación respectivamente. La degradación térmica inicia de 335 a 450°C, y la fotodegradación en el exterior empieza en la activación de cromóforos (el término cromóforos se refiere a un grupo principalmente responsable de una banda de absorción dada y puede resultar del proceso de polimerización, catalizadores de polimerización, aditivos comerciales tales como estabilizadores, lubricantes, plastificantes, etc.) contenidos en los polímeros. Algunos ejemplos de cromóforos son: los peróxidos e hidroperóxidos, sustancias con grupos carbonilos, insaturaciones y sales metálicas.

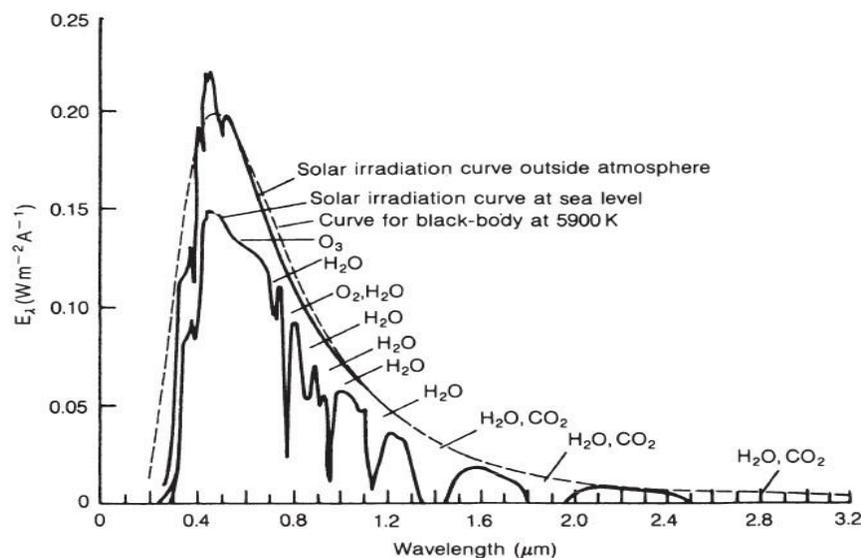


Figura 7. Curvas de distribución espectral relacionadas con el sol (Rabek, J. F. 1995).

Las poliolefinas no absorben a longitudes de onda mayores a 290 nm y son transparentes a la luz solar (Rabek, J. F. 1995; Thomas, R. T. et al. 2013; Vallejo-Montesinos J, et al. 2017; Vasile, C. et al. 2005). Concluyendo que la degradación de un polímero es función de las trazas de aditivos con las cuales fue relleno.

No es necesario que los polímeros estén expuestos a la luz solar directa para el proceso de degradación. Más del 50% de la cantidad total la radiación ultravioleta proviene de tragaluz en lugar de la luz solar. En consecuencia, incluso si el polímero está en la sombra recibirá luz y, por lo tanto, será degradado. De hecho, siempre que el polímero se pueda ver al aire libre, estará experimentando degradación.

La velocidad a la cual las cadenas del polímero sufren de rupturas depende de la intensidad de la luz ultravioleta absorbida por la muestra, del calor, la humedad relativa, oxígeno, estrés mecánico, agroquímicos, contaminación de aire y combinaciones críticas de los factores anteriores. Porque que estos factores crean reacciones secundarias para el rompimiento de enlaces químicos de las cadenas del polímero (Briassoulis, D. et al. 2004; Vasile, C. et al. 2005).

A continuación son descritos cada uno de los factores que influyen en la degradación de películas de polímero incluyendo el LDPE:

- **Cromóforos fotoabsorbentes:** la absorción de UV es sólo posible por la presencia de fotoabsorbentes. Los cromóforos (contienen carbonilos) pueden usarse como indicadores de degradación, es decir, monitoreando los cambios de grupos carbonilo en la película se cuantifica el grado de degradación del polímero (Briassoulis, D. et al. 2004).
- **Difusión de oxígeno:** cualquier posible limitación en la difusión de oxígeno dentro del material prohíbe foto-oxidación de las capas internas. La fotooxidación depende de la difusión de oxígeno dentro del polímero, la geometría del material (espesor de la película), la difusión de contaminantes y la presencia de aditivos. Cuanto más amorfo es el material polimérico, más fácil es la difusión de oxígeno e implica una oxidación más intensa, combinada con la exposición a la radiación UV y un rápido crecimiento de carbonilos (Briassoulis, D. et al. 2004).

- **Temperatura del aire:** La influencia de la temperatura del aire es un factor crítico en degradación, ya que aumenta la tasa de diversas reacciones químicas asociadas a la degradación.
- **Humedad relativa y condensación de agua:** La condensación de agua puede conducir al lavado gradual de algunos aditivos y, por lo tanto, a la pérdida de sus propiedades. La humedad puede penetrar más fácilmente regiones amorfas y modificar sus propiedades originales, los factores relacionados con la humedad relativa son:
 - a) Generación fotoquímica de radicales hidroxilo y otras especies reactivas (cromóforos).
 - b) Influencia de la duración de la humedad.
 - c) Influencia del pH y la composición.
- **Estrés mecánico:** Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen de su peso molecular, su cristalinidad, la presencia de ramas y enlaces cruzados. Algunos de los cambios más dramáticos en un polímero irradiado son referidos a la pérdida de propiedades mecánicas que busca abatirse (Briassoulis, D. et al. 2004; Tidjani, A. 2000). Las cargas de viento pueden imponer un aumento de la tracción y constante estrés en la película de plástico de efecto invernadero y de esta manera conducir fallas prematuras en la superficie del material. La degradación por carga está relacionada con el deslizamiento de las cadenas y la incisión del enlace y aumento de la reactividad química.
- **Otros factores:** El porcentaje de cristalitos y tensión (Briassoulis, D. et al. 2004), también influye en la degradación de los polímeros.

Para explicar el inicio del mecanismo de acción, la reacción es presentada a continuación [7]: en este esquema altamente simplificado, un cromóforo dentro del polímero absorbe la luz UV y se mueve a un estado excitado R^* . Este estado excitado es reversible, pero también puede conducir a la división y a la generación de radicales libres R . El radical libre puede comenzar el proceso de oxidación al reaccionar rápidamente con el oxígeno del ambiente para formar radicales de peróxido ROO que luego extrae hidrógenos del polímero PH . La última reacción generará un polímero con un radical libre centrado P y un hidroperóxido $ROOH$. Este paso puede repetirse muchas veces.

Por otra parte, los productos de hidroperóxido se pueden descomponer aún más en radicales alcoxi ($RO\cdot$) e hidroxilo ($\cdot OH$) y pueden volver a abstraer átomos de hidrógeno del polímero.

Los cambios del polímero al ser expuesto a la radiación UV y al calor están destinados a mostrar un deterioro en sus propiedades físicas (rugosidad de la superficie), químicas y mecánicas (fuerza de tracción y elongación) después de cumplir su función y ser desechado como basura (Tests, A. W. et al. 2001).

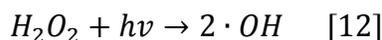
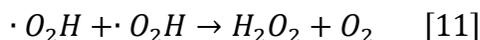
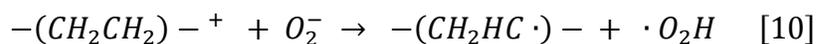
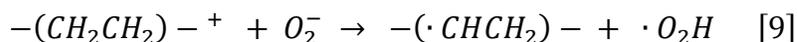
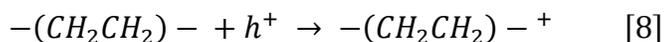
Debido al objetivo de prolongar el tiempo de vida de los polímeros, específicamente para la conservación de las propiedades como es el caso de LDPE por su uso en películas agrícolas. Los fabricantes agregan aditivos como estabilizadores, por ejemplo las aminas con impedimento estérico (HALS) las cuales tienen la capacidad de formar radicales nitroxilos que no absorben de 30 a 400 nm proveen de una estabilidad UV 4 veces mayor a la de películas puras (Vasile, C. et al. 2005).

En la actualidad la generación de nuevos materiales contruidos de polímeros involucran la adición de nanopartículas usadas para mejorar propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas y otras. Razón que ha sido motivo para centrar la atención en la nanociencia bajo el uso de aditivos inorgánicos para mejorar estas propiedades de las poliolefinas (Vasile, C. et al. 2005). El TiO_2 a escala nanométrica es utilizado como reforzante de propiedades mecánicas en polímeros, pero tiene muchas limitaciones debido al poder de degradación fotocatalítica.

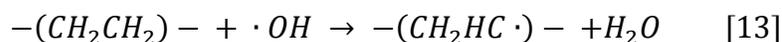
2.4. Efecto del TiO_2 en la fotodegradación y propiedades del LDPE.

El mecanismo de degradación de oxidación fotosensibilizada de polímeros por TiO_2 se explica a continuación:

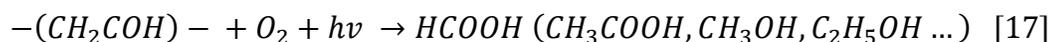
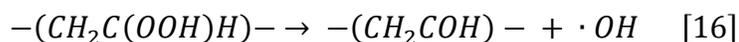
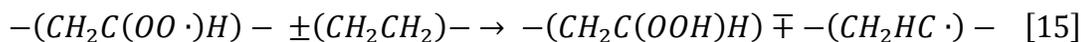
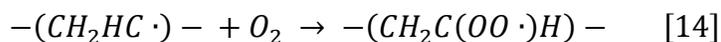
1. La fotooxidación de LDPE inicia por la formación de O_2^- obtenido de la excitación de electrones (e^-) del TiO_2 por radiación UV. Estos e^- oxidan el oxígeno molecular de medio ambiente formando un oxígeno singlete que ataca cualquier insaturación en el polímero. Por ende la excitación del TiO_2 forma un hueco (h^+) el cual también es parte esencial para el comienzo de la degradación de la poliolefina (ver las ecuaciones 8, 9, 10, 11 y 12) (Allen, N. S. et al. 2004; Li, S. et al. 2010; Thomas, R. T. et al. 2013).



2. La presencia de los radicales hidroxilo ($\cdot OH$) también participa en la formación de radicales de carbono los cuales favorecen la degradación del polímero (Li, S. et al. 2010):



3. Finalmente los procesos de degradación de los polímeros se extienden dentro de la matriz, especialmente por difusión de las especies reactivas de oxígeno una vez que los radicales centrados en el carbono son formados en la cadena del polímero. Las reacciones sucesivas con el oxígeno conducirán a la división de la cadena y la formación de especies intermedias con grupos carboxilo y grupos hidroxilo tales como: HCOOH, CH₃COOH, CH₃OH y C₂H₅OH (Li, S. et al. 2010):



La figura 9 muestra la degradación de LDPE con TiO₂ al ser expuesto a la radiación solar. La película tiene cambios en el color, propiedades mecánicas desfavorables y desgaste superficial por la pérdida de sustancias de bajo molecular. Para evitar los daños antes mencionados, los grupos de investigación fabrican películas con nanorellenos y corroboran la buena estabilidad fotodegradativa al caracterizarlo. Los polímeros son introducidos a una cámara de envejecimiento y posteriormente evalúan propiedades como: índice de carbonilo, la rugosidad, propiedades mecánicas y la estabilidad térmica para monitorear el tiempo de vida útil.

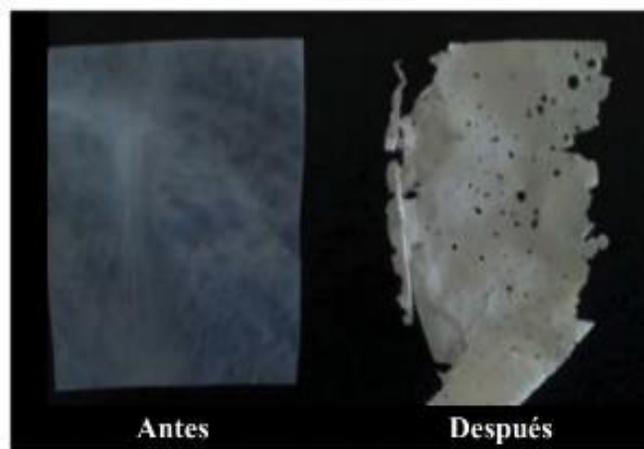


Figura 9. Fotografía del LDPE-TiO₂ antes y después de la radiación solar (Thomas, R. T. et al. 2013).

2.5 Puntos de interés para la realización de este trabajo.

Artículos recientes informan, como agentes de nucleación basados en ácidos dibásicos como el pimelato de calcio (CaPA) favorecen propiedades mecánicas en iPP (polipropileno isotáctico) por su función como agente nucleante tipo β (Dou, Q. et al. 2008; Zhang, Z. et al. 2012).

Debido al uso continuo de aditivos en los polímeros para mejorar propiedades mecánicas de las poliolefinas y a lo expuesto en las líneas anteriores, surgió la idea de hacer la modificación de diferentes sustratos utilizados como relleno comunes, principalmente para el iPP (polipropileno isotáctico). Así que, se utilizó una deposición de pimelato de calcio en

carbonatos, silicatos, zeolitas, óxidos, sales metálicas y arcillas para mejorar propiedades mecánicas e inducir la cristalinidad tipo β de la poliolefina.

Gonzalez-Calderon, J. A. et al. 2015a, propuso dos métodos de síntesis, uno en solución acuosa y otro en vía seca para unir ácido pimélico (PA) a la superficie de Nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) que fueron oxidados a MWCNT-COOH. Estos autores obtuvieron los nanotubos de carbono en solución acuosa con un enlace de tipo quelante entre el ácido dicarboxílico y el metal usado como medio de unión, identificando a los nanotubos como MWCNT-PS. En el método por vía seca obtuvieron una coordinación de enlace de tipo puenteada y las partículas se identificaron como MWCNT-f. Los MWCNT-f indujeron un mayor porcentaje de cristalinidad de tipo β en el iPP comparado con el sistema MWCNT-PS. La coordinación puenteada fue capaz de promover la formación de fase β del iPP a muy bajo contenido de MWCNT-f (0.45%), mismo que generó un aumento en las propiedades de fuerza de impacto del composito comparado con el resto de los sistemas.

Dado que el estudio anterior mostró un resultado favorable, nuestro grupo de trabajo modificó iPP con TiO_2 micrométrico funcionalizado con ácido pimélico por un método de síntesis en vía seca, similar a la de los MWCNT-f, dicho relleno resultó ser térmicamente estable y capaz de promover la fase cristalina en iPP con bajos porcentajes (0.1% w/w). Se encontró que promovió 85% del contenido de cristal β en el iPP.

Con base en las pruebas de energía disipada durante la deformación por oscilación de los compositos y relacionándolos con el % de cristalinidad obtenido, se concluyó que el material puede tener una mejora en la resistencia al impacto y también que la funcionalización promueve una mejor la dispersión de partículas en los compuestos que ayuda en las propiedades finales del composito (González Calderón, J. A. et al. 2015b).

Después de corroborar la buena dispersión y mejoramiento en las propiedades mecánicas de iPP atribuido a las partículas de TiO_2 funcionalizadas con ácido pimélico, el grupo de González, A. et al. 2016 enfocaron sus estudios en la degradación que promueve este tipo de aditivos. Los resultados demostraron la presencia de un aumento en el número de grupos

carbonilo en los compositos de iPP, comprobado que el relleno además de ser un buen agente- β -nucleante es un material que promueven la oxo-degradación de la poliolefina.

Finalmente, González-Rodríguez, V. et al. 2017 utilizó el ácido glutárico, pimélico y azelaico para funcionalizar partículas comerciales de TiO_2 (0.25-0.3 μm) de tipo rutilo. El fin fue evaluar el efecto de la longitud de cadena de los ácidos dicarboxílicos sobre el TiO_2 en las propiedades de nucleación y dispersión en iPP. Los resultados permitieron concluir que el ácido pimélico y azelaico anclado a la superficie del TiO_2 favorecen la cristalinidad tipo β dentro del iPP, alcanzando valores de 85 a 89% de cristalinidad. Además se corroboró la capacidad autodispersable de las partículas en la matriz, pues el aumento de la longitud de cadenas alifáticas de los ácidos favoreció la interacción relleno/polímero.

Basados en las aportaciones anteriores, propusimos utilizar la misma ruta de síntesis propuestas por Gonzalez Calderon, J. A. et al. 2015b y González-Rodríguez, V. et al. 2017 para funcionalizar partículas comerciales de TiO_2 pero de tamaño nanométrico. Esto con el fin de obtener un aditivo autodispersable, aprovechar el aumento de área superficial para mejorar propiedades mecánicas de LDPE y obtener un composito fotodegradativo como el resultado reportado en el trabajo de González, A. et al. 2016.

A continuación, en el capítulo 3 exponemos los objetivos e hipótesis propuestos para el presente trabajo.

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1 Objetivo general

Funcionalizar nanopartículas de TiO_2 con ácidos dicarboxílicos de diferente longitud de cadena que favorezcan la fotoestabilidad y las propiedades mecánicas de películas de polietileno de baja densidad (LDPE).

3.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar las Np's de TiO_2 funcionalizadas con ácidos dicarboxílicos.
- Mejorar la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 por medio de la funcionalización dentro de la matriz de polietileno.
- Analizar el efecto de la funcionalización química de las nanopartículas en la fotodegradación de películas de LDPE a causa de la exposición de rayos UV.
- Medir propiedades mecánicas como alargamiento a la rotura y módulo de Young de películas de polietileno (LDPE) con la titania funcionalizada.

3.2 Hipótesis.

La presencia de los ácidos dicarboxílicos en la superficie de las Np's de TiO_2 proporcionará una barrera que bloqueará sus sitios activos para la fotocatalisis, por lo tanto al ser incorporadas al LDPE aumentará su fotoestabilidad. Además, se espera que a medida que aumente la longitud de cadena de los ácidos dicarboxílicos, la fotoestabilidad de las películas sea mayor. La capacidad de dispersión del TiO_2 funcionalizado, se verá reflejado también en la mejora de propiedades mecánicas, como la elongación.

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Síntesis de las Nanopartículas de TiO₂.

Las nanopartículas (Np's) de óxido de titanio (TiO₂, Aeroxide P25) fueron obtenidas de QUIMICA ANHER S.A. de C.V. Estas presentan polimorfismo y polidispersión en su tamaño. El diámetro oscila alrededor de 21 nm (Apéndice A) a 26 nm (Moro, P. et al. 2015) con un área superficial específica de 50 ± 15 m²/g (Apéndice A) a 59.8 ± 5 m²/g (Moro, P. et al. 2015). Las Np's contienen cerca de 76.3 % en peso de fase anatasa, una menor cantidad de fase rutilo (~10.6% en peso) y también una pequeña cantidad de fase amorfa (~13% en peso) (Ohtani, B. et al. 2010; Tobaldi, D. M. et al. 2014). El Ácido glutárico (AG) (99% pureza, MW=132 g/mol), el ácido pimélico (AP) (98% pureza, MW=160 g/mol) y el ácido azelaico (AA) (98% pureza, MW=167 g/mol) fueron adquiridos de Sigma Aldrich y el hidróxido de calcio (98% pureza, MW=167 g/mol) se obtuvo de FERMONT al igual que la acetona (96.4% pureza, MW=74 g/mol).

Durante la funcionalización, TiO₂, ácido glutárico e Ca(OH)₂ se mezclaron en un mortero con pistilo, posteriormente la mezcla homogénea se colocó en un molde de aluminio, este fue prensado y llevado a calentamiento a 120°C durante 45 minutos.

La mezcla fue enfriada hasta temperatura ambiente para llevar el polvo a una etapa de lavado con 30 mL de acetona, filtrando la misma. Lo anterior con el fin de retirar el exceso de ácido dicarboxílico que no había sido pegado a la superficie de la titania, aprovechando la buena solubilidad de los ácidos orgánicos con la acetona (Wade, Jr., L. G. 2012). Se dejó volatilizar la acetona y luego pulverizamos la muestra en un mortero. Todo el procedimiento antes mencionado lo aplicamos con los otros dos ácidos dicarboxílicos, simplemente ajustamos la temperatura de fusión a 130°C para el ácido pimélico y 140°C para el azelaico, manteniendo constante el periodo de calentamiento. Los tres tipos de Np's fueron utilizadas como relleno en la elaboración de láminas de polietileno de baja densidad y las identificamos como: TiO₂-SM para la titania sin recubrimiento orgánico, TiO₂-AG, TiO₂-AP y TiO₂-AA para el resto de los sólidos funcionalizados.

4.2 Proceso de extrusión para la incorporación de las Np's de titanio en el LDPE.

La resina de polietileno de baja densidad (LDPE, 640I) cuyo índice de fluidez es 2 g/10 mL y densidad de 0.9215 g/cm³ fue adquirida de A. Schulman de México S.A de C.V.



a)



b)



c)

Figura 10. Extrusor utilizado en la elaboración de los hilos de los composites de LDPE/TiO₂: a) panel de control, b) cañón del extrusor y termopares y c) salida del extrusor (hilos de LDPE/TiO₂-SM-0.5%).

La incorporación de las nanopartículas de TiO₂ en el LDPE la realizamos en un extrusor de doble husillo modelo TM 20 HT, marca MARIS. Dicho extrusor cuenta con un sistema de control automático manipulado desde el monitor mostrado en la figura 10 a). En el mismo es controlada la temperatura de las 11 zonas de calentamiento con las que cuenta el equipo,

distribuidas desde la alimentación de la materia prima en el cañón hasta la salida del dado (Figura 10 b).

La temperatura de procesamiento utilizada fue 180° C a lo largo del cañón y la velocidad de los husillos se trabajó a 150 rpm. Las cargas utilizadas de la titania sin tratamiento químico y el TiO₂ funcionalizadas con los ácidos dicarboxílicos fueron de 0.5% y 1% en peso considerando que la capacidad del extrusor es de 300 gramos de polímero por cada corrida.

Finalmente obtuvimos hilos de cada composito (ver figura 10 c), luego los peletizamos para elaborar películas en una prensa hidráulica modelo YLJ-HP88V-350, donde 20 gramos de cada muestra se sometieron a 25 kN de presión a 180°C durante un minuto. Obteniendo películas con un intervalo de espesor de 0.7 a 1 mm.

Los compositos fabricados los identificamos como: LDPE/TiO₂-SM, LDPE/ TiO₂-AG, LDPE/ TiO₂-AP y LDPE/ TiO₂-SM a los dos porcentajes de carga trabajados.

4.3 Técnicas de caracterización

4.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión es un aparato el cual posee una fuente de luz, dicha fuente emite un haz de electrones generado por una diferencia de potencial que viaja en el vacío a través de la columna del microscopio. El equipo utiliza lentes electromagnéticas para enfocar los electrones en un haz muy delgado, mismo que colisiona con la muestra generando un fenómeno físico-atómico. Algunos electrones son totalmente dispersados y otros atraviesan la materia golpeando una pantalla fluorescente la cual da lugar a una imagen de la muestra en diferentes tonalidades de oscuridad dependiendo de la densidad de la parte expuesta.

La calidad de las imágenes depende del espesor y método de preparación de la muestra, lo más conveniente es que sea delgada, es decir, transparente a los electrones. En otras palabras, lo recomendable es no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor.

El fin de esta prueba fue tener evidencia de la presencia del recubrimiento orgánico sobre las nanopartículas de TiO₂ funcionalizadas y compararlas con el TiO₂-SM. Las nanopartículas

fueron suspendieron en etanol y colocamos una gota de 10 μL sobre una rejilla de cobre. La rejilla se observó en un microscopio modelo JEM 1230 marca JEOL con una resolución de 0.4 nm y un voltaje de aceleración de 100 kV.

4.3.2 Potencial Zeta

Cuando las partículas se suspenden en una solución poseen carga positiva o negativa. La presencia de iones de carga opuesta a la superficie de las partículas rodea a las mismas para mantener una carga eléctrica neutra. De esta manera se forma una doble capa eléctrica, donde la concentración de los iones de carga opuesta disminuye gradualmente en función de la distancia desde la superficie. La doble capa eléctrica está formada por la capa de Stern la cual contiene los iones que son fuertemente atraídos por la superficie de la partícula y la capa difusa donde los iones se difunden.

La estabilidad de las partículas es influida por la carga de la superficie y el potencial Z (ζ) es un índice de esta carga. Si el potencial zeta es alto, las partículas son estables por la alta repulsión electrostática entre ellas. En caso contrario, un bajo potencial zeta (valores aproximados a cero) incrementa la probabilidad de que las partículas colisionen formando agregados.

La medición indirecta del potencial Z se realiza aplicando un campo eléctrico a partículas cargadas en la suspensión, estas se mueven al electrodo opuesto de acuerdo a la carga superficial de las mismas. Por consiguiente, como la velocidad está relacionada con la carga de la superficie de las partículas. La velocidad es calculada usando un método de dispersión de luz electroforética, de ahí que se irradian las partículas con luz láser y entonces se detecta la luz dispersada. Debido a que la frecuencia de la luz dispersada es desplazada de la luz incidente en proporción a la velocidad de las partículas en movimiento, la movilidad electroforética de las partículas puede medirse a partir del desplazamiento de la frecuencia de la luz dispersa.

La carga superficial (potencial zeta) de los diferentes sistemas de nanopartículas de TiO_2 fueron caracterizados en un Delsa Nano C Particle Analyzer (Figura 11), utilizando esparcimiento de luz electroforética (ELS). Este equipo cuenta con una fuente dual de 30 mW y un diodo láser de 659 nm.

El experimento realizado consistió en suspender las nanopartículas en agua a una concentración de 0.01% peso/volumen haciendo un barrido de pZ a diferentes pH (medidos en pH METRO Thermo Scientific, modelo Orion Star A211) modificados con HCl (0.1 N) e NaOH (0.1 N). Esta técnica permitió conocer el efecto de los grupos funcionales de las terminaciones de las cadenas orgánicas enlazadas alrededor del TiO₂ en el comportamiento dentro de un entorno ácido y básico y evaluar su estabilidad en un medio acuoso.

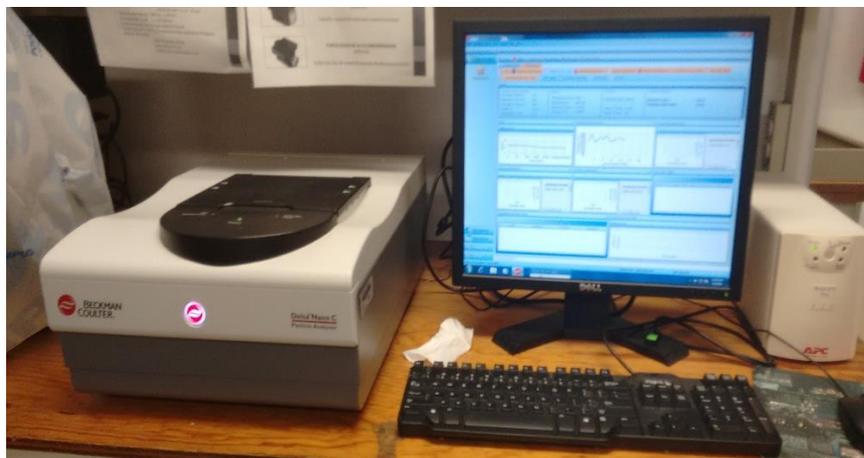


Figura 11. Delsa Nano C Particle Analyzer para medir el potencial Z de las Np's.

4.3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja es sensible a grupos funcionales presentes en una molécula, cada grupo presenta una señal a determinada longitud de onda y es la manera como podemos identificarlos.

La radiación infrarroja se divide en tres partes: infrarrojo cercano de 14000-4000 cm⁻¹, el mediano de 4000-400 cm⁻¹ y el lejano de 400-4 cm⁻¹. No obstante la mayoría de las moléculas absorben en el infrarrojo mediano siendo el más usado.

Considerando la luz como una onda electromagnética, es la parte eléctrica la que interactúa con las moléculas causando una absorción de infrarrojo. Cuando la radiación infrarroja es absorbida por la materia causa vibración en los enlaces químicos de las moléculas. Por tanto la existencia de enlaces químicos y el momento dipolar de las moléculas son las condiciones

necesarias para que ocurra la absorción e interacción con la radiación infrarroja. Los enlaces químicos se estiran, contraen y doblan al absorber la radiación, por esta razón el tipo de espectroscopia es vibracional. Más aún, la diferencia en las vibraciones de cada enlace genera una señal única y útil para distinguirlo de los demás.

En el infrarrojo podemos analizar sólidos, líquidos, polvos, gases y polímeros. Por eso las nanopartículas y los sistemas de LDPE con los diferentes tipos de TiO₂ funcionalizados y sin modificar a sus diferentes cargas fueron estudiadas usando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada en un FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. Los espectros fueron analizados entre el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, con 60 escaneos por espectro de cada muestra.

Los diferentes tipos de TiO₂ se analizaron en sólido con el fin de comprobar la reacción química entre el ácido dicarboxílico y el hidróxido de calcio para cada una de las funcionalizaciones en la superficie del dióxido de titanio y también para corroborar la presencia de un enlace químico entre estos dos compuestos.

El infrarrojo también fue utilizado para el estudio de las películas de LDPE, las cuales se analizaron en tiempo cero y después de ser expuestas en una cámara de envejecimiento. El objetivo fue cuantificar el índice de carbonilo mediante la intensidad de la banda de 1715-1720 cm⁻¹ correspondiente al grupo carbonilo (-C=O) (Angulo-Sánchez, J. L. et al. 1994; Yang, R. et al. 2005), respecto a la banda a 1380 cm⁻¹ como patrón interno, y de esta forma comparar el efecto de la funcionalización en la degradación del LDPE. La ecuación para el cálculo de índice de carbonilo fue:

$$IC = \frac{A_{1720 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1380 \text{ cm}^{-1}}} \quad [18]$$

(Angulo-Sánchez, J. L. et al. 1994)

4.3.4 Espectroscopía ultravioleta visible (UV/vis).

Técnica fundamentada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (intervalo de longitud de onda comprendido entre 160 y 780 nm) por una molécula orgánica o inorgánica en función de la cantidad presente. Al presentarse una absorción de la radiación

se producen transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. Las bandas obtenidas en el espectro son anchas por la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. La longitud de onda de los máximos de absorción se puede relacionar con el tipo de enlace de las especies absorbentes.

La aplicación de la técnica es identificar grupos funcionales en moléculas orgánicas, realizar medidas de color, análisis de semiconductores y determinación de metales en compuestos de coordinación.

Las Np's de TiO₂-SM, TiO₂-AG, TiO₂-AP y TiO₂-AA se sometieron a radiación UV-vis en un UV-2600 Series en modo de absorbancia. Nuestra finalidad fue determinar el intervalo de absorción de longitud de onda de cada nanopartícula y cotejar si su funcionalización puede ser un factor para ayudar o disminuir la degradación de las películas de LDPE. En el análisis se tomaron las nanopartículas en estado sólido y las colocamos en forma de pastilla en la celda del equipo, el intervalo de longitud de onda de análisis fue de 220-850 nm.

4.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA).

La termogravimetría trata del estudio del cambio de masa de una muestra en función del tiempo o de la temperatura en una atmósfera controlada. Durante la medición están presentes cambios físicos como la cristalización, fusión o transición vítrea donde no hay un cambio de masa y aquellos como la desorción, absorción, sublimación, vaporización, oxidación, reducción y descomposición identificados por un cambio en la masa inicial de la sustancia. Todos estos cambios tienen una gran importancia en la caracterización térmica de la muestra.

La ganancia o pérdida de masa depende de la atmósfera, puede ser estática o dinámica. Los gases utilizados son clasificados como: oxidantes (O₂, aire), reductores (H₂ y CO), inertes (N₂, He y Ar) y corrosivos (Cl₂, F₂, SO₂ y HCN).

El TGA es usado para caracterizar la estabilidad térmica, oxidativa y descomposición de la materia bajo una variedad de condiciones de presión y temperatura, para examinar la cinética de algunos procesos fisicoquímicos, el contenido de relleno o humedad de algunos materiales y efectos de atmósferas reactivas en los materiales. Es una técnica útil para el estudio de materiales poliméricos, películas, pinturas y compuestos.

El análisis termogravimétrico efectuado en un TGA marca TA Instruments y modelo Q500 (Figura 12) calibrado con una canastilla de platino se realizó desde la temperatura ambiente (25°C) hasta 600°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno con un flujo constante de 60 mL/min. Colocamos aproximadamente 10 mg de cada tipo de nanopartículas en la canastilla y 20 mg de los diferentes composites de LDPE estudiados. El análisis fue realizado para cotejar los cambios físicos y químicos presentes por el recubrimiento orgánico de las nanopartículas, calcular la cantidad de recubrimiento orgánico en el TiO₂ y al igual que para los diferentes tipos de composites de LDPE analizar su estabilidad térmica.



Figura 12. TGA marca TA Instruments, modelo Q500.

4.3.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El DSC es un aparato de análisis térmico el cual determina el flujo de calor asociados con las transiciones del material en función del tiempo y la temperatura. Al presentarse un cambio en la temperatura la muestra absorbe o libera calor sobre la base de una diferencia de temperaturas entre la muestra y el material de referencia. Mediante la representación de la potencia de calentamiento frente a la temperatura conocido como termograma o diagrama

DSC, resulta útil en los polímeros para identificar la temperatura de transición vítrea, temperaturas de fusión y de degradación por mencionar algunos ejemplos.

