

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA DE ZnO EN LA  
FOTOOXIDACIÓN DE POLIPROPILENO**

PRESENTA:

**L.Q.I. KAREN ADRIANA BUSTOS TORRES**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

NOVIEMBRE DE 2012

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA DE ZnO EN LA  
FOTOOXIDACIÓN DE POLIPROPILENO**

**PRESENTA:**

**L.Q.I. KAREN ADRIANA BUSTOS TORRES**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**NOVIEMBRE DE 2012**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

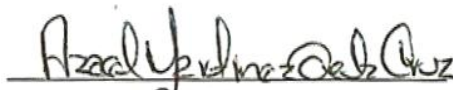
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA DE ZnO EN LA FOTOOXIDACIÓN DE POLIPROPILENO", realizada por el alumno KAREN ADRIANA BUSTOS TORRES, con número de matrícula 1300419, sea aceptada para su defensa como opción al grado Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Asesor

Dra. Sofía Vázquez Rodríguez



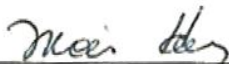
Co-asesor

Dr. Azael Martínez de la Cruz



Revisor

Dra. Adalí Castañeda Facio



Vo.Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L. Noviembre 2012

## Dedicatoria

*Esta tesis está dedicada principalmente a Dios, por darme la vida a través de mis padres, y por supuesto a ellos, quienes son el pilar fundamental en todo lo que soy, en mi educación académica y personal, por su incondicional apoyo en cada paso que doy y confiar en mis decisiones. Todo esto es posible gracias a ustedes.*

*SJNHNNEEMQTYJNPRJ*

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de estos estudios de Maestría. Además, por el apoyo recibido al Proyecto de Investigación de Ciencia Básica 106176.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme realizar mis estudios de Maestría en esta institución.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por las facilidades prestadas para la realización del trabajo experimental de este proyecto.

A la Incubadora de Nanotecnología del Estado de Nuevo León, en especial al Doctor Servando Aguirre T. y a la Doctora Fátima Pérez R., por las facilidades prestadas para la extrusión de los materiales compuestos.

Al Laboratorio de Ecomateriales de la Facultad de Ingeniería Civil, por el acceso a sus instalaciones durante la exposición de las películas en la cámara de intemperismo.

Al Doctor Daniel Sánchez Martínez por el apoyo brindado en los análisis de Difracción de Rayos X y área superficial BET de las nanoestructuras.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, en especial al Doctor Roberto Benavides Cantú y la Maestra en Ciencias María Concepción González Cantú por el apoyo recibido en la caracterización de los nanocompuestos.

A mi directora de tesis, Doctora Sofía Vázquez Rodríguez por darme la oportunidad de trabajar con ella, compartirme sus conocimientos y por su paciencia durante el desarrollo del proyecto.

A mi co-asesor, Doctor Azael Martínez de la Cruz, por su contribución durante la realización de esta investigación y el tiempo invertido en la revisión del presente manuscrito.

A la Doctora Adalí Castañeda Facio, por su valioso tiempo empleado en la revisión de este documento.

Extiendo también un sincero agradecimiento a la Doctora Selene Sepúlveda Guzmán, por su disponibilidad y generosidad para compartir su experiencia y amplio conocimiento acerca de los nanomateriales utilizados en este trabajo.

A Dios, por haberme prestado vida para desarrollar el presente proyecto de tesis y lograr culminar mis estudios de maestría. Gracias por llenar mi vida de dicha y bendiciones.

A mis compañeros del grupo de investigación, por sus consejos y el tiempo que compartimos, tanto en el laboratorio como fuera de él.

A mi compañero de maestría pero sobre todo amigo, Fernando Antonio Blanco Flores, que compartió conmigo experiencias profesionales y personales de gran valor.

A mi familia, por su amor, comprensión y principalmente, por el apoyo que me brindaron para continuar preparándome profesionalmente. Todos ustedes son mi ejemplo de superación.

Y finalmente, debo agradecer de manera especial a Manuel Alejandro González Ábrego, que sin su amor, inspiración y colaboración habría sido imposible cumplir esta meta tan importante en mi vida. Gracias por darme ánimo para vencer las adversidades que se me presentaron en el ámbito profesional y personal. Sé que cuento contigo siempre.

# INDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION.....</b>	<b>3</b>
1.1 Generalidades del polipropileno .....	3
1.2 Reciclaje de polipropileno.....	5
1.2.1 <i>Reciclaje mecánico</i> .....	6
1.2.2 <i>Reciclaje de materia prima</i> .....	7
1.2.3 <i>Reciclaje térmico</i> .....	7
1.3 Degradación de polipropileno.....	8
1.3.1 <i>Degradación mecanoquímica</i> .....	9
1.3.2 <i>Degradación catalítica</i> .....	10
1.3.3 <i>Biodegradación</i> .....	10
1.3.4 <i>Degradación térmica y oxidativa</i> .....	11
1.3.5 <i>Degradación fotooxidativa</i> .....	12
1.3.5.1 <i>Incorporación de fotocatalizadores a poliolefinas</i> .....	18
1.4 Antecedentes .....	20
1.5 Hipótesis.....	24
1.6 Objetivo General .....	24
1.7 Objetivos Específicos .....	24
<b>CAPITULO 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
2.1. Introducción.....	25



2.2. Procedimiento Experimental.....	26
2.2.1 Materiales .....	26
2.2.2 Preparación de nanoestructuras de ZnO.....	27
2.2.3 Caracterización de las nanoestructuras de ZnO.....	28
2.2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	28
2.2.3.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	28
2.2.3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> (BET).....	29
2.2.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	29
2.2.3.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	30
2.2.4 Preparación de películas de nanocompuestos de PP/ZnO.....	30
2.2.5 Caracterización de las películas de PP/ZnO.....	33
2.2.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	33
2.2.5.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	33
2.2.6 Exposición de películas en cámara de intemperismo .....	34
2.2.7 Caracterización de las películas de PP/ZnO tras la exposición .....	34
2.2.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR). .....	35
2.2.7.2 Análisis Gravimétrico.....	35
2.2.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	36
2.2.7.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	36
<b>CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>37</b>
3.1 Síntesis de nanoestructuras de ZnO .....	37
3.2 Caracterización estructural.....	38
3.3 Propiedades morfológicas .....	42

3.4 Propiedades ópticas .....	49
3.5 Propiedades texturales.....	51
3.6 Distribución de nanoestructuras de ZnO en PP .....	52
3.7. Propiedades ópticas de los nanocompósitos de PP/ZnO.....	55
3.8. Efecto de la morfología de las nanoestructuras de ZnO en la fotooxidación de PP .....	56
3.8.1. Cambios superficiales de los nanocompósitos de PP/ZnO expuestos a irradiación de lámparas de arco de xenón. ....	57
3.8.2. Formación de grupos oxigenados en las películas de PP/ZnO .....	63
3.8.3 Análisis gravimétrico de los nanocompósitos durante su irradiación	75
3.8.4 Cambios en la distribución de peso molecular.....	80
<b>CAPITULO 4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>85</b>
ANEXO I. Análisis de Infrarrojo de los Nanocompósitos .....	86
ANEXO II. Determinación de la energía de banda prohibida para diferentes nanoestructuras de ZnO.....	94
ANEXO III. Mecanismo de fotooxidación de PP con ZnO .....	97
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>101</b>

## INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo de fotooxidación del polipropileno. ....	14
Esquema 2. Mecanismo de fotogeneración de huecos y electrones para el ZnO. .....	20
Esquema 3. Dímero de ácido carboxílico. ....	65
Esquema 4. Forma general de un ácido carboxílico R-metilado.....	66
Esquema 5. Mecanismo de $\beta$ -escisión de PP.....	78
Esquema 6. Mecanismo de iniciación indirecto de la fotooxidación de PP con ZnO.....	97
Esquema 7. Mecanismo de iniciación directo de PP con ZnO.....	98
Esquema 8. Formación de radicales peroxilo en el PP.....	98
Esquema 9. Formación de hidroperóxidos en el PP.....	99
Esquema 10. Formación de radicales alcoxi en el PP.....	99
Esquema 11. Ruptura $\beta$ de los radicales alcoxi en el PP.....	100
Esquema 12. Reacción de terminación mediante combinación de radicales en el PP.....	100

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de homopolímeros y copolímeros de polipropileno .....	4
Tabla 2. Nomenclatura de los nanocompuestos preparados con distintas composiciones.....	32
Tabla 3. Relación de intensidad de los planos (002)/(101) de las nanoestructuras de ZnO y la muestra comercial.....	40
Tabla 4. Periodo de inducción para las películas de PP/ZnO-C y el PP virgen.	69
Tabla 5. Peso molecular y polidispersidad de PP virgen y nanocompuestos selectos.....	81

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de emisión de cámara Q-Sun Xe-3-HS con filtro de 340 nm utilizada.....	26
Figura 2. Diagrama de mini-extrusor Rondol de doble husillo co-rotatorio. ....	31
Figura 3. Nanoestructuras de ZnO con morfología tipo a) nanobarra y b) cuasiesférica.....	37
Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de nanopartículas cuasiesféricas, nanobarras y partículas comerciales. ....	39
Figura 5. Estructura cristalina del ZnO.....	41
Figura 6. Imágenes de SEM de las muestras de ZnO, a) y d) NP cuasiesféricas; b) y e) nanobarras; c) y f) partículas comerciales. ....	42
Figura 7. Micrografías de TEM en campo claro de NP cuasiesféricas de ZnO a diferentes magnificaciones. ....	43
Figura 8. Micrografías de TEM en campo claro de partículas comerciales de ZnO a diferentes magnificaciones.....	44
Figura 9. Micrografías de TEM en campo claro de nanobarras de ZnO a diferentes magnificaciones. ....	45
Figura 10. a) Micrografías de HRTEM de NP cuasiesféricas de ZnO y b) Patrón de TEM/SAED de NP cuasiesféricas.....	47
Figura 11. a) Micrografías de HRTEM de nanobarras de ZnO y b) Patrón de TEM/SAED de nanobarras. ....	48
Figura 12. Patrón de TEM/SAED de ZnO comercial.....	49

Figura 13. Espectros de reflectancia difusa y valores de $E_g$ de los fotocatalizadores sintetizados.....	51
Figura 14. Imágenes de SEM de las películas criofracturadas, a y b) PP/ZnO-1.00C, c y d) PP/ZnO-1.00B, e y f) PP/ZnO-1.00A.....	54
Figura 15. Espectros de reflectancia difusa de nanocompuestos selectos y PP virgen.....	56
Figura 16. Aspecto físico de las películas de los distintos nanocompuestos antes y después de 266 h de exposición.....	57
Figura 17. Micrografías de SEM de la morfología superficial del PP virgen tras 203 h de exposición, a) 1000x y b) 1600x. ....	60
Figura 18. Micrografías de SEM de la morfología superficial del nanocompuesto PP/ZnO-1.00C tras 203 h de exposición, a) 1000x y b) 2000x. ....	61
Figura 19. Micrografías de SEM de la morfología superficial del nanocompuesto PP/ZnO-1.00B tras 203 h de exposición, a) 800x y b) 2000x. ....	62
Figura 20. Micrografías de SEM de la morfología superficial del nanocompuesto de PP/ZnO-1.00A tras 203 h de exposición, a) 800x y b) 1600x. ....	63
Figura 21. Espectros FTIR de PP a) antes y b) después de 266 h de exposición. ....	64
Figura 22. Espectros FTIR de nanocompuestos selectos después de 266 h de exposición, a) PP/ZnO-1.00B, b) PP/ZnO-1.00A, c) PP/ZnO-1.00C.....	67
Figura 23. Evolución a través del tiempo del índice de carbonilo de los nanocompuestos PP/ZnO-C con diferentes concentraciones de ZnO. ....	69