El equipo cuenta con dos cápsulas una donde se coloca la sustancia de interés y otra que tienen la muestra de referencia (generalmente se usa con aire, como fue el caso para estas mediciones). La energía es introducida de forma simultánea en ambas celdas, de ahí que las temperaturas de las cápsulas incrementan de igual forma en función del tiempo. La diferencia en la energía de entrada requerida para igualar la temperatura de la muestra con la de referencia sería la cantidad de exceso de calor absorbido o liberado por el compuesto estudiado. Como resultado la molécula de interés, requiere más energía para llevar la muestra a la misma temperatura que la referencia; por lo tanto se presenta un exceso de calor que es utilizado para describir el comportamiento de la molécula analizada.

4.3.6.1 Estudio térmico de los ácidos puros y las nanopartículas de TiO₂ funcionalizadas y sin funcionalizar.

10 mg cada muestra (AG, AP, AA, TiO₂-SM y las tres titanias modificados con los ácidos de diferente longitud de cadena) fueron colocados en una cápsula sellada de aluminio para realizar un análisis térmico en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) TA Instruments, modelo Q2000. La atmósfera fue de N₂ y el análisis lo efectuamos en un intervalo de temperatura de 25°C a 350°C a una rampa de calentamiento de 10°C/min. El propósito fue observar las temperaturas a las cuales se presentaba un cambio físico o transición de fase en el caso de los ácidos puros y en las Np's funcionalizadas y sin funcionalizar observar un cambio físico y compararlos con los TGA para verificar la composición de la superficie de las Np's modificadas.

4.3.6.2 Cristalización no isotérmica de los compositos para la determinación de factores de cristalinidad.

De las láminas conformadas después de la extrusión se pesó 10 mg de cada composito elaborado (LDPE/TiO₂-SM, LDPE/TiO₂-AG, LDPE/TiO₂-AP y LDPE/TiO₂-AA cada una a 0.5% y 1% de carga). La prueba comenzó a 200°C calentando el composito de 25°C a una velocidad de 20°C/min para lograr la fusión del material y luego se enfriaron a 2.5, 5, 10 y 20°C/min. Este tipo de análisis permitió obtener curvas exotérmicas para evaluar el proceso de cristalización de cada muestra.

Del modelo obtenido por combinación de la ecuación de Avrami [19] y de Ozawa [20], útil para el análisis de procesos isotérmicos de cristalización, surge un modelo lineal [21]. Del cual se obtiene el factor $F(t)$ que se refiere al valor necesario de la velocidad de enfriamiento para alcanzar un grado de cristalinidad de la unidad y el parámetro a que es una relación de n en la ecuación de Avrami y m de la ecuación de Ozawa, dicha relación representa el modelo de Mo y permite estudiar el proceso de cristalización no isotérmico en polímeros (Bianchi O. et al. 2008; Gonzalez-Calderon, J. A. et al. 2016; Zou, P. et al. 2009).

$$X_t = 1 - e^{-Z_t t^n} \quad [19]$$

$$1 - X_T = e^{-\frac{K(T)}{\Phi^m}} \quad [20]$$

$$\ln(\phi) = \ln F(T) - a \ln(t) \quad [21]$$

4.3.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La técnica usa un haz de electrones acelerados el cual transporta una cantidad significativa de energía cinética. El impacto del haz en la muestra disipa una variedad de señales en la superficie del sólido observado. Las señales generadas por la desaceleración debido a la interacción electrón-muestra revelan información sobre la morfología externa y composición química de la materia. Las señales incluyen: los electrones secundarios valiosos para mostrar morfología y topografía, los electrones retrodispersados usados para ilustrar contrastes de la composición de diferentes fases y la generación de rayos X producto de las colisiones inelásticas de los electrones incidentes con electrones en orbitales discretos de los átomos en la muestra. Cuando los electrones regresan a su estado de energía base producen rayos X que son característicos para cada elemento. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recopilan en un área seleccionada de la superficie de la muestra y generan una imagen bidimensional.

Antes de la degradación, las películas de los sistemas LDPE/TiO₂-SM, LDPE/TiO₂-AG, LDPE/TiO₂-AP, LDPE/TiO₂-AA a cada porcentaje en peso 0.5% y 1% de aditivo en la matriz, fueron observadas en un SEM modelo Inspect F50 a 10 kV. Las imágenes obtenidas sirvieron para cotejar la dispersión del TiO₂ en la poliolefina.

4.3.8 Cámara de envejecimiento.

La cámara de intemperismo acelerado, produce el daño causado por la luz solar, la lluvia y el rocío, posee además un control de temperatura para evitar cualquier velocidad de reacción subsiguiente a la fotoquímica. Dentro de la cámara los materiales son expuestos a ciclos alternados de radiación ultravioleta (simulación de luz solar de onda corta crítica desde 365 nm a 295 nm) y humedad a temperatura elevadas y reguladas. Como la radiación ultravioleta es la responsable de casi toda la fotodegradación de los materiales expuestos a la intemperie, este equipo utiliza lámparas fluorescentes ultravioletas (UV) para simular el efecto que genera la luz solar sobre la muestra. Identificando los daños en la materia expuesta con un cambio de color, pérdida de brillo, pérdida de consistencia, fisuramiento, oxidación y desintegración en polvo.

La cámara de intemperismo acelerado modelo QUV/spray (ver figura 13) fue utilizada para reproducir la degradación del LDPE, la cámara tiene una lámpara UVA-340 con una irradiancia de 0.68 W/m^2 a 340 nm, operada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ con ciclos de 7 horas.



Figura 13. Cámara de interperismo usada en las pruebas de los diferentes compositos.

Las probetas y láminas fabricadas de los diferentes sistemas de compositos se colocaron en la cámara de intemperismo durante 168 horas y 336 horas equivalentes a 3 y 6 meses de

degradación respectivamente en tiempo real. Se utilizó un sistema de rociado de agua, útil para la introducción de choques térmicos y/o erosión mecánica. Al final de cada etapa realizamos las pruebas de infrarrojo, AFM y mecánicas a los compositos degradados.

4.3.9 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Es una técnica muy importante para la obtención de imágenes topográficas y energía disipada de la superficie de los materiales a escala nanométrica. El fundamento de la técnica consiste en desplazar una punta generalmente de silicio cerca de la superficie de la muestra. Las fuerzas entre la punta y la muestra desvían según la ley de Hooke a un cantiléver que contiene la punta. Sobre el cantiléver incide un rayo láser que se refleja sobre la superficie superior del mismo. La variación en el cantiléver por interacción con la muestra provoca desplazamientos en el láser reflejado y los fotones emitidos son capturados por un detector fotodiodo que revela información de la superficie de la muestra.

Hay tres principales modos de operación de un AFM:

- **Modo contacto:** El cantiléver se arrastra a través de la superficie y utiliza la deflexión del mismo para medir los contornos de la superficie.
- **Modo no contacto:** La punta vibra ligeramente por encima de su frecuencia de resonancia y no entra en contacto con la muestra. La amplitud de oscilación es constante y se registra la distancia entre la punta y la muestra útil para construir la imagen topográfica.
- **Tapping:** El cantiléver oscila arriba y abajo o cerca de su frecuencia de resonancia. La oscilación es lograda por un piezoeléctrico en el cantiléver y la frecuencia al igual que la amplitud de la señal de conducción se mantienen constantes.

Una sección de 0.5 x 0.5 cm de cada película de composito elaborada y expuesta a 0, 168 y 336 horas en la cámara de intemperismo se analizó por AFM en un equipo Dimensión Edge, marca Bruker (Figura 14). El equipo fue operado en modo tapping, usando una punta de silicio dopado de antimonio (RTESP, Bruker), con una frecuencia de 322.0587 kHz y una constante de oscilación de 8.164 N/m.

Se obtuvieron imágenes de 50x50 μm de la topografía de cada muestra en función del tiempo de exposición a la degradación. Las imágenes adquiridas fueron interpretadas en el software NanoScope Analysis. El análisis de AFM provee información sobre el tipo de desgaste producido en las películas de LDPE al ser expuestas en la radiación UV y mediante este análisis se dedujo el tipo de mecanismo de degradación física de los sistemas.

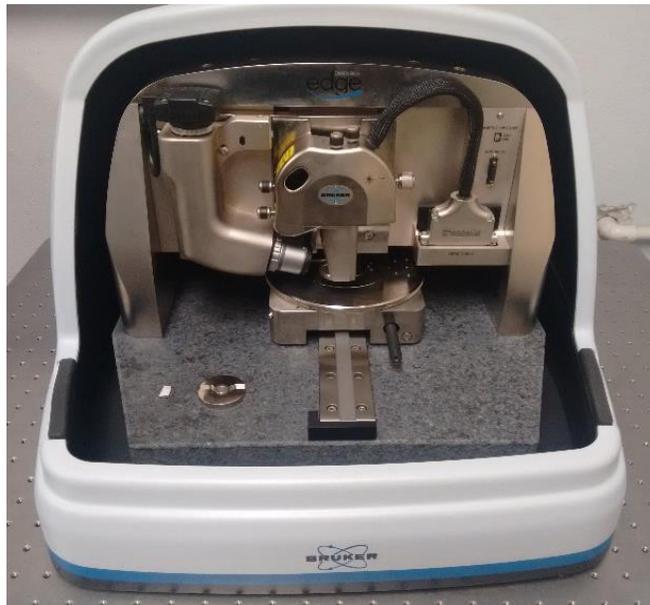


Figura 14. Microscopio de fuerza atómica (AFM).

4.3.10 Propiedades mecánicas.

La máquina universal es un equipo electro-mecánico, el cual consta de un sistema de carga controlada aplicada sobre una probeta normalizada cilíndrica o plana. De manera que esta sirve para efectuar ensayos de compresión y tracción.

En el ensayo de tracción la carga aumenta gradualmente con el tiempo de forma lenta y continua hasta la deformación y momento de ruptura de la probeta. En la prueba se obtiene un diagrama de tensión-deformación del cual desciframos las propiedades mecánicas relacionadas con la zona elástica, plástica y de estricción de materiales como: polímeros, metales, fibras y gomas.

Tres probetas de 10 cm de largo, 1.2 a 1.3 cm de ancho, con un espesor entre 0.8 y 0.85 mm de cada material (LDPE/TiO₂-SM, LDPE/TiO₂-AG, LDPE/TiO₂-AP y LDPE/TiO₂-AA a

0.5% y 1% de carga) a 0, 168 y 336 horas de exposición ultravioleta se llevaron a pruebas de tracción en una máquina universal Instron, modelo 3369 (ver figura 15). Usamos una velocidad de 50 mm/min en la prueba, basada en la ASTM D 638. Todo lo anterior con el fin de investigar las propiedades de elongación, el módulo de Young y la resistencia a la tracción como índice de buena incorporación de las nanopartículas de TiO₂. También verificamos la mejora en la propiedad mecánica del polímero por la funcionalización y cotejamos si las propiedades se mantienen en los compositos al ser degradados.

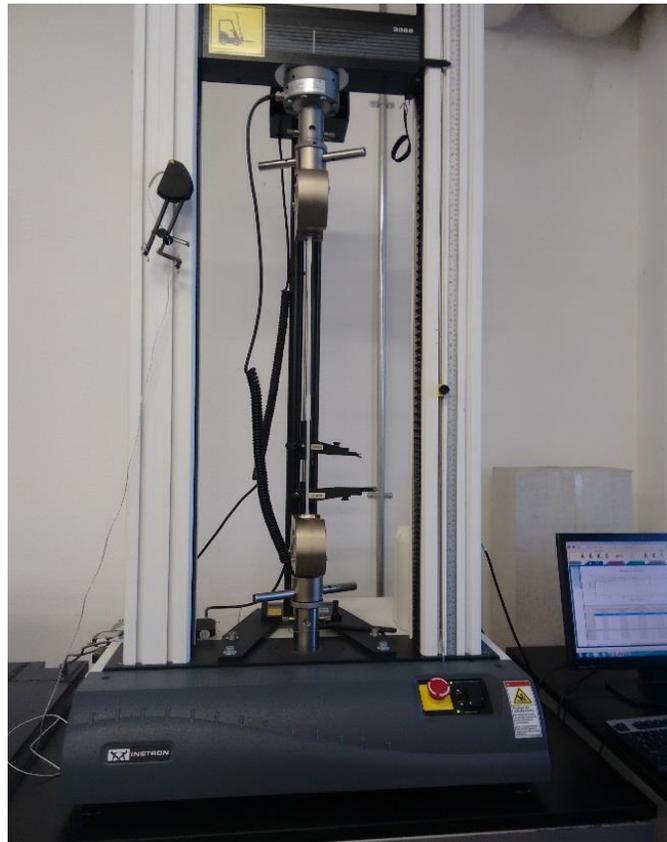


Figura 15. Máquina universal aplicada en los ensayos de tracción las diferentes probetas de los compositos fabricados.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Funcionalización de nanopartículas de TiO₂-P25 comercial con moléculas de ácidos dicarboxílicos. Evidencia de formación de enlace.

A continuación describimos la caracterización relacionada con las Np's de TiO₂. Las pruebas indican la evidencia del recubrimiento orgánico sobre la superficie del TiO₂. Además averiguamos el comportamiento que cada tipo de ácido orgánico mostró al efectuarse la síntesis y también percatamos los cambios en las propiedades de los nanosistemas por efecto de la longitud de cadena de las moléculas de los ácidos dicarboxílicos utilizados.

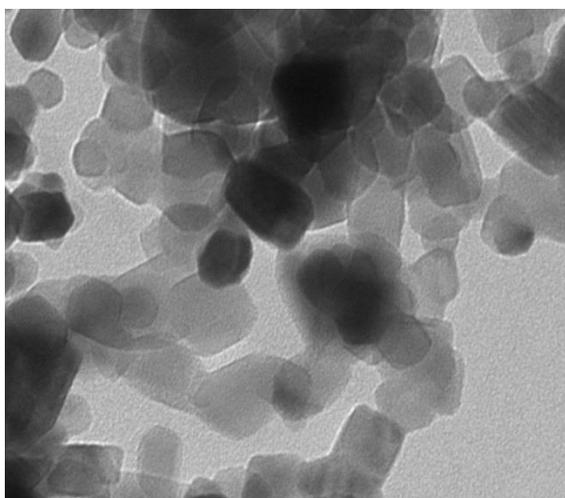
5.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión revelan evidencias del recubrimiento orgánico obtenido por la síntesis realizada. Igualmente se verifica la homogeneidad de este recubrimiento sobre la superficie de la titania y finalmente nos aseguramos del comportamiento de las nanopartículas en el tamaño de la formación de agregados generados por la funcionalización química con los ácidos.

La figura 16 a) muestra las Np's de TiO₂ sin ningún tratamiento previo. Estas nanopartículas parecen difusas en su superficie, en la imagen se aprecia que el TiO₂ sin funcionalizar forma aglomerados de gran tamaño. Esto es debido a que las nanopartículas de TiO₂ tienden a aglomerarse por su alta densidad la cual limita su estabilidad en suspensión. Otra razón son los efectos atractivos, como son las fuerzas de Van de Waals que tienden a disminuir la dispersión de dichas nanopartículas. Al tener una baja dispersión la cantidad de energía usada para incorporarla dentro de la matriz de un polímero resulta ser elevada. Lo anterior eleva los costos de proceso para la fabricación de películas con aditivos como es el TiO₂ y no resulta ser factible en las industrias.

Continuando, si observamos la figura 16 b) de titania funcionalizada con ácido glutárico, las nanopartículas también muestran aglomerados. Para ilustrar mejor vemos en la imagen como

alrededor de las nanopartículas hay un recubrimiento que está presente en la mayoría de las que fueron implicadas en la síntesis. Lo anterior lo atribuimos a la multicapa de las moléculas orgánicas de los ácidos dicarboxílicos los cuales reaccionaron en la superficie del TiO₂.

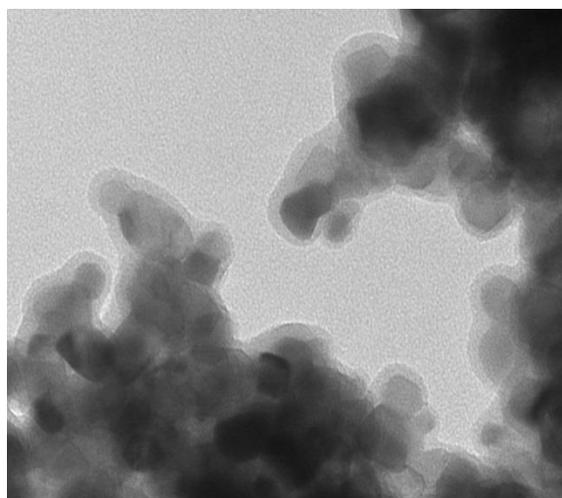


Direct Mag: 120000x

HV= 100 kV

40 nm

a)

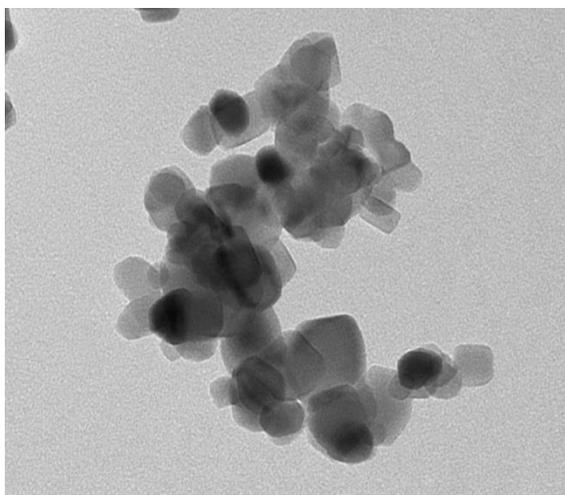


Direct Mag: 80000x

HV= 100 kV

40 nm

b)

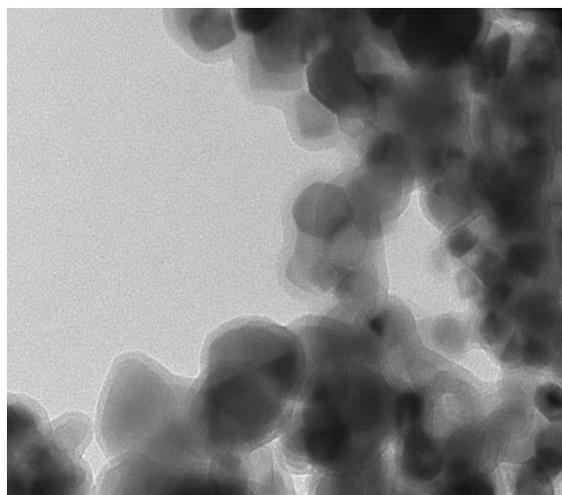


Direct Mag: 80000x

HV=100 kV

40 nm

c)



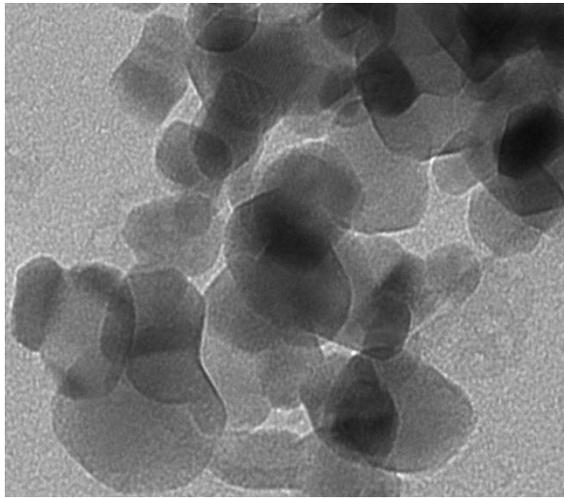
Direct Mag: 80000x

HV= 100 kV

40 nm

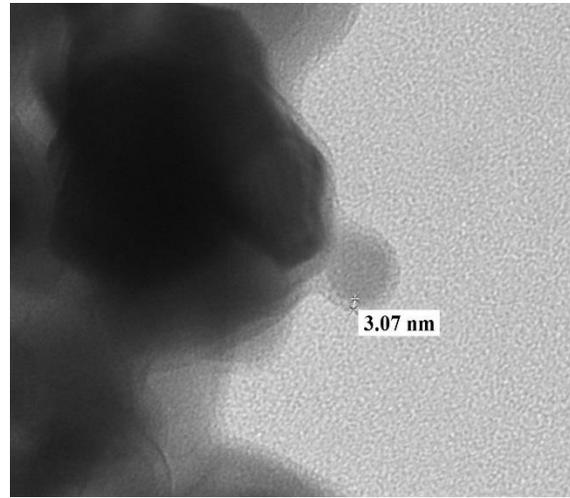
d)

Figura 16. Evidencia del recubrimiento orgánico de las diferentes nanopartículas: a) TiO₂ sin funcionalizar, b) TiO₂-AG, c) TiO₂-AP y d) TiO₂-AA.



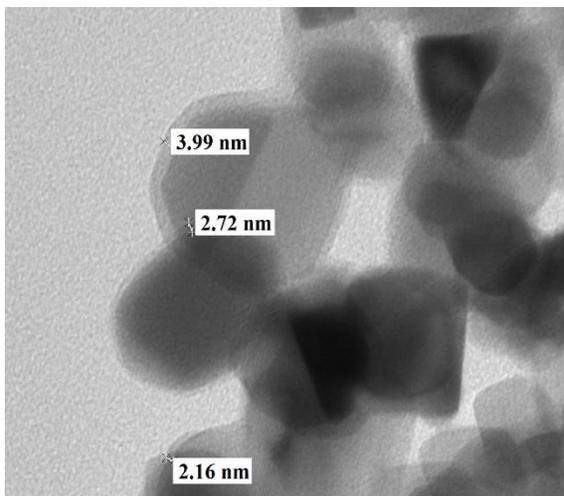
Direct Mag: 150000x HV= 100 kV 20 nm

a)



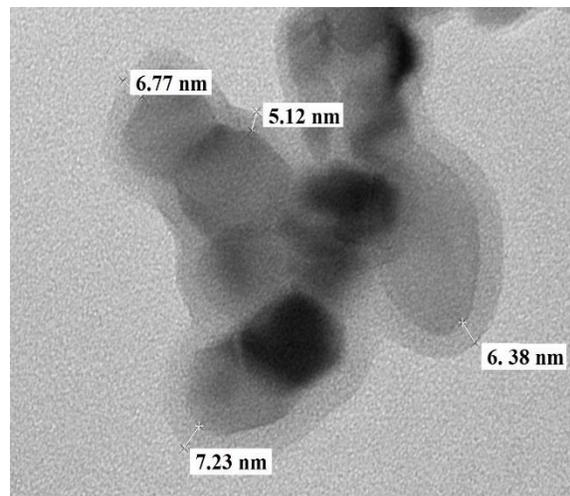
Direct Mag: 150000x HV=100 kV 3.07 nm 20 nm

b)



Direct Mag: 150000x HV= 100 kV 20 nm

c)



Direct Mag: 150000x HV=100 kV 20 nm

d)

Figura 17. Espesor del recubrimiento de las nanopartículas: a) TiO_2 sin funcionalizar, b) TiO_2 -AG, c) TiO_2 -AP y d) TiO_2 -AA.

Ahora si vemos la imagen del dióxido de titanio funcionalizado con ácido pimélico, destacamos algo diferente. En la mayoría de las nanopartículas no se observó el recubrimiento por este reactivo orgánico (Figura 16 c). No obstante observamos como estos nanosistemas también forman agregados. Esto lo atribuimos a la presencia de nanopartículas las cuales no

están cubiertas en su mayoría y tienen un comportamiento de dispersión similar a la titania sin funcionalizar.

Finalmente, en la figura 16 d) percibimos el dióxido de titanio con recubrimiento de ácido azelaico. Este tipo de ácido es el de mayor longitud y en este caso al igual que con las sintetizadas con ácido glutárico la mayoría de ellas se encuentra funcionalizada y también existe la formación de aglomerados.

Acto seguido, realizamos un acercamiento sobre las superficie de los 4 sistemas (Figura 17) para medir el espesor, el cual está en un intervalo de 2-8 nm aproximadamente. Comparando los tres tipos de titania funcionalizada se aprecia que pese al recubrimiento originado por las moléculas orgánicas, existe la presencia de aglomerados de gran tamaño.

Algunas de las nanopartículas que se encontraron cubiertas con el ácido pimélico (Figura 17 c) contenían un recubrimiento con un espesor de 2-4 nm. La razón de encontrar una menor cantidad de partículas funcionalizadas con el ácido pimélico se lo atribuimos a que este tipo de ácido es un compuesto polimórfico. Cooke, C. L. et al. 2010 reporta que el ácido pimélico sufre de cambios en su estructura cristalina antes de su temperatura de fusión. De manera que lo vuelve un compuesto inestable, cuyos cambios estructurales pueden afectar para ser soportado de manera eficiente sobre las Np's de TiO₂.

La diferencia de los espesores del recubrimiento con el ácido glutárico y el azelaico lo atribuimos a la diferencia de las longitudes de cadena de los diferentes ácidos dicarboxílicos involucrados en el estudio. Exponiendo una mayor longitud de cadena el ácido azelaico (9 carbonos en su cadena) y obteniendo espesores más grandes para los agregados con este tipo de ácido.

5.1.2 Potencial Zeta

La carga superficial es una propiedad muy importante para identificar el comportamiento de dispersión de las partículas. Al medir el potencial Zeta el punto donde la densidad de carga superficial es igual a cero es definido como punto de carga cero (PZC). En cambio el punto donde el potencial zeta es igual a cero es definido como punto isoeléctrico (IEP)

(Suttiponparnit, K. et al. 2011). Si no se especifica el tipo de absorción de iones que tiene lugar en la superficie, el PZC y el IEP son el mismo.

Los parámetros que afectan la dispersión de las partículas son el área superficial, el tamaño primario de la partícula, la fase cristalina del TiO_2 , la fuerza iónica y el pH. Al disminuir el pH de la solución se espera que el área superficial de la partícula incremente y de esta manera disminuya la formación de agregados mejorando la estabilidad (Suttiponparnit, K. et al. 2011). En la figura 18 están los perfiles de potencial Z en función del pH de las diferentes nanopartículas de titania. El punto isoeléctrico de los distintos TiO_2 funcionalizados es menor que el de la titania sin tratamiento químico. El valor de IEP para el TiO_2 es de 6.56 eV, el de TiO_2 -AG es de 6.29 eV y para el resto de las nanopartículas se tiene un valor próximo a 5.69 eV.

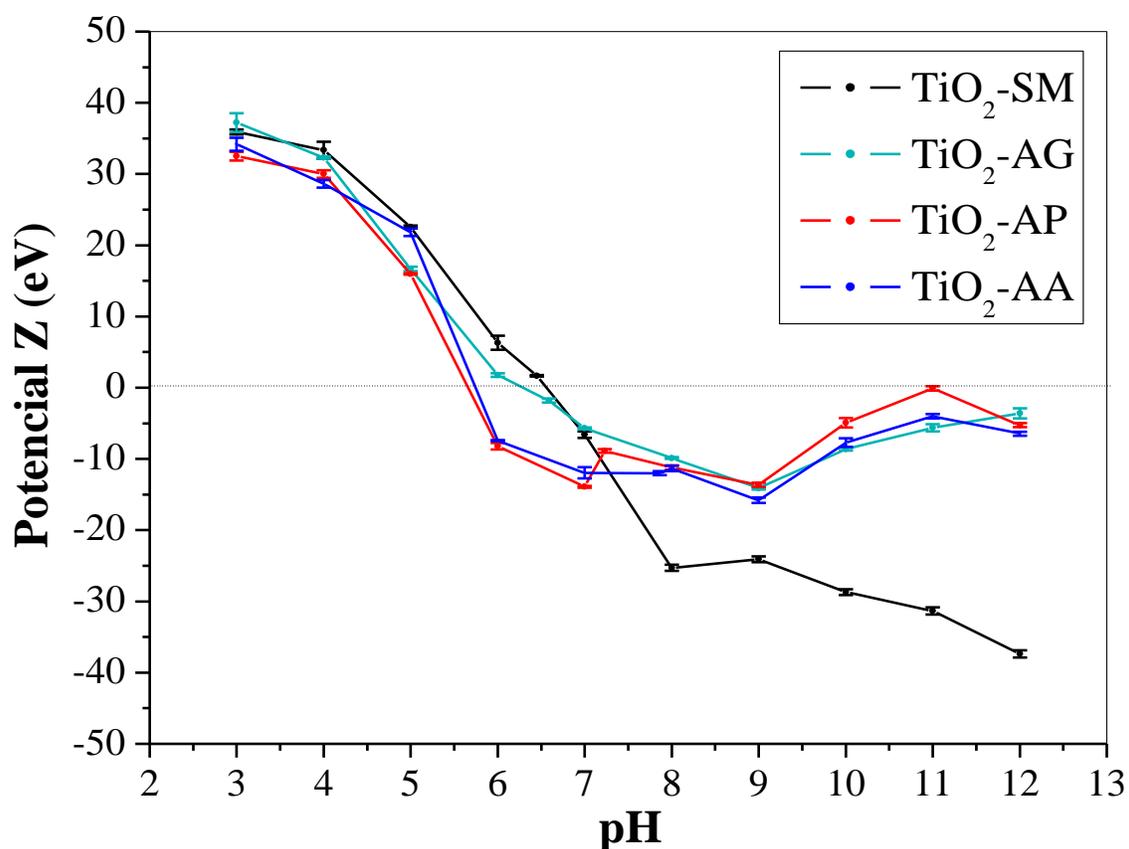


Figura 18. Potencial zeta de las nanopartículas funcionalizadas con ácido dicarboxílicos.

El desplazamiento del punto IEP a valores pequeños puede atribuirse a la fácil desorción de los H^+ los cuales están en la superficie de las nanopartículas funcionalizadas (Lee, M. K. et al. 2010; Yang, L. et al. 2008). Es correcto pensar que en la titania funcionalizada con los ácidos de mayor longitud (AP y AA) sea más sencillo quitar el H^+ , porque en su mayoría se trata de una molécula no polar. Además las partículas funcionalizadas tienen terminaciones de grupos $-COOH$ y a pH ácidos presentan una buena dispersión. Lo anterior nos lleva a proponer que las cadenas de la funcionalización se encuentran extendidas a pH bajos y por ello los protones del $-COOH$ es lo que está expuesto en la superficie.

La carga superficial del dióxido de titanio es una función del pH. Cuando el pH es menor que el pH_{PZC} y pH_{IEP} resulta en la creación de una carga superficial positiva y un potencial zeta positivo y sucede lo contrario con pH mayores (Suttiponparnit, K. et al. 2011). Basados en lo anterior, la gráfica nos permite demostrar que a un pH de 10 a 12 unidades los sistemas de nanopartículas funcionalizadas tienen valores de potencial zeta cercanos a cero. Esto indica que las terminaciones de los grupos funcionales de las cadenas orgánicas del TiO_2 en un entorno de iones hidroxilo (provenientes del NaOH) tienen poca estabilidad por deficiencia de fuerzas de Van der Waals repulsivas y fuerzas electrostáticas. Aquí prononemos que las cadenas de los ácidos dicarboxílicos sobre las Np's de TiO_2 cambian su conformación espacial, es decir, las cadenas se flexionan y enrollan quedando espuesta la cadena no polar de los ácidos dicarboxílicos usados (White, B. et al. 2007). De manera que las partículas al tener baja carga superficial, vuelven a aglomerarse. Para el caso de las nanopartículas de TiO_2 -SM los valores de pZ son mayores a 30 eV (valor absoluto) en ambientes ácidos y básicos, lo cual corrobora su buena estabilidad en medios acuosos (Lee, M. K. et al. 2010).

El análisis nos permite concluir que los nanorellenos de TiO_2 con recubrimientos orgánicos presentan un mayor tamaño de aglomeración. Esto es debido a las multicapas de cadenas no polares en su superficie las cuales disminuyen su solubilidad al ser suspendidas en agua. Otro aspecto a resaltar es que estas multicapas de los ácidos dicarboxílicos sobre el TiO_2 harán más sencilla la incorporación de este aditivo en la matriz polimérica del LDPE. Pero no tendrán la capacidad de dispersarse homogéneamente dentro de la poliolefina.

5.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La figura 19 muestra los espectros infrarrojos de los ácidos puros, el espectro de infrarrojo abarca desde 4000 hasta 400 cm^{-1} .

Una banda característica de los ácidos dicarboxílicos es de 3500-2500 cm^{-1} (Smith, B. 1998) centrada frecuentemente en 3000 cm^{-1} , la cual es característica de una banda ancha de estiramiento de O-H. En la figura 19 identificamos esta señal sobrepuesta en las bandas de estiramiento de los metilos y metilenos con un valor de 3032, 3026 y 3028 cm^{-1} para AG, AP y AA respectivamente.

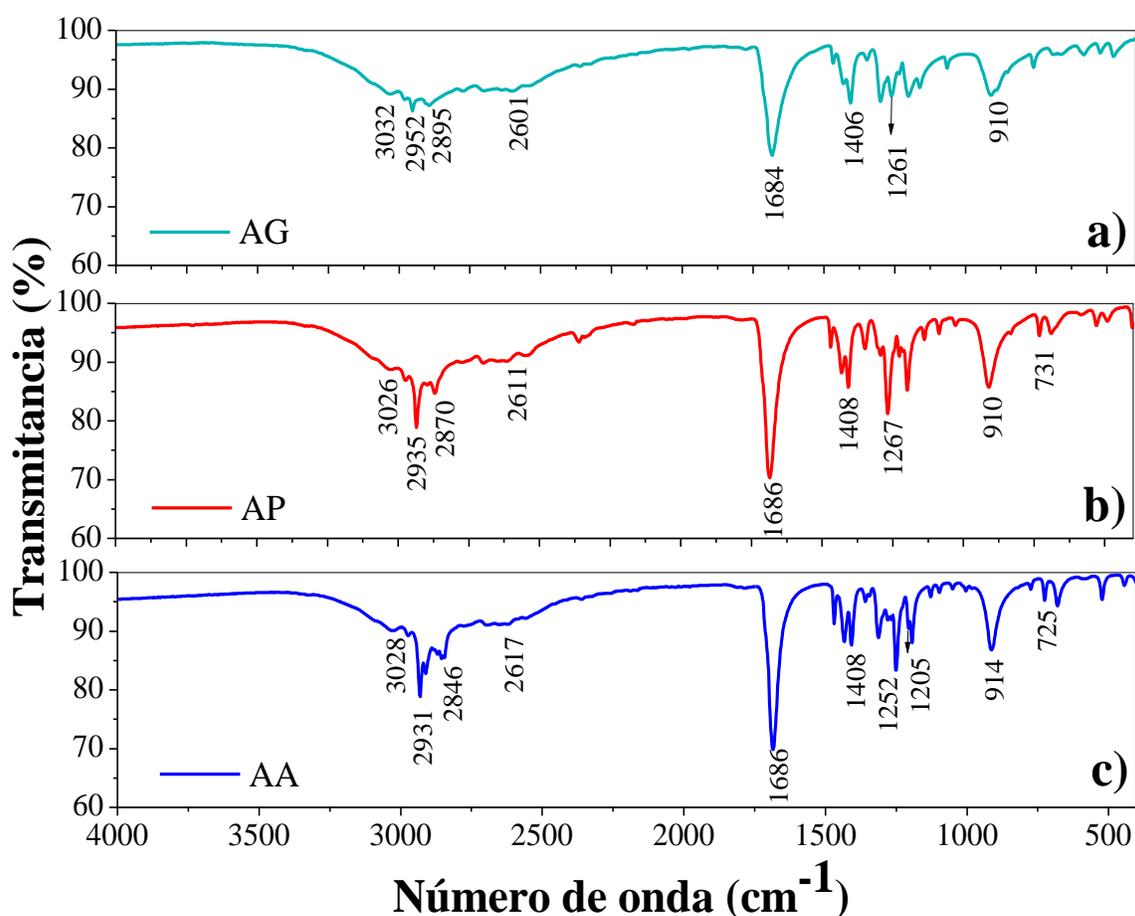


Figura 19. FTIR de los ácidos dicarboxílicos puros utilizados en la síntesis.

Además está presente un sobretono entre 2500-2800 cm^{-1} (Smith, B. 1998). En los tres espectros la señal tiene intensidad media por la combinación de bandas de bajo número de onda correspondientes al estiramiento del enlace C-C y a la flexión de C-H los cuales

aparecen en el espectro por robo de intensidad por resonancia de Fermi. Este sobretono es característico de los ácidos dicarboxílicos y lo identificamos con las bandas de 2601, 2611, 2617 cm^{-1} para AG, AP y AA respectivamente.

Las moléculas de los ácidos dicarboxílicos tienen en la parte central $-\text{CH}_2-$, los cuales exhiben una vibración de estiramiento simétrico. La vibración típicamente cae entre $2855 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (Smith, B. 1998) y corresponde a los picos de 2895, 2870 y 2846 cm^{-1} para el ácido glutárico, pimélico y azelaico, respectivamente. También están presentes las bandas características del estiramiento de $-\text{CH}_2-$ asimétrico presente en los ácidos dicarboxílicos. La literatura los identifica con valores de $2926 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (Smith, B. 1998) y en la figura 19 corresponde a 2952, 2935 y 2931 cm^{-1} para el AG, AP y AA, respectivamente.

Otro grupo característico para los ácidos dicarboxílicos saturados es el estiramiento $\text{C}=\text{O}$. La vibración se ve en 1730-1700 cm^{-1} . Esta señal no es suficiente para identificar a los ácidos pero si debemos asegurarnos de su existencia y efectivamente si lo está. En el AG su valor es de 1684 y en el AP es de 1686 cm^{-1} análogamente al AA.

El grupo O-H del ácido dicarboxílico puede doblarse dentro y fuera del plano definido por el resto del ácido. El doblamiento dentro del plano de O-H se encuentra de 1400-1395 cm^{-1} (Smith, B. 1998). Por tanto en los espectros de AG el valor de 1406 cm^{-1} y de 1408 cm^{-1} para el ácido de cadena mediana y larga corresponden a esta señal.

Los ácidos carboxílicos muestran estiramiento C-O el cual aparece entre 1320 y 1210 cm^{-1} , esta banda es la más intensa en esta región y de igual forma se encuentra presente en los tres espectros de los ácidos dicarboxílicos. Los valores son 1261, 1267 y 1252 cm^{-1} para el ácido de menor a mayor longitud de cadena respectivamente.

El doblamiento fuera del plano del grupo O-H es también importante para la identificación de los ácidos dicarboxílicos. Esta banda se encuentra entre 960 y 900 cm^{-1} (Smith, B. 1998) y nosotros la identificamos a 910 cm^{-1} y 914 cm^{-1} en los ácidos de menor a mayor longitud de cadena. Finalmente encontramos las bandas en AP de 731 cm^{-1} y AA de 725 cm^{-1} correspondientes a la vibración oscilante de CH_2 cuya señal teórica es $720 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (Smith, B. 1998). Es importante mencionar que la señal sólo está presente en moléculas con más de

cuatro CH₂. Por esta razón el ácido glutámico no la presenta puesto que tiene sólo 3 metilenos en la cadena.

La razón del análisis de los infrarrojos de los ácidos puros fue: corroborar las bandas características de los ácidos dicarboxílicos usados en la síntesis, compararlos con los espectros finales de la titania con el recubrimiento orgánico y verificar que la reacción química sobre la superficie se haya llevado a cabo por la aparición de nuevas bandas.

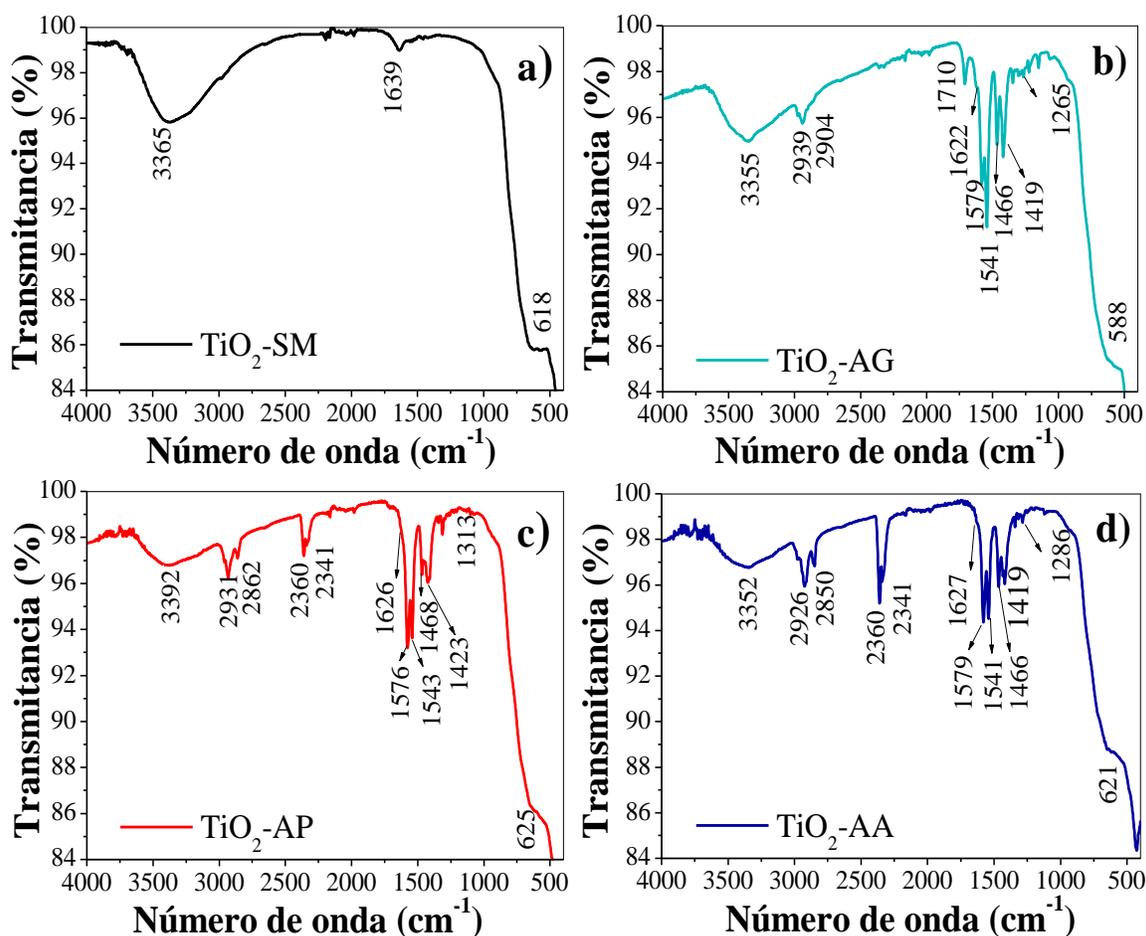


Figura 20. FTIR de las Np's de TiO₂ funcionalizadas con ácidos dicarboxílicos.

En el espectros de la figura 20 a) encontramos el dióxido de titanio sin modificar cuyos grupos -OH en su superficie, dan origen a la absorción de agua del medio ambiente. Lo anterior se corrobora con la presencia de las bandas de 3365 cm⁻¹ la cual corresponde al estiramiento del grupo O-H del agua. Más aún, otra banda característica de la presencia de

este compuesto es la de 1639 cm^{-1} , cuyo valor teórico es de 1630 cm^{-1} correspondiente a la flexión de O-H de la molécula (Soares, I. L. et al. 2015).

Para los 3 sistemas de Np's funcionalizadas (Figura 20 b, c y d) también se tiene presente la banda de agua alrededor de 3350 cm^{-1} . Esta señal corresponde a la absorción de agua del medio ambiente pero se suma el agua cristalina generada por la reacción entre el ácido dicarboxílico y el hidróxido de calcio. La intensidad de estos picos va disminuyendo conforme aumenta la longitud de la cadena en las nanopartículas. Y nosotros lo explicamos basándonos en la estequiometría de la reacción, pues disminuye la cantidad de moléculas de agua cristalina obtenida de la funcionalización que involucra los ácidos de mayor longitud de cadena. Por otra parte, una mayor sección no polar del ácido dicarboxílico reduce la adsorción de agua.

La señal de flexión de agua cristalina (H-O-H) también está presente en $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ en los tres sistemas de titania funcionalizada (Nakamoto, K. 2000; Siddiquely I. A. et al. 2007; Smith, B. 1998), aunque está solapada por otras señales alrededor de 1575 cm^{-1} .

De igual manera aquí se corrobora la presencia de la cadena orgánica (por la señal de estiramiento asimétrica de CH_2) de los ácidos dicarboxílicos. Atribuido a las bandas de $2939\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$ en los diferentes tipos de nanopartículas modificadas. Incluso aparece la vibración de estiramiento simétrica de CH_2 en $2904, 2862\text{ y }2850\text{ cm}^{-1}$ para $\text{TiO}_2\text{-AG}$, $\text{TiO}_2\text{-AP}$ y $\text{TiO}_2\text{-AA}$ respectivamente. La intensidad de ambas señales es mayor conforme aumentamos la longitud de cadena del ácido usado. Siendo el ácido azelaico el que presentó todas las señales anteriores mencionadas con mayor grado de intensidad.

En estos infrarrojos (Figura 20), el sobretono característico de los ácidos dicarboxílicos entre $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (Smith, B. 1998), no aparece en ninguno de los 3 sistemas involucrados en la reacción. En consecuencia la reacción efectuada fue exitosa.

Por otra parte, la señal cerca de 1466 cm^{-1} (Smith, B. 1998; Soares, I. L. et al. 2015) aparece en los tres sistemas modificados. Estos números de onda indican una vibración de flexión de metileno CH_2 y no está presente en el TiO_2 sin modificar. Esto es lógico puesto que estas nanopartículas no tienen ningún tratamiento previo.

El doblamiento dentro del plano del O-H lo ubicamos de 1400 a 1395 cm^{-1} y el doblamiento fuera del plano del grupo O-H está en 960 y 900 cm^{-1} (Smith, B. 1998). Las dos señales anteriores no aparecen en la figura 20 b), c) y d). Lo cual explicamos por la reacción efectuada en la superficie del titanio. Donde hay desprendimiento del hidrógeno del grupo hidróxilo del ácido el cual se une a un $-\text{OH}$ de la superficie del TiO_2 por medio del Ca^{2+} del hidróxido.

Los ácidos contienen doblamiento de C-O y estiramiento C-O los cuales aparece entre 1320 y 1210 cm^{-1} . Esta banda es la más intensa de la región y de igual forma se encuentra presente en los tres espectros de la titania funcionalizada con los ácido dicarboxílicos. Corresponden a los valores de 1265, 1313 y 1286 cm^{-1} para el TiO_2 modificado con los ácidos de menor a mayor longitud de cadena.

Recordando que el C=O del ácido dicarboxílico presenta una señal entre 1730 y 1700 cm^{-1} , la diferencia principal en los tres espectros de la figura 20 b), c) y d) es que la titania funcionalizada con ácido glutárico sigue presentando la señal a 1710 cm^{-1} . En el resto del TiO_2 funcionalizados y sin funcionalizar no está presente. Lo anterior se atribuye a la presencia en exceso de moléculas de ácido glutárico en esta reacción (Khaled, S. M. et al. 2007; Soares, I. L. 2015). Las cuales no lograron eliminarse por los lavados hechos con la acetona, resultando ser importante en la degradación del polímero de este trabajo.

Los dos enlaces carbono-oxígeno del ácido dicarboxílico son equivalentes, contienen sólo 3 electrones entre ellos y el tercer electrón es compartido por los dos enlaces. Los dos enlaces y medio en un carboxilato pueden estirarse asimétricamente y simétricamente. Para referirnos a ellos usaremos estiramientos de COO^- las cuales producen dos bandas fuertes y únicas, características en el infrarrojo (Smith, B. 1998; Soares, I. L. 2015). El estiramiento asimétrico de COO^- generalmente cae entre 1650-1540 cm^{-1} (es más intensa de las dos) y el estiramiento simétrico cae entre 1450- 1360 cm^{-1} .

La titania sin funcionalizar no muestra las señales de COO^- . Tampoco están presentes en los ácidos dicarboxílicos puros. En cambio, si existen en los 3 sistemas de nanopartículas funcionalizadas. Por lo tanto, lo que sigue es identificar el tipo de enlace formado entre el ión carboxilato y el calcio metálico. De la literatura (Nakamoto, K. 2000) se tiene que los modos en que se puede coordinar los iones carboxilato en un metal son (Figura 21): los complejos unidentados que exhiben un valor de $\Delta[\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)]$ mucho más grande

que el de los complejos iónicos, el complejo quelante con valores de $\Delta\nu$ significativamente menores a los iónicos y complejos puenteados donde el valor de $\Delta\nu$ es mayor al del complejo quelante (bidentado) y cercana a la de los valores iónicos.

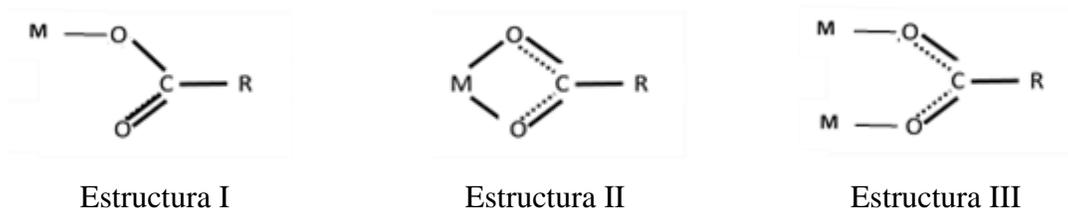


Figura 21. Estructuras de los posibles tipos de coordinación entre un ión carboxilato y un metal: Complejo unidentado (estructura I), complejos dentados o quelantes (estructura II) y complejos puenteados (estructura III) (Nakamoto, K. 2000).

De lo anterior resaltamos que la región más importante esta entre 1650 y 1360 cm^{-1} . Los picos los distinguimos a 1419 y 1579 cm^{-1} para el $\text{TiO}_2\text{-AG}$, $\text{TiO}_2\text{-AP}$ y $\text{TiO}_2\text{-AA}$. La distancia entre esas dos bandas ($\Delta\nu$) da un valor de 160 cm^{-1} (Ec. 22) correspondiente a un enlace de tipo unidentado entre los iones de calcio y los grupos carboxilos de los ácidos (Estructura I) (Lu, Y. et al. 2002).

$$\Delta\nu = \nu_{asym} - \nu_{sym} = 1579\text{ cm}^{-1} - 1419\text{ cm}^{-1} = 160\text{ cm}^{-1} \quad [22]$$

Continuando, también identificamos un pico a 1541 cm^{-1} el cual indica la vibración asimétrica del grupo carboxilato. Sin embargo a aquí corresponde a un enlace de tipo quelante (estructura II) (Li, X. et al. 2002; Lu, Y. et al. 2002; Luo, Y. B. 2009). En consecuencia concluimos que la funcionalización de las nanopartículas contiene una mezcla de 2 tipos de coordinación. Lo anterior se comprueba basado en lo reportado por Neouze, M. A. et al. 2008, quien indica que las formas de coordinación aumentan al disminuir el tamaño de la partícula. Más aún, comparando los datos reportados por González-Rodríguez, V. et al 2017 cuyas partículas de TiO_2 usadas fueron micrométricas. La única diferencia que mostraron con las nanopartículas usadas en este trabajo fue que la nanopartícula de $\text{TiO}_2\text{-AG}$ presentó la señal antisimétrica del grupo carboxílico de 1541 cm^{-1} con una mayor intensidad. Lo

anterior se atribuyó a la presencia de agua cristalina formada dentro del recubrimiento, que genera cambios en su conformación.

Complementando los FTIR, la señal de 1468 cm^{-1} corresponde probablemente a la banda de asimétrica de CH_3 o al CH_2 (Soares, I. L. et al. 2015). Por otra parte el enlace Ti-O-Ti lo identificamos alrededor de 620 cm^{-1} y sólo corrobora la presencia del TiO_2 (Zhang, L. et al., 2017).

Tanto las imágenes TEM como los infrarrojos son una prueba para verificar el logro del recubrimiento orgánico sobre la superficie. Mencionando que el recubrimiento orgánico está constituido por un conjunto de moléculas las cuales están enlazadas una seguida de la otra, pues la magnitud del recubrimiento en el TEM refleja esta posibilidad. De ahí que el espesor sea mayor al esperado por una monocapa (González-Rodríguez, V. et al. 2017).

Otro punto importante a resaltar es que la repetibilidad de la síntesis realizada y el desuso de solventes para llevar a cabo la síntesis. Lo último elimina y evita la acumulación de residuos secundarios para su posterior tratamiento.

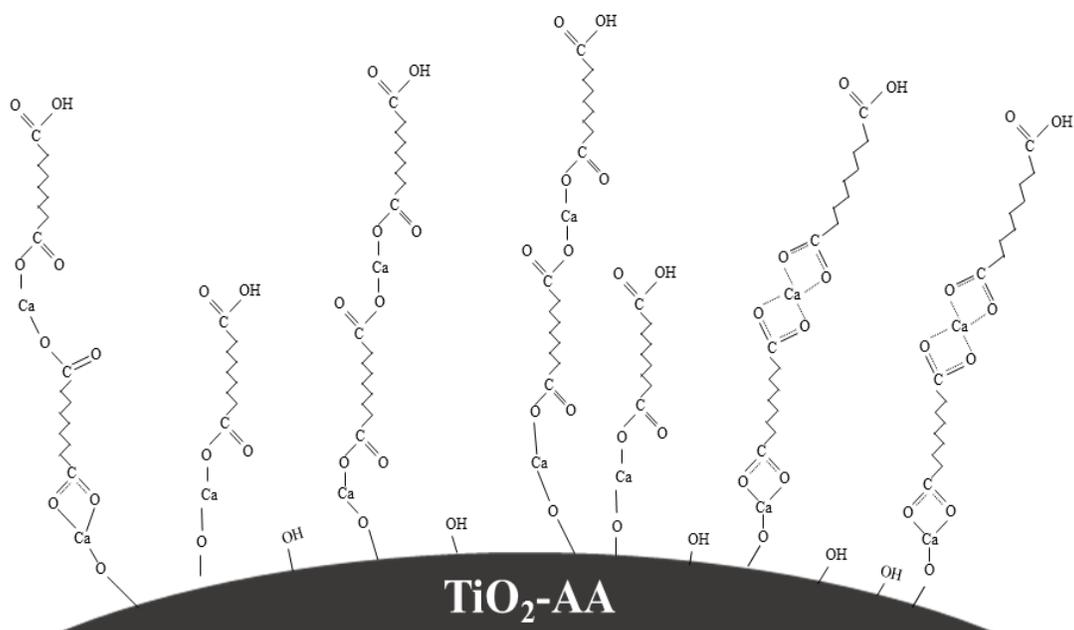


Figura 22. Esquema representativo de la posible conformación espacial de la funcionalización multicapa de los ácidos dicarboxílicos sobre el TiO_2 de 300-500 nm de diámetro.

González-Rodríguez, V. et al. 2017 estudiaron partículas de TiO_2 comerciales de tamaño micrométrico (0.25-0.3 μm) para incorporarlos a polipropileno isotáctico (iPP) e inducir la cristalinidad tipo beta de la cadenas. La funcionalización la cual ayudó a este objetivo es igual a la propuesta en el presente trabajo. En la figura 22 mostramos un ejemplo de la posible orientación de las multicapas de ácido azelaico que lograron enlazarse a los OH de la superficie de las partículas de TiO_2 micrométricas. Se reportó un enlace coordinado de tipo quelante entre el metal y los grupos carboxilatos de los ácidos. Además, propusieron que las multi-cadenas se extienden de forma perpendicular a la superficie de la partícula creando un arreglo ordenado, siendo incluso un factor importante para alcanzar el objetivo expresado. Las moléculas orgánicas sobre el TiO_2 lograron orientarse por la mayor proporción de volumen expuesta por parte de la partícula, aportando el espacio suficiente para su acomodo.

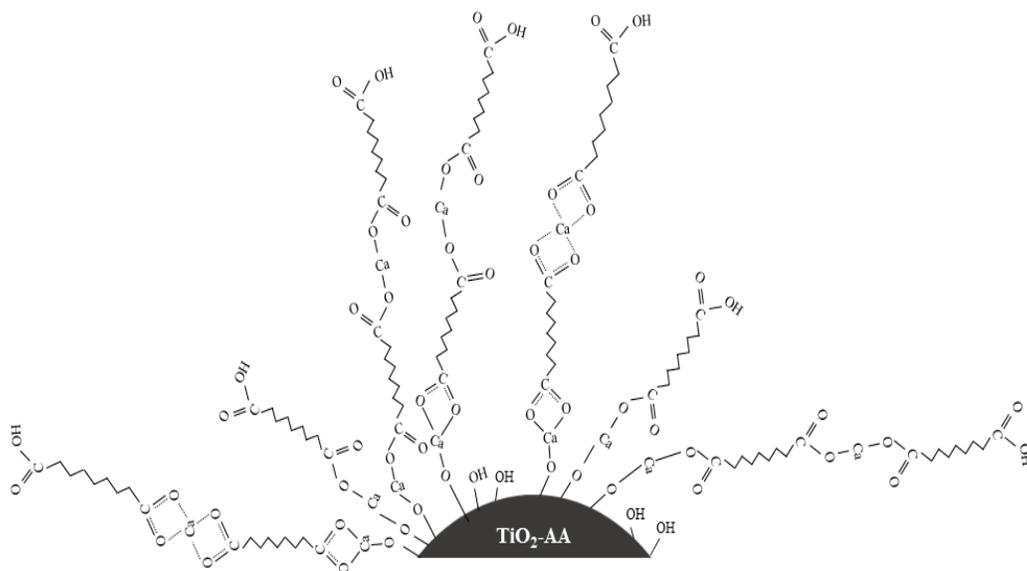


Figura 23. Esquema representativo de la posible conformación espacial de la funcionalización multicapa de los ácidos dicarboxílicos sobre el $\text{TiO}_2\text{-P25}$ comercial de 25 nm de diámetro.

Bien, aquí se trabajó con partículas de 25 nm de diámetro. El volumen es menor y resulta ser deficiente en espacio (efecto de confinamiento) para que las moléculas de los ácidos dicarboxílicos usados en la funcionalización logren pegarse a la mayor parte de la superficie (Li, S. et al. 2010).

Nosotros pensamos que la curvatura de las nanopartículas y las interacciones entre ellas influyen en la conformación de las cadenas orgánicas. De ahí surge el hecho de proponer recubrimientos de conformación heterogénea. Es decir, algunas nanopartículas lograrán tener un recubrimiento cristalino, principalmente en donde se formó una capa de menor espesor. Sin embargo, la curvatura de la nanopartícula también influirá para la obtención de zonas donde las cadenas se flexionen e interaccionen entre sí (Figura 23).

Por tanto, hay que tener presente a la conformación espacial de la funcionalización en las nanopartículas dentro del LDPE y el papel que juega en sus propiedades fotodegradativas y mecánicas.

5.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de las Np's de TiO₂ funcionalizadas y sin funcionalizar.

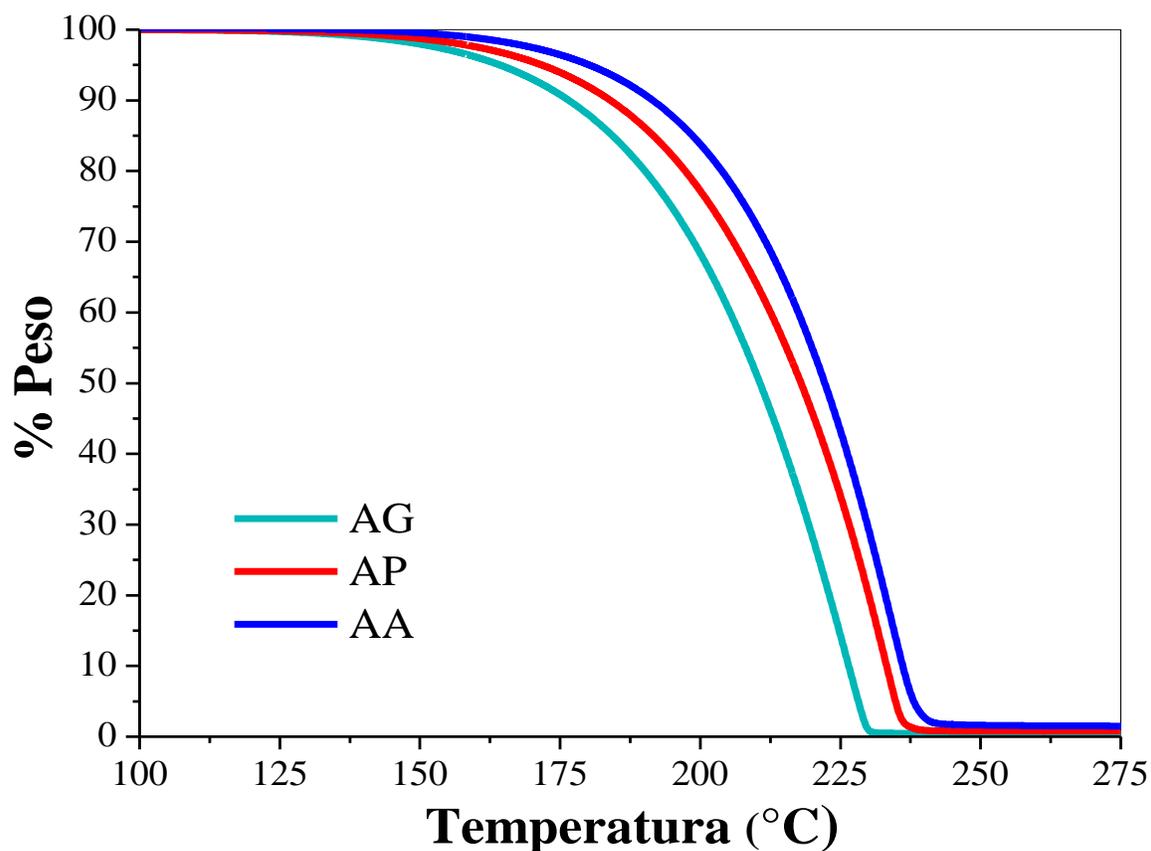


Figura 24. Análisis termogravimétrico de los ácidos dicarboxílicos puros.

La evaluación de la termoestabilidad de los ácidos orgánicos utilizados en la síntesis fue necesaria para hacer un comparativo con la estabilidad térmica de los diferentes sistemas titanio-ácido orgánico. También buscamos validar si este tipo de recubrimiento resiste las temperaturas de operación de la extrusora donde se llevó a cabo la incorporación de cargas.

Los ácidos dicarboxílicos comienzan a degradarse a partir de 140°C (Figura 24) presentándose el 100% de pérdida en masa aproximadamente a 237°C. El desplazamiento de la temperatura de degradación a un valor mayor, se lo atribuimos al incremento del número de enlaces C-C dentro del esqueleto de la moléculas (Gonzalez-Calderon, J. A. et al. 2015a, 2015b, 2016).

Ahora, si vemos el TGA de las nanopartículas de TiO₂-SM (Figura 25 a), las Np's tienen una pérdida de peso de 0.6% a 111°C que corresponde a agua de absorción del medio ambiente y una pérdida de 1% relacionada con el agua cristalina sobre la superficie del TiO₂. El resto de los sistemas tiene dos pérdidas de peso hasta una temperatura cercana a 225°C. La primera que observamos en la figura 25 b), c) y d) alrededor de 100° C corresponde a agua de absorción del medio ambiente y la segunda pérdida de peso se presenta en 225°C, 230°C y 231°C para el TiO₂-AG, TiO₂-AP y TiO₂-AA, respectivamente. Dichas pérdidas corresponden a la volatilización de agua cristalina que se forma de la reacción entre el ácido dicarboxílico correspondiente y el Ca (OH)₂ (Zhang, Z. et al. 2008). Para el caso del TiO₂-AG, parte del peso que se pierde a 225°C corresponde al ácido glutárico que se presenta en exceso después de la funcionalización.

Continuando con el analisis de los TGA observamos que en la figura 25 b) existe una pérdida de 7% en peso a 509°C debido a la evaporación de compuestos orgánicos del recubrimiento del TiO₂. Dichos compuestos pueden ser acetona, ciclobutanona y ciclohexanona (Patil, K. C., 1968). Al final hay otra pérdida en peso del 3% a 635°C, la cual se relaciona con descomposición de la formación de CaCO₃ por calentamiento de las Np's (Patil, K. C., 1968; Zhang, Z. et al. 2008).

Para el caso de TiO₂-AP (Figura 25 c), las Np's tienen una pérdida de 5% a 406°C del ácido pimélico que se unió a la superficie del TiO₂. En esta descomposición puede existir liberación de compuestos orgánicos relacionados con la fracturación de las cadenas de la funcionalización. La siguiente caída de 4% se muestra a 574°C que es la descomposición de

pimelato de calcio que se posiblemente no fue adherido a la superficie del TiO₂ y se decompone en ciclobutanona (Patil, K. C., 1968). De igual manera que el sistema de TiO₂-AG, se muestra una pérdida de 2% a 640°C relacionada a la descomposición de CaCO₃.

Finalmente el TiO₂-AA tiene una pérdida de 10% en peso a 570°C relacionada con la descomposición de las cadenas orgánicas del recubrimiento y también una pérdida de 2% a 634°C correspondiente a la descomposición de CaCO₃.