Figura 24. Evolución a través del tiempo del índice de carbonilo de los nanocompósitos PP/ZnO-B con diferentes concentraciones de ZnO. ....	70
Figura 25. Evolución a través del tiempo del índice de carbonilo de los nanocompósitos PP/ZnO-A con diferentes concentraciones de ZnO. ....	71
Figura 26. Evolución a través del tiempo del índice de carbonilo de los diferentes nanocompósitos con 1.00% de ZnO. ....	73
Figura 27. Evolución a través del tiempo del cambio en peso de los nanocompósitos con distintas morfologías de ZnO al 1.00%. ....	76
Figura 28. Evolución a través del tiempo del cambio en peso de PP/ZnO-C....	77
Figura 29. Evolución a través del tiempo del cambio en peso de PP/ZnO-B....	79
Figura 30. Evolución a través del tiempo del cambio en peso de PP/ZnO-A....	80
Figura 31. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP a través del tiempo.....	87
Figura 32. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.25C a través del tiempo. ....	87
Figura 33. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.50C ZnO a través del tiempo. ....	88
Figura 34. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.75C ZnO a través del tiempo. ....	88
Figura 35. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-1.00C a través del tiempo. ....	89
Figura 36. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.25B a través del tiempo. ....	89

Figura 37. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.50B a través del tiempo. ....	90
Figura 38. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.75B a través del tiempo. ....	90
Figura 39. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-1.00B a través del tiempo. ....	91
Figura 40. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.25A a través del tiempo. ....	91
Figura 41. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.50A a través del tiempo. ....	92
Figura 42. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.75A a través del tiempo. ....	92
Figura 43. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-1.00A a través del tiempo ....	93
Figura 44. Determinación del band gap óptico de ZnO-C mediante el método de Kubelka-Munk. ....	95
Figura 45. Determinación del band gap óptico de ZnO-B mediante el método de Kubelka-Munk. ....	95
Figura 46. Determinación del band gap óptico de ZnO-A mediante el método de Kubelka-Munk. ....	96



## RESUMEN

En la actualidad el polipropileno (PP) es uno de los polímeros más consumidos a nivel mundial, con una tasa de crecimiento al alza, razón por la cual, su acumulación en el entorno como producto de desecho es de gran importancia. Una alternativa de interés actual para el manejo de estos desechos poliméricos es la fotooxidación mediante la incorporación de un semiconductor que actúe como catalizador del proceso. Sin embargo, un aspecto en el cual no se ha hecho suficiente énfasis, es en el impacto de la morfología del semiconductor sobre el grado de fotooxidación. En el presente trabajo, se estudió este efecto mediante el análisis de la fotooxidación de nanocompuestos de PP con distintas nanoestructuras de ZnO como fotocatalizador. Las nanoestructuras estudiadas fueron nanobarras y nanopartículas (NP) cuasiesféricas, además de analizarse una muestra comercial de ZnO. Las partículas de ZnO fueron incorporadas al PP mediante extrusión en concentraciones de 0.25%, 0.50%, 0.75% y 1.00% y posteriormente fueron preparadas películas por moldeo por compresión. Las películas fueron expuestas durante 266 h en una cámara de simulación solar con lámpara de arco de xenón y filtro de 340 nm. La fotooxidación de los nanocompuestos fue monitorizada periódicamente mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para observar la formación de productos de oxidación, análisis gravimétrico para cuantificar la pérdida en peso debido a la formación de productos volátiles y mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) para analizar los cambios en la superficie a causa de la fotooxidación. Adicionalmente, se utilizó

cromatografía de permeación en gel (GPC) para observar el grado de ruptura promovido por cada morfología en las cadenas poliméricas.

Los resultados obtenidos indicaron que la morfología de las nanoestructuras de ZnO tiene una importante influencia sobre la fotooxidación del PP; observándose incluso efectos contrarios entre sí al variarse la morfología de NP cuasiesféricas a nanobarras. Se observó un efecto catalítico en la fotooxidación al utilizarse NP cuasiesféricas, manifestándose como una reducción del tiempo de inducción, además de un incremento en el índice de carbonilo, en la pérdida de peso y en la erosión de la superficie de las películas, comparado con el PP virgen. Por su parte, la disminución de peso molecular promedio resultó equiparable con la observada en el PP virgen para el punto analizado. En contraste, las nanobarras tuvieron un efecto estabilizador, al inhibir la fotooxidación del PP, y en consecuencia, la ruptura de las cadenas poliméricas durante periodos de tiempo más largos. Lo anterior se vio traducido en una menor cantidad de imperfecciones en la superficie de las películas. Finalmente, las partículas comerciales de ZnO presentaron un comportamiento intermedio, en función de la concentración y el tiempo de exposición, lo cual se atribuyó a su morfología heterogénea.

# CAPITULO 1.

## INTRODUCCION

### 1.1 Generalidades del polipropileno

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico que pertenece a la familia de las poliolefinas. Se produce a través de la polimerización del propileno, un subproducto gaseoso de la refinación del petróleo, en presencia de un catalizador estereoespecífico, a una temperatura dada y una presión cuidadosamente controladas <sup>(1)</sup>.

El PP se produce comercialmente en distintas formas, dependiendo de las propiedades deseadas. El homopolímero de PP contiene únicamente el monómero propileno en la cadena polimérica. Proporciona rigidez y tenacidad pero muestra una pobre resistencia al impacto a bajas temperaturas y una claridad muy baja para algunas aplicaciones (Tabla 1). Sus principales aplicaciones son: alfombras, pañales desechables, interiores de automóviles, electrodomésticos, contenedores, muebles y juguetes <sup>(1)</sup>.

Los copolímeros de PP contienen uno o más tipos diferentes de monómeros en la cadena polimérica. Los copolímeros al azar se producen al agregar ya sea etileno, 1-buteno o 1-hexeno durante la reacción de polimerización. Éstos se utilizan en aplicaciones donde se requiere una mayor claridad, un menor punto de fusión, buena resistencia al impacto y una barrera

contra la humedad. Entre estas aplicaciones se encuentran: botellas y empaques para material médico y alimentos, juguetes, contenedores reutilizables para alimentos, envoltorios de cigarrillos, ropa y juegos <sup>(1)</sup>.

Los copolímeros para impacto se forman mediante la adición de hule de etileno-propileno (EPR), monómero etileno-propileno-dieno (EPDM), polietileno o plastómeros. Se utilizan en aplicaciones que requieren una alta resistencia al impacto a bajas temperaturas tales como: la fabricación de maletas, muebles para exterior, utensilios del hogar, aplicaciones automotrices, etc. <sup>(1)</sup>.

Tabla 1. Propiedades de homopolímeros y copolímeros de polipropileno <sup>(2)</sup>

Propiedad	PP Homopolímero	PP Copolímero aleatorio	PP Copolímero de impacto
Módulo de Young (MPa)	1400	800	1250
Resistencia al impacto (kJm <sup>-2</sup> ) <sup>a</sup> -20 °C	10	13	90
Dureza a la indentación por bola (MPa)	80	50	57
Punto de fusión (°C)	162	146	162
Transparencia <sup>b</sup> (%)	35	52	5
Índice de fluidez (MFI) 230/2.16 (cm <sup>3</sup> /10min)	7	2.5	6

<sup>a</sup>No se observó fractura a 20 °C.

<sup>b</sup>Usando discos moldeados por inyección de 1 mm.

## 1.2 Reciclaje de polipropileno

El polipropileno es uno de los termoplásticos más utilizados, pues se ubica en segunda posición en cuanto a consumo, después del polietileno. Tan sólo en Estados Unidos en 2008 se produjeron 10 millones 520 mil toneladas de desechos plásticos de los cuales el 13.3% fueron PP <sup>(3)</sup>. Entre el año 2009 y 2010 la demanda global de PP se incrementó en un 6.8% <sup>(4)</sup>, alcanzando un consumo de 48.4 millones de toneladas <sup>(5)</sup>. Se espera que en el periodo 2010-2015 el consumo global de PP crezca con una tasa anual promedio del 5% <sup>(4)</sup>, lo cual ilustra la creciente demanda de este polímero y la necesidad de medidas para evitar su acumulación, ya que, a diferencia de los polímeros naturales, el PP no es biodegradable <sup>(1)</sup>.

Debido a la alta relación volumen/peso, los plásticos se han vuelto una de las formas más visibles de desecho en la sociedad, y se considera a los plásticos como la principal causa de un mayor incremento de basura en los rellenos sanitarios <sup>(1)</sup>. Aunque la mayor parte de los polímeros puros se degradan rápidamente bajo condiciones de calor, luz, humedad y contaminantes, los plásticos modernos están diseñados y químicamente estabilizados para tener una vida útil larga. Algunos productos plásticos son reciclados mecánicamente para elaborar otros productos, otros son incinerados para aprovecharlos como fuente de energía, y aquéllos utilizados en la industria del empaque son confinados en rellenos sanitarios, como se describirá en las secciones siguientes.

### 1.2.1 Reciclaje mecánico

El método más utilizado es el reciclaje mecánico, el cual consiste en la recolección, separación, limpieza, triturado, fundido, y regranulado del polímero para utilizarse en nuevos productos de consumo. El material original permanece sin gran cambio en su consistencia y su estructura polimérica se mantiene. Este reciclaje es útil cuando hay disponible una gran cantidad de componentes plásticos del mismo tipo, lo cual evita costos añadidos por la separación de plásticos de distinto tipo <sup>(1)</sup>.

Para obtener resinas reprocessadas de alta calidad es necesario obtener fracciones plásticas que estén compuestas substancialmente por un único polímero, por lo cual es necesario aplicar algún método de separación. Estos métodos hacen uso de las diferencias en densidad y propiedades electrostáticas entre distintos polímeros. Así, las poliolefinas de baja densidad (como polietileno y polipropileno) se separan de materiales de mayor densidad como el cloruro de polivinilo, poliestireno o polietilentereftalato mediante centrifugación o flotado. Posteriormente, los polímeros de mayor densidad pueden separarse aun más utilizando métodos de procesamiento electrostático, que explotan las diferentes capacidades de carga eléctrica de los polímeros.

La diversidad de aplicaciones para plásticos hace que el reciclaje mecánico sea difícil y costoso, además las resinas recicladas por lo general no reciben aprobación para algunas aplicaciones tales como las que involucran contacto con alimentos.

### *1.2.2 Reciclaje de materia prima*

En esta técnica los polímeros se descomponen a sus monómeros constituyentes o en hidrocarburos líquidos o gaseosos <sup>(1)</sup>. En el caso de los polímeros olefínicos tales como el polipropileno, polietileno y poliestireno, éstos se convierten en materia prima petroquímica mediante pirólisis (calentamiento en ausencia de aire), hidrogenación (calentamiento en presencia de catalizadores en una atmósfera rica en hidrógeno), o gasificación (calentamiento en presencia de oxígeno). La mezcla de aceites de hidrocarburo y gas sintético resultante de la pirólisis y la hidrogenación puede ser reprocesada en una refinería y utilizada como materia prima en la producción de plásticos; mientras que la mezcla de gases obtenida de la gasificación es útil en procesos como la producción de metanol <sup>(6, 7)</sup>.

Este tipo de reciclaje se está volviendo una alternativa al reciclaje mecánico convencional ya que puede acomodar mezclas de plásticos y producir crudo o monómeros con propiedades semejantes al material virgen.

### *1.2.3 Reciclaje térmico*

En el reciclaje térmico o incineración, mezclas de desecho plástico experimentan una combustión controlada y el calor producido puede utilizarse como sustituto para el petróleo, el gas o el carbón o para generar energía en plantas eléctricas <sup>(1)</sup>. Los componentes plásticos tienen aproximadamente el mismo calor energético que el crudo del cual se produjeron y el reciclaje térmico

puede ser utilizado para reducir el uso de combustible fósil en aplicaciones de generación de energía, proveyendo un uso secundario al material <sup>(6)</sup>.