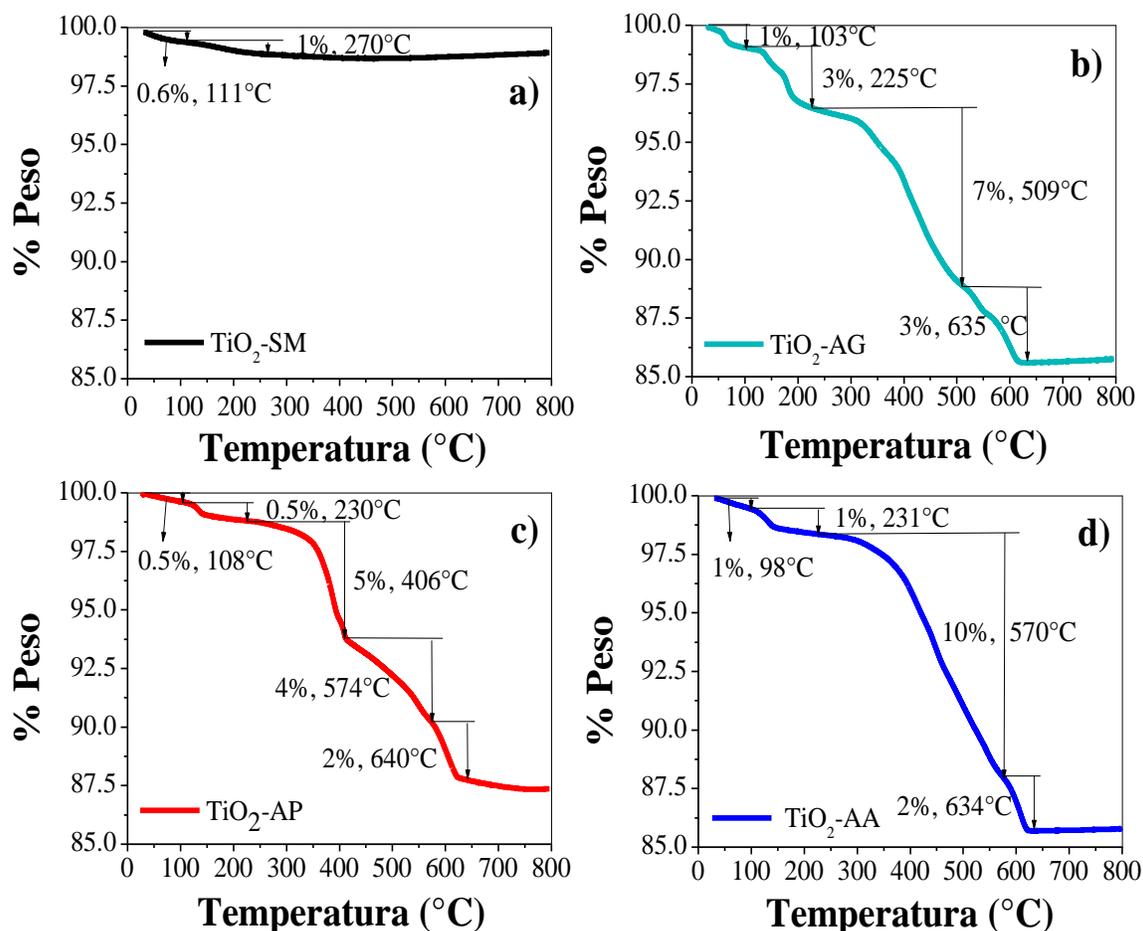


Figura 25. Análisis termogravimétrico de las nanopartículas funcionalizadas con ácidos dicarboxílico.

Al revisar la degradación térmica de los ácidos dicarboxílicos puros y compararla con su comportamiento al estar anclado a la superficie del TiO₂, distinguimos un aumento en la estabilidad térmica. Dicha estabilidad asegura la resistencia del aditivo a temperaturas de procesamiento del polímero, durante su incorporación; pues normalmente en la industria las

temperaturas de procesamiento del LDPE son de 180°C y el recubrimiento orgánico es estable de 200 a 350° C para los tres sistemas de TiO₂ funcionalizado.

El porcentaje de recubrimiento orgánico es cerca de 10% y 12% para el TiO₂-AG y TiO₂-AA en peso del total de las nanopartículas analizadas. Para el caso del TiO₂-AP se tienen dos etapas de degradación en el intervalo de 230°C a 570°C, las cuales atribuimos al recubrimiento que si se logró en algunas de las Np's sintetizadas y a la existencia de pimelato de calcio formado antes de anclarse a la superficie del TiO₂, el cual no fue totalmente eliminado de las nanopartículas.

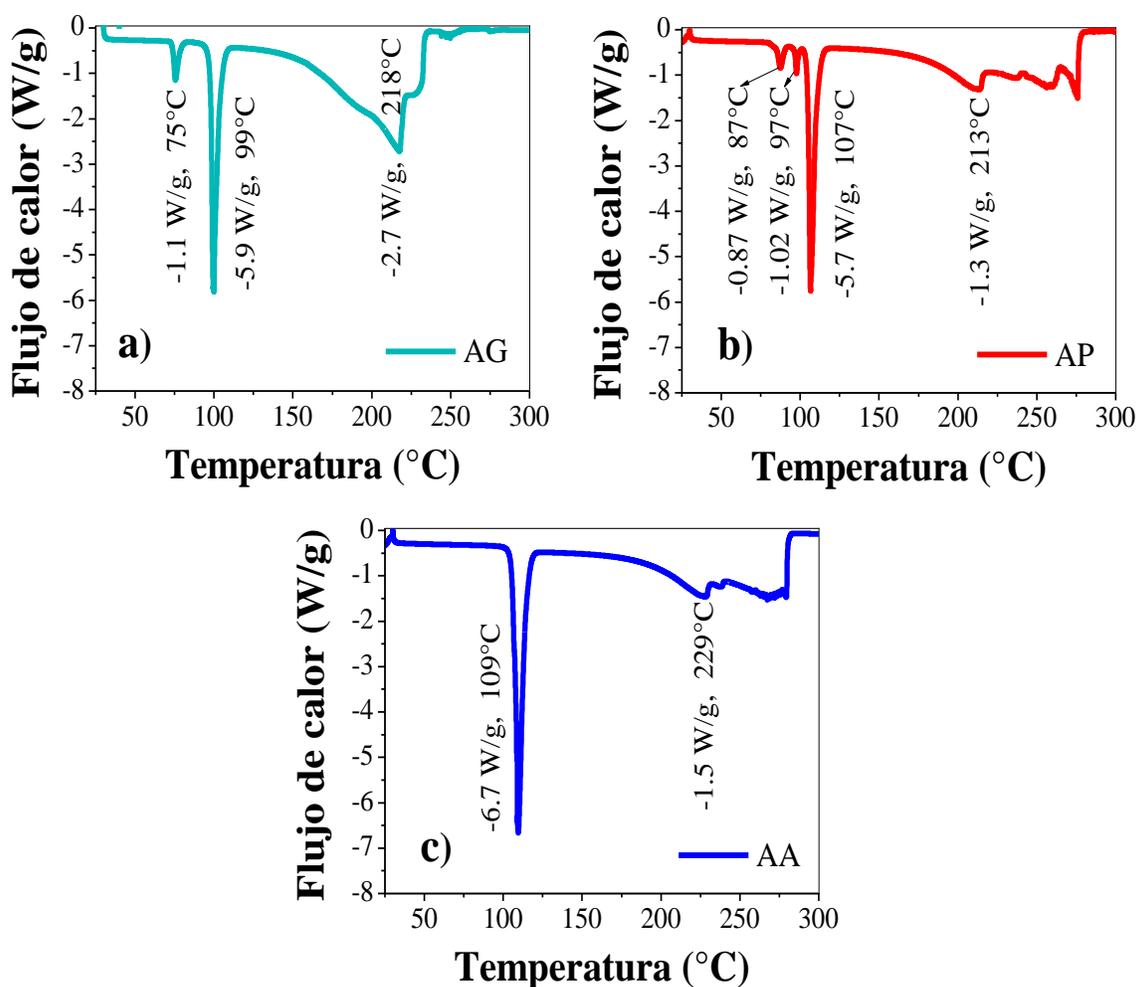


Figura 26. DSC de los ácidos puros utilizados en la síntesis.

En la figura 26 se muestran los DSC de los diferentes ácidos puros. Analizando la figura 26 a) se ve un pico endotérmico a 75°C que indica una transformación sólido-sólido del AG.

Luego se presenta otro pico endotérmico a 99°C relacionado al punto de fusión del ácido (McNamara, D. P., et al. 2006; Wu, T. K. et al. 2011) y finalmente cerca de 218°C se presenta la descomposición de este compuesto.

Continuando, el ácido pimélico existe en 3 diferentes formas polimorfas denominadas: estructura I, II y III (III y I son a menudo denominadas como α y β , respectivamente y la II es raramente mencionada). Lo anterior explica las dos transiciones sólido-sólido que observamos que el DSC del ácido pimélico (AP) de la figura 26 b). La primera se identifica con un pico endotérmico a 87°C, el cual corresponde a la transformación de la estructura III a II y el segundo pico a 97°C corresponde la forma I que también puede adquirir el AP (Cooke, C. L. et al. 2010). También se detecta un pico endotérmico agudo a 107°C correspondiente al punto de fusión del ácido pimélico (Braga, D. et al. 2008; Burger, A. et al. 1996) y una transición a 213°C que indica su descomposición.

Finalmente se muestra el DSC del ácido azelaico (Figura 26 c). Se indentifica un pico endotérmico alrededor de 109°C, correspondiente a su punto de fusión (Manosroi, J. et al. 2005) y al igual que el resto de los ácidos dicarboxílicos también exhibe un pico en el DSC donde comienza la degradación del AA a 229°C.

La figura 27 muestra los DSC de las nanopartículas. En los 4 sistemas existe un pico endotérmico alrededor de 100°C el cual corresponde a la evaporación del agua de adsorción del medio ambiente (Patil, K. C. et al. 1968). La energía del pico endotérmico disminuye en el TiO₂ funcionalizado con el ácido de mayor longitud de cadena (azelaico). La causa es el incremento de las multicapas no polares, misma que evitan la adsorción de agua del medio ambiente. Más aún, la exposición de algunos grupos -COOH en las terminaciones de la funcionalización no promueve la adsorción de agua.

Para finalizar con el análisis, la siguiente transición endotérmica se presenta sólo en el TiO₂-AG, TiO₂-AP y TiO₂-AA (Figura 27 b, c, y d). La absorción de calor corresponde al agua cristalina dentro de la estructura de las cadenas de las moléculas orgánicas del recubrimiento. Cuando las moléculas de agua cristalina son desprendidas, provocan cambios en los tipos de coordinación entre el ácido dicarboxílico y el calcio de cada recubrimiento en el TiO₂ funcionalizado (González-Rodríguez, V., 2017). En los DSC se identifica la transición en 183°C, 224°C y 229°C para el TiO₂-AG, TiO₂-AP y TiO₂-AA, respectivamente (Patil, K. C.

et al. 1968; Zhang, Z. et al. 2008). Dentro de este intervalo, la mayor cantidad de flujo de calor lo presenta el TiO₂-AG (-0.27 W/g). La razón fue la cantidad de moles de agua producidos por la estequiometría y masa de cada reactivo usado en el TiO₂-AG.

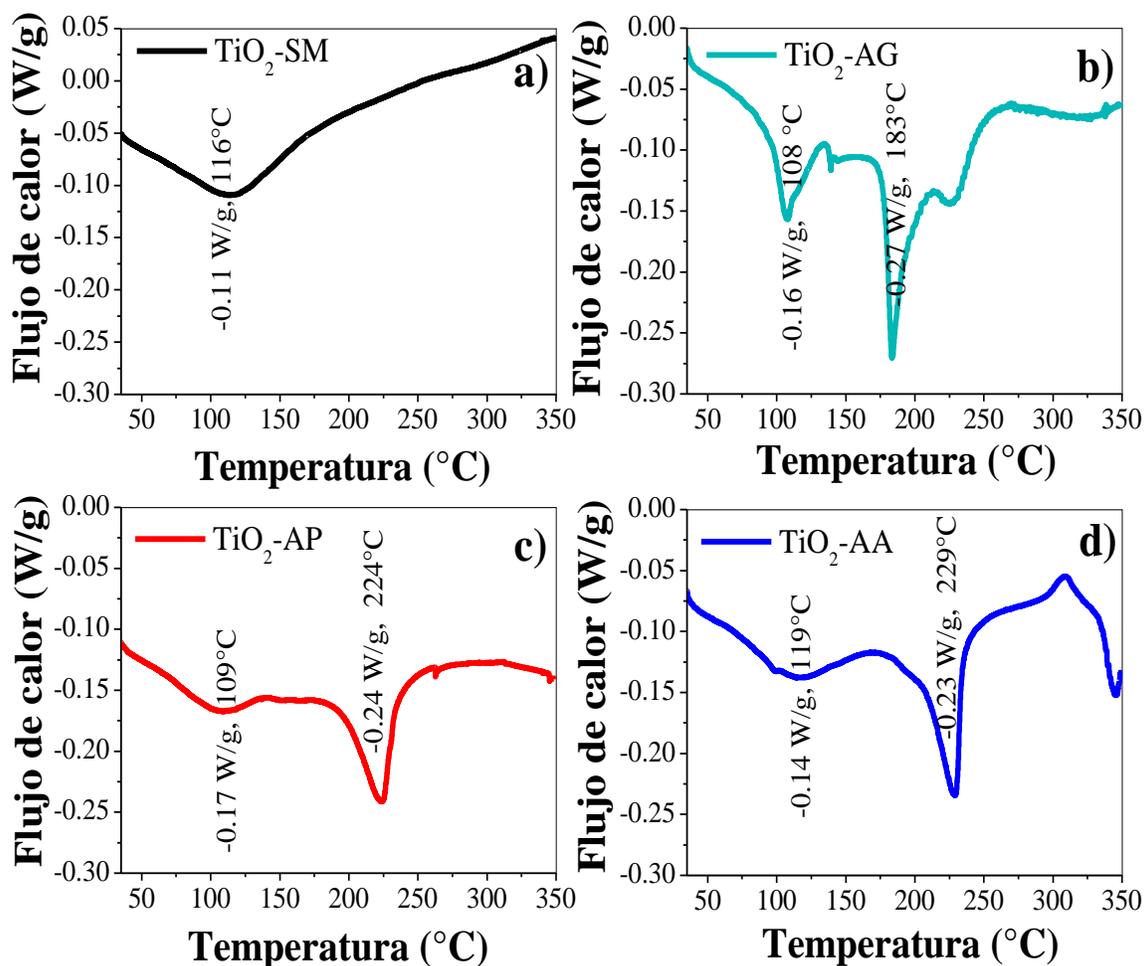


Figura 27. Diagramas de DSC de las diferentes nanopartículas estudiadas.

5.1.5 Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV/vis)

Los electrones y huecos formados al irradiar el TiO₂ con luz UV, son altamente reactivos con el oxígeno y los grupos hidroxilo superficiales de las nanopartículas. Los productos son peróxidos aniónicos y radicales ·OH. Estos radicales interactúan con las cadenas de carbón en el polímero y generan su oxidación, provocando la degradación de la matriz. La región visible del espectro solar (400-760 nm) acelera la degradación polimérica por calentamiento

y la radiación infrarroja (760-2500 nm) acelera la temperatura de oxidación del mismo (Thomas, R. T. et al. 2013).

Además, en la literatura encontramos que los ácidos dicarboxílicos tienen una absorbancia insignificante a 254 nm, es decir, exhiben una mínima actividad fotocatalítica (Yang L. et al. 2008). Por otra parte, en la funcionalización de este trabajo las cadenas de los ácidos están unidas por un metal (calcio) cuya actividad catalítica depende de varios factores, como la valencia y los tipos de ligando a los que está asociado (Pablos, J. L. et al. 2010).

Debido al conocimiento de toda la información anterior decidimos medir los espectros de absorción UV de las diferentes nanopartículas. El propósito fue detectar algún cambio en el intervalo de absorción del espectro solar por parte del TiO_2 . Atribuido a cualquier factor antes señalado, de tal forma que favoreciera o pasivara la fotodegradación del LDPE.

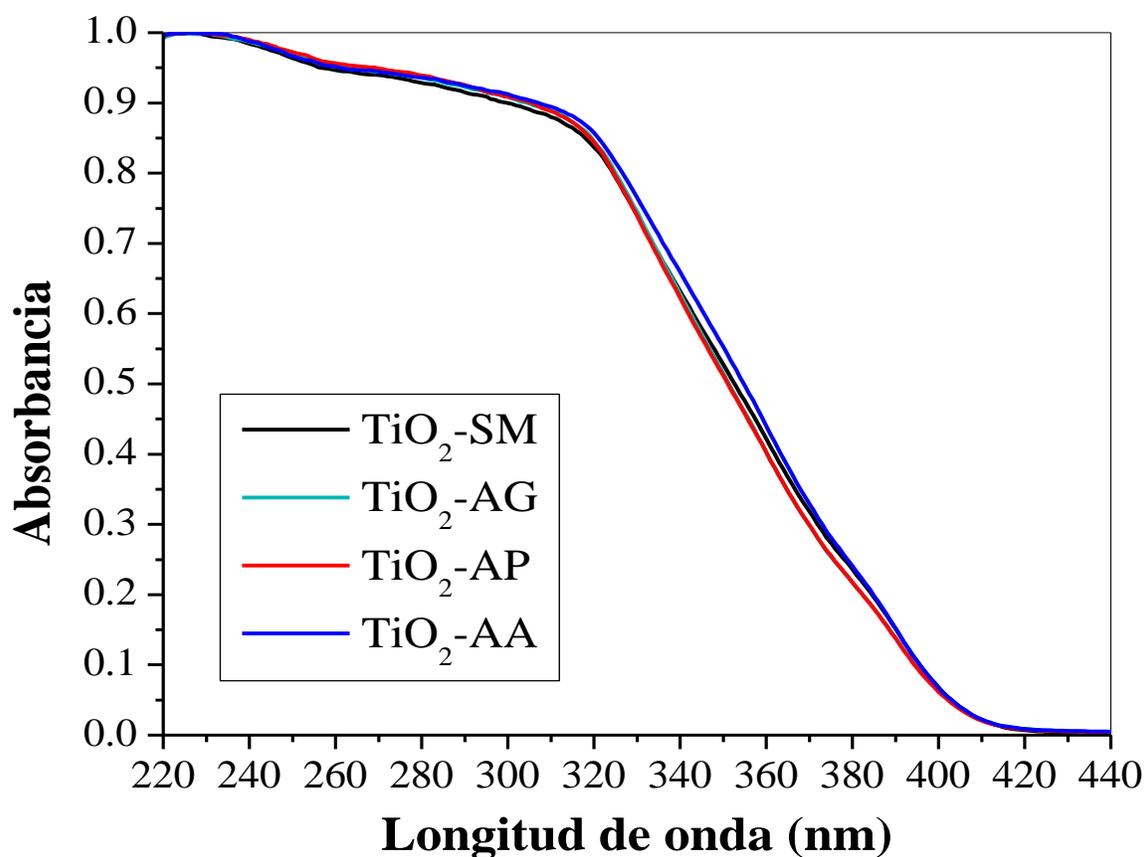


Figura 28. Espectros UV-vis de las nanopartículas sólidas.

Bien, la figura 28 ilustra los espectros de absorción UV de los distintos sistemas. La presencia de la cadena de carbonos de las sales de los ácidos dicarboxílicos y el calcio no modifican la cantidad de energía (3.2 eV) necesaria del TiO₂ para lograr la excitación del electrón. Mejor dicho, no podemos atribuir la degradación de las cadenas del polímero a un cambio en la absorción de las nanopartículas modificadas.

Esto nos ayudó a intuir que el mecanismo de degradación de la poliolefina por la presencia del nanorelleno (Np's funcionalizadas), será una causa meramente de la capacidad del electrón para llegar a la interfaz partícula/polímero. Volviendo más complicada esta posibilidad al utilizar ácidos dicarboxílicos con un número mayor de carbonos en su cadena. En resumen, lo anterior es útil para explicar la fotoactividad de las diferentes nanopartículas una vez incorporadas en el LDPE.

5.2 Caracterización de los nanocompositos de Polietileno de baja densidad (LDPE).

Después de la ejecución de las caracterizaciones a las Np's, las cuales aseguran el éxito de la funcionalización. El polvo fue incorporado dentro de la matriz de LDPE mediante el proceso de extrusión. Luego fabricamos láminas en la prensa hidráulica, con los pellets del composito. Y finalizamos con la toda la caracterización necesaria para explicar el efecto de la funcionalización en las propiedades finales del polímero.

En esta sección discutimos las propiedades de los diferentes compositos fabricados. Sobre todo las que describen el grado de fotodegradación por radiación UV de las láminas de LDPE al incorporar un material (TiO₂) con ramificaciones de cadenas orgánicas a su alrededor.

5.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización de los compositos comenzó con un análisis acerca de la incorporación de las Np's de TiO₂ dentro de la matriz. Las figuras 29 y 30 son imágenes de SEM de un corte transversal de las láminas de cada sistema. En ellas observamos como el LDPE puro (Figura 29 a) no muestra ninguna nanopartícula en su interior, identificadas con un color blanco o gris claro.

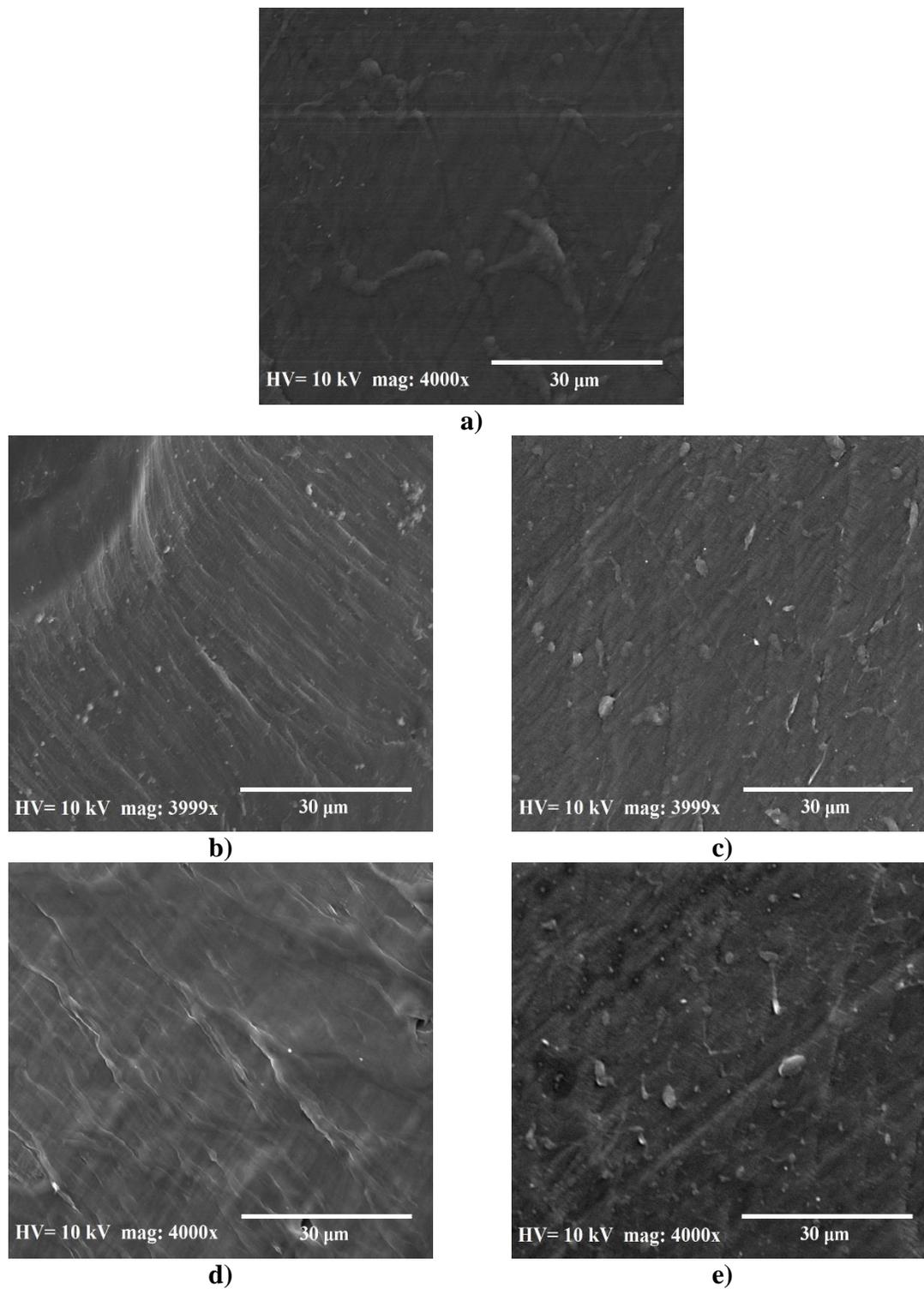


Figura 29. Micrografías SEM a tiempo 0 horas de exposición UV de las láminas de LDPE con 0.5% w de carga de los diferentes sistemas de TiO₂: a) LDPE-Puro, b) LDPE-TiO₂-SM, c) LDPE-TiO₂-AG, d) LDPE-TiO₂-AP y e) LDPE-TiO₂-AA.

Centrando la atención en la figura 29 b), observamos aglomerados en el interior de las láminas para el polietileno que contiene 0.5% en peso de TiO₂-SM. Lo anterior corrobora la dificultad de las Np's para incorporarse y dispersarse dentro de la matriz del LDPE. También se presentan aglomerados de TiO₂-AG en el interior del LDPE (Figura 29 c). Análogamente vemos que incluso con la funcionalización no se logra disminuir el tamaño de las agrupaciones del nanorelleno. Por el contrario la imagen de LDPE-TiO₂-AP-0.5% (Figura 29 d) no reflejó nanopartículas dentro de la matriz. Esto lo relacionamos con lo discutido en la caracterización del TiO₂-AP. Es posible que el análisis realizado lo llevamos a cabo en una zona con baja concentración de relleno, puesto que las láminas fabricadas presentaron un aspecto heterogéneo en el composito. Por último, el sistema de LDPE-TiO₂-AA-0.5% (Figura 29 e) vuelve a contener agregados de las nanopartículas e incluso tienen un tamaño mayor comparando en el resto de los compositos. De manera que un aumento de longitud de cadena del ácido dicarboxílico para la funcionalización favorece este comportamiento, no logrando romper la interacción nanopartícula-nanopartícula del TiO₂. Es más, podríamos afirmar que la longitud de cadena y conformación espacial de las moléculas orgánicas ayuda a incrementar la interacción del TiO₂ al quedar envueltas en una matriz de ácidos.

Ahora, en la figura 30 se tienen nuevamente los 4 tipos de TiO₂ en estudio pero con una carga de 1% en peso dentro del LDPE. Aquí, observamos aglomerados de las nanopartículas de mayor tamaño en los 4 sistemas comparando con los de la figura 29. El motivo se atribuye al incremento de carga, pues complica aún más su dispersión en el interior del polímero. En las imágenes observamos que si bien puede haber nanopartículas individuales, la mayoría están agrupadas, mostrando paquetes situados dentro de toda la lámina.

Es probable que exista una baja energía superficial entre el polímero y las Np's funcionalizadas que permite una mayor atracción molecular y la fácil incorporación del aditivo (Mirigul, A. et al. 2012). Sin embargo, no mejora la distribución homogénea del nanorelleno en el LDPE ya que las fuerzas atractivas de Van der Waals entre nanopartículas funcionalizadas pueden ser más grandes por la afinidad entre zonas de las cadenas polares y no polares de la funcionalización. Así pues, de ahora en adelante el resto de las caracterizaciones se asocian al efecto de aglomerados de TiO₂ funcionalizado y sin funcionalizar dentro del LDPE.

Terminando, añadimos el tamaño de agregado como otro elemento el cual participa en el comportamiento de la degradación de los composites. Es decir, una mejor dispersión causa mayor transmisión y absorción de luz (Pazokifard, S. et al. 2012). Dicho de otro modo, la actividad fotocatalítica puede ser pasivada por el incremento de aglomerado de los nanosistemas en el LDPE.

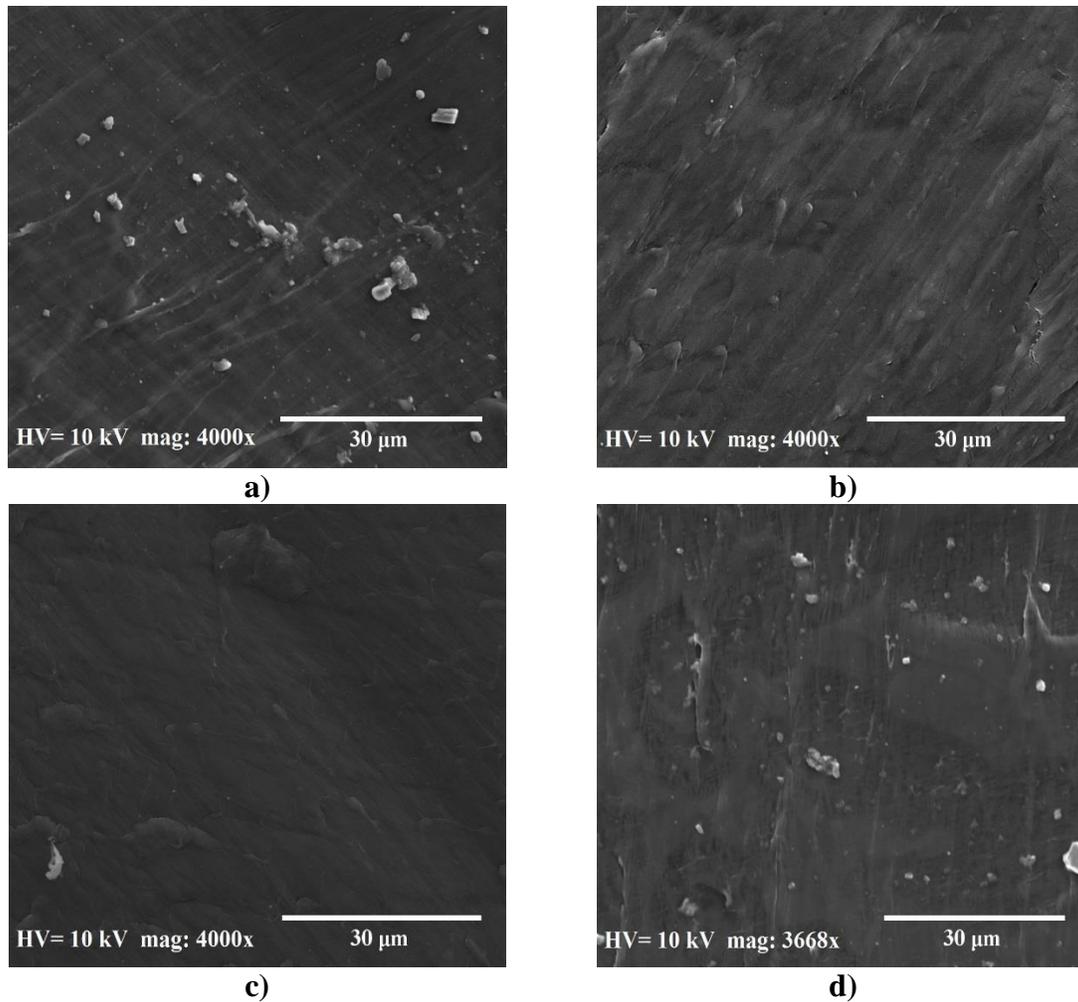


Figura 30. Micrografías SEM a tiempo 0 horas de exposición UV de las láminas de LDPE con 1% w de carga de los diferentes sistemas de TiO_2 : a) LDPE- TiO_2 -SM, b) LDPE- TiO_2 -AG, c) LDPE- TiO_2 -AP y d) LDPE- TiO_2 -AA.

5.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El porcentaje de cristalinidad (X_c) de los compositos antes de exponerlos en la cámara de intemperismo se reportan en la tabla 2, cuantificado por la ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ (1 - W_f)} (100) \quad [23]$$

Donde:

$$\Delta H_m = \text{Entalpía de fusión} \left(\frac{J}{g} \right).$$

$$\Delta H_m^\circ = 285 \frac{J}{g} \text{ (Roy, P. K. et al. 2007). Entalpía de fusión de 100\% de cristales.}$$

$W_f = \text{Fracción peso de TiO}_2 \text{ en el composito.}$

Tabla 2. % De cristalinidad de los compositos a 20°C/min.

SISTEMA	Xc (%)
LDPE-Puro	47.6
LDPE/TiO ₂ -SM-0.5%	36.3
LDPE/TiO ₂ -AG-0.5%	39.3
LDPE/TiO ₂ -AP-0.5%	39.2
LDPE/TiO ₂ -AA-0.5%	36.3
LDPE/TiO ₂ -SM-1%	37.9
LDPE/TiO ₂ -AG-1%	35.8
LDPE/TiO ₂ -AP-1%	36.9
LDPE/TiO ₂ -AA-1%	36.9

El LDPE-Puro presenta el mayor % de cristalinidad comparado con el resto de los sistemas (Tabla 2). La literatura reporta que el TiO_2 es un agente nucleante el cual induce un mayor porcentaje de cristalinidad en los polímeros. No obstante, esta propiedad depende del tamaño de la partícula y de la funcionalización o recubrimiento en su superficie. Así pues, las nanopartículas no son buenos nucleantes al incorporarse dentro de un polímero (Huang, J. et al. 2014). Este resultado lo reflejan nuestros sistemas, pues el tamaño nanométrico de las partículas de titania sin modificar aún estando aglomeradas, permite que se depositen en regiones amorfas del LDPE. Análogamente pasa lo mismo para los agregados de las Np's funcionalizadas, sólo que además estas cadenas orgánicas del recubrimiento del TiO_2 actúan como plastificantes. En otras palabras, dificultan la organización de las cadenas de la poliolefina y el crecimiento de la parte cristalina (Soares, I. L. et al. 2015). Estudios anteriores revelan que el dióxido de titanio micrométrico funcionalizado de la misma manera al presente trabajo, si induce una mayor cristalinidad en polipropileno. La excepción la obtuvieron en el composito con titania modificada por ácido glutárico, debido a su efecto plastificante (González-Rodríguez, V. et al. 2017). Resultando un comportamiento igual en la presente investigación.

Si aumentamos el % de carga de TiO_2 dentro del LDPE (Tabla 2), tampoco se logra un mayor porcentaje de cristalinidad. Las causas las asociamos a tres hipótesis: la primera es que el recubrimiento del aditivo es heterogéneo y pasiva el ordenamiento de las cadenas del polímero. Esto es porque, posiblemente las funcionalizaciones no cumplen las características de distancias entre planos de las estructuras cristalinas para lograr la orientación de las cadenas del LDPE (Li, X. et al. 2001). La segunda la atribuimos a las grandes variaciones de tamaños en los aglomerados de las Np's, siendo relevante para evitar estructuras ordenadas dentro de la matriz. Y la última, es que sea la interacción entre la nanopartícula y el polímero, la que evita la cristalinidad.

Todos los sistemas se evaluaron a distintas velocidades de enfriamiento (ϕ). El aumento de esta velocidad resulta en valores más altos de la entalpía de cristalización. Lo cual se debe al uso de tiempos cortos para cristalizar y al aumento de la energía necesaria para lograr el ordenamiento de las cadenas. Así pues, vemos el comportamiento decreciente de ΔH_c de todos los compositos en la tabla 3 a medida que disminuye ϕ .

Tabla 3. Entalpías de cristalización de los diferentes compositos a distintas velocidades de enfriamiento.

SISTEMA	20 °C/min	10 °C/min	5 °C/min	2.5 °C/min
	ΔH_c (J/g)			
LDPE-Puro	109.2	95.3	90.6	74.5
LDPE/TiO ₂ -SM-0.5%	83.9	74.0	69.4	57.2
LDPE/TiO ₂ -AG-0.5%	89.2	76.7	72.6	59.5
LDPE/TiO ₂ -AP-0.5%	90.3	78.6	74.0	60.1
LDPE/TiO ₂ -AA-0.5%	83.3	72.8	68.8	56.8
LDPE/TiO ₂ -SM-1%	87.1	76.1	71.5	58.8
LDPE/TiO ₂ -AG-1%	81.9	71.3	67.2	55.0
LDPE/TiO ₂ -AP-1%	85.2	74.6	70.0	56.7
LDPE/TiO ₂ -AA-1%	84.7	74.2	69.9	57.8

Los valores reportados de la tabla 3 se calcularon de las gráficas del apéndice B y corroboran lo concluido en la tabla 2. La energía de cristalización del LDPE-Puro es mayor comparado con el resto de los sistemas, pues tiene la capacidad de cristalizar en mayor proporción al no ser impedido por la presencia de agrupaciones de nanopartículas de TiO₂.

El análisis de cristalización no isotérmica puede ser desarrollado con la ecuación de Avrami [Ec.19]. No obstante, considerando el efecto de la velocidad de enfriamiento, Jeziorny corrigió la ecuación con la siguiente relación: $\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{\phi}$. Donde ϕ es la velocidad de enfriamiento y Z_c es la constante de la velocidad de cristalización cinética (Zou, P. et al. 2009).

Posteriormente Ozawa supuso que el proceso de cristalización no isotérmica puede ser compuesto por pequeñas etapas infinitesimales de cristalización. Así pues, extendió la ecuación de Avrami y derivó la siguiente ecuación (Zou, P. et al. 2009):

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln K - m \ln \phi \quad [24]$$

Donde, K(T) es la velocidad constante de cristalización, X_t es la cristalinidad relativa, ϕ es la velocidad de enfriamiento y m es el exponente de Ozawa que depende del crecimiento del cristal y el mecanismo de nucleación. Un método modificado por Mo fue utilizado para

describir la cristalización no isotérmica y combina la ecuación de Avrami con la de Ozawa, dando el siguiente modelo: $\ln\phi = \ln F(T) - a\ln t$ [21].

Zou, P. et al. 2009, demostró que el análisis de Ozawa y el método desarrollado por Mo describen muy bien la cristalización no isotérmica de los composites. Nosotros realizamos esta caracterización para evaluar los parámetros $F(T)$ y a de todos los composites estudiados. Resultando ser información relevante en el proceso industrial.

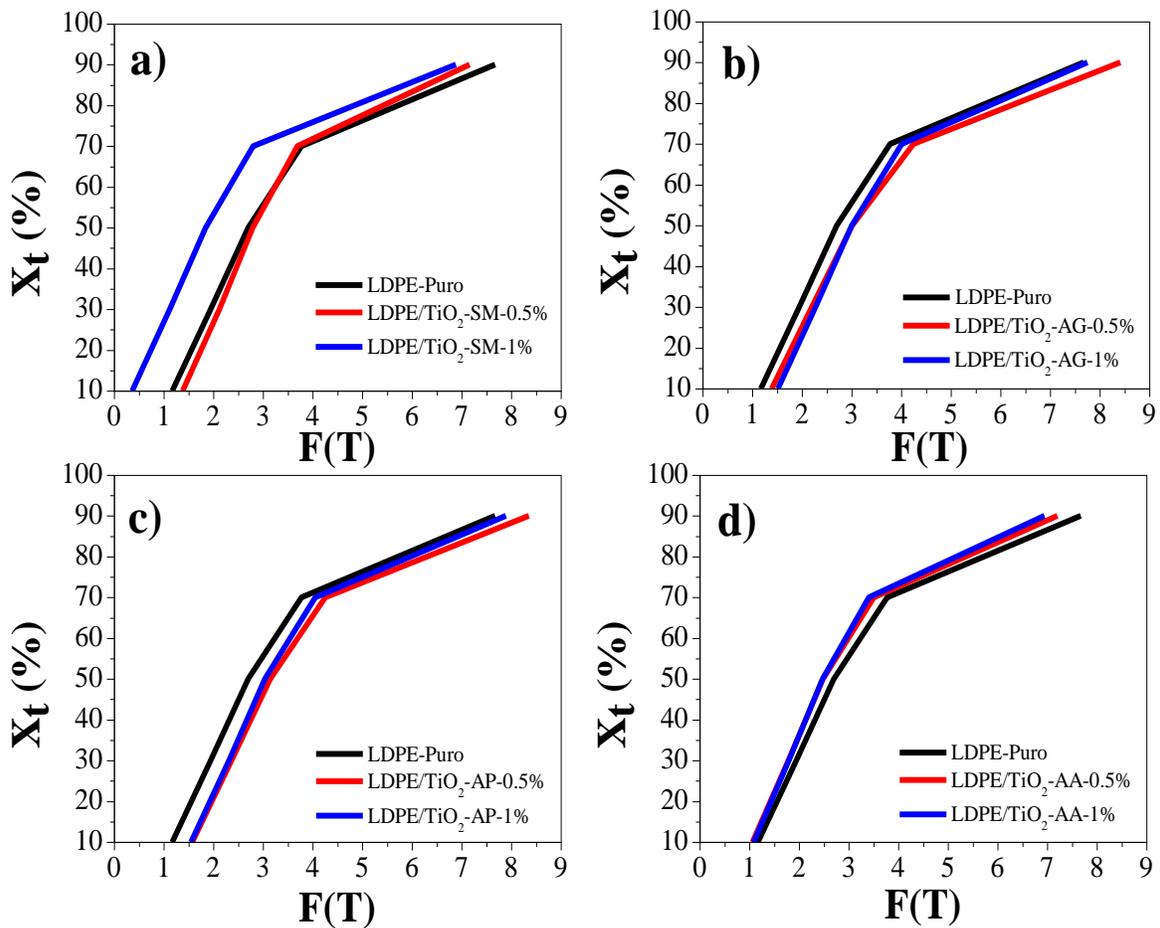


Figura 31. Velocidad de enfriamiento $F(T)$ de los composites, obtenido del análisis no isotérmico de cristalinidad.

En la figura 31 b) y c) vemos como los sistemas con LDPE/ TiO_2 -AG y LDPE/ TiO_2 -AP tienen velocidades de cristalinidad más altas comparadas con las del LDPE-Puro. De esto, volvemos a corroborar que las nanopartículas recubiertas con AG y AP acentúan su baja capacidad de nucleación. Cuanto mayor es el valor de $F(T)$, mayor será el valor de la velocidad de

enfriamiento necesaria dentro de la unidad de cristal (Zou, P. et al. 2009). Lo cual dificulta el proceso para alcanzar un % de cristalinidad relativa en el compuesto. Por otra parte, en la figura 31 a) y d) observamos los valores de $F(T)$ de los compósitos con TiO_2 -SM y TiO_2 -AA. Las magnitudes de la velocidad son menores al LDPE-Puro, pues se piensa que los aglomerados de mayor dimensión en estos dos materiales compensan la energía necesaria para alcanzar un % de cristalinidad.

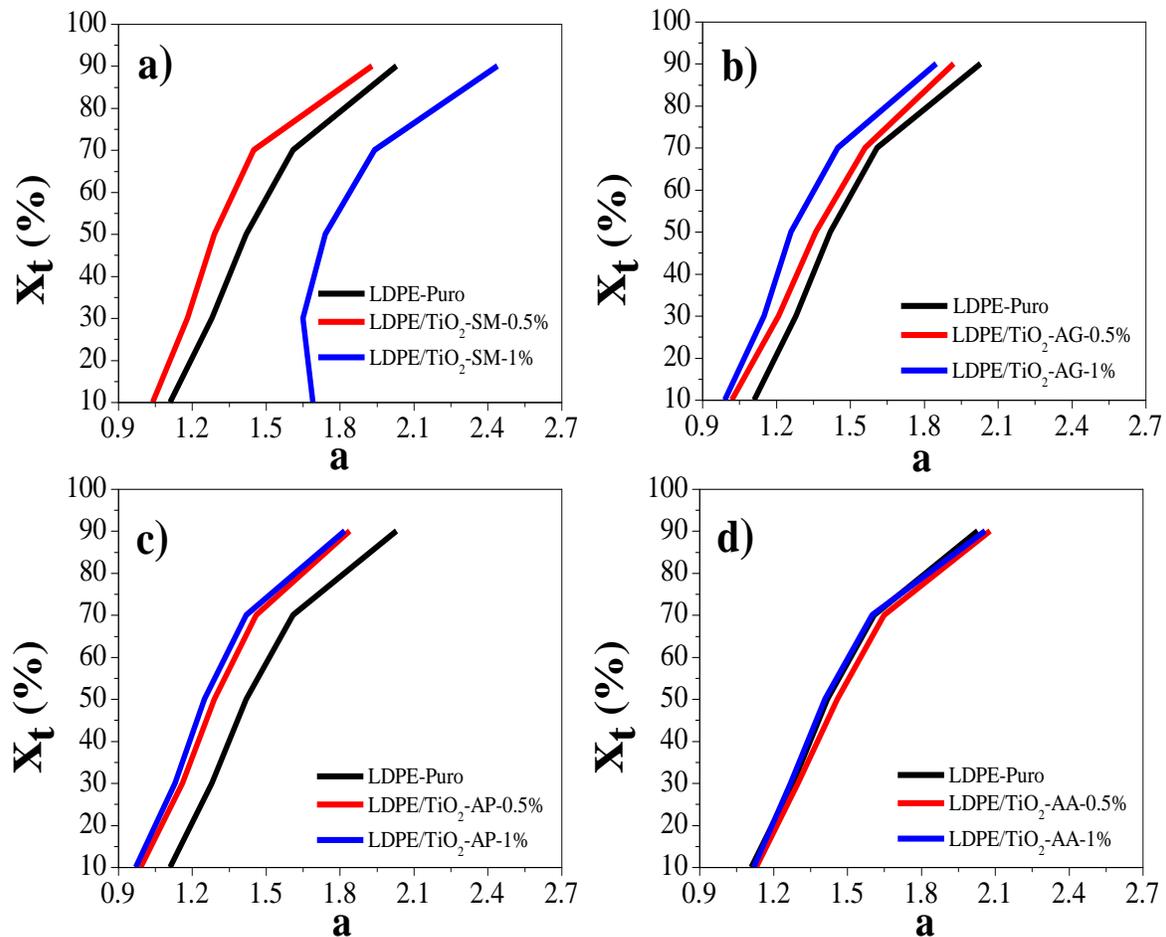


Figura 32. Modelo de Mo ($a=n/m$).

Por otro lado, el factor a es un valor entero el cual debe estar entre 1 y 4. Este factor representa la relación de n y m , donde n indica la dimensión del crecimiento de un cristal y m es el exponente de Ozawa el cual expresa lo mismo.

La figura 32 exhibe los perfiles del modelo de Mo para todos los compositos. En estas graficas vemos que los valores de la dimensión del cristal del LDPE aumentan a mayor % de cristalinidad y podemos deducir que la dimensión de cristal oscila entre 1 y 2 dimensiones.

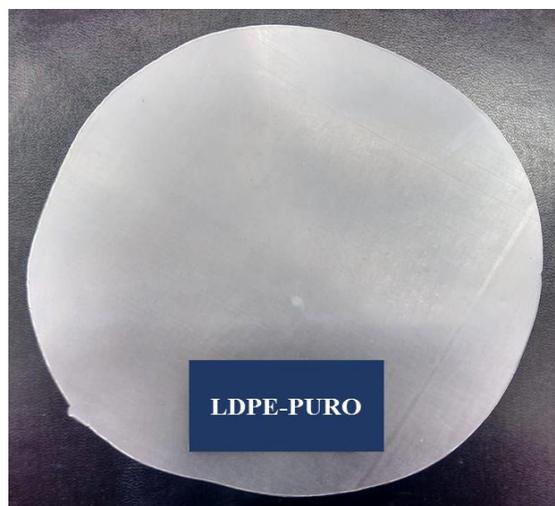
Al comparar las gráficas 32 a), b), c) y d) se obtienen valores de a menores para los compositos con TiO₂-AG y TiO₂-AP tomando como referencia al LDPE-Puro. Lo cual resulta de su baja capacidad de nucleación dentro del polímero. En el LDPE/TiO₂-AA al 0.5% y 1% y el LDPE/TiO₂-SM-1% los valores de a son mayores comparados con el LDPE-Puro, atribuido al mayor crecimiento de cristales.

Finalmente aclaramos que el % de cristalinidad reportado en la tabla 2 se obtuvo del proceso de fusión del polímero. En cambio el comportamiento descrito en la figura 31 y 32 son del comportamiento de cristalización no isotérmico.

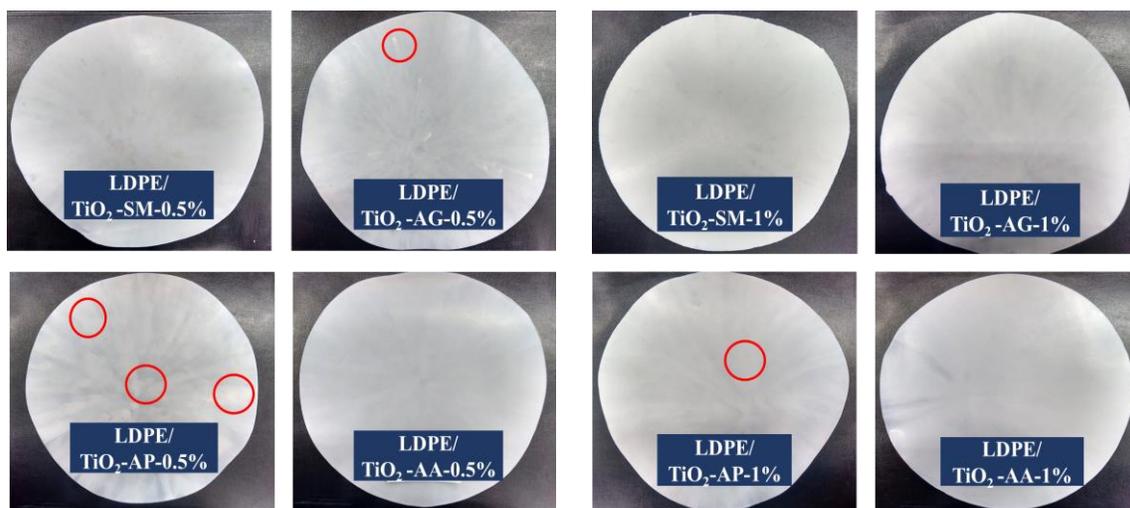
5.2.3 Caracterización: Películas de LDPE degradadas

La fabricación de las láminas de polietileno tienen un espesor uniforme. Las láminas obtenidas después de la extrusión de LDPE-Puro son ópticamente transparentes (Figura 33 a). No obstante las que contienen 0.5% y 1% en peso de los diferentes dióxido de titanio se tornan blancas. Las excepciones son las películas que contienen el dióxido de titanio sin modificar y funcionalizado con ácido pimélico pues presentan una ligera coloración amarilla (Figura 33 b y c). El ligero color amarillo en el caso del TiO₂ sin modificar dentro del polímero trabajado se lo atribuimos a la presencia de aglomerados de mayor magnitud dentro de la matriz del LDPE. Estos agregados participan en una baja dispersión de la luz y por lo tanto crean una lámina de aspecto amarillo. En el caso del LDPE-TiO₂-AP, asignamos la coloración al ácido, pues es amarillo claro (Ácido pimélico, 2017).

La imagen 33 también destaca que las láminas con 0.5% en peso de TiO₂-AG y al 0.5% y 1% de TiO₂-AP en el LDPE tienen algunas áreas de pequeña magnitud más opacas (resaltados en círculos rojos). Esto puede deberse a concentraciones mayores de nanopartículas en esos puntos, los cuales no están necesariamente sobre la superficie, sino dentro de la matriz del LDPE. Presentándose el efecto en mayor grado en los compositos de TiO₂-AP-0.5%. Finalmente en la figura 33 b) mostramos el aumento de opacidad de todos los sistemas por el incremento de la concentración de las Np's dentro del LPDE.



a)



b)

c)

Figura 33. Películas de LDPE, fabricadas en la prensa hidráulica.

Al exponer las láminas a la radiación UV durante 168 h y 336 h, el color de su superficie se volvió más amarillo, con secciones blancas para el LDPE/TiO₂-SM y LDPE/TiO₂-AP a los dos porcentajes de carga estudiados (Figura 34 b, d, f y h). El color blanco se debe a fenómenos ópticos desarrollados por la degradación del LDPE al ser expuesto a la cámara de intemperismo. Se forman huecos que dispersan la luz y de esta manera vemos la coloración blanca que indica el ataque a las zonas amorfas de polímero. El blanqueamiento sólo aparece en presencia de oxígeno y no en atmósferas inertes, por lo que la oxidación fotoinducida es la responsable del blanqueamiento (Ohtani, B. et al. 1992).

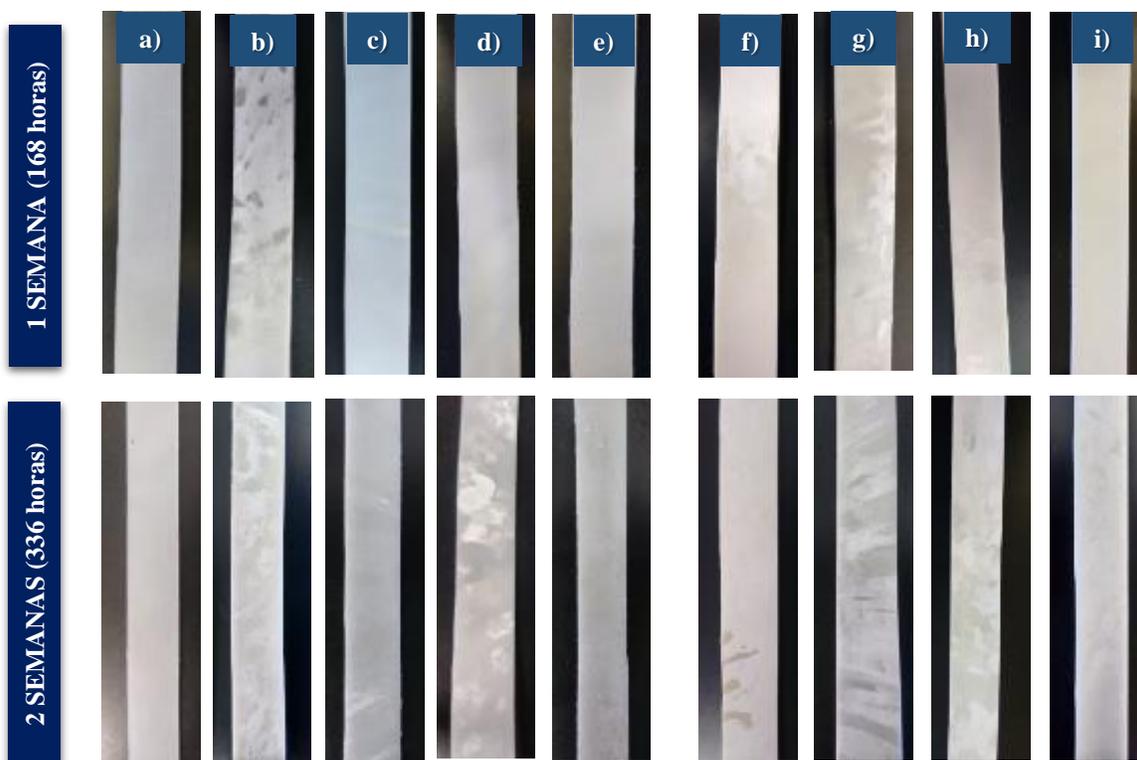


Figura 34. Láminas de los composites expuestos en la cámara de envejecimiento: a) LDPE-Puro, b) LDPE/TiO₂-SM-0.5%, c) LDPE/TiO₂-AG-0.5%, d) LDPE/TiO₂-AP-0.5%, e) LDPE/TiO₂-AA-0.5%, f) LDPE/TiO₂-SM-1%, g) LDPE/TiO₂-AG-1%, h) LDPE/TiO₂-AP-1%, i) LDPE/TiO₂-AA-1%.

El LDPE-Puro (Figura 34 a) mantiene su transparencia a lo largo de la prueba de degradación. Las láminas de LDPE/TiO₂-AG y LDPE/TiO₂-AA expuestas en la cámara de intemperismo no presentaron cambios en la coloración (se mantuvieron blancas). Estos dos últimos composites contienen ácidos dicarboxílicos que son blancos y su distribución dentro del polímero fue homogéneo.

El siguiente paso fue identificar las diferencias en la degradación de los composites causada por los 3 tipos de funcionalizaciones realizadas sobre el TiO₂. Este objetivo se logró al realizar las siguientes evaluaciones: índice de carbonilo, microscopía de fuerza atómica (AFM), % de elongación, módulo de Young, resistencia a la tracción y análisis termogravimétrico (Briassolius, D. et al. 2004).

5.2.3.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Las nanopartículas juegan un rol importante pues absorben en la región UV y participan en la fotodegradación del LDPE. La actividad fotocatalítica depende de diferentes factores entre ellos de la duración y potencia de la radiación a la que se expone el polímero y el porcentaje en peso del TiO₂ en su interior.

Después de la exposición a 0, 168 y 336 horas de cada composito dentro de la cámara de intemperismo, se procedió a su caracterización por FTIR. Calculamos el valor del índice de carbonilo (IC) aplicando la ecuación [18] que relaciona la señal de 1715 cm⁻¹ correspondiente a la banda de carbonilo (-C=O) y la señal de 1380 cm⁻¹ relacionada con el CH₃ simétrico y asimétrico de LDPE (Angulo-Sánchez, J. L. et al. 1994; Magalhães, F. et al. 2011). El índice de carbonilo está relacionado con el número de incisiones que le ocurren a la cadena del polietileno, aumentando su valor con el tiempo de exposición (Thomas, R. T. et al. 2013). Nosotros calculamos el IC para identificar las diferencias en la degradación causada en el LDPE por los distintos tipos de TiO₂ funcionalizado.

En los infrarrojos no hay cambios en las señales, a excepción del pico de carbonilo (-C=O). La figura 35 muestra la evolución de la señal de 1715 cm⁻¹. La mayor degradación se aprecia para los compositos de LDPE con 0.5% y 1% en peso de titania sin modificar, mostrando una mayor intensidad en la señal antes mencionada.

La tabla 4 contiene los resultados de los cambios del índice de carbonilo a 168 horas de exposición a la radiación UV. Los datos reflejan que los compositos con el dióxido de titanio sin modificar (TiO₂-SM) presentaron el mayor cambio en el índice de carbonilo, seguido del LDPE-puro y finalmente las láminas que contienen el TiO₂ funcionalizado con ácido glutárico, ácido pimélico y ácido azelaico en ambos porcentajes de carga. Estos tres últimos tienen un menor cambio en la degradación de la lámina fabricada.

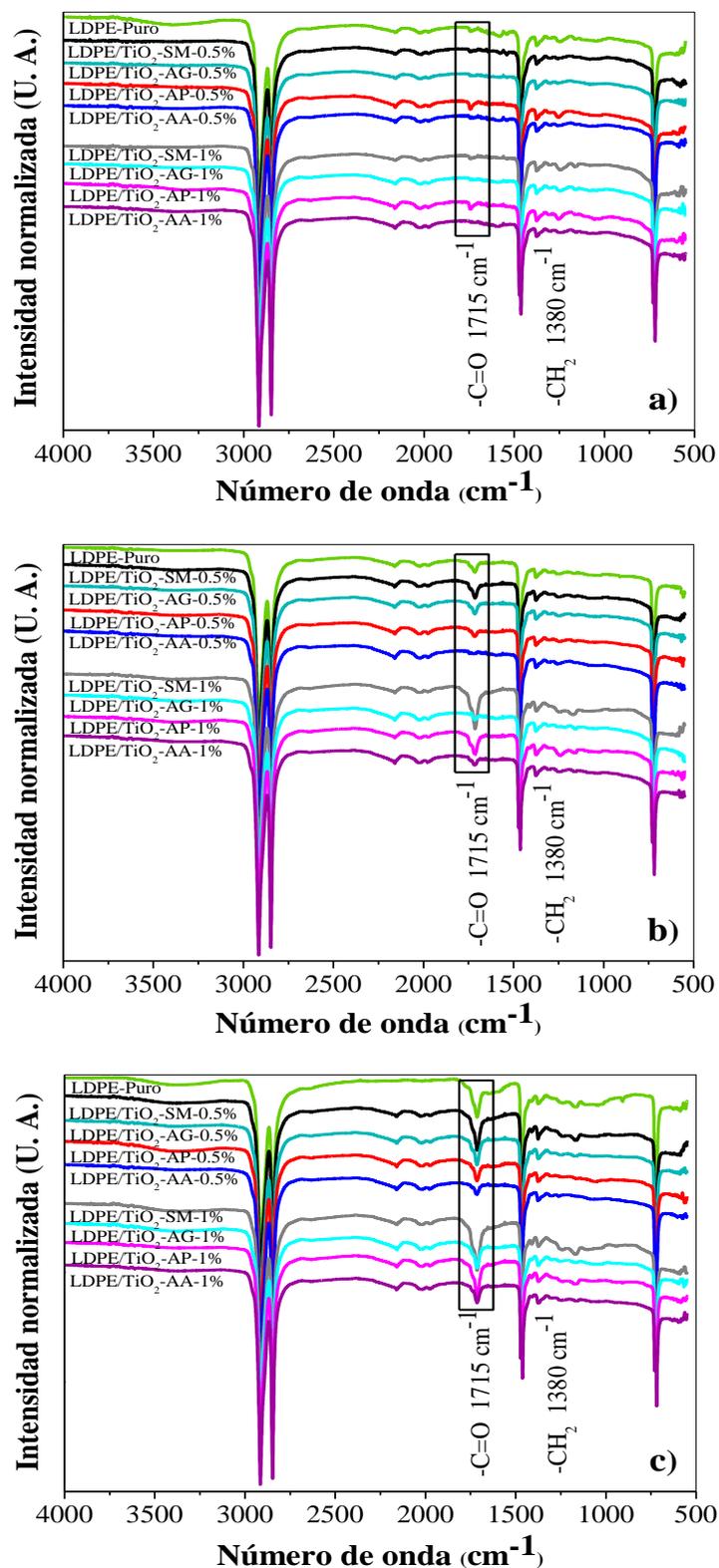


Figura 35. Espectro infrarrojo de los diferentes composites a 0 horas a), b) 168 h y c) 336 h de exposición a radiación UV.

A la concentración de 0.5% el LDPE/TiO₂-AG tiene la mayor degradación de los tres compositos con nanopartículas modificadas. El ácido glutárico tiene la menor longitud de cadena de carbonos de los 3 ácidos dicarboxílicos y la degradación a este porcentaje se atribuye entre otros factores, a la presencia de grupos carbonilos que se identificaron por exceso de ácido glutárico en los FTIR de las nanopartículas. Dicho exceso de ácido glutárico puede favorecer otras reacciones secundarias de degradación del LPDE. Así mismo, la formación de agregados de menor tamaño del TiO₂-AG (observado en SEM), también juega un papel en la fotodegradación de la poliolefina al exhibir una mayor área de exposición en la interface agregado/polímero ocurriendo el fenómeno de fotoactividad.

Ahora, comparando los compositos con 1% en peso de Np's funcionalizadas. El LDPE/TiO₂-AP mostró la mayor fotodegradación a 169 h. Recordando la discusión de las imágenes TEM, mencionamos que la mayoría de estas nanopartículas con ácido pimélico no contenían el recubrimiento orgánico. Por el cual, al incrementar la adición de este aditivo dentro de LDPE se volvió más evidente el comportamiento del TiO₂ que no tuvo una síntesis totalmente exitosa. En consecuencia su degradación fue algo similar a la de los compositos con TiO₂-SM.

La actividad fotocatalítica en fase sólida comienza de la interfaz entre el TiO₂ y el polímero. Posteriormente inicia la ruptura de las cadenas alrededor de la nanopartícula de TiO₂. Luego la degradación resulta en agrietamiento de la matriz conduciendo a la formación de pequeños fragmentos con bajo peso molecular (Meng, X. et al. 2009). Lo anterior se utiliza para explicar que el incremento de carga logra una mayor degradación en el polímero. Conferido al aumento localizado de aglomerados dispersos dentro de la matriz, los cuales participan en la formación de espacios vacíos de la interfaz de aglomerado/polímero al ser expuesto a la radiación UV aumentando la actividad fotocatalítica (Li, S. et al. 2010; Magalhães, F. et al. 2011)

Pese a que los 3 tipos de TiO₂ funcionalizado tienen una baja actividad fotocatalítica dentro del polímero, el incremento del índice de carbonilo por la adición de carga se atribuye a la presencia de una mayor exhibición de área superficial de las nanopartículas que no están cubierta por las cadenas orgánicas de los ácidos dicarboxílicos, jugando un papel importante en la degradación del LDPE.

Finalmente, la tabla 5 expone los resultados de la degradación de los composites expuestos durante 336 horas. Aquí se vuelve a tener un comportamiento similar a los resultados mostrados en la tabla 4 para todos los sistemas. Un punto particular a resaltar es que el uso de Np's de TiO₂ funcionalizadas con ácidos dicarboxílicos de mayor número de carbonos en su cadena, pasiva en mayor orden la degradación de la poliolefina. Esto sucedió específicamente con el LDPE/TiO₂-AA a 0.5% y 1%.

El LDPE-Puro es un polímero ramificado y sufre de mayor degradación comparado con otros tipos de poliolefinas menos amorfas como el HDPE (Zapata, P. A. et al. 2014). Debido al interés actual por pasivar la degradación del LDPE al estar expuesto a la luz solar. Este tipo de funcionalización sobre nanopartículas garantiza el aumento de vida útil de la poliolefina.

Tabla 4. ΔIC a 168 horas de exposición UV.

CARGA	LDPE-Puro	LDPE/TiO ₂ - SM	LDPE/ TiO ₂ - AG	LDPE/ TiO ₂ - AP	LDPE/ TiO ₂ - AA
0.5%	0.34	0.48	0.31	0.18	0.12
1%		0.80	0.17	0.28	0.20

Tabla 5. ΔIC a 336 horas de exposición UV.

CARGA	LDPE-Puro	LDPE/TiO ₂ - SM	LDPE/ TiO ₂ - AG	LDPE/ TiO ₂ - AP	LDPE/ TiO ₂ - AA
0.5%	0.74	0.90	0.72	0.44	0.30
1%		1.20	0.49	0.88	0.50

5.2.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para continuar con el estudio de la degradación de los diferentes composites, el análisis de la rugosidad resultó ser una propiedad importante la cual evalúa el mecanismo de degradación superficial de las láminas fabricadas al ser expuestas a la cámara de intemperismo.