El polipropileno se quema para formar los productos de combustión típicos, dióxido de carbono y agua. Las instalaciones de conversión de desperdicios a energía deben ser de tamaño relativamente grande y quemar grandes cantidades de mezclas de polímeros para obtener beneficios económicos. Las deficiencias que presenta la incineración incluyen la generación de sustancias tóxicas y corrosivas, tales como dioxanos y ácido clorhídrico, aunque su producción es relativamente baja. Además el residuo de ceniza debe ser confinado aunque es inerte y representa sólo una fracción del volumen del material plástico original <sup>(8, 9, 10)</sup>.

### **1.3 Degradación de polipropileno**

Una alternativa para el manejo de los desechos plásticos es la degradación controlada, en la cual ocurren cambios en las propiedades de los polímeros debido a reacciones químicas, físicas o biológicas que ocasionan rupturas de enlaces y las transformaciones químicas consecuentes. La degradación refleja cambios en las propiedades del material (mecánicas, ópticas, eléctricas, entre otras) produciendo un material frágil, con erosiones y separación de fases. Dependiendo de la forma en que se genere la degradación del polímero se puede clasificar en: degradación mecanoquímica, degradación



catalítica, biodegradación, degradación térmica y oxidativa, degradación fotooxidativa.<sup>(11, 12)</sup>.

### *1.3.1 Degradación mecanoquímica*

La degradación mecanoquímica involucra la degradación del polímero bajo condiciones de esfuerzo mecánico y mediante tratamiento ultrasónico fuerte. La descomposición de las cadenas moleculares bajo esfuerzos cortantes por lo general es asistida mediante una reacción química y es conocida como degradación mecanoquímica. La mecanodegradación de polímeros en fundido ocurre en términos de procesos de radicales libres. En este procesamiento la distribución de peso molecular disminuye y hay una correlación cuantitativa entre rupturas, entrecruzamientos y la concentración de dobles enlaces, así como un aumento en las ramificaciones de cadena larga debido a reacciones laterales de los radicales<sup>(13)</sup>.

Cuando se aplica un esfuerzo excesivo, la cadena molecular se rompe y genera un par de radicales libres, los cuales participan en reacciones secundarias. En presencia de oxígeno, la primera reacción que ocurre es la formación de radicales peroxi ( $\text{ROO}\cdot$ ), los cuales provocan la ruptura de la cadena polimérica, principalmente en las zonas amorfas del polímero. Esta degradación puede ocurrir también mediante ultrasonido de alta intensidad el cual somete al polímero a vibraciones mecánicas intensas<sup>(14)</sup>.

### *1.3.2 Degradación catalítica*

La transformación catalítica de polímeros de desecho produce gases y aceites de interés comercial elevado. La adición de un catalizador no sólo mejora la calidad de los productos obtenidos de la pirólisis, sino que también permite la selectividad hacia cierto producto deseado. Los catalizadores ácidos sólidos, por ejemplo, favorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno debido a la presencia de sitios ácidos.

### *1.3.3 Biodegradación*

La biodegradación es la transformación bioquímica de compuestos y su mineralización por microorganismos. La mineralización de los compuestos orgánicos produce dióxido de carbono y agua bajo condiciones aerobias, y metano y dióxido de carbono bajo condiciones anaerobias. La biodegradación ocurre a través de cuatro mecanismos: solubilización, formación de carga seguida por disolución, hidrólisis y degradación catalizada por enzimas. Durante la biodegradación pueden ocurrir algunos de los siguientes procesos: cambio en las propiedades superficiales, pérdida de propiedades mecánicas, asimilación por microorganismos, degradación por enzimas, ruptura de la cadena polimérica y subsecuente reducción del peso molecular promedio del polímero. Los metabolitos liberados por la biodegradación deben ser no tóxicos al ambiente y deben distribuirse a través de los ciclos de carbono, nitrógeno y azufre <sup>(15, 16)</sup>.

El ataque que experimenta el polímero durante la degradación biológica es causado por agentes catalíticos biológicos, tales como enzimas; y depende de la susceptibilidad del polímero al ataque microbiano.

#### *1.3.4 Degradación térmica y oxidativa*

La degradación fotoquímica y la degradación térmica son similares y son clasificadas como degradación oxidativa, con la principal diferencia entre ellas en el origen del paso de iniciación que promueve el ciclo autooxidativo. Otra diferencia es que las reacciones térmicas ocurren a través de la masa del polímero mientras que las reacciones fotoquímicas ocurren únicamente en la superficie. La degradación térmica de los polímeros ocurre a través de degradación aleatoria de las cadenas iniciada por la radiación térmica. La despolimerización no ocurre necesariamente en la terminación de la macromolécula en el caso de la degradación térmica, sino en imperfecciones en la estructura de la cadena (fragmento de iniciador, peróxido o enlaces éter) donde existe un enlace débil. Las poliolefinas son sensibles a la oxidación térmica debido a impurezas generadas durante su manufactura a altas temperaturas. Los mecanismos de oxidación dependen de la temperatura y conducen a una heterogeneidad química y molecular y a una disminución de las propiedades mecánicas. Otros factores de los que depende son la velocidad de calentamiento, la presión, el medio de reacción y la geometría del reactor.

La degradación térmica de los polímeros consiste en dos reacciones distintas que ocurren simultáneamente en el reactor. Una es la ruptura de enlaces aleatoria, la cual ocasiona una disminución del peso molecular; y la otra, es la ruptura de los enlaces C-C terminales de la cadena, generando productos volátiles.

### *1.3.5 Degradación fotooxidativa*

La fotodegradación controlada de polímeros mediante procesos fotooxidativos es el proceso de descomposición del material por acción de la luz, lo cual es considerado una de las principales fuentes de daño en sustratos poliméricos en condiciones ambientales. La mayor parte de los polímeros sintéticos son susceptibles a la degradación por UV. Normalmente la radiación del UV cercano (290-400 nm) proveniente del sol determina la vida útil de los polímeros en condiciones de exterior. La radiación UV tiene suficiente energía como para romper el enlace C-C, y la longitud de onda más dañina para un plástico específico dependerá de los enlaces presentes en el polímero (por ejemplo, 370 nm para PP). La fotodegradación cambia las propiedades físicas y ópticas del plástico, ocasionando amarillamiento, cambio de propiedades mecánicas, cambios en peso molecular y la distribución del peso molecular.

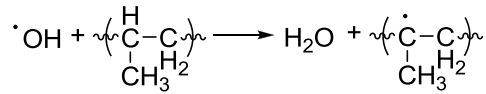
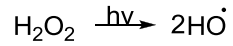
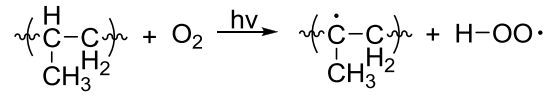
Los mecanismos de degradación y reacciones de oxidación están determinados por la presencia de grupos químicos y/o impurezas en el polímero, los cuales absorben cuantos de luz y forman estados excitados. Bajo

condiciones normales, la mayoría de las moléculas orgánicas están en un estado basal, es decir, en el estado de menor energía. Sin embargo, cuando las moléculas absorben radiación, los electrones se promueven a niveles energéticos más altos, dependiendo de la energía de la radiación. Posteriormente, la energía absorbida se disipa, ya sea en procesos radiativos, tales como la fluorescencia y la fosforescencia, o mediante procesos no radiativos. En éstos, la energía es convertida y, dependiendo de la energía disponible, el entorno y la estructura química de la molécula, puede conducir a la formación de radicales libres, a la abstracción de un átomo de hidrógeno, a la fotosensitización, a la descomposición, a la fotodimerización o a un reacomodo intramolecular<sup>(17, 18)</sup>. Estas reacciones fotoquímicas primarias son seguidas por reacciones secundarias, principalmente con oxígeno, conduciendo a la fotooxidación<sup>(17, 18)</sup>.

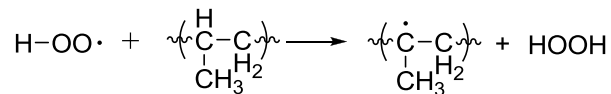
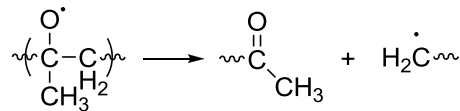
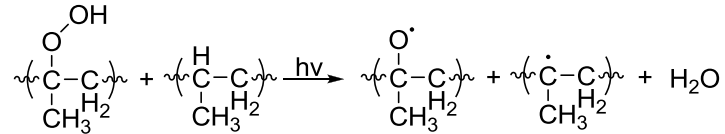
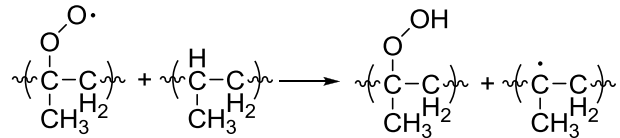
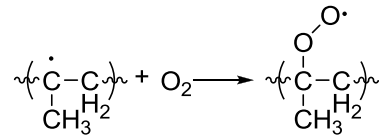
En las fotorreacciones secundarias o de fotooxidación del polímero se lleva a cabo la formación de radicales libres, dando inicio al mecanismo de oxidación (Esquema 1)<sup>(17)</sup>.

Este mecanismo tiene lugar en las regiones amorfas del material, donde la permeabilidad al oxígeno es mayor, comparada con la región cristalina<sup>(19)</sup>.

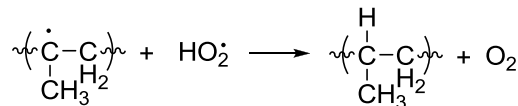
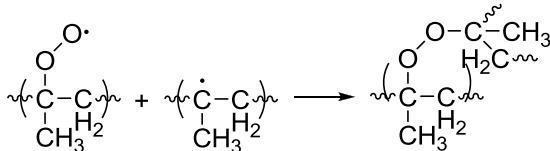
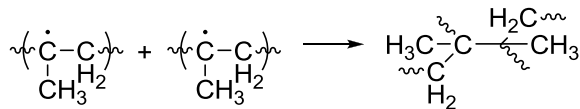
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



Esquema 1. Mecanismo de fotooxidación del polipropileno.

El mecanismo de fotooxidación tiene principalmente tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

En la etapa de ***iniciación***, se generan radicales promovidos por la absorción de radiación por parte de grupos cromóforos o absorbedores. Este proceso se puede llevar a cabo por diferentes mecanismos:

a) Fotólisis directa del enlace C-C y C-H iniciada por UV. Ocurre debido a que la energía de disociación de estos enlaces es de 375 kJ/mol y 420 kJ/mol, respectivamente, lo cual equivale a radiación UV de 320 y 290 nm.

b) Escisión fotosensibilizada. Se basa en aditivos orgánicos u óxidos semiconductores fotosensibles presentes en el polímero y que son excitados por su exposición a la luz, generalmente se emplean para producir una homólisis efectiva de la cadena polimérica cuando la frecuencia de luz no permite suficiente fotoexcitación.

c) Presencia de catalizadores, como metales de transición, utilizados durante la polimerización de los monómeros. Éstos se encuentran entre 1-100 ppm dentro del polímero y son capaces de catalizar reacciones de oxidación para producir especies altamente reactivas.

d) Grupos carbonilo, peróxido e insaturaciones formadas durante la síntesis y procesamiento del polímero. Éstas actúan como cromóforos, capaces de absorber en la región del UV-cercano (280-390 nm) y generar radicales.

e) Reacciones de etapas singulete y triplete. Estas etapas surgen debido a la absorción de radiación UV por los grupos cromóforos, lo cual resulta en estados excitados. Estos estados son capaces de transferir esta energía al oxígeno, que a su vez puede reaccionar con grupos insaturados, formando hidroperóxidos, los cuales posteriormente inician la formación de radicales.

En la etapa de **propagación** ocurren una serie de reacciones que conforman el ciclo autooxidativo. Esto resulta en la formación de hidroperóxidos que conducen a la ruptura de la cadena mediante su ruptura homolítica. Este proceso se describe a continuación:

a) En primer lugar, la reacción entre radicales alquilo ( $R\bullet$ ) formados en la etapa de iniciación con el oxígeno molecular resulta en radicales peroxi ( $ROO\bullet$ ).

b) Posteriormente, los radicales peroxilados ( $ROO\bullet$ ) producen un hidroperóxido ( $ROOH$ ) y un nuevo radical alquilo ( $R\bullet$ ) mediante la abstracción de un hidrógeno de la cadena de polímero. Conforme aumenta la concentración de hidroperóxidos ( $ROOH$ ) se acelera la velocidad de propagación, debido tanto a la debilidad de su enlace como por el aumento en la temperatura originado por esta reacción <sup>(20)</sup>. También es posible que los radicales peroxilados experimenten una reacción para producir grupos carbonilo, los cuales, al absorber radiación UV, producen más radicales libres <sup>(19)</sup>.



Es importante notar que conforme las cadenas se rompen y disminuye su peso molecular, éstas se vuelven más pequeñas y más lábiles, lo que les permite reacomodarse rápidamente y llegar a cristalizar, lo cual contribuye al aumento de fragilidad del material conforme progresa la fotooxidación <sup>(19)</sup>.

Finalmente, durante la etapa de **terminación** se lleva acabo la recombinación de radicales para formar especies estables, inhibiendo así las reacciones que tienen lugar durante la propagación y provocando una disminución en la longitud de las cadenas poliméricas.

Dependiendo de las condiciones del medio, pueden ocurrir distintos fenómenos:

a) Si la concentración de oxígeno, y por lo tanto, de radicales oxigenados, es baja, distintos radicales alquilo se recombinarán, ocasionando entrecruzamiento entre las distintas cadenas, con lo cual aumenta la viscosidad.

b) Por otro lado, si la concentración de oxígeno es suficiente, la terminación procede mediante la recombinación de radicales peroxilo y alquilo, resultando en funcionalidades de ácido carboxílico, aldehído, cetonas, ésteres, entre otros.

La degradación fotooxidativa se ha convertido en una técnica atractiva debido a las ventajas que presenta con respecto a otras alternativas, ya que se ha comprobado que puede ser utilizada en la degradación de varios

compuestos sin la generación de subproductos tóxicos, a diferencia de la degradación química; además, no requiere de una inversión energética significativa, al contrario de la termodegradación, donde es necesario someter al material a un tratamiento térmico para su descomposición.

#### *1.3.5.1 Incorporación de fotocatalizadores a poliolefinas*

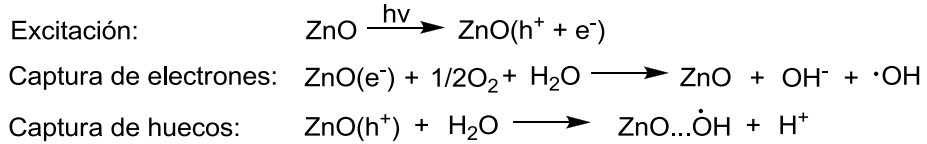
El PP por si solo no absorbe fotones en la región UV del espectro electromagnético. Sin embargo debido a la presencia de impurezas y trazas de catalizadores, el PP sufre reacciones de fotooxidación al ser expuesto a la radiación UV <sup>(18)</sup>.

Normalmente la fotooxidación del PP es un proceso indeseado ya que provoca cambios en la estructura molecular y en el peso molecular del PP lo cual se manifiesta en la práctica por una pérdida en las propiedades mecánicas (elongación, resistencia al impacto, flexión, tensión) y por cambios en las propiedades físicas de la superficie polimérica (pérdida de brillo, reducción de la transparencia, agrietamiento, desintegración, amarillamiento) <sup>(21)</sup>. Sin embargo puede ser utilizada para reducir su impacto ambiental mediante la adición controlada de fotocatalizadores que favorezcan su fotooxidación en un ambiente controlado <sup>(22,23)</sup>.

Usualmente, estos fotocatalizadores se adicionan en tamaños de partícula de escala nanométrica, con el fin de aumentar su área superficial y, por lo tanto, su área de contacto con el polímero, formando nanocompuestos <sup>(12)</sup>.

Entre los materiales que se han utilizado para la fotooxidación controlada de polímeros, se encuentran los compósitos con montmorillonita, sales de hierro y óxidos semiconductores <sup>(22,23,24)</sup>. De estos últimos, el óxido de zinc ha cobrado notoriedad en tiempos recientes debido a su alta eficiencia cuántica y su eficiencia catalítica. Su banda de energía prohibida de 3.3 eV lo posiciona como un material semiconductor capaz de ser excitado por la radiación UV y es capaz de absorber una pequeña parte del espectro solar, en comparación con el dióxido de titanio <sup>(23)</sup>. Estas propiedades lo hacen atractivo para una gran variedad de aplicaciones, de entre las cuales destaca la fotocatalisis, donde ya se ha utilizado para degradar compuestos orgánicos refractarios <sup>(25)</sup> y algunos materiales poliméricos de desecho, tales como polietileno <sup>(26)</sup>, cloruro de polivinilo <sup>(23)</sup> y poliuretanos <sup>(27)</sup>.

La fotoquímica del óxido de zinc sólido es compleja. Bajo irradiación UV se forma un excitón (par hueco (h+)/electrón (e-)), los cuales pueden ser capturados por el oxígeno y humedad ambiental, formando radicales que dan inicio a la fotooxidación del polímero (Esquema 2) <sup>(23)</sup>.



Esquema 2. Mecanismo de fotogeneración de huecos y electrones para el ZnO.

Se ha reportado que el ZnO disperso en PP atáctico induce una hidroperoxidación primaria, seguido por la descomposición de los hidroperóxidos formados en alcoholes y cetonas <sup>(28)</sup>.

Sin embargo, aunque se ha establecido el efecto del tamaño y morfología del ZnO en la fotocatalisis de colorantes <sup>(25)</sup> no hay estudios sobre la influencia de la morfología en la fotooxidación de polímeros.

#### 1.4 Antecedentes

El efecto de nanopartículas en matrices de PP sobre las propiedades del polímero ha sido estudiado desde hace tiempo. En 2004, Morlat y colaboradores <sup>(22)</sup> prepararon nanocompuestos de PP donde se incorporó la arcilla montmorillonita (MMt) de tamaño nanométrico hasta en un 5%, tanto en presencia de un compatibilizante, anhídrido maléico, como sin él. Se evaluó el comportamiento bajo luz UV de los nanocompuestos mediante espectroscopia de infrarrojo; sin embargo, debido a que los grupos carbonilo del agente compatibilizante se traslapaban con aquellos de los productos de oxidación, se

siguió el proceso de fotooxidación utilizando la señal del grupo OH ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) como referencia. A partir de esto determinaron que, en ausencia del compatibilizante, la MMT redujo el tiempo de inducción de 28 a 8 horas, mientras que la reducción fue de 20 a 4 horas en presencia de éste, lo cual es indicativo de la actividad fotocatalítica de la arcilla. Además, se descartó la posibilidad de que el mecanismo de fotooxidación fuera afectado por la MMT.

La capacidad del ZnO para catalizar la fotooxidación de polímeros también ha sido objeto de estudio para diversos sistemas de polímero/semiconductor. Entre estos estudios se encuentra el realizado por Sil y Chakrabarti en 2010 <sup>(23)</sup>, donde se estableció el mecanismo mediante el cual ocurre la fotodegradación del poli(cloruro de vinilo) (PVC) utilizando como catalizador el ZnO. Adicionalmente, en este trabajo se realizó un estudio comparativo del porcentaje de degradación obtenido en un tiempo determinado, tanto en presencia del catalizador (c/c) como en ausencia de éste (s/c), utilizando distintas condiciones: luz artificial (6.2% c/c y 2.07% s/c) y luz solar (14.2% c/c y 4.5% s/c). A partir de esto, se concluyó que la fotodegradación se ve favorecida por el uso de luz solar, debido a la mayor intensidad de esta radiación, comparada con la de las lámparas de mercurio.

En el mismo año, Yang y colaboradores <sup>(26)</sup> realizaron un estudio comparativo de la actividad fotocatalítica de ZnO y TiO<sub>2</sub> a distintas concentraciones en polietileno de baja densidad (LDPE), observando que el TiO<sub>2</sub> tuvo un efecto mucho más pronunciado en la generación de grupos

carbonilos, mientras que el ZnO causó una mayor formación de CO<sub>2</sub>. A partir de esto, propusieron un mecanismo para el ZnO basado en la adsorción de los grupos carboxílicos terminales de la cadena polimérica sobre la superficie del semiconductor. Esto favorece la desprotonación de los grupos carboxílicos y los hace más susceptibles al ataque de los huecos fotogenerados. Este mecanismo requiere un mayor contacto entre el polímero y el catalizador, ya que la eficiencia de la degradación fotooxidativa disminuye con el tiempo, al reducirse el contacto entre ambos. Como consecuencia, el ZnO tiene menor efecto en las propiedades mecánicas y favorece la pérdida de peso; mientras que el TiO<sub>2</sub> produce una mayor cantidad de rupturas en la cadena, favoreciendo la generación de carbonilos y la pérdida de propiedades mecánicas.

El óxido de zinc no solamente se ha empleado como fotocatalizador en la degradación de polímeros, sino que también como estabilizador UV, confiriendo a los polímeros protección a la radiación ultravioleta y por lo tanto, mayor tiempo de vida. En 2006, Zhao y colaboradores <sup>(29)</sup> estudiaron la fotodegradación de nanocompuestos de PP/ZnO, para lo cual utilizaron nanopartículas de ZnO modificadas superficialmente con organosilanos en concentraciones de 1.5, 3.0 y 5.0% de ZnO con respecto al PP. Los resultados mostraron que la incorporación de las nanopartículas aumentaba la resistencia a la fotooxidación del PP bajo irradiación UV, dado que se observó una menor intensidad de la banda de absorción del carbonilo. Además, la resistencia a la fotooxidación, las propiedades mecánicas y la aparición de grietas en la

superficie aumentaron de manera proporcional al aumento en la concentración de nanopartículas de ZnO. Por otra parte, las mediciones de TGA del PP virgen y los nanocompuestos de PP/ZnO mostraron que después de la exposición, los nanocompuestos de PP/ZnO mantienen una mayor estabilidad térmica. En este caso, el efecto protector se debe al recubrimiento de silano de las partículas de ZnO, el cual impide que los huecos y electrones fotogenerados interactúen con el entorno. Lo anterior dificulta las reacciones de transferencia de carga que originan radicales libres capaces de atacar a la cadena polimérica.

En estos trabajos, el énfasis ha correspondido principalmente a definir el mecanismo del proceso de fotooxidación, al igual que a la eficiencia del proceso en términos generales, sin darle particular importancia a la estructura del semiconductor utilizado. Sin embargo, también se ha estudiado el efecto de la morfología del ZnO sobre la eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos en sistemas acuosos, tal como el trabajo efectuado por Xie y colaboradores en 2010 <sup>(25)</sup>, en el cual sintetizaron estructuras con formas de flor, hojas y esferas por vía hidrotérmica para posteriormente evaluar su actividad fotocatalítica mediante la descomposición de una solución acuosa de naranja de metilo. Los resultados de este estudio indicaron que la eficiencia de la fotodegradación del colorante dependía significativamente de la morfología del ZnO, siendo la estructura tipo hojas la más eficiente en este estudio. Por tal razón, el objetivo del presente proyecto es analizar este efecto utilizando como sistema de estudio el nanocompuesto PP/ZnO.