La rugosidad de las superficies de los composites a los distintos tiempos de exposición a la radiación UV se muestra en la figura 36. Podemos ver como la rugosidad en los sistemas tiende a aumentar al paso del tiempo de fotodegradación en la mayoría de ellos. En el LDPE/TiO₂-SM-0.5%, LDPE/TiO₂-SM-1% y LDPE/TiO₂-AP-0.5% tenemos una rugosidad mayor a 0 horas. La cual es asignada a la presencia de algunas nanopartículas en la superficie y a su baja adhesión dentro del polímero. Otra causa se debe a que las láminas de los

compositos se realizaron sobre dos placas de teflón. Es decir, el polímero se amoldó a ellas y la rugosidad reportada en esta etapa incluye información de estas superficies usadas como molde para su fabricación.

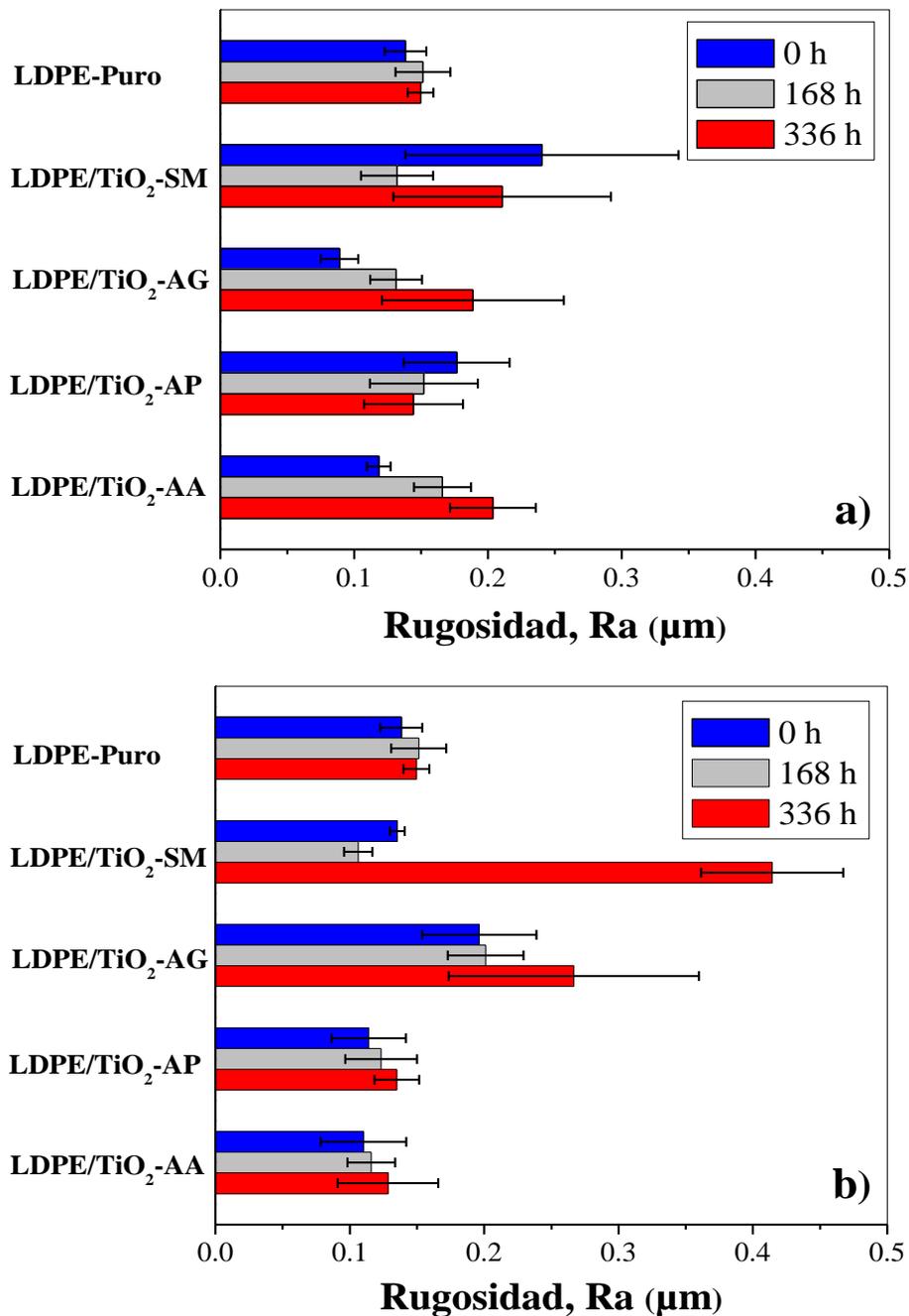


Figura 36. Rugosidad de las láminas expuestas a radiación UV: a) carga de 0.5% y b) carga de 1% de titania funcionalizada y sin funcionalizar.

Al hacer un comparativo de los distintos sistemas reportados en la figura 36 y asociarlos a los resultados obtenidos en los infrarrojos de los compositos. Nosotros concluimos que el aumento de la longitud de cadena de los ácidos dicarboxílicos sobre el TiO_2 dentro del LDPE, propició una mayor pasivación a la fotodegradación, reflejado en la obtención de una menor rugosidad. Las Np's están aglomeradas y se encuentran distribuidas en distintos puntos dentro de la matriz del LPDE. Cuando es irradiada la superficie de los compositos, las zonas donde ocurre una mayor degradación son alrededor de la interfaz entre nanopartícula/polímero. Existe desprendimiento de materia del LDPE que es atacado por la degradación, de manera que se crean huecos y una superficie heterogénea en cuanto a su rugosidad.

Una manera de evaluar el mecanismo físico de degradación superficial de los compositos es analizando los histogramas relacionados a la variación de la densidad de alturas. Dichos histogramas expresan las alturas de la superficie relativa a un plano de referencia de los compositos.

Usaremos los histogramas de la figura 37 y las imágenes superficiales (2D) de las figuras 38 y 39 para exponer el tipo de ataque generado en la superficie de cada material estudiado. Un desplazamiento hacia valores cercanos a cero en los picos de los histogramas representa una superficie con menor cantidad de cavidades (más plana). A cero horas de exposición en la cámara de intemperismo los histogramas de alturas no tienen una secuencia lógica por la razón antes mencionada, la superficie proporciona información de su forma de fabricación. Sin embargo, a 0 horas las alturas relativas son mayores para los sistemas con TiO_2 -SM a los dos porcentajes de carga. Otorgado a la baja incorporación de las Np's dentro del polímero y a su traslado a la superficie de la lámina. En las imágenes 2D de todas las superficies no se observa formación de huecos al inicio (0 h).

Al evaluar las figuras 37 c) y d) los histogramas tienen un comportamiento similar. La densidad de alturas de los compositos se desplaza a valores que van de 0 a $2.5 \mu\text{m}$ al estar expuestos las 168 h a la radiación UV de la cámara de intemperismo. Se presenta un desgaste superficial del polímero por ruptura de cadenas y liberación de moléculas de bajo peso molecular dejando una mayor cantidad de Np's expuestas a la intemperie. Estas nanopartículas ayudan a la formación de los primeros agujeros en la matriz del polímero

(Figura 38 y 39). En cambio el LDPE-Puro, pese a ser el segundo sistema más degradado después de los sistemas con TiO_2 -SM, el desgaste es sólo superficial sin formación de hoyos.

Dando seguimiento, notamos como en la figura 37 e) y f) a las 336 h de degradación de los compositos, los histogramas de alturas toman valores más altos comparados con los de 168 h de exposición a la luz UV. Es más, los histogramas coinciden con el comportamiento de la rugosidad. El LDPE/ TiO_2 -AA-0.5% y al 1% en peso tienen los valores más bajos de índice de carbonilo ajustado al comportamiento de sus histogramas de alturas, pues al ser las nanopartículas que más redujeron la degradación del polímero el efecto superficial es mínimo. Incluso se observa también en las imágenes 2D porque al compararlo con todos los compositos la cantidad de orificios es menor (Figura 38 y 39).

En el otro extremo, el sistema de mayor degradación es el LDPE el cual contiene el TiO_2 -SM. Tanto las imágenes 2D, los FTIR y los histogramas coinciden para demostrar la mayor capacidad fotodegradativa de estas nanopartículas en el LDPE. Se forman hoyos cuya profundidad oscila entre 3.5 y 6 μm para la muestra con 1% de carga. Hay formación de grietas para el sistema con 0.5% de relleno. Las grietas están relacionadas con fracturas inducidas en la superficie por el proceso de envejecimiento asociado también al ciclo térmico (Tavares, A. C. et al. 2003). La baja incorporación conduce a que las Np's migren a la superficie del polímero en lugar de permanecer dentro, en contraste con las nanopartículas tratadas. Por lo tanto, la superficie es rica en TiO_2 no modificado y más degradación se presenta (Pazokifard, S. et al. 2013).

Las imágenes 2D de AFM son claras y demuestran como un aumento en peso (1%) de las diferentes nanopartículas provoca mayor daño en la superficie de los compositos. El aumento del número de aglomerados los cuales contienen nanopartículas con áreas superficiales sin recubrimiento orgánico, contribuyen a la fotodegradación.

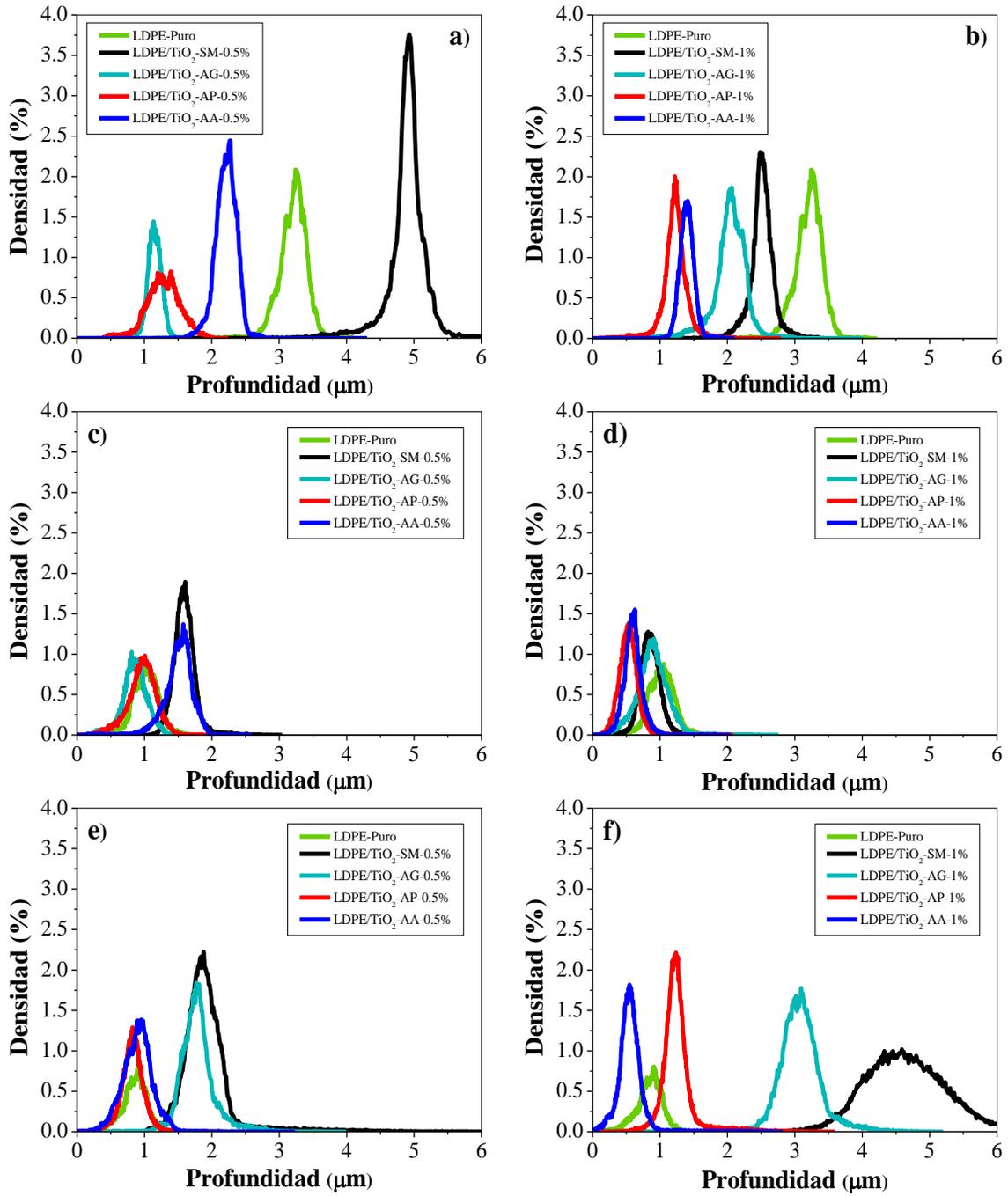


Figura 37. Histogramas de alturas de los diferentes composites expuestos a la radiación UV. a) y b) representa los histogramas de las láminas de composites a 0 horas de exposición, c) y d) a 168 h, e) y f) a 336 h.

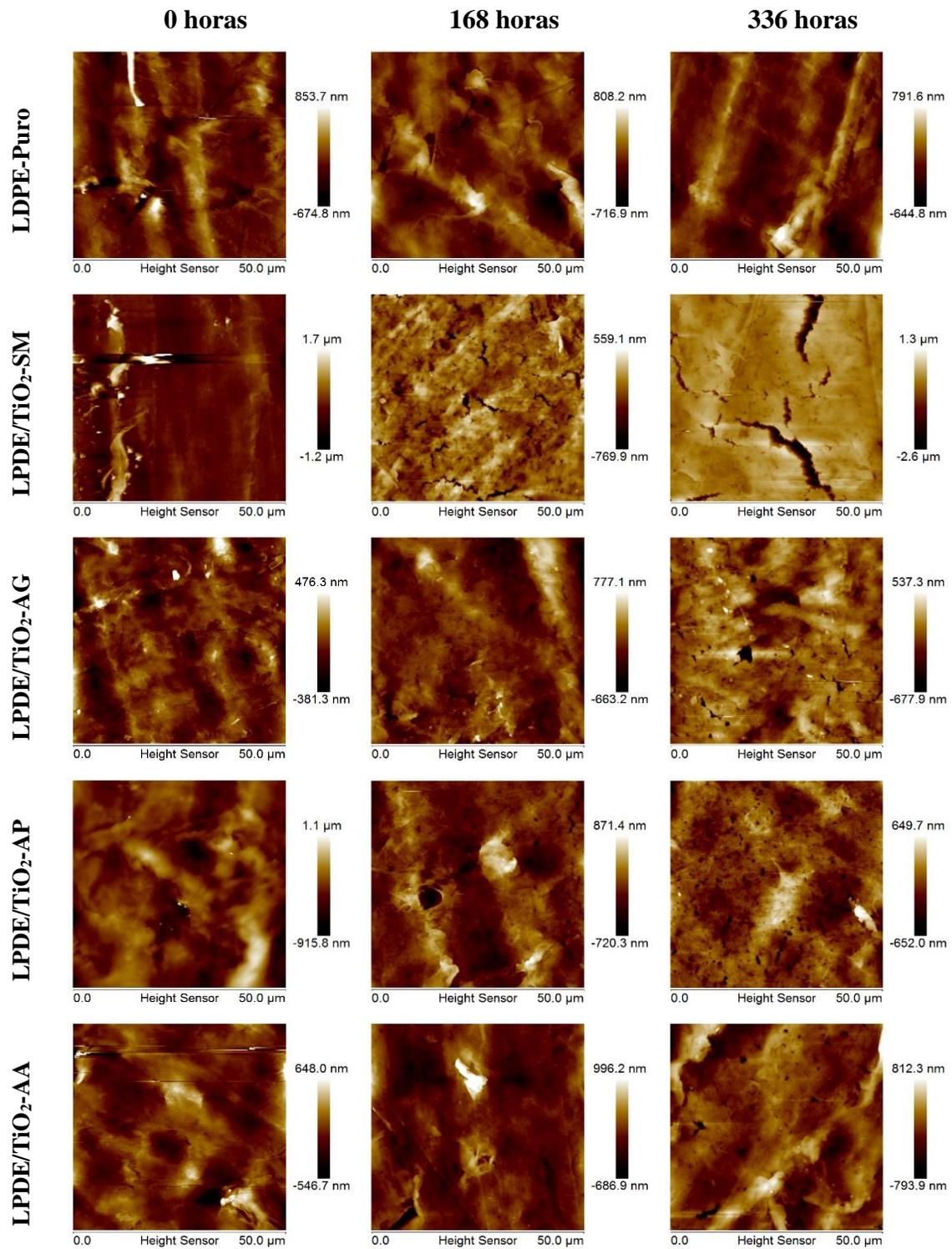


Figura 38. Imágenes de la morfología obtenida por AFM de las películas de LDPE con carga de 0.5% en peso.

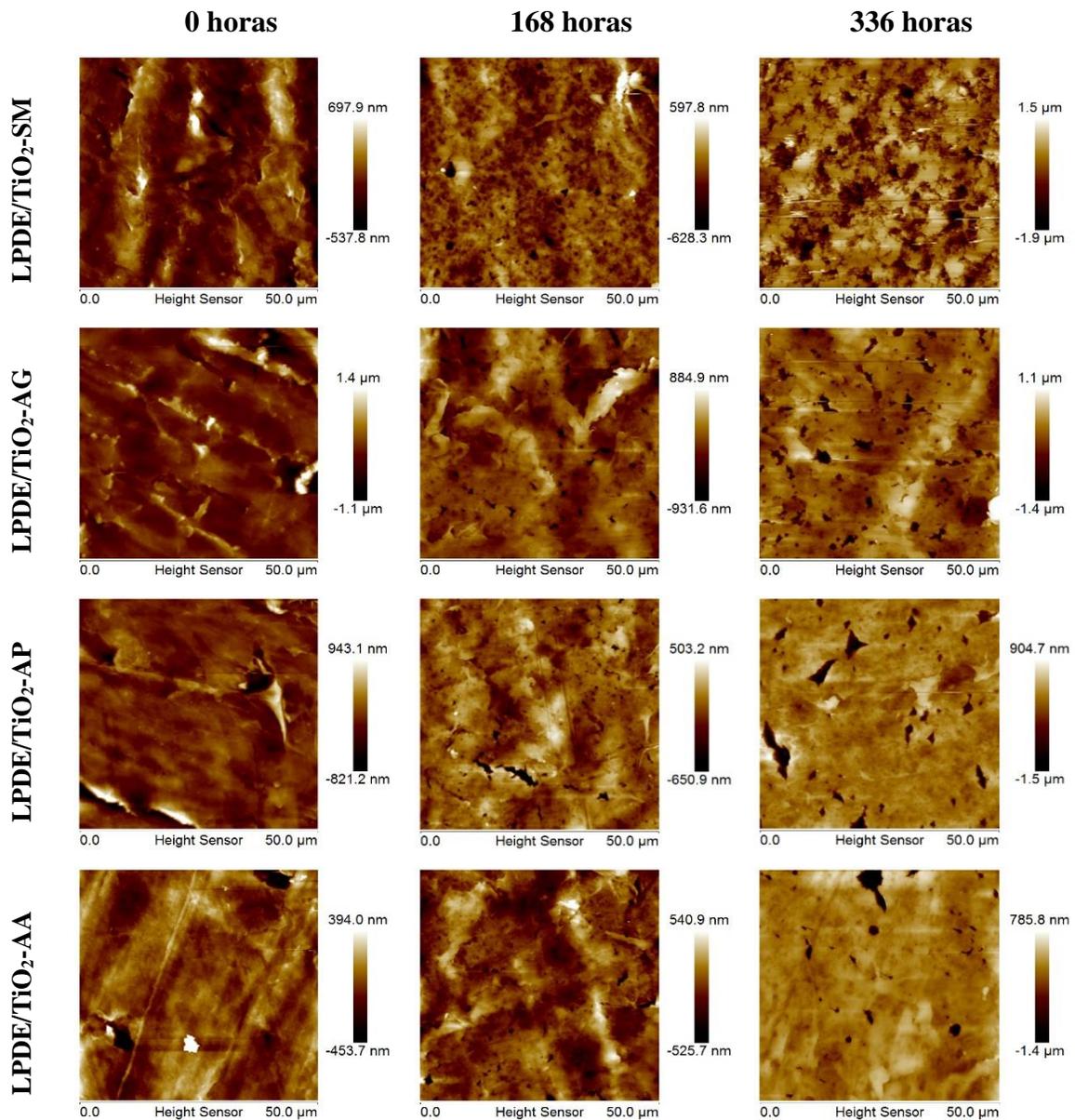


Figura 39. Imágenes de la morfología obtenida por AFM de las películas de LDPE con carga de 1% en peso.

Por último, usamos las imágenes de fase de AFM basadas en la medición de la diferencia entre el ángulo de fase de la señal de excitación y el ángulo de fase de la respuesta en el cantiléver. La utilidad es mapear variaciones de composición en muestras heterogéneas, además de proporcionar información de la interacción elástica, interacción viscosa y adhesión entre la punta-muestra (Strbac, S. et al. 2010).

Picos gaussianos aparecen en diferentes posiciones en la Figura 40. Un solo pico en el histograma es una característica de una superficie de aglomerados de forma irregular los cuales son homogéneamente distribuidos sobre la superficie. En contraste, si la superficie es heterogénea, dos o más picos aparecen (Nenadović, M. et al. 2012; Strbac, S. et al. 2010). Si evaluamos todos los compositos percatamos un comportamiento bimodal en las muestras con TiO₂-AP al 0.5% y 1%. Dicho comportamiento sólo aparece a partir de las 168 horas de exposición en la cámara UV, pues como se mencionó anteriormente en esta etapa ya se eliminó parte de la materia superficial de los compositos expuestos en la cámara de intemperismo y comienza el efecto fotodegradativo de cada tipo de nanopartícula dentro de la matriz del LDPE.

La presencia de dos fases concuerda con las imágenes observadas en la figura 33. Es decir, las pequeñas zonas translucidas y otras opacas en el LDPE/TiO₂-AP. Todo esto coteja lo explicado en TEM, la conformación tridimensional de la molécula disminuyó la eficiencia de unión a la superficie del TiO₂. Las partes opacas se relacionaron a pequeñas cantidades de TiO₂ sin recubrimiento las cuales se situaron en diferentes puntos dentro del polímero.

Finalmente, vamos a explicar los desplazamientos de las posiciones relativas de los picos de fase. Si los histogramas tienen valores relativos cercanos a cero se relacionan con una mayor dureza del material (Nenadović, M. et al. 2012). La figura 40 muestra como a mayor degradación los picos gaussianos se desplazan a valores más pequeños en todos los sistemas de estudio. En el caso del LDPE que contiene el TiO₂-SM, TiO₂-AG, TiO₂-AP y TiO₂-AA, la rigidez de la superficie se atribuye al aumento de fracción cristalina del LDPE al ser irradiado por UV. Lo anterior ocurre por la dispersión de las Np's en las regiones amorfas del LDPE que al ser irradiadas provocan la degradación oxidativa del LDPE alrededor de las Np's al ser fotoirradiadas y produce vacíos que son inicialmente pequeños y después se vuelven más grandes. Dichos vacíos se forman por la pérdida de material a través de la ruptura de cadenas poliméricas (Ohtani, B. et al. 1992). Adicionalmente, otros factores que influyen en la rigidez, es la distribución y tamaño de los rellenos de la titania expuestas en la superficie (Luo, Y. B. et al. 2009).

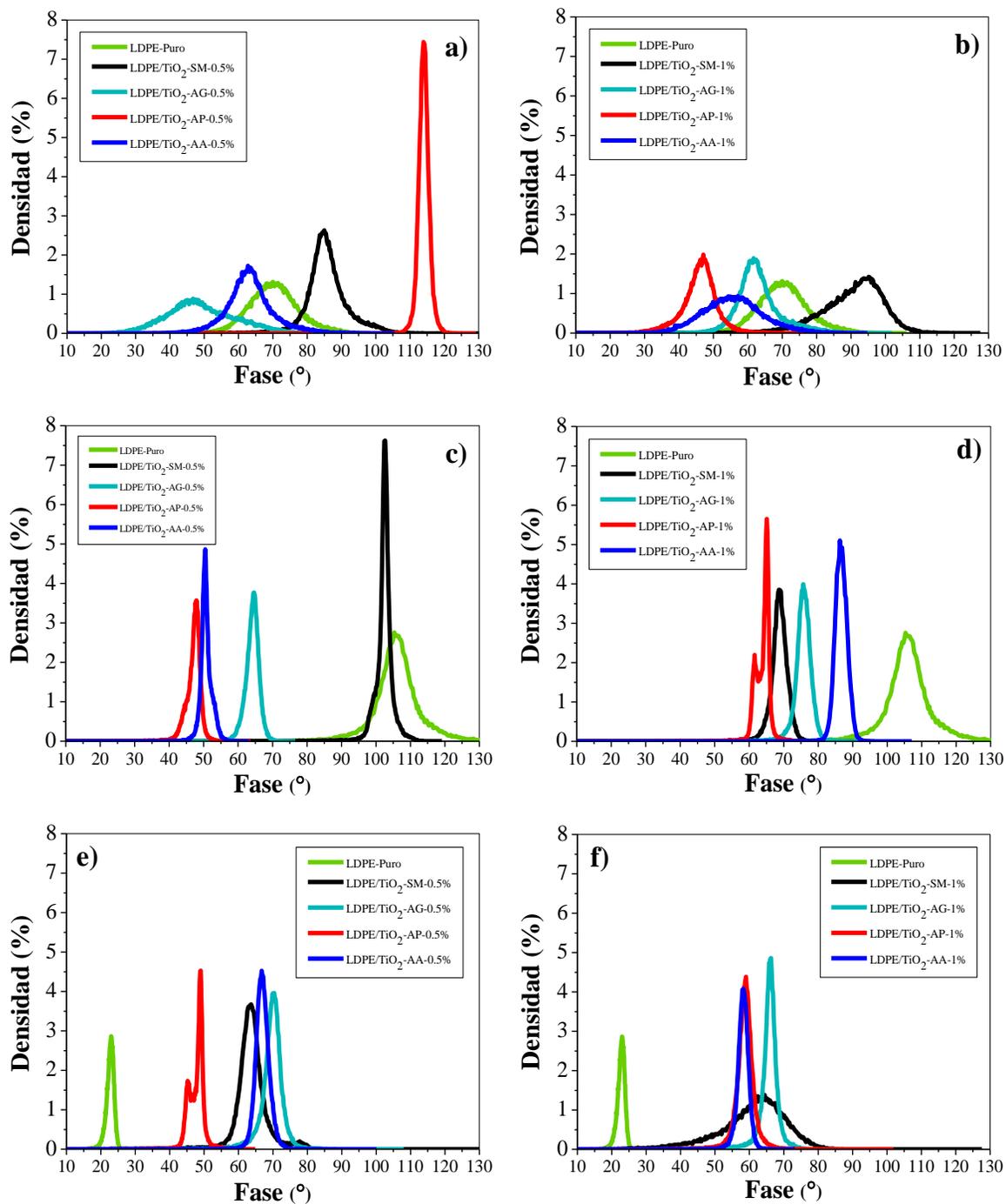


Figura 40. Histogramas de fase (°) de los diferentes composites expuestos a la radiación UV. a) y b) representa los histogramas de las láminas de composites a 0 horas de exposición, c) y d) a 168 h, e) y f) a 336 h.

5.2.3.3 Propiedades Mecánicas

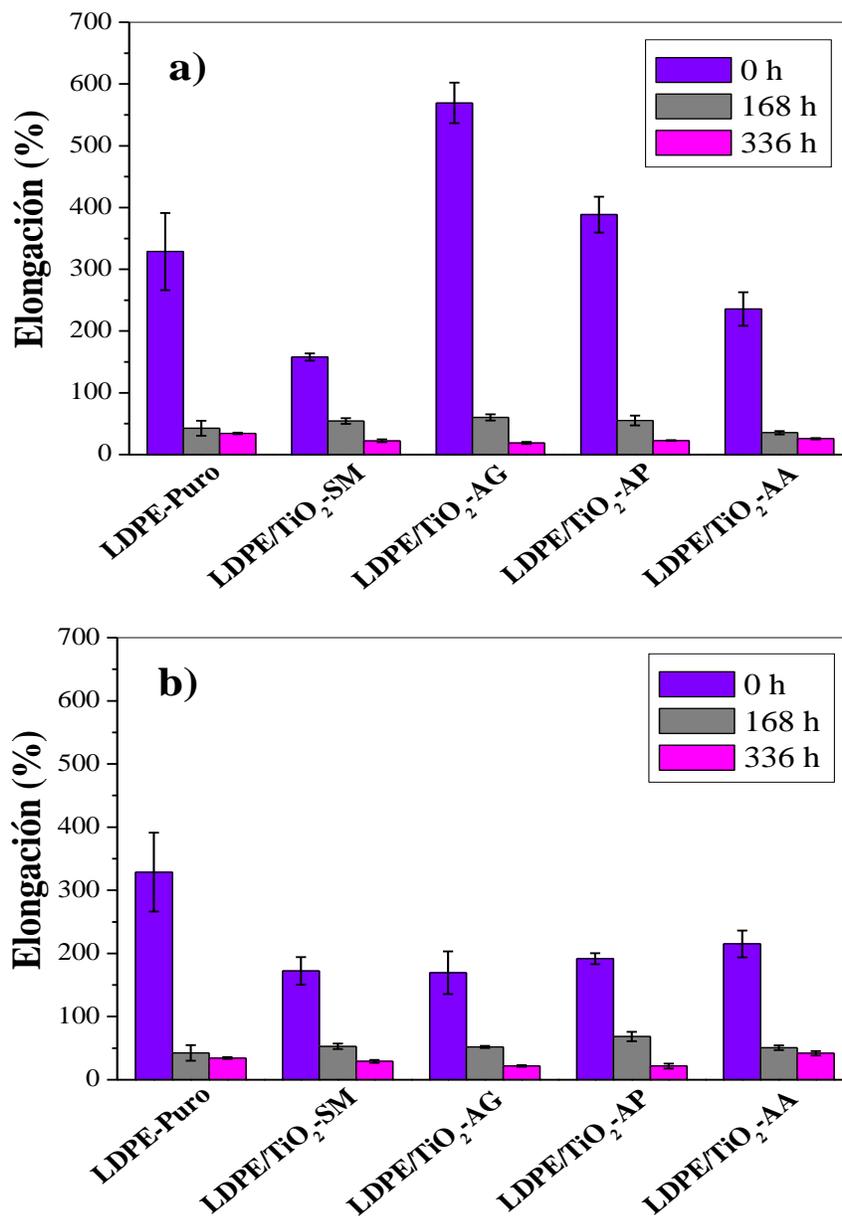


Figura 41. Elongación de los composites evaluados a) 0.5% w de carga de TiO₂ en el polímero, b) 1% de carga.

La interfaz de las nanopartículas con el polímero tiene un efecto significativo en las propiedades mecánicas cuando se utilizan partículas menores a 100 nm de radio (Odegard, G. M. et al. 2005). El aumento de área superficial ofrece mejoras en algunas propiedades en

los polímeros como la resistencia a la tracción, el módulo de Young y el estrés a la rotura. Aunque también suelen generar una disminución en propiedades como la fuerza al impacto y la elongación (Altan, M. et al. 2012).

La mejora en las propiedades mecánicas se debe a la estructura molecular de los polímeros reforzados. En la actualidad se hacen estudios de las propiedades mecánicas en función del tamaño de la partícula. Incluso ejecutan evaluaciones de las propiedades del composito al incorporar partículas con algún tipo de funcionalización. Por ejemplo, el tamaño macrométrico de los rellenos ha demostrado influir en la estructura molecular de la matriz del polímero al perturbar la interfaz refuerzo/polímero. Del mismo modo que al usar un refuerzo de tamaño nanométrico (Odegard, G. M. et al. 2005). En esta sección se caracterizaron las propiedades mecánicas de los diferentes compositos a los distintos tiempos de degradación. Y la meta fue evaluar el efecto de la funcionalización en la interfaz partícula/polímero, además de obtener información sobre la forma en cómo se dispersaron las Np's de TiO₂ funcionalizadas y sin funcionalizar dentro del LDPE.

En la figura 41 a) observamos como la elongación a 0 horas de exposición UV del LDPE con TiO₂-SM al 0.5% es menor (158.1%) comparado con el resto de los compositos, pues la titania ofrece rigidez. Las nanopartículas funcionalizadas dentro de los compositos ayudan a una mejor interacción evitando que la estructura rígida del nanorelleno influya sobre el polímero. De esta manera las propiedades de elongación aumentan comparadas con las láminas que contiene el TiO₂-SM al mismo porcentaje. De manera que la funcionalización sirve como lubricante y ayuda a la mejor adhesión superficial en la matriz.

A 0 horas de exposición UV, el LDPE/TiO₂-AG-0.5% tiene la mayor elongación. La propiedad se atribuye a tres características: las nanopartículas están funcionalizadas con el ácido dicarboxílico de menor longitud de carbonos (5 carbonos) el cual permite la formación de agrupamiento de TiO₂ menos rígidas y de menor tamaño. El segundo punto está relacionado con lo descrito en los TGA y DSC sobre las nanopartículas de TiO₂-AG. En la caracterización se cuantificó una mayor cantidad de agua absorbida del medio ambiente y agua cristalina, que si bien no fue evaporada en su totalidad al incorporarse al LDPE juega un papel como plastificante. Por último, el ácido glutárico también provee de propiedades de plasticidad e igualmente favorece la elongación del composito.