## **1.5 Hipótesis**

El grado de fotooxidación en nanocompuestos de polipropileno/ZnO es influenciado por la morfología del óxido semiconductor.

## **1.6 Objetivo General**

Estudiar el efecto de la morfología del ZnO sobre la fotooxidación de nanocompuestos PP/ZnO bajo la radiación producida en una lámpara de arco de Xe.

## **1.7 Objetivos Específicos**

1. Sintetizar nanoestructuras de ZnO obtenidas por métodos de precipitación e hidrotérmal.
2. Caracterizar por diversas técnicas experimentales las propiedades cristalinas, ópticas, morfológicas y texturales de las nanoestructuras de ZnO preparadas.
3. Incorporar las nanoestructuras de ZnO en PP en estado fundido y evaluar su distribución y propiedades ópticas.
4. Evaluar la fotooxidación del PP bajo irradiación de lámparas de arco de Xe utilizando diferentes morfologías de ZnO.



## **CAPITULO 2.**

### **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **2.1. Introducción**

La síntesis de las nanoestructuras de ZnO con morfologías tipo cuasiesférica y nanobarras se llevó a cabo de acuerdo a los métodos reportados en bibliografía <sup>(30,31)</sup>. También se estudió una muestra comercial, la cual presentó una morfología heterogénea.

Las nanoestructuras se incorporaron en concentraciones desde 0.25 hasta 1.0% respecto al peso del polipropileno (PP) mediante mezclado en fundido utilizando un extrusor doble husillo. Posteriormente se elaboraron películas de los nanocompuestos mediante moldeo por compresión.

Finalmente, las películas obtenidas fueron expuestas a lámparas de arco de Xe en una cámara de intemperismo Q-Sun, cuyo espectro de emisión se presenta en la Figura 1, monitorizando aproximadamente cada 24 h mediante técnicas espectroscópicas y gravimétricas.

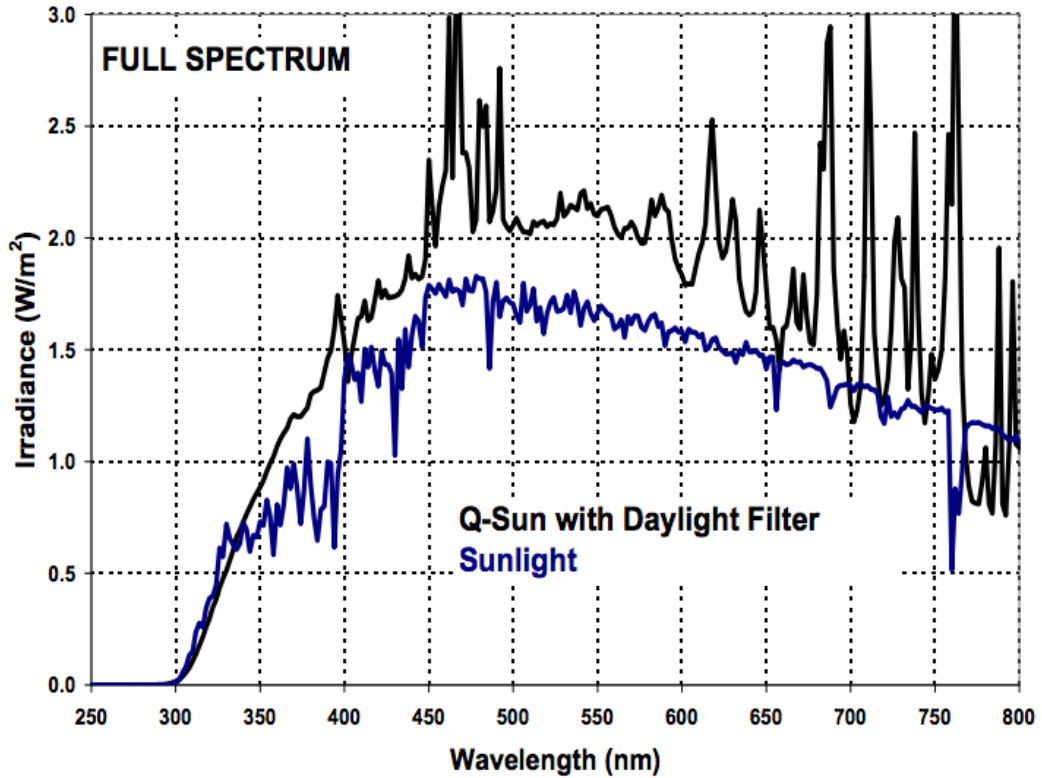


Figura 1. Espectro de emisión de cámara Q-Sun Xe-3-HS con filtro de 340 nm utilizada.

## 2.2. Procedimiento Experimental

### 2.2.1 Materiales

En la síntesis de las nanoestructuras se utilizó acetato de zinc (Fermont, 99.8%), nitrato de zinc (Aldrich, 99%), hidróxido de sodio (Aldrich, 98%), alcohol etílico (CTR Scientific, 99.95%). Además se utilizó óxido de zinc (Aldrich, 99%) con fines comparativos. Todos los reactivos fueron utilizados sin realizar algún procedimiento de purificación.

Se utilizó un polipropileno homopolímero (PP) grado extrusión marca Valtec HS013 de Indelpro México, con un índice de fluidez de 11g/10 min, y una densidad de 0.9 g/cm<sup>3</sup>.

### *2.2.2 Preparación de nanoestructuras de ZnO*

La preparación de nanopartículas de ZnO con morfología cuasiesférica se realizó siguiendo el procedimiento reportado en la literatura <sup>(30)</sup>.

En un matraz bola, 25 mL de una solución 0.02 M de Zn(OAc) en etanol se añadieron gota a gota a 25 mL de una solución 0.04 M de NaOH en etanol durante un período de 25 min a 70 °C. Una vez completa la adición, se dejó en agitación y calentamiento continuo por 2 h. El polvo blanco obtenido fue separado mediante centrifugación y lavado con etanol.

La preparación de nanoestructuras de ZnO con morfología tipo nanobarras se realizó siguiendo el procedimiento reportado en la literatura <sup>(31)</sup>.

En un vaso de precipitados, 104 mL de una solución 4 M de NaOH se añadieron a 208 mL de agua desionizada con agitación magnética. Posteriormente, se adicionaron 104 mL de una solución 0.2 M de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. La solución se agitó durante 10 min, para después transferir a una autoclave de 600 mL. La autoclave fue sellada y se mantuvo a una temperatura de 150 °C y una presión de 21 psi por 6 h. Una vez completa la

reacción, la mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, el polvo blanco obtenido se separó de la solución mediante filtración a vacío y se lavó con agua desionizada y etanol.

### *2.2.3 Caracterización de las nanoestructuras de ZnO*

Las partículas de ZnO sintetizadas y las comerciales fueron analizadas por diferentes técnicas para confirmar su estructura cristalina, morfología y propiedades ópticas.

#### *2.2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)*

El análisis estructural se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, haciendo uso de un difractómetro Bruker Advanced X-Ray Solutions D8 con una radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), un detector Vantec de alta velocidad y filtros de Níquel. Las mediciones se realizaron en un rango de ángulos  $2\theta = 10^\circ$  a  $70^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.0202509^\circ$  y un tiempo de 37.8 s por cada paso. El análisis se realizó utilizando un portamuestras de acrílico donde fue depositada la muestra.

#### *2.2.3.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)*

Los espectros de reflectancia se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-vis Lambda 35 Perkin Elmer con esfera de integración, a una velocidad de barrido 240 nm/min y una apertura de 2 nm.

La energía de banda prohibida de las partículas de ZnO se determinó relacionando la reflectancia difusa con la función de Kubelka-Munk  $F(R)$  mediante la relación  $F(R) = (1-R)^2/2R$  graficando el cuadrado de esta función contra la energía, para posteriormente extrapolar a la intersección con el eje de las abscisas.

#### *2.2.3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (BET)*

La determinación de área superficial de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de BET (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando un equipo Belsorp-mini II (High precision surface area and pore size analyzer), mediante el cual se realizó la fisisorción con N<sub>2</sub> empleando celdas de 9 mm a 77 K, con un tiempo de desgasificación de 24 h a 150 °C.

#### *2.2.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)*

La morfología de las partículas de ZnO fue analizada en un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo. Las muestras fueron observadas a un voltaje de 5 kV y una distancia de trabajo de 5 mm. Posteriormente, las imágenes fueron analizadas utilizando el programa ImageJ del National Institute of Health (NIH) para determinar el tamaño promedio de partícula.

#### *2.2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

El tamaño de partícula de ZnO fue evaluado en un microscopio electrónico de transmisión Titan FEI G2 80-300 operado a un voltaje de aceleración de 300 kV. Las muestras de ZnO se suspendieron en etanol y se depositó una alícuota de la suspensión en una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono. Se obtuvieron imágenes en campo claro (BF) y a alta resolución (HRTEM). Adicionalmente, se obtuvieron patrones de difracción de electrones de apertura de área selecta (TEM/SAED) con el fin de corroborar la naturaleza cristalina de las partículas. De igual manera, las imágenes obtenidas se analizaron mediante los programas ImageJ 1.46r del NIH y Gatan DigitalMicrograph 3.11.2 de Gatan, Inc., con el fin de analizar tamaño promedio de partícula e indexar los patrones de difracción de electrones, respectivamente.

#### *2.2.4 Preparación de películas de nanocompuestos de PP/ZnO*

La incorporación de los materiales preparados y las partículas comerciales de ZnO en PP se realizó en un mini-extrusor Rondol de doble husillo co-rotatorio (Figura 2) con un diámetro del husillo de 10 mm y una relación longitud – diámetro L/D igual a 25:1.

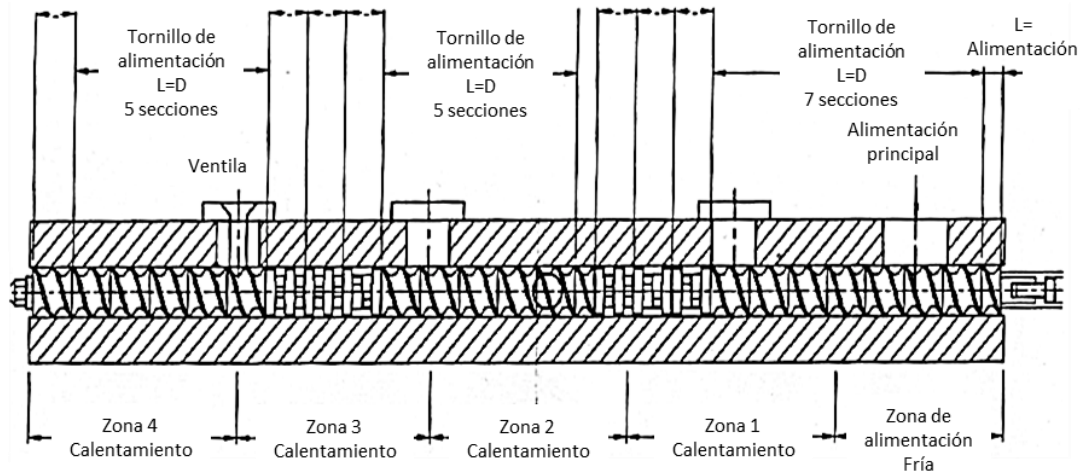


Figura 2. Diagrama de mini-extrusor Rondol de doble husillo co-rotatorio.

El mezclado se realizó a 75 rpm con el siguiente perfil de temperaturas: zona 1, 140 °C; zona 2, 185 °C; zona 3, 185 °C; zona 4, 195 °C; dado, 200 °C. Las mezclas obtenidas se pasaron a una pelletizadora de cuatro cuchillas con una velocidad de corte de 1.284 m/min, resultando en pellets de 1.0 mm de longitud.

Se prepararon mezclas de concentraciones 0.25%, 0.50%, 0.75% y 1.00% en peso de ZnO con respecto al PP, al igual que una muestra blanco sin nanopartículas. Estas muestras se encuentran listadas en la Tabla 2, al igual que la designación con la cual se identificarán a partir de este punto.

Tabla 2. Nomenclatura de los nanocompuestos preparados con distintas composiciones.

<b>Composición</b>	<b>Designación</b>
Polipropileno	PP
PP + 0.25% ZnO Comercial	PP/ZnO-0.25A
PP + 0.50% ZnO Comercial	PP/ZnO-0.50A
PP + 0.75% ZnO Comercial	PP/ZnO-0.75A
PP + 1.00% ZnO Comercial	PP/ZnO-1.00A
PP + 0.25% ZnO Nanobarras	PP/ZnO-0.25B
PP + 0.50% ZnO Nanobarras	PP/ZnO-0.50B
PP + 0.75% ZnO Nanobarras	PP/ZnO-0.75B
PP + 1.00% ZnO Nanobarras	PP/ZnO-1.00B
PP + 0.25% ZnO Cuasiesféricas	PP/ZnO-0.25C
PP + 0.50% ZnO Cuasiesféricas	PP/ZnO-0.50C
PP + 0.75% ZnO Cuasiesféricas	PP/ZnO-0.75C
PP + 1.00% ZnO Cuasiesféricas	PP/ZnO-1.00C

Las películas se realizaron mediante moldeo por compresión en una prensa hidráulica marca Carver con calentamiento. Se prensó aproximadamente 1 g de material a 195 °C entre dos placas de acero. Primero se reblandeció el material, se acercaron las dos placas sin ejercer alguna fuerza, permaneciendo así durante 1 min, a continuación se ejerció una presión de 31 MPa por 3 min. Finalmente, se detuvo el calentamiento y se encendió el



compresor de aire para enfriar las placas hasta una temperatura de 100 °C y extraer la película. El espesor promedio de las películas fue de 0.1 mm. Las películas se cortaron en muestras de 1 cm de ancho por 8 cm de largo.

#### *2.2.5 Caracterización de las películas de PP/ZnO*

Una vez obtenidas las películas, se evaluó la distribución de las estructuras de ZnO en la matriz de PP. Asimismo, se analizaron las propiedades ópticas con el fin de corroborar que las propiedades de absorción de las estructuras de ZnO no fueron afectadas por el proceso de incorporación.

##### *2.2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*

El análisis de la distribución de ZnO en la matriz de PP se llevó a cabo mediante el uso de un microscopio FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo, con un voltaje de aceleración de 5 kV y una distancia de trabajo de 5 mm. Como preparación de las muestras, las películas fueron fracturadas en nitrógeno líquido para exponer la superficie transversal de las mismas.

##### *2.2.5.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)*

La obtención de los espectros de reflectancia difusa para analizar las propiedades de absorción de las películas se realizó mediante el uso de un

espectrofotómetro UV-vis Lambda 35 Perkin Elmer equipado con una esfera de integración, a una velocidad de barrido 240 nm/min y una apertura de 2 nm.

#### *2.2.6 Exposición de películas en cámara de intemperismo*

La exposición de las películas se realizó en una cámara de intemperismo marca Q-SUN modelo Xe-3-HS bajo tres lámparas de arco de xenón con un filtro de 340 nm. La intensidad de la luz fue de  $0.35 \text{ W/m}^2$  con una energía total de  $716.9 \text{ kJ/m}^2$ . La temperatura de panel negro del equipo fue de  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  y la del aire en la cámara de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que la humedad relativa fue del 50%. El tiempo máximo de exposición fue de 266 h y cada 24 h se monitorizó cada una de las muestras de las distintas mezclas para analizarlas por espectroscopia de infrarrojo y retornarlas a la cámara. Adicionalmente, se tomaron 3 muestras para evaluar la pérdida en peso de las películas.

#### *2.2.7 Caracterización de las películas de PP/ZnO tras la exposición*

Las películas de PP/ZnO se analizaron durante el proceso de exposición en la cámara de intemperismo, evaluando la formación de grupos químicos conteniendo el grupo carbonilo (C=O), así como la pérdida en peso y cambios en la superficie de la película expuesta. Adicionalmente, se analizó el cambio en la distribución de peso molecular de las películas después de su exposición.

### 2.2.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).

La obtención de los espectros se realizó en un espectrómetro Thermo Nicolet 6700, a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , realizando 32 barridos por muestra en un rango de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . El seguimiento de la fotooxidación se realizó mediante la determinación del índice de carbonilo, el cual fue calculado por la siguiente ecuación <sup>(29,32)</sup>:

$$\text{Índice de carbonilo} = \frac{A_C}{A_R} \quad (1)$$

En la ecuación 1,  $A_C$  es el área de la banda de absorción del carbonilo (en el rango de  $1700$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ ), y  $A_R$  es el área de la banda de referencia (en el rango de  $2700$  a  $2750\text{ cm}^{-1}$ ). La banda del carbonilo refleja la formación de productos de oxidación. Por su parte, la banda de referencia no será afectada por la fotooxidación ni por la variación en la cristalinidad, permaneciendo constante con el tiempo <sup>(29,32)</sup>.

### 2.2.7.2 Análisis Gravimétrico

El seguimiento de la pérdida de peso de la película provocado por la fotooxidación se llevó a cabo utilizando una balanza analítica Pioneer Ohaus con una resolución de  $0.0001\text{ g}$ .

### *2.2.7.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo para estudiar los cambios superficiales ocurridos en la película tras la fotooxidación. En el análisis de la muestra se utilizó un voltaje de 5 kV y una distancia de trabajo de 5 mm.

### *2.2.7.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)*

La determinación de pesos moleculares de las muestras después de la irradiación se llevó a cabo en un instrumento de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) Waters 150C equipado con un detector tipo refractómetro diferencial y tres columnas Ultra Styragel con porosidades nominales de 105 Å, 104 Å y una mezcla lineal de empaques de porosidad variable. Las determinaciones se llevaron a cabo a 140 °C con un flujo de solvente de permeación (1,2,4-triclorobenceno) de 1 mL/min y previamente calibrado con estándares universales de poliestireno. Las muestras fueron estabilizadas con un 2% p/p de antioxidante y calentadas a 135 °C durante 2 h para asegurar una disolución completa.

## CAPITULO 3.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Síntesis de nanoestructuras de ZnO

Las nanoestructuras de ZnO con morfología cuasiesférica y nanobarra fueron sintetizadas por el método de precipitación e hidrotérmal, respectivamente. Como resultado de las síntesis se obtuvieron polvos de color blanco para el caso de las cuasiesféricas y ligeramente amarillo para las nanobarras, posiblemente debido a la presencia de vacancias de oxígeno (Figura 3).



Figura 3. Nanoestructuras de ZnO con morfología tipo a) nanobarra y b) cuasiesférica.

### 3.2 Caracterización estructural

La fase cristalina que presentaron todas las muestras de ZnO fue la estructura tipo wurtzita (hexagonal con grupo espacial  $P_63mc$ ). Los patrones de difracción para cada una de las muestras se presentan en la Figura 4.

Todos los picos de difracción fueron indexados de acuerdo a la tarjeta JCPDS 36-1451. A partir de los diagramas de difracción se calcularon los parámetros de red, obteniendo  $a = 3.23 \text{ \AA}$  y  $c = 5.17 \text{ \AA}$  para las nanopartículas cuasiesféricas,  $a = 3.24 \text{ \AA}$  y  $c = 5.20 \text{ \AA}$  para las nanobarras y  $a = 3.24 \text{ \AA}$  y  $c = 5.19 \text{ \AA}$  para las partículas comerciales. Dichos valores concuerdan con los parámetros reportados para la estructura cristalina wurtzita,  $a = 3.2489 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2049 \text{ \AA}$ .

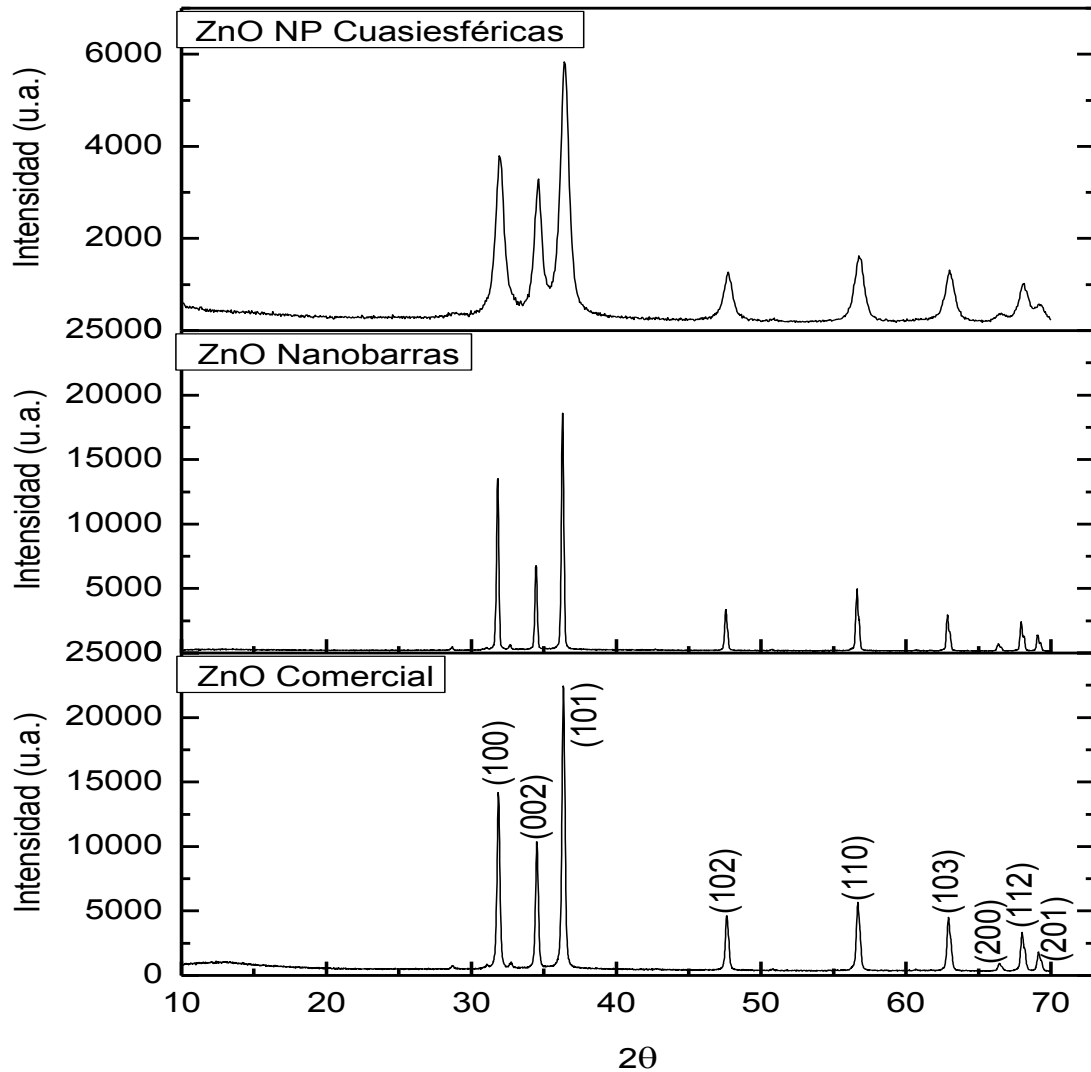


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de nanopartículas cuasiesféricas, nanobarras y partículas comerciales.