La disminución del % de elongación de los compositos que contienen la titania funcionalizada con AP y AA antes de ser sometidos a degradación se atribuyó a la formación de aglomerados de mayor tamaño (Figura 41 a).

El efecto de la carga se explica al comparar la figura 41 a) y b). Observamos que al incrementar la cantidad de TiO_2 -SM (1% en peso) la elongación disminuye por la adición de relleno rígido debido a la reticulación del polímero (Altan, M. et al. 2010; Chrissafis, K. et al. 2009; Quiles-Díaz S. et al. 2017; Soares, I. L. et al. 2015). En el resto de los sistemas la reducción de la propiedad la atribuimos a la formación de aglomerados de mayor tamaño dentro del LDPE a 0 horas de exposición en la cámara de intemperismo.

Realizando un comparativo de todos los compositos a 168 h y 336 h no observamos cambios significantes entre ellas. En consecuencia la funcionalización no tiene un efecto positivo en la mejora de propiedades mecánicas del polímero al ser expuestos a fotodegradación. Todas las láminas al ser expuestas a radiación UV pierden más del 50% de la propiedad inicial, en parte por aumento en la cristalinidad del LDPE al ser foto-oxidado (Valadez-Gonzalez, A. et al. 1999, Michalak M. et al. 2016), pero principalmente por el papel que juegan los aglomerados de los diferentes compositos que suprimen las propiedades.

En esta prueba sólo el LDPE con TiO_2 funcionalizados con ácido glutárico y pimélico al 0.5% de carga tuvieron las mejores propiedades de elongación. Incluso son mayores al LDPE-Puro sin degradación.

El modulo elástico incrementó ligeramente para cada composito a lo largo de la exposición en la cámara de intemperismo. Únicamente nos proporciona información del avance fotodegradativo de las películas estudiadas. Es decir, existe un aumento en los módulos de elasticidad causado por la mayor fracción de cristalinidad del polímero degradado (Tavares, A. C. et al. 2003). De modo que al analizar la figura 42 a), cotejamos como los cambios en el módulo de Young fueron suficientes para promover el agrietamiento en la superficie observado en las imágenes de AFM al final de la prueba de fotodegradación.

En la figura 42 b) solo probamos que la incorporación de TiO_2 funcionalizado y sin funcionalizar incrementa en poca magnitud el módulo de Young comparando los sistemas con 1% de Np's.

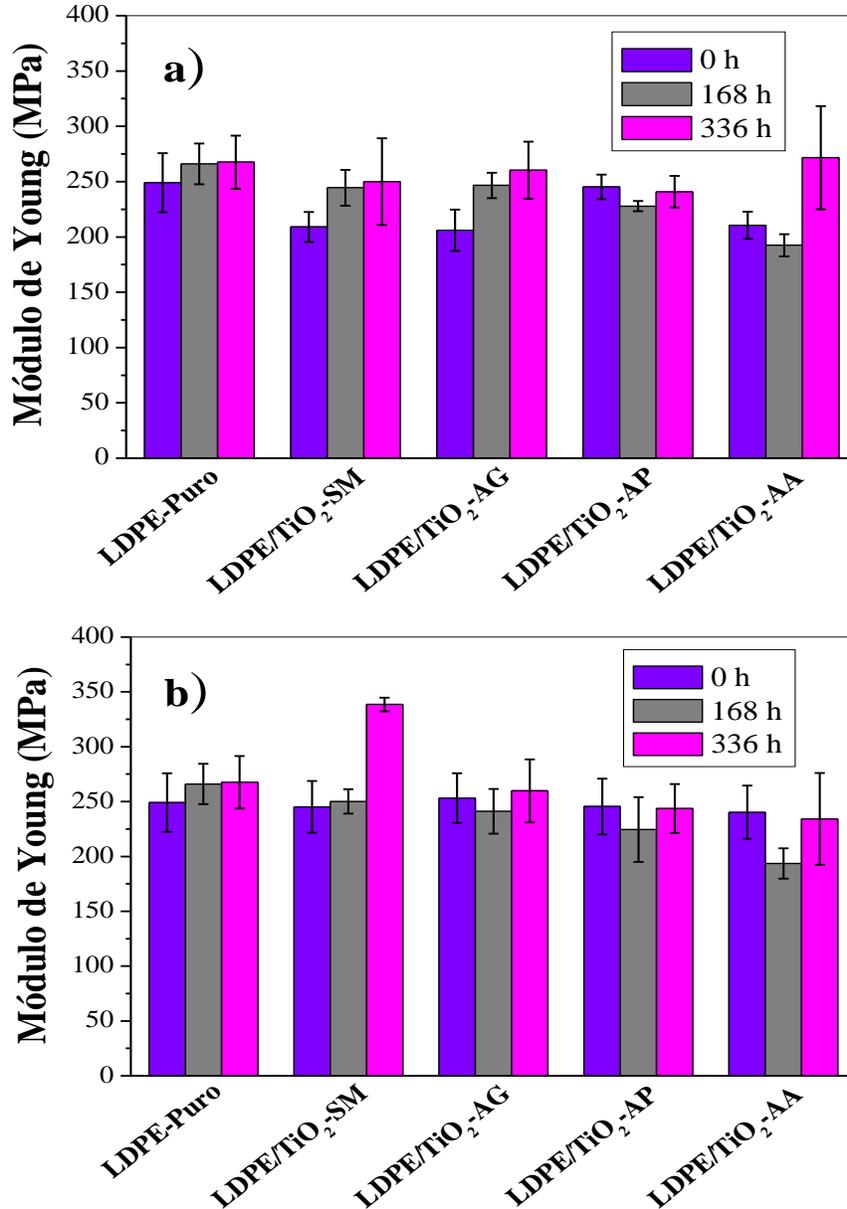


Figura 42. Módulo de Young de los compositos evaluados a) 0.5% w de carga de TiO₂ en el polímero, b) 1% de carga.

La resistencia a la tracción de todos los sistemas en las gráficas 43 a) y b) tiene una mayor magnitud al paso de tiempo de exposición a la degradación. Al incrementar la carga de TiO₂ comparando el mismo tipo de sistema, disminuye la tensión a la ruptura. Lo anterior se asigna a la disminución de interfaz entre las nanopartículas y el polímero por los agregados formados que aumentan la transferencia de estrés (Luo, Y. B. et al. 2009).

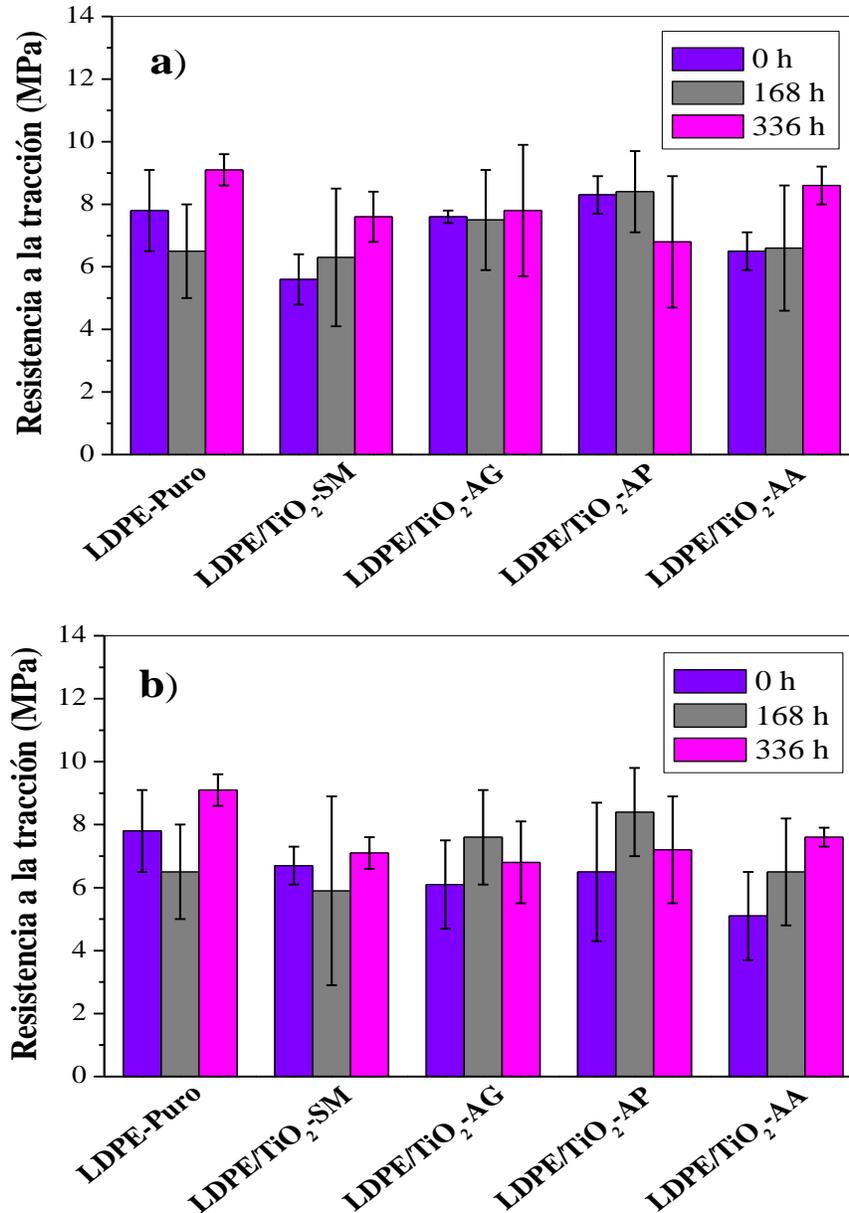


Figura 43. Resistencia a la tracción de los composites evaluados a) 0.5% w de carga de TiO₂ en el polímero, b) 1% de carga.

5.2.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La sensibilidad de los polímeros a cierta temperatura es determinado por factores tales como, el contenido residual de impurezas (peróxidos y catalizadores) o aditivos remanentes después de la manufactura (Vasile, C. et al. 2005). Los análisis de TGA son importantes cuando se incorpora un aditivo nuevo en el polímero para evaluar su resistencia a temperaturas de procesamiento y seleccionar el gradiente de temperaturas correcto al ser extruido.

En la figura 44 se exponen los termogramas de todos los compositos a cero horas de exposición UV. La degradación térmica de todos los sistemas se presentó en una sola etapa (Pablos, J.L. et al. 2010), pues la cantidad de TiO_2 en su diferentes presentaciones es mínima y sólo se detecta su efecto en la termoestabilidad de los compositos fabricados (En el apéndice C son reportados los residuos sólidos de cada composito, los cuales son similares a las respectivas cargas de cada composito, mismo que valida la homogeneidad de las láminas fabricadas. A excepción de los compositos con TiO_2 -AP).

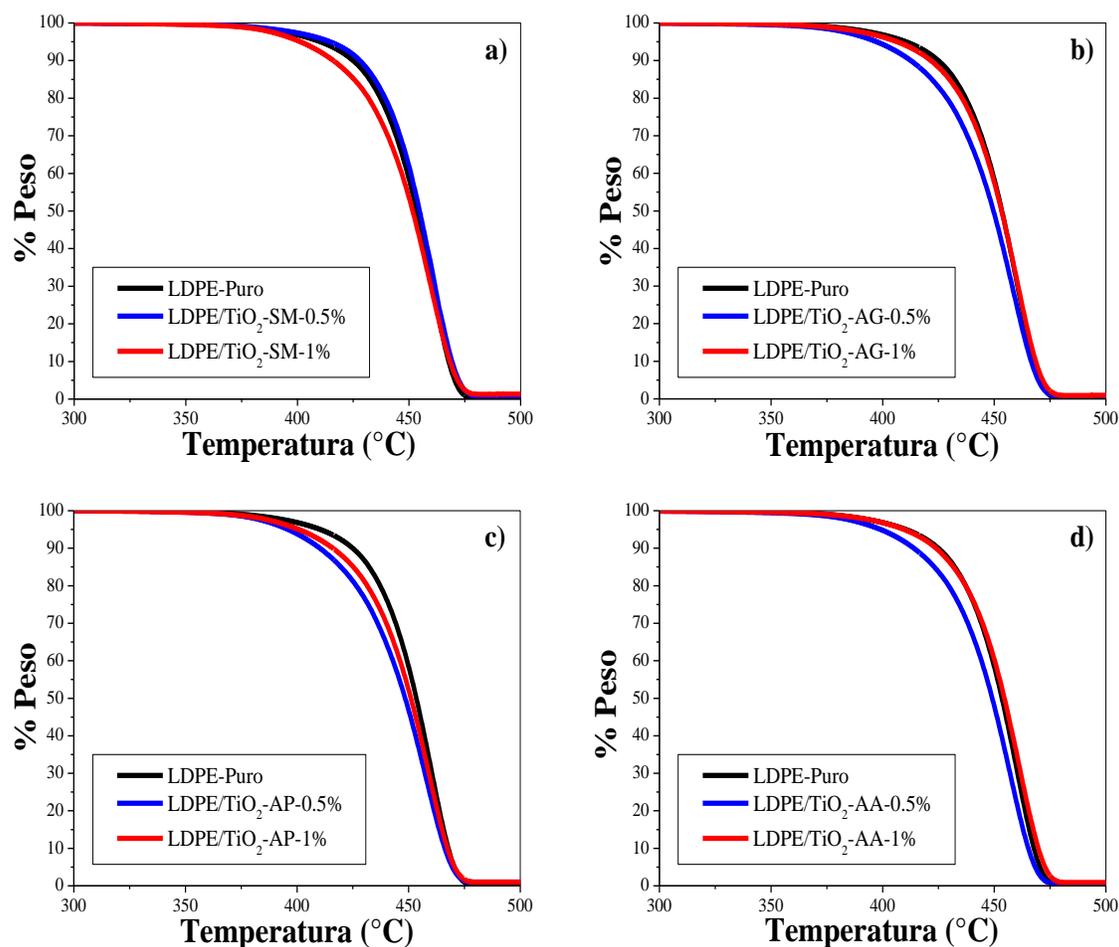


Figura 44. Termograma de los diferentes compositos a 0 horas de exposición en la cámara de intemperismo.

Si analizamos detalladamente los TGA de la figura 44 y comparamos el LDPE-Puro, el LDPE/ TiO_2 -SM y los compositos con las nanopartículas funcionalizadas vemos que el TiO_2 funcionalizado ayuda a una mayor velocidad de degradación térmica del polímero. Dicha degradación se mejora a una menor cantidad de carga (0.5%) pues existen aglomerados de

menor tamaño y el área de exposición es mayor. En cambio al aumentar la carga de nanopartículas la estabilidad térmica es mayor dado que la reacción se da en la interfaz relleno/polímero (Soares, I. L. et al. 2015).

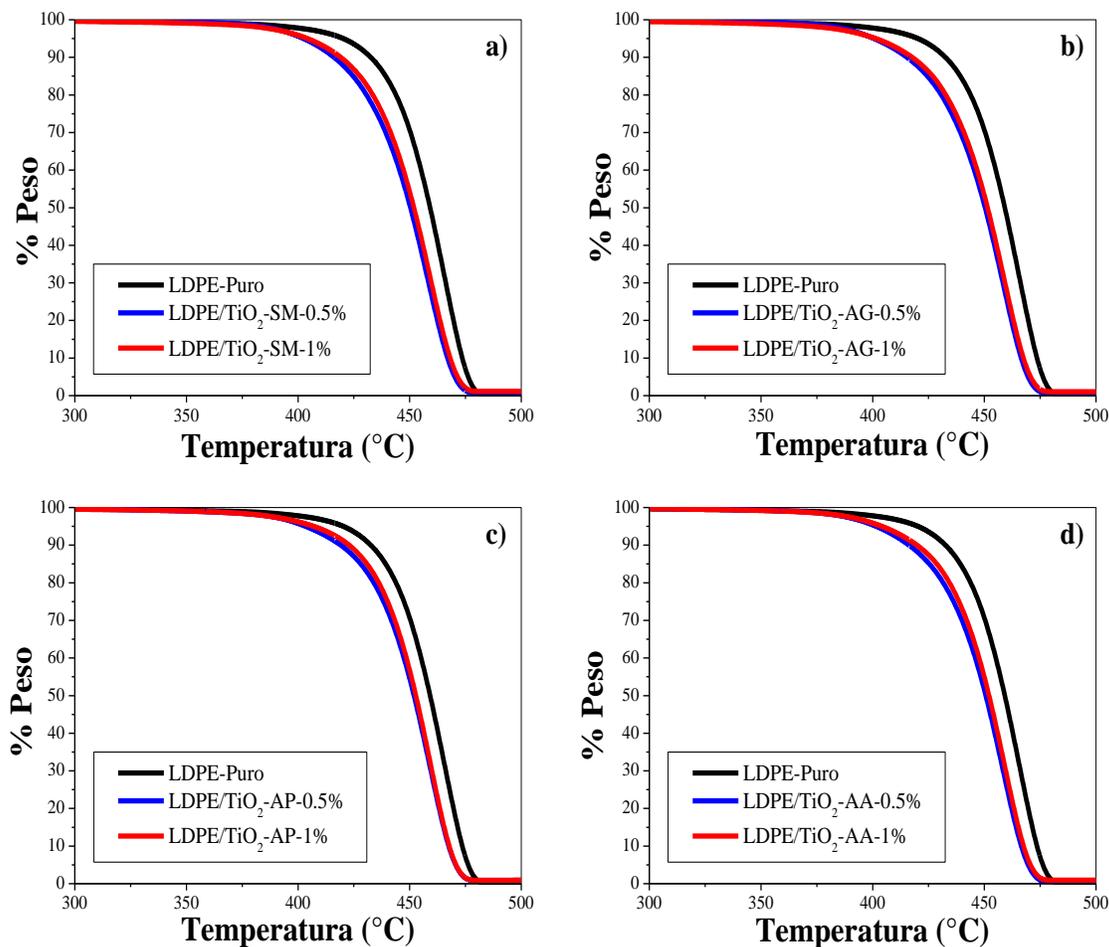


Figura 45. Termograma de los diferentes composites después de 168 horas de exposición en la cámara de intemperismo.

Ahora si centramos nuestra atención en la figura 44 a) vemos como el orden de mayor a menor degradación de los composites es el siguiente: LDPE/TiO₂-SM-1% > LDPE-Puro > LDPE/TiO₂-SM-0.5%. Demostrando que el aumento de titania sin tratamiento orgánico a 1% en peso favorece la degradación pues su superficie es menos termoestable. Y se debe a la presencia de grupos hidroxilo los cuales catalizan la degradación térmica (Liufu, S. C. et al., 2005).

Los TGA de los compositos a 168 horas de exposición en la cámara de intemperismo tienen todos un comportamiento similar (Figura 45), degradándose primero los que contienen una carga de 0.5%, luego el de 1% y finalmente el LDPE-Puro. Este comportamiento lo explicamos de la siguiente manera: las películas al ser expuestas en la cámara de intemperismo sufren de un desgaste físico superficial como lo vimos en el AFM. Entonces quedan expuestas las nanopartículas en el polímero las cuales se encontraban dentro de la matriz. Se piensa entonces, que en esta etapa la degradación térmica sigue una cinética similar por el alcance de una estabilidad en la fotodegradación de todos los compositos.

Finalmente la figura 46 revela el comportamiento de la degradación térmica al final de la prueba de degradación. Estas gráficas resaltan cómo el LDPE-Puro disminuye su estabilidad térmica al ser expuesto a la radiación UV, al ser comparado con el resto de los compositos a 336 h de exposición UV. El LDPE/TiO₂-SM-0.5% y al 1% tiene un comportamiento similar al LDPE-Puro, recordando que fueron los compositos con mayor degradación.

A las 336 horas el resto de los compositos con Np's funcionalizadas mostraron una mayor estabilidad térmica. Lo cual indica la buena interacción del TiO₂ dentro de la matriz, el efecto barrera para la evaporación y difusión de moléculas pequeñas generado durante la descomposición térmica del polímero (Khaled, S. M. et al. 2007, Quiles-Díaz S. et al. 2017).

Con base en las gráficas de la figura 46 determinamos que al incrementar la longitud de cadena del ácido usado para funcionalizar el TiO₂, la estabilidad térmica del composito resulta ser mejor. Por eso el composito con TiO₂-AA es el más estable térmicamente, atribuido a la presencia de los iones calcio. Resultado observado también por reportes de González-Rodríguez, V. et al. 2017. Por el contrario la menor estabilidad térmica es para el sistema que contiene TiO₂-AG debido a la presencia de los grupos -COOH identificados en los FTIR. Dicho grupo funcional lo reportan en la literatura como un elemento el cual ayuda a la termodegradación de los polímeros (Vasile, C. et al. 2005).

Liu, Y. B., et al. 2007 reportó que las sales de las sales de ácidos dicarboxílicos metálicos como el Pb, Cd, Ba, Ca y Zn son buenos estabilizadores térmicos, los resultados de la figura 45 b), c) y d) reflejan esta característica en los compositos.

Finalmente evaluando la degradación térmica en función del tiempo de todos los sistemas, la mayor proporción de parte cristalina presente en los sistemas de la figura 46 aumenta la estabilidad térmica. Esto sucede porque al tener más cristales la temperatura de degradación incrementa, pues se requiere mayor energía para la ruptura de las cadenas del polímero (Thomas, R. T. et al. 2013).

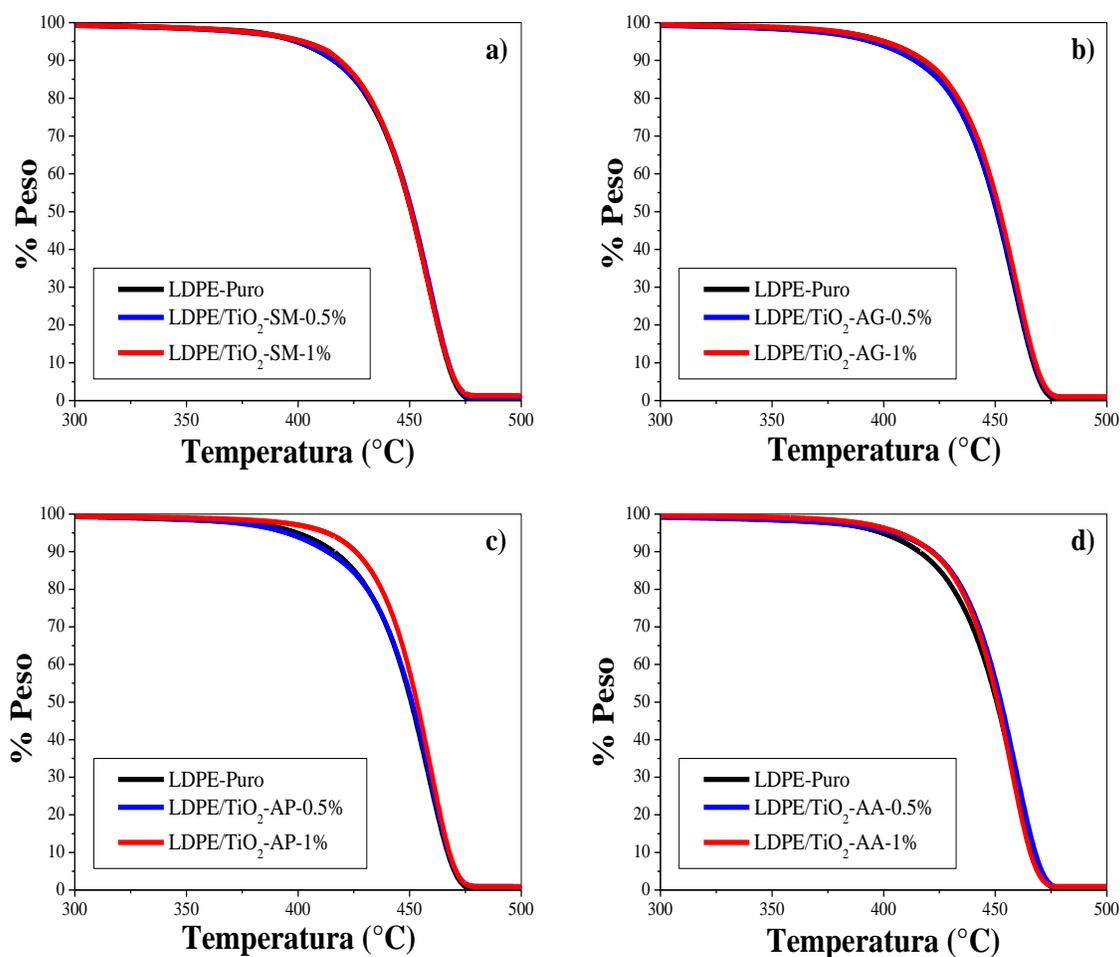


Figura 46. Termograma de los diferentes composites después de 336 horas de exposición en la cámara de intemperismo.

5.2.3.5 Esquema de la degradación de LPDE por las Np's funcionalizadas.

En la figura 47 se expone un esquema del composite fabricado. Si vemos en la figura, las Np's se incorporan como aglomerados. El ejemplo se realizó para el TiO₂ funcionalizado con ácido azelaico. Aquí vemos como la interfaz entre relleno/polímero está separada por el

recubrimiento orgánico. La modificación química disminuye los sitios activos y evita que el electrón libre del TiO_2 al ser irradiado por luz UV llegue a la superficie y actúe en conjunto con la presencia de O_2 y H_2O del medio ambiente para lograr la degradación de las cadenas de los polímero (Pazokifard, S. et al. 2013).

En los TEM observamos una envoltura de mayor espesor al usar un ácido dicarboxílico de mayor número de carbonos, a excepción del ácido pimélico. El hecho de tener un camino cada vez más largo (no polar) para que el electrón llegue a la interfaz del agregado/polímero logra la pasivación a la fotodegradación. Por ello la degradación se presenta en menor grado en las nanopartículas funcionalizadas con ácido azelaico. Además la funcionalización inhibe la difusión de oxígeno y previene la liberación de radicales libres (Allen, N. S. et al. 2004).

Hay que tener presente que habrá superficies de TiO_2 que no están cubiertas y que actuarán como interfaces para promover la degradación.

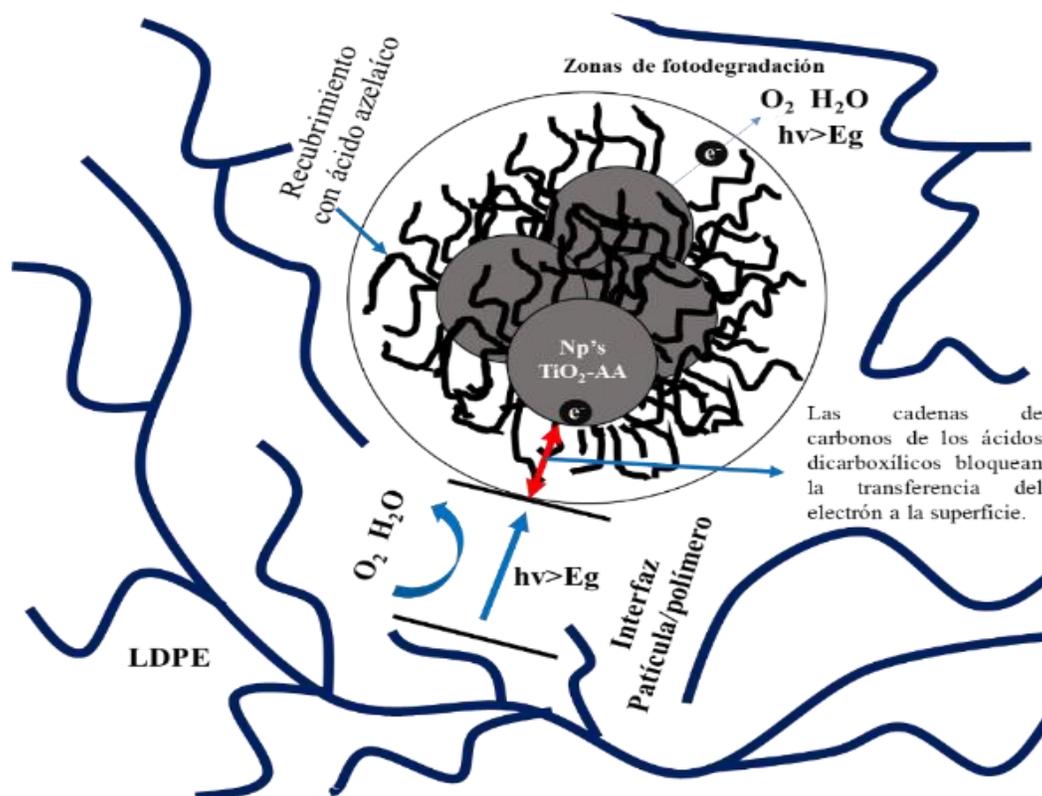


Figura 47. Diagrama representativo del probable mecanismo de degradación.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Este trabajo reporta la funcionalización de nanopartículas de TiO_2 con tres ácidos dicarboxílicos y analiza las propiedades fotodegradativas, térmicas y mecánicas de polietileno de baja densidad con el TiO_2 modificado.

Las nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas con ácido glutárico y azelaico lograron tener un recubrimiento orgánico más homogéneo. La excepción fue el sistema modificado con ácido pimélico el cual al ser una molécula con cambios en la estructura cristalina tuvo un rendimiento menor en la reacción (observado en TEM), obteniendo nanopartículas con recubrimientos heterogéneos y otras sin este.

Los infrarrojos de las nanopartículas confirmaron la funcionalización. Mostraron que al tratarse de un nanosistema, el tipo de coordinación entre los ácidos dicarboxílicos y los iones de calcio se trata de una mezcla. Los enlaces coordinados son unidentados y quelantes y dependiendo de la longitud de cadena de los ácidos dicarboxílicos sobre el TiO_2 cada uno se presenta en diferentes intensidades. Siendo dominante el enlace tipo quelante para el sistema TiO_2 -AG. Proponemos que las nanopartículas al proveer de un volumen menor propicia a las cadenas de los ácidos dicarboxílicos a unirse a la superficie de la titania de manera heterogénea. Lo anterior lo resaltamos pues el tipo de coordinación de la funcionalización del TiO_2 puede participar en el grado de degradación del LDPE.

El recubrimiento orgánico comienza a degradar térmicamente después de los 300°C , siendo apto para resistir las temperaturas de extrusión de poliolefinas que están alrededor de 200°C . Debajo de esta temperatura las nanopartículas únicamente desprenden agua de adsorción y agua cristalina.

Las nanopartículas dentro del polímero no se encuentra dispersas en forma individual, estas se agregan, incluyendo a las Np's funcionalizadas. El sistema de mayor agregación fue el TiO_2 -AA (sistema modificado con el ácido de mayor número de carbonos). Posiblemente la razón de tener agregados de mayor tamaño en los compositos con TiO_2 -AA se deba a las fuertes interacciones entre las cadenas orgánicas de la funcionalización. De forma que se incorporan a la matriz del LDPE en forma de agrupaciones de Np's.

Ninguna de las funcionalizaciones favoreció el aumento en la cristalinidad del polímero, intuyendo que es por el recubrimiento heterogéneo e incluso por la forma y tamaño tan disperso de los agregados que evitó el ordenamiento de las cadenas de la poliolefina. Además los recubrimientos del TiO₂ tienen que cumplir con una característica para cumplir su función como agentes nucleantes. Dicha característica es que la distancia interplanar entre la estructura cristalina de la funcionalización y la del LDPE tiene que ser similar.

El TiO₂ funcionalizado forma agregados dentro de la matriz del polietileno, por lo cual se reduce el área de exposición para el mecanismo de fotodegradación en la interfaz relleno/polímero. Lo anterior ayuda en la fotoestabilidad de los compositos fabricados.

Otra razón de la pasivación está referida al tipo de funcionalización y concentración de las nanopartículas, demostrando que el aumento de carga incrementa el índice de carbonilo y el uso de cadenas de mayor magnitud (ácido azelaico) pasivan en mayor proporción. Esto último debido a la dificultad de movimiento de electrones excitados del TiO₂ a lo largo de la cadena no polar de carbonos e hidrógenos de los ácidos que los cubren.

Los AFM corroboraron los resultados obtenidos por FTIR (índice de carbonilo), indicado que el tipo de mecanismo de degradación para el LDPE-Puro fue en capas. En el resto de los compositos se formaron huecos en la superficie expuesta a UV, obteniendo mayores rugosidades y variaciones en las alturas para los sistemas más degradados (LDPE-TiO₂-SM y LDPE-TiO₂-AG a las dos concentraciones).

Los compositos obtenidos fueron homogéneos a excepción del LDPE relleno con TiO₂-AP. Los diagramas de fase obtenidos en el AFM confirmaron lo anterior. Este resultado se atribuye al bajo rendimiento de la funcionalización la cual formó pimelato de calcio y algunas nanopartículas de TiO₂ recubiertas y sin recubrir y al ser incorporadas al LDPE presentaron esta heterogeneidad.