En los difractogramas se observa una diferencia en la intensidad del pico correspondiente al plano (002) con respecto al plano más intenso (101); lo suficientemente grande como para tomar como referencia las intensidades relativas de ambos en las 3 muestras (Tabla 3).

Tabla 3. Relación de intensidad de los planos (002)/(101)  
de las nanoestructuras de ZnO y la muestra comercial.

<b>Intensidad</b>			
Plano	NP Cuasiesféricas (cuentas)	Nanobarras (cuentas)	Partículas comerciales (cuentas)
(002)	1962	6765	10374
(101)	3331	18592	22438
<b>Relación de intensidades del plano (002)/(101)</b>	0.589	0.363	0.462

Es de interés el análisis del plano (002) debido a que es el plano de mayor actividad fotocatalítica en la estructura hexagonal del ZnO <sup>(33)</sup>. Este plano, sobre el cual crecen las partículas, está conformado por una cara de átomos de zinc, lo cual le confiere una polaridad no presente en otras familias de planos. En esta cara, los iones OH<sup>-</sup> pueden adsorberse preferencialmente debido a la carga positiva ocasionada por los átomos de zinc (Figura 5) <sup>(33)</sup>. Lo anterior puede conducir a la formación de una mayor cantidad de radicales OH• y, por consecuencia, una mayor fotooxidación del polímero <sup>(34)</sup>.



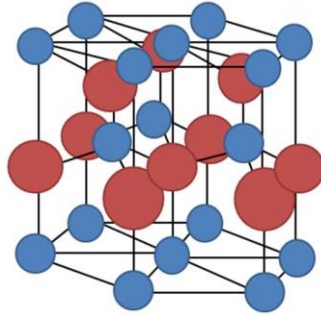


Figura 5. Estructura cristalina del ZnO. ● Oxígeno y ● Zinc.

Adicionalmente, se ha encontrado que existe una correlación positiva entre la proporción de caras polares expuestas y la cantidad de vacancias de oxígeno en la superficie <sup>(33)</sup>. Estas vacancias pueden comportarse como pozos de potencial en los cuales es posible que queden atrapados uno o dos electrones, facilitando la separación de pares hueco-electrón y, por ende, aumentando la actividad fotocatalítica.

Según el cálculo de intensidad relativa (Tabla 3), resulta evidente que las nanopartículas cuasiesféricas presentan una mayor proporción relativa del plano (002) en comparación con las nanobarras y las partículas comerciales lo cual podría influir en los resultados de fotodegradación.

### 3.3 Propiedades morfológicas

A través de la técnica de microscopía electrónica de barrido se analizaron las nanoestructuras de ZnO sintetizadas al igual que el óxido comercial (Figura 6). En las micrografías se pueden observar los aglomerados de nanopartículas cuasiesféricas (Figura 6a y 6d) y nanobarras hexagonales bien facetadas con terminación prismática o piramidal (Figura 6b y 6e). En el caso de las partículas comerciales (Figura 6c y 6f), es posible apreciar que carecen de una morfología específica, observándose algunas partículas cúbicas, alambres, esferas, entre otras morfologías.

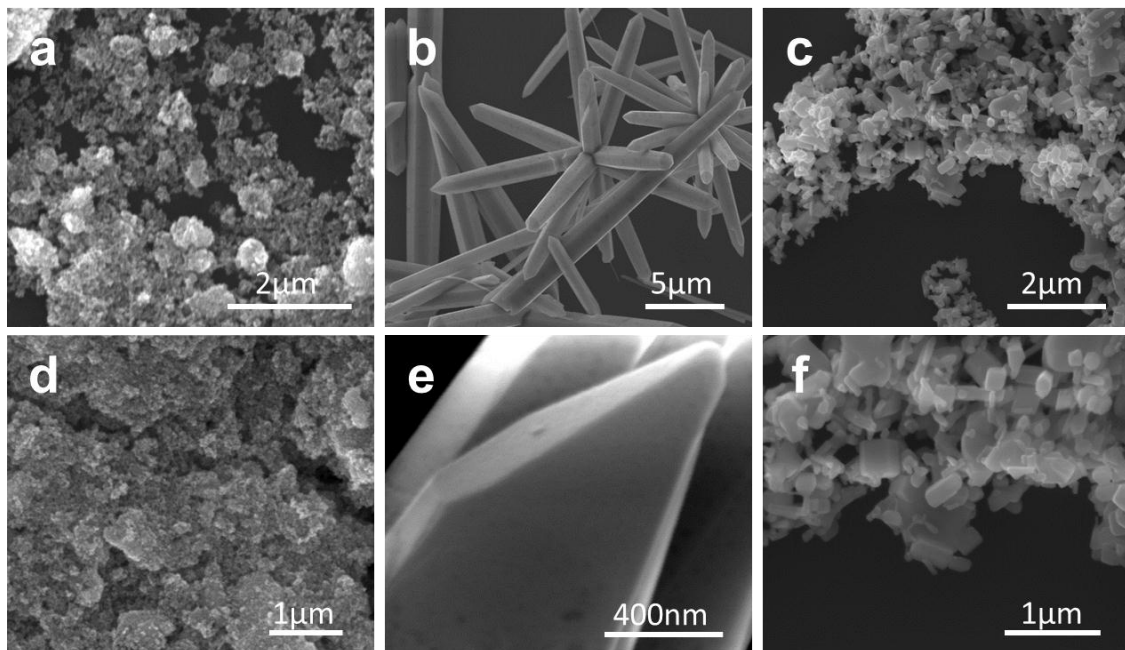


Figura 6. Imágenes de SEM de las muestras de ZnO, a) y d) NP cuasiesféricas; b) y e) nanobarras; c) y f) partículas comerciales.

El tamaño de partícula de las NP cuasiesféricas y las partículas comerciales se evaluó a través del análisis por microscopía electrónica de transmisión. Para el caso de las NP cuasiesféricas (Figura 7), la imagen revela la presencia de aglomerados de partículas de ZnO, donde se determinó que el tamaño promedio de las partículas individuales fue de aproximadamente 10 nm.

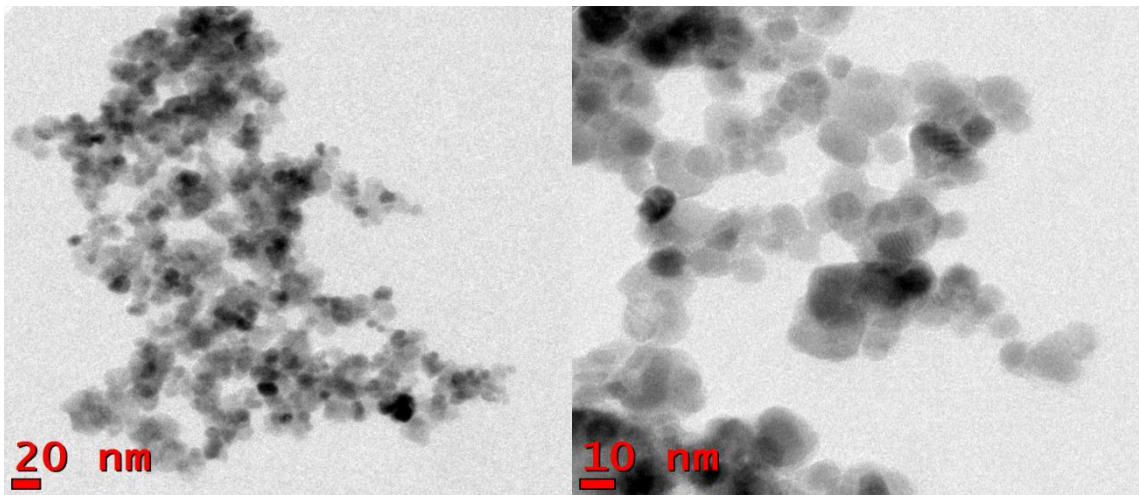


Figura 7. Micrografías de TEM en campo claro de NP cuasiesféricas de ZnO a diferentes magnificaciones.

En el caso de las partículas comerciales, las imágenes de TEM confirman lo observado por SEM, en donde se observan diferentes tamaños y morfologías. Esto se pudo comprobar con la medición de tamaños de partícula, para lo cual se realizó la medición de 100 partículas mediante el programa ImageJ y se determinó que éstas oscilaban entre 30 y 400 nm (Figura 8).

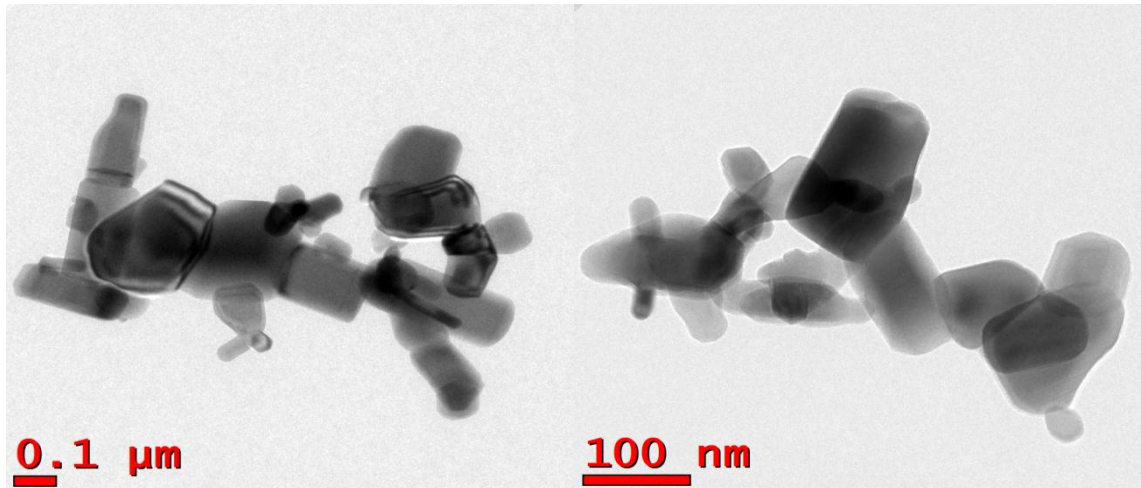


Figura 8. Micrografías de TEM en campo claro de partículas comerciales de ZnO a diferentes magnificaciones.

Por su parte, el tamaño de partícula promedio de las nanobarras se determinó por SEM y fue de  $11\ \mu\text{m}$  de longitud y  $1.1\ \mu\text{m}$  de diámetro, lo cual resulta en una relación de aspecto ( $l/d$ ) de 10. También se determinó el factor de agudeza ( $S_f = h/b$ ), el cual viene dado por la relación de la altura de la terminación piramidal con el tamaño de la terminación plana superior de la pirámide <sup>(31)</sup>. Este factor fue igual a 18, siendo la terminación plana de la pirámide de 70 nm, en acuerdo con las terminaciones puntiagudas y elongadas de las nanobarras.

Finalmente, en las imágenes de TEM de las nanobarras se observó que en su mayoría éstas se encuentran a una escala superior al campo de imagen de esta técnica, razón por la cual la determinación de su tamaño se hizo

mediante SEM. Sin embargo, a pesar de esto, se encontraron nanobarras de menor tamaño en los cuales no se apreció la terminación prismática observada en SEM, sino que en su lugar, se observaron terminaciones planas (Figura 9). Lo anterior sugiere que la terminación prismática surge conforme las barras crecen <sup>(31)</sup>. Además, fue posible analizar la superficie de éstas, lo cual permitió determinar que las barras poseen un carácter cristalino con bordes bien definidos y sin regiones amorfas ni defectos tales como crecimientos anormales de cristales o formación de partículas a lo largo de su superficie. Esto es relevante debido a que la presencia de éstas puede interferir en la fotocatalisis, ya que conllevarían a una mayor proporción de puntos donde pudiera ocurrir la recombinación de huecos y electrones fotogenerados.