La propiedad de elongación con los compositos con Np's funcionalizadas de TiO₂-AG y TiO₂-AP a 0.5% de carga tienen mayores propiedades de elongación a 0 horas de exposición UV comparado con el resto de los compositos. Lo anterior se debe a la mejor interacción que se presentó entre las partículas funcionalizadas y el LDPE. Pues los aglomerados de este dos tipos de Np's fueron más pequeños comparados con el resto de los sistemas estudiados.

Al ser degradados los compositos, no se conservaron las propiedades de elongación. Estas disminuyeron más del 50%. Lo anterior indica que pese a que la funcionalización evita el desgaste físico de la película, el efecto de los aglomerados juega un papel importante, reduciendo la elongación de los compositos. El módulo de Young y resistencia a la tracción de los diferentes sistemas analizados se mantuvieron similares a las 168 y 336 h.

Los compositos con las Np's funcionalizadas aumentó la estabilidad térmica del LDPE, asegurando un incremento en el tiempo de vida útil al tener productos expuestos a la intemperie. El LDPE/TiO₂-AA mostró la mayor estabilidad térmica y también fue el composito con mayor fotoestabilidad.

La hipótesis propuesta se cumple porque las cadenas de los ácidos dicarboxílicos bloquean los sitios activos de las nanopartículas de TiO₂ para el inicio de la degradación. Cuando las Np's modificadas son irradiadas por UV, los electrones excitados no logran llegar a la interfaz relleno/polímero para iniciar el mecanismo de fotoactividad. De este modo se pasiva la degradación de la poliolefina incluso más comparado con el polímero puro.

APÉNDICES

A. Hoja Técnica de las Nanopartículas comerciales de TiO₂ Aeroxide P25



Product Information

▶ AEROXIDE[®] TiO₂ P 25 Hydrophilic Fumed Titanium Dioxide

AEROXIDE[®] TiO₂ P 25 is a highly dispersed titanium dioxide manufactured according to the AEROSIL[®] - process.

Applications and Properties

Applications

- Catalyst carrier
- Active component for photocatalytic reactions
- Heat stabilizer for silicone rubber

Properties

- Process related high purity
- Heat stabilizing properties for silicone-elastomers through its effect on redox reactions
Thereby:
 - Improvement of ageing properties at high temperature (= 200 °C)
 - Positive impact on flammability protection

Physico-chemical Data

Properties	Unit	Typical Value
Specific surface area (BET)	m ² /g	50 ± 15
Average primary particle size	nm	21
Tamped density* acc. to DIN EN ISO 787/11, Aug. 1983	g/l	approx. 130
Moisture* 2 hours at 105 °C	wt. %	≤ 1.5
Ignition loss 2 hours at 1000 °C, based on material dried for 2 hours at 105 °C	wt. %	≤ 2.0
pH in 4% dispersion		3.5 - 4.5
Titanium dioxide based on ignited material	wt. %	≥ 99.50
Al₂O₃ - content based on ignited material	wt. %	≤ 0.300
SiO₂ - content based on ignited material	wt. %	≤ 0.200
Fe₂O₃ - content based on ignited material	wt. %	≤ 0.010
HCl - content based on ignited material	wt. %	≤ 0.300
Sieve residue (by Mocker, 45µm) acc. to DIN EN ISO 787/18, Apr. 1984	wt. %	≤ 0.050

* ex plant

The data represents typical values (no product specification)



Safety and Handling

With every sample or initial shipment of our products we will send a Material Safety Data Sheet. Of course, you can also request an MSDS or any other information regarding product safety at any time, or download it as a registered user at www.aerosil.com.

Packaging and Storage

AEROXIDE® TiO₂ P 25 is supplied in multiple layer 10 kg bags. We recommend to store the product in closed containers under dry conditions and to protect the material from volatile substances. AEROXIDE® TiO₂ P 25 should be used within 2 years after production.

Registration

AEROXIDE® TiO ₂ P 25					
CAS-No.	EINECS (Europe)	TSCA (USA), AICS (Australia), DSL (Canada)	ENCS (Japan)	ECL (Korea)	IECS (China)
13463-67-7	236-675-5	Registered	1-558	Registered	Registered

▶ For further information please contact:

Customer Service

Europe, Central- and Southamerica, Africa

Evonik Degussa GmbH
Inorganic Materials
Weissfrauenstrasse 9
D-60287 Frankfurt am Main, Germany
Phone: +49 69/218-25 32
Fax: +49 69/218-6 25 32
E-Mail: aerosil@evonik.com
<http://www.aerosil.com>

NAFTA

Evonik Degussa Corporation
Inorganic Materials
379 Interpace Parkway,
P. O. Box 677
Parsippany, NJ 07054-0677
Phone: +1 (800) AEROSIL
Phone: +1 (973) 541-8510
Fax: +1 (973) 541-8501

Asia

NIPPON AEROSIL CO., LTD.
Sales & Marketing Division
P. O. Box 7015
Shinjuku Monolith 13F
3-1, Nishi-Shinjuku 2-chome
Shinjuku-ku, Tokyo
163-0913 Japan
Phone: +81-3-3342-1763
Fax: +81-3-3342-1772

Technical Service

Europe, Central- and Southamerica, Africa

Evonik Degussa GmbH
Inorganic Materials
Rodenbacher Chaussee 4
P. O. Box 1345
D-63403 Hanau-Wolfgang, Germany
Phone: +49 61 81/59-39 36
Fax: +49 6181/59-40 96

NAFTA

Evonik Degussa Corporation
Inorganic Materials
2 Turner Place
Piscataway, NJ 08855-0365
Phone: +1 (888) SILICAS
Phone: +1 (732) 981-5000
Fax: +1 (732) 981-5275

Asia (without Japan)

Evonik Degussa China Co. Ltd.
Chundong Road,
Xinzhuan Industry Park 55
201108 Shanghai
China
Phone: +86 21/6119 1065
Fax: +86 21/6119 1075

Japan

NIPPON AEROSIL CO., LTD.
Applied Technology Service
3 Mita-cho
Yokkaichi, Mie
510-0841 Japan
Phone: +81-593-45-5270
Fax: +81-593-46-4657

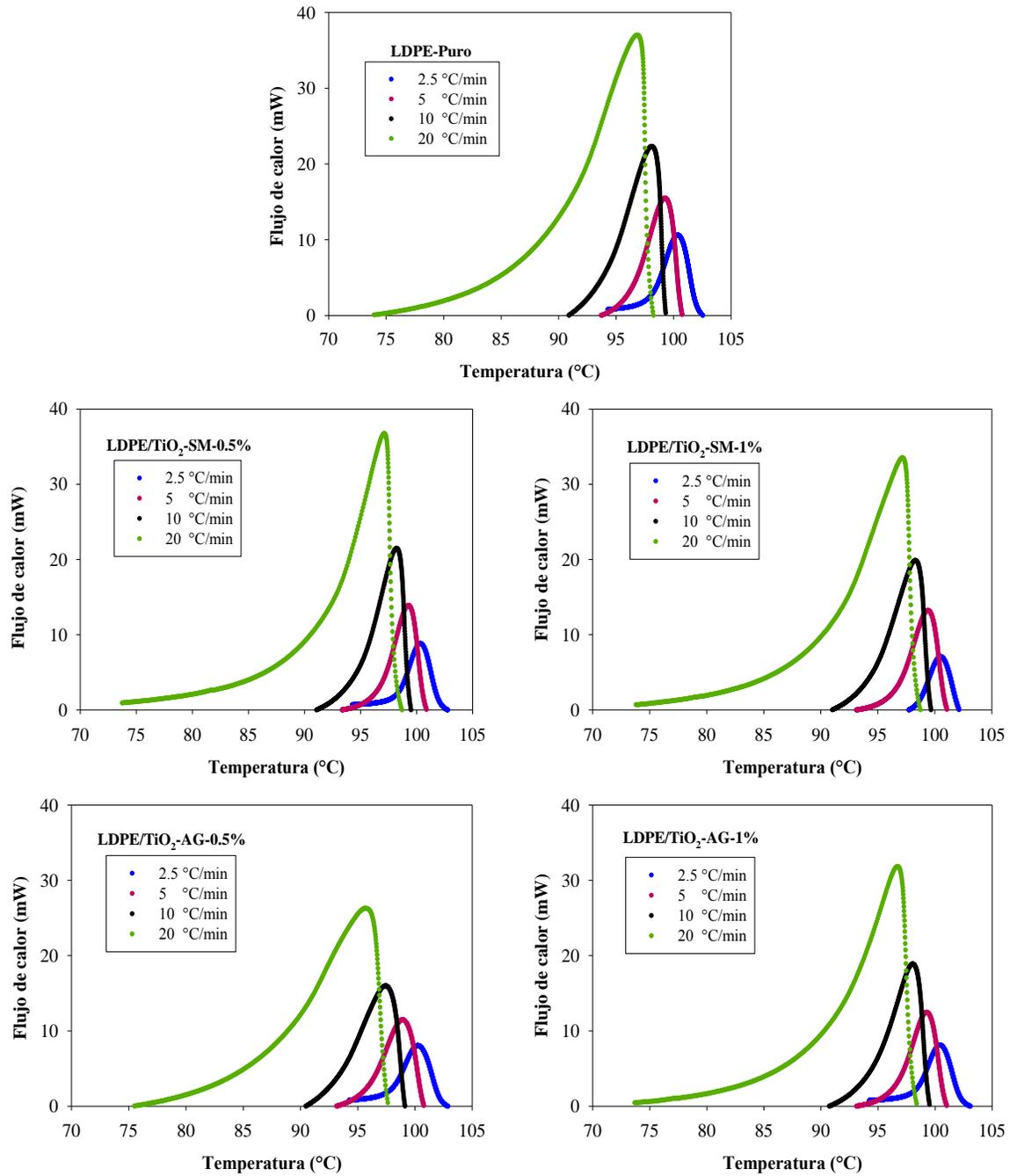
Please visit our website www.aerosil.com to find your local contact.

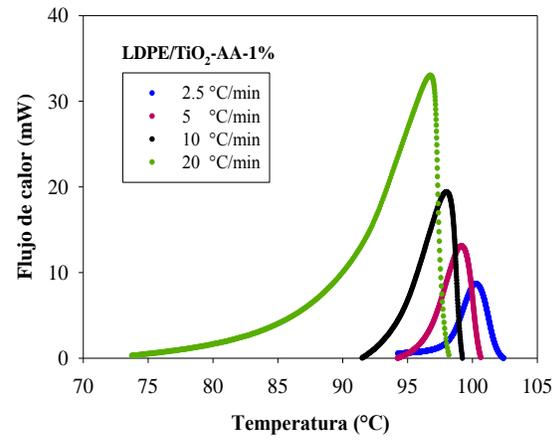
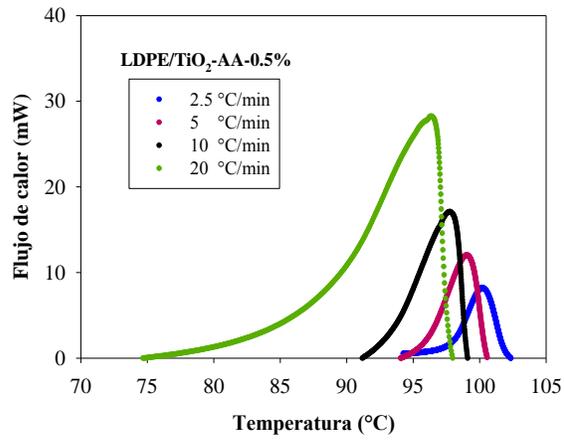
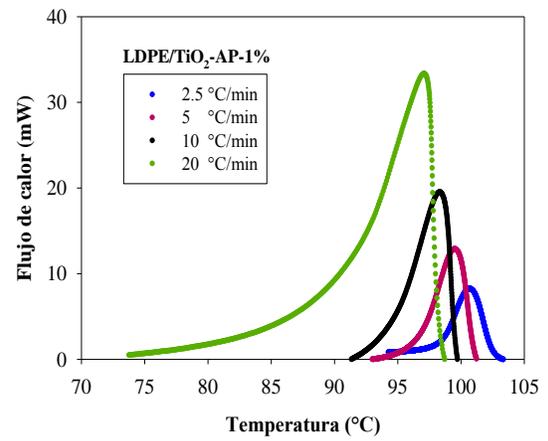
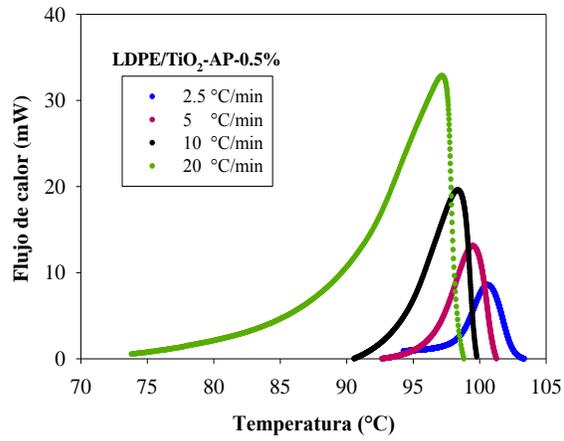
This information and all further technical advice are based on Degussa's present knowledge and experience. However, Degussa assumes no liability for providing such information and advice including the extent to which such information and advice may relate to existing third party intellectual property rights, especially patent rights. In particular, Degussa disclaims all CONDITIONS AND WARRANTIES, WHETHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING THE IMPLIED WARRANTIES OF FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE OR MERCHANTABILITY. DEGUSSA SHALL NOT BE RESPONSIBLE FOR CONSEQUENTIAL, INDIRECT OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING LOSS OF PROFITS) OF ANY KIND. Degussa reserves the right to make any changes according to technological progress or further developments. It is the customer's responsibility and obligation to carefully inspect and test any incoming goods. Performance of the product(s) described herein should be verified by testing and carried out only by qualified experts. It is the sole responsibility of the customer to carry out and arrange for any such testing. Reference to trade names used by other companies is neither a recommendation, nor an endorsement of any product and does not imply that similar products could not be used.

AEROXIDE® TiO₂ P 25 / Jul 09 / www.aerosil.com

AEROSIL
Invented to improve®

B. Cinéticas de cristalización no isotérmica de los composites sin exposición a la cámara de intemperismo.





C. Porcentaje en peso de los residuos sólidos de los diferentes compositos expuestos a radiación UV. (Datos obtenidos de los TGA a 500°C).

	0 horas	168 horas	336 horas
LDPE-Puro	0.18%	0.04%	0.24%
LDPE/TiO ₂ -SM-0.5%	0.66%	0.79%	0.71%
LDPE/TiO ₂ -AG-0.5%	0.61%	0.70%	0.86%
LDPE/TiO ₂ -AP-0.5%	0.77%	0.87%	0.91%
LDPE/TiO ₂ -AA-0.5%	0.54%	0.56%	0.54%
LDPE/TiO ₂ -SM-1%	1.29%	1.15%	1.27%
LDPE/TiO ₂ -AG-1%	0.92%	1.05%	0.99%
LDPE/TiO ₂ -AP-1%	1.01%	0.92%	0.85%
LDPE/TiO ₂ -AA-1%	0.90%	0.94%	0.94%

BIBLIOGRAFÍA

Ácido azelaico (2017). MSDS No. 246379. Sigma Aldrich Química, S. de R. L. de C. V., Toluca, México.

Ácido glutárico (2017). MSDS No. G3407. Sigma Aldrich Química, S. de R. L. de C. V., Toluca, México.

Ácido pimélico (2017). MSDS No. P45001. Sigma Aldrich Química, S. de R. L. de C. V., Toluca, México.

Allen, N. S., Edge, M., Ortega, A., Sandoval, G., Liauw, C. M., Verran, J., McIntyre, R. B. (2004). Degradation and stabilisation of polymers and coatings: Nano versus pigmentary titania particles. *Polymer Degradation and Stability*, 85(3 SPEC. ISS.), 927–946. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.024>

Altan, M., & Yildirim, H. (2012). Mechanical and Antibacterial Properties of Injection Molded Polypropylene/TiO₂Nano-Composites: Effects of Surface Modification. *Journal of Materials Science and Technology*, 28(8), 686–692. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60116-9](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60116-9)

Angulo-Sánchez, J. L., Ortega-Ortiz, H., & Sanchez-Valdes, S. (1994). Photodegradation of polyethylene films formulated with a titanium-based photosensitizer and titanium dioxide pigment. *Journal of Applied Polymer Science*, 53(7), 847–856. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070530702>

ASM International, & Lampman, S. (2003). *Characterization and failure analyses of plastics. Analysis*.

Bianchi, O., Oliveira, R. V. B., Fiorio, R., Martins, J. D. N., Zattera, A. J., & Canto, L. B. (2008). Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. *Polymer Testing*, 27(6), 722–729. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.05.003>

- Braga, D., Palladino, G., Polito, M., Rubini, K., Grepioni, F., Chierotti, M. R., & Gobetto, R. (2008). Three polymorphic forms of the co-crystal 4,4'-bipyridine/pimelic acid and their structural, thermal, and spectroscopic characterization. *Chemistry - A European Journal*, 14(32), 10149–10159. <https://doi.org/10.1002/chem.200801051>
- Briassoulis, D., Aristopoulou, A., Bonora, M., & Verlodt, I. (2004). Degradation characterisation of agricultural low-density polyethylene films. *Biosystems Engineering*, 88(2), 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.02.010>
- Burger, a, Henck, J. O., & Dunser, M. N. (1996). On the polymorphism of dicarboxylic acids: I pimelic acid. *Mikrochimica Acta*, 122(3–4), 247–257. <https://doi.org/10.1007/BF01245785>
- Canesi, L., Ciacci, C., Vallotto, D., Gallo, G., Marcomini, A., & Pojana, G. (2010). In vitro effects of suspensions of selected nanoparticles (C60 fullerene, TiO₂, SiO₂) on Mytilus hemocytes. *Aquatic Toxicology*, 96(2), 151-158.
- Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., Tsiaoussis, I., & Bikiaris, D. (2009). Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties, permeability and thermal degradation mechanism of HDPE. *Journal of Applied Polymer Science*. 114, 1606-1618. <https://doi.org/10.1002/app.30750>
- Cooke, C. L., Davey, R. J., Black, S., Muryn, C., & Pritchard, R. G. (2010). Binary and ternary phase diagrams as routes to salt discovery: Ephedrine and pimelic acid. *Crystal Growth and Design*, 10(12), 5270–5278. <https://doi.org/10.1021/cg1011296>
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5–8), 53–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
- Dou, Q. (2008). Effect of calcium salts of glutaric acid and pimelic acid on the formation of β crystalline form in isotactic polypropylene. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 47(9), 851–857. <https://doi.org/10.1080/03602550802188938>

- Du, H., Wang, W., Wang, Q., Zhang, Z., Sui, S., & Zhang, Y. (2010). Effects of pigments on the UV degradation of wood-flour/HDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(2), 1068-1076. <https://doi.org/10.1002/app.32430>
- Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Garcia-Tenorio, R., & Vaca, F. (2014). A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences and Applications*, 5(7), 441–458. <https://doi.org/10.4236/msa.2014.57048>
- González, A., Pérez, E., Almendarez, A., Villegas, A., & Vallejo-Montesinos, J. (2016). Calcium pimelate supported on TiO₂ nanoparticles as isotactic polypropylene prodegradant. *Polymer Bulletin*, 73(1), 39–51. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1469-2>
- Gonzalez-Calderon, J. A., Castrejon-Gonzalez, E. O., Medellin-Rodriguez, F. J., Stribeck, N., & Almendarez-Camarillo, A. (2015a). Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with pimelic acid molecules: effect of linkage on β -crystal formation in an isotactic polypropylene (iPP) matrix. *Journal of Materials Science*, 50(3), 1457–1468. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8706-1>
- Gonzalez-Calderon, J. A., Vallejo-Montesinos, J., Almendarez-Camarillo, A., Montiel, R., & Pérez, E. (2016). Non-isothermal crystallization analysis of isotactic polypropylene filled with titanium dioxide particles modified by a dicarboxylic acid. *Thermochimica Acta*, 631(March), 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.007>
- Gonzalez-Calderon, J. A., Vallejo-Montesinos, J., Mata-Padilla, J. M., Pérez, E., & Almendarez-Camarillo, A. (2015b). Effective method for the synthesis of pimelic acid/TiO₂ nanoparticles with a high capacity to nucleate β -crystals in isotactic polypropylene nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 50(24), 7998–8006. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9365-6>
- González-Rodríguez, V. (2017). Aplicaciones de una modificación química superficial de partículas por ácidos dicarboxílicos en la autodispersión y nucleación cristalina inducida, (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

- Huang, J., Lu, X., Zhang, N., Yang, L., Yan, M., Liu, H., Zhang, G., & Qu, J. (2014). Study on the properties of nano-TiO₂/polybutylene succinate composites prepared by vane extruder. *Polymer Composites*, 35(1), 53-59. <https://doi.org/10.1002/pc.22633>
- Khaled, S. M., Sui, R., Charpentier, P. A., & Rizkalla, A. S. (2007). Synthesis of TiO₂-PMMA nanocomposite: Using methacrylic acid as a coupling agent. *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/la062879n>
- Lee, M. K., Uhm, Y. R., Rhee, C. K., & Lee, Y. B. (2010). Organic Suspension Behavior of Rutile TiO₂ Nanoparticles with High Specific Surface Area. *Materials Transactions*, 51(12), 2157–2161. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010245>
- Li, S., Xu, S., He, L., Xu, F., Wang, Y., & Zhang, L. (2010). Photocatalytic degradation of polyethylene plastic with polypyrrole/TiO₂ nanocomposite as photocatalyst. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 49(4), 400–406. <https://doi.org/10.1080/03602550903532166>
- Li, X., Hu, K., Ji, M., Huang, Y., & Zhou, G. (2002). Calcium dicarboxylates nucleation of β-polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.10913>
- Lin, Q. B., Li, H., Zhong, H. N., Zhao, Q., Xiao, D. H., & Wang, Z. W. (2014). Migration of Ti from nano-TiO₂-polyethylene composite packaging into food simulants. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 31(7), 1284–1290. <https://doi.org/10.1080/19440049.2014.907505>
- Liu, Y. B., Liu, W. Q., & Hou, M. H. (2007). Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 92(8), 1565–1571. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.003>
- Liufu, S. C., Xiao, H. N., & Li, Y. P. (2005). Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87(1), 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.011>

- Lu, Y., & Miller, J. D. (2002). Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256(1), 41–52. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8112>
- Luo, Y. B., Li, W. Da, Wang, X. L., Xu, D. Y., & Wang, Y. Z. (2009). Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO₂. *Acta Materialia*, 57(11), 3182–3191. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.03.022>
- Magalhães, F., Moura, F. C. C., & Lago, R. M. (2011). TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants. *Desalination*, 276(1–3), 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.061>
- Maimone, A., Camero, S., & Blanco, S. (2015). Characterization of Titanium Oxide Obtained By Heat Treatment and. *Revista de La Facultad de Ingeniería U.C.V*, 30, 189–200.
- Manosroi, J., Apriyani, M. G., Foe, K., & Manosroi, A. (2005). Enhancement of the release of azelaic acid through the synthetic membranes by inclusion complex formation with hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *International Journal of Pharmaceutics*, 293(1–2), 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.01.009>
- McNamara, D. P., Childs, S. L., Giordano, J., Iarriccio, A., Cassidy, J., Shet, M. S., Park, A. (2006). Use of a glutaric acid cocrystal to improve oral bioavailability of a low solubility API. *Pharmaceutical Research*, 23(8), 1888–1897. <https://doi.org/10.1007/s11095-006-9032-3>
- Meng, X., Wang, H., Qian, Z., Gao, X., Yi, Q., Zhang, S., & Yang, M. (2009). J. Huang, X. Lu, N. Zhang, L. Yang, M. Yan, H. Liu, G. Zhang, J. Qu, (2014). Preparation of photodegradable polypropylene/clay composites based on nanoscaled TiO₂ immobilized organoclay. *Polymer Composites*, 30, 543. <https://doi.org/10.1002/pc.20584>
- Michalak, M., Hakkarainen, M., & Albertsson, A. C. (2016). Recycling Oxidized Model Polyethylene Powder as a Degradation Enhancing Filler for

Polyethylene/Polycaprolactone Blends. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(1), 129–135. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00858>

Moro, P., Stampachiachiere, S., Donzello, M. P., Fierro, G., & Moretti, G. (2015). A comparison of the photocatalytic activity between commercial and synthesized mesoporous and nanocrystalline titanium dioxide for 4-nitrophenol degradation: Effect of phase composition, particle size, and addition of carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 359, 293-305.

Nakamoto K. (2000). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. *Journal of chemical education*, 77(9). 1122, DOI: 10.1021/ed077p1122.1

Nenadović, M., Potočnik, J., Ristić, M., Štrbac, S., Rakočević, Z., (2012). Surface modification of polyethylene by Ag⁺ and Au⁺ ion implantation observed by phase imaging atomic force microscopy. *Journal of Surface and Coatings Technology*. 206, 4242-4248. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.032>

Neouze, M.-A., & Schubert, U. (2008). Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly*, 139(3), 183–195. <https://doi.org/10.1007/s00706-007-0775-2>

Odegard, G. M., Clancy, T. C., & Gates, T. S. (2005). Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer*, 46(2), 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.022>

Ohtani, B., Adzuma, S., Nishimoto, S., & Kagiya, T. (1992). Photocatalytic Degradation of Polyethylene Film by Incorporated Extra-Fine Particles of Titanium-Dioxide. *Polymer Degradation and Stability*, 35(1), 53–60.

Ohtani, B., Li, D., & Abe, R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolate pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2), 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>

- Pablos, J. L., Abrusci, C., Marín, I., López-Marín, J., Catalina, F., Espí, E., & Corrales, T. (2010). Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, 95(10), 2057–2064. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.003>
- Patil, K. C., Chandrashekhar, G. V., George, M. V., & Rao, C. N. R. (1968). Infrared spectra and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates. *Canadian Journal of Chemistry*, 46(2), 257–265. <https://doi.org/10.1139/v68-040>
- Pazokifard, S., Esfandeh, M., Mirabedini, S. M., Mohseni, M., & Ranjbar, Z. (2013). Investigating the role of surface treated titanium dioxide nanoparticles on self-cleaning behavior of an acrylic facade coating. *Journal of Coatings Technology Research*, 10(2), 175–187. <https://doi.org/10.1007/s11998-012-9428-4>
- Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W., Castells, J., tr., Camps, F., tr. (1989). Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, 2 ed. Rev., España, Alambra.
- Quiles-Díaz, S., Enrique-Jimenez, P., Papageorgiou, D. G., Ania, F., Flores, A., Kinloch, I. A., Salavagione, H. J. (2017). Influence of the chemical functionalization of graphene on the properties of polypropylene-based nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 100, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.04.019>
- Rabek, J. F. (1995). *Polymer Photodegradation: Mechanism and Experimental Methods*. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1>
- Ratova, M., & Mills, A. (2015). Antibacterial titania-based photocatalytic extruded plastic films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 299, 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.11.014>
- Roy, P. K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S. N., & Choudhary, V. (2007). Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised

- polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6), 1151–1160.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.010>
- RSC - Advancing the Chemical Sciences. (2016). TiO₂ : Manufacture of Titanium Dioxide. *Royal Society of Chemistry*, (207890), 5.
- Siddiquey, I. A., Ukaji, E., Furusawa, T., Sato, M., & Suzuki, N. (2007). The effects of organic surface treatment by methacryloxypropyltrimethoxysilane on the photostability of TiO₂. *Materials Chemistry and Physics*, 105(2–3), 162–168.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.017>
- Smith, B. (1998). *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. CRC Press LLC. New York.
- Soares, I. L., Chimanowsky, J. P., Luetkmeyer, L., da Silva, E. O., Souza, D. de H. S., & Tavares, M. I. B. (2015). Evaluation of the Influence of Modified TiO₂ Particles on Polypropylene Composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(8), 5723–5732. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10041>
- Sperling, L. H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science*. *Journal of Chemical Education* (Vol. 78). <https://doi.org/10.1021/ed078p1469.1>
- Strbac, S., Nenadovic, M., Rajakovic, L., & Rakocevic, Z. (2010). Chemical surface composition of the polyethylene implanted by Ag⁺ ions studied by phase imaging atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, 256(12), 3895–3899.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.046>
- Suttioponparnit, K., Jiang, J., Sahu, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T., & Biswas, P. (2011). Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1–8.
<https://doi.org/10.1007/s11671-010-9772-1>
- Tavares, A. C., Gulmine, J. V., Lepienski, C. M., & Akcelrud, L. (2003). The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. *Polymer*

Degradation and Stability, 81(2), 367–373. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00108-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00108-3)

Tests, A. W., Tests, W., & Materials, R. (2001). Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable. *Changes*, 14, 1–5. <https://doi.org/10.1520/D5208-09.2>

Tfo. (2010). Plastic Packaging Films & Laminates; Properties, Specifications & Purchasing, 1–39. Retrieved from <http://www.iica.int/>

Thomas, R. T., & Sandhyarani, N. (2013). Enhancement in the photocatalytic degradation of low density polyethylene–TiO₂ nanocomposite films under solar irradiation. *RSC Advances*, 3(33), 14080. <https://doi.org/10.1039/c3ra42226g>

Tidjani, A. (2000). Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 68(3), 465–469. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00039-2)

Tobaldi, D. M., Pullar, R. C., Seabra, M. P., & Labrincha, J. A. (2014). Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO₂ P25®. *Materials Letters*, 122, 345–347.

Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., & Veleza, L. (1999). Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, 63(2), 253–260. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00102-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00102-5)

Vallejo-Montesinos, J., Cesar, J., Martínez, L., Montejano-carrizales, J. M., Pérez, E., Pérez, J. B., & Almendárez, A. (2017). Passivation of Titanium Oxide in Polyethylene Matrices using Polyelectrolytes as Titanium Dioxide Surface Coating. *Mechanics, Materials Science & Engineering*, 8(March). <https://doi.org/10.2412/mmse.96.48.950>

Vasile, C., & Pascu, M. (2005) *Practical Guide to Polyethylene, RAPRA Technology, Shrewsbury*.1-85957-493-9.

- Wade, Jr., L.G. (2012). *Química Orgánica Vol 2*, 744.
- Waldo Mendoza, M. A. (2017). Passivation of the photocatalytic effect of TiO₂ particles integrated in plastics for outdoor use, (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- White, B., Banerjee, S., O'Brien, S., Turro, N. J., & Herman, I. P. (2007). Zeta-potential measurements of surfactant-wrapped individual single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*(37), 13684-13690.
- Wu, T. K., Lin, S. Y., Lin, H. L., & Huang, Y. T. (2011). Simultaneous DSC-FTIR microspectroscopy used to screen and detect the co-crystal formation in real time. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, *21*(10), 3148–3151. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2011.03.001>
- Xing, Y., Li, X., Zhang, L., Xu, Q., Che, Z., Li, W., Li, K. (2012). Effect of TiO₂nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film. *Progress in Organic Coatings*, *73*(2–3), 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.11.005>
- Yang, L., Ray, M. B., & Yu, L. E. (2008). Photooxidation of dicarboxylic acids-Part I: Effects of inorganic ions on degradation of azelaic acid. *Atmospheric Environment*, *42*(6), 856–867. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.029>
- Yang, R., Christensen, P. A., Egerton, T. A., White, J. R., & Maltby, A. (2010). Spectroscopic studies of photodegradation of polyethylene films containing TiO₂ nanoparticles. *Journal Applied Polymer Science*, 95-1533. <https://doi.org/10.1002/app.31669>
- Yang, R., Li, Y., & Yu, J. (2005). Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles. *Polymer Degradation and Stability*, *88*(2), 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.12.005>
- Yildirim, M. A. and H. (2010). Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene and High Density Polyethylene Matrix Composites Reinforced with Surface Modified

Nano Sized TiO₂ Particles, 4(10), 231–237. Retrieved from <http://waset.org/publications/6311> PU - World Academy of Science, Engineering and Technology NX - International Science Index 46, 2010

Zapata, P. A., Rabagliati, F. M., Lieberwirth, I., Catalina, F., & Corrales, T. (2014). Study of the photodegradation of nanocomposites containing TiO₂ nanoparticles dispersed in polyethylene and in poly(ethylene-co-octadecene). *Polymer Degradation and Stability*, 109, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.020>

Zhang, L., Zhang, Q., Xie, H., Guo, J., Lyu, H., Li, Y., Guo, Z. (2017). Electrospun titania nanofibers segregated by graphene oxide for improved visible light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.056>

Zhang, Z., Tao, Y., Yang, Z., & Mai, K. (2008). Preparation and characteristics of nano-CaCO₃ supported beta-nucleating agent of polypropylene. *European Polymer Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.04.022>

Zhang, Z., Wang, C., Junping, Z., & Mai, K. (2012). β -Nucleation of pimelic acid supported on metal oxides in isotactic polypropylene. *Polymer International*, 61(5), 818–824. <https://doi.org/10.1002/pi.4148>

Zou, P., Tang, S., Fu, Z., & Xiong, H. (2009). Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of modified rape straw flour/high-density polyethylene composites. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(4), 837–846. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2008.06.010>