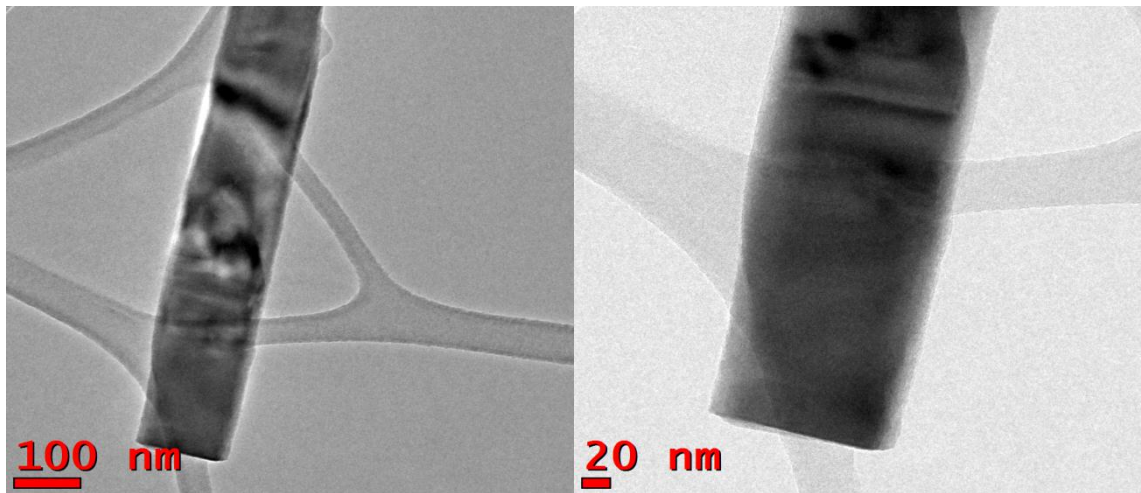


Figura 9. Micrografías de TEM en campo claro de nanobarras de ZnO a diferentes magnificaciones.

El análisis de TEM se complementó mediante HRTEM y TEM/SAED, lo que permitió determinar las distancias interplanares y la estructura cristalina presente, revalidándose la información obtenida mediante XRD acerca de las fases.

Las imágenes de HRTEM de las partículas cuasiesféricas muestran franjas con distintos espaciamentos regulares de 0.262 nm y 0.284 nm, correspondientes a los planos (002) y (100), respectivamente (Figura 10a). También se pudo determinar el espaciamento correspondiente al parámetro de red  $a$ , siendo este de 0.322 nm, como puede observarse en la Figura 10a. Estos planos están en acuerdo con la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO.

Al efectuarse la difracción de electrones en la muestra se obtuvo un patrón de anillos (Figura 10b), siendo esto congruente con la naturaleza policristalina de la muestra y su reducido tamaño de partícula. Debido a esto, al momento de hacer incidir el haz sobre la muestra, éste entra en contacto con una mayor cantidad de cristales cuyas orientaciones difieren entre sí y, por lo tanto, difractan en diferentes direcciones, generando así el patrón de anillos. Los resultados obtenidos al realizar la indexación de los anillos se cotejaron utilizando la base de datos, coincidiendo con la tarjeta JCPDS 36-1451 del ZnO de estructura hexagonal tipo wurtzita, con parámetros de red  $a = 3.249$  nm y  $c = 5.206$  nm.

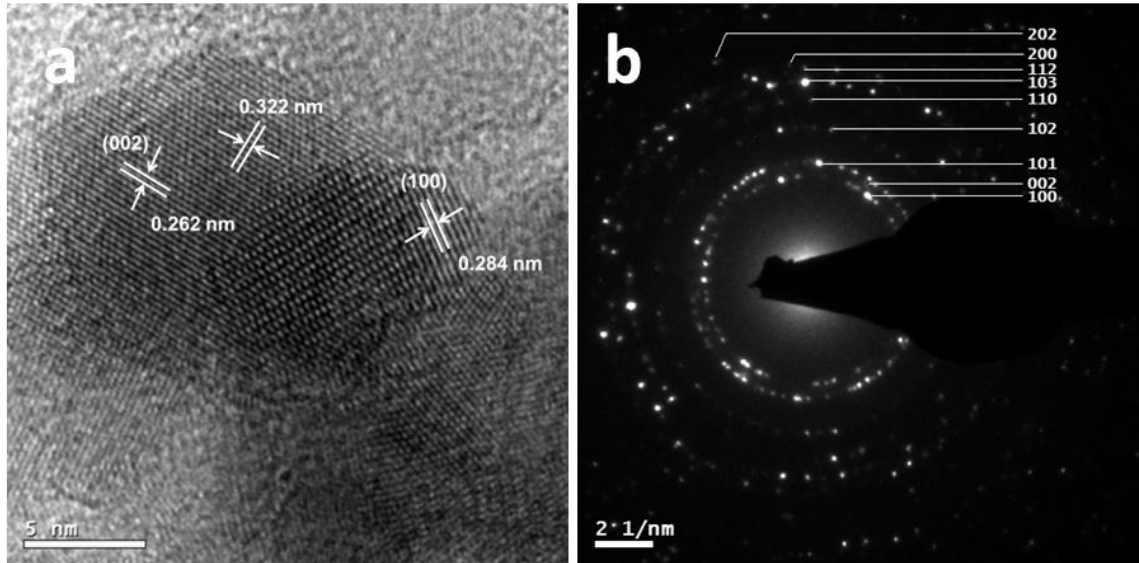


Figura 10. a) Micrografías de HRTEM de NP cuasiesféricas de ZnO y b) Patrón de TEM/SAED de NP cuasiesféricas.

En el caso de las nanobarras, debido a sus dimensiones es difícil determinar el espaciamiento interplanar en las imágenes a alta resolución (Figura 11a), ya que para observarse una correspondencia entre la imagen observada en TEM y el espaciamiento interplanar la muestra debe ser muy delgada, de modo que se comporte como un objeto de fase al ser impactada por el haz de electrones <sup>(35,36)</sup>, es decir, que al ser incidido por los electrones del haz, una parte de estos sea difractada con respecto al resto del haz debido a que una parte incide sobre la columna de átomos, mientras que otra sobre el espacio entre ellos. Esto ocasiona un cambio de fase entre ambos que resulta en la generación de ondas esféricas que interactúan con el haz de electrones no perturbado y permiten visualizar el espaciamiento interplanar de la muestra.

Se obtuvo un patrón de difracción de electrones a partir de la muestra analizada (Figura 11b). Al incidir el haz únicamente sobre una nanobarra, se obtuvo un patrón de puntos, los cuales se indexaron y cotejaron con la base de datos, resultando que, al igual que en el caso de las NP cuasiesféricas, la estructura cristalina presente en las nanobarras es la estructura hexagonal tipo wurtzita.

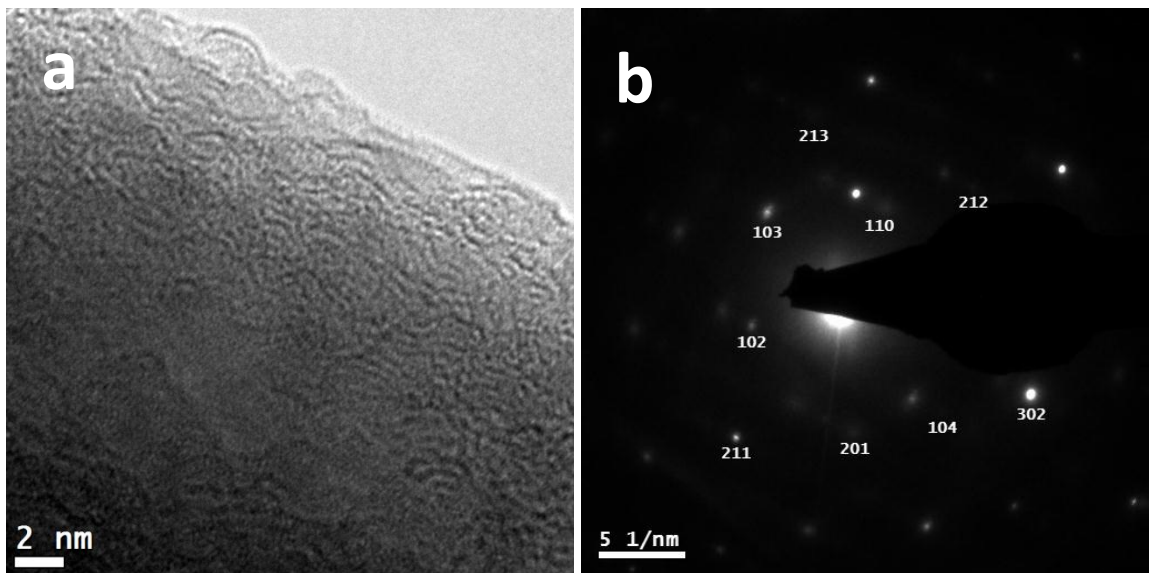


Figura 11. a) Micrografías de HRTEM de nanobarras de ZnO y b) Patrón de TEM/SAED de nanobarras.

Finalmente, para las partículas comerciales se obtuvo el correspondiente patrón de difracción de electrones (Figura 12). Se indexaron los puntos de este



patrón y se compararon con la base de datos, determinándose que la estructura presente, al igual que en los casos previos, fue la hexagonal tipo wurtzita.

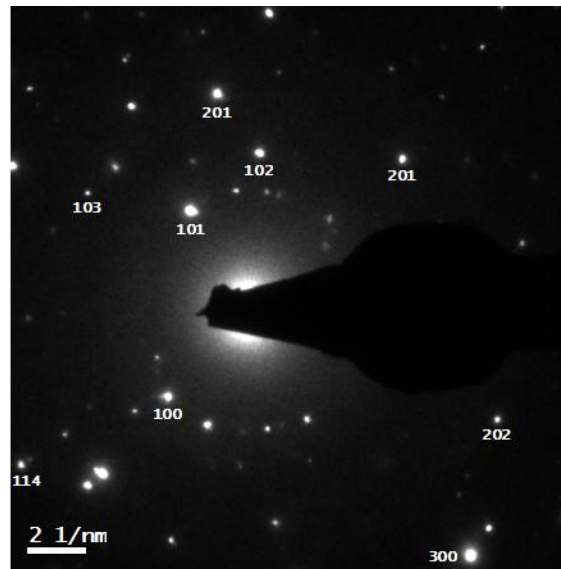


Figura 12. Patrón de TEM/SAED de ZnO comercial.

### 3.4 Propiedades ópticas

El cálculo de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de las nanoestructuras de ZnO se realizó mediante el método óptico, para lo cual se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa para cada una de ellas, donde fue posible apreciar que todas absorben por debajo de los 400 nm (Figura 13).

La energía de banda prohibida se determinó relacionando la reflectancia difusa con la función de Kubelka-Munk. Los valores calculados para cada óxido

se muestran en la Figura 13, mientras que los gráficos para su determinación se encuentran en el Anexo II.

Puede apreciarse que las NP cuasiesféricas presentaron un valor de  $E_g$  ligeramente mayor que las nanobarras y partículas comerciales, esto pudiera ser debido a diversos factores tales como el error experimental inherente a la medición, el método mediante el cual fueron preparadas o a efectos de confinamiento cuántico. Sugerimos que este último factor pudiera ser el responsable de lo observado, ya que estos efectos son característicos de nanopartículas con un tamaño de partícula aproximado de 5 a 10 nm; rango en el cual se ubican las NP obtenidas en el presente estudio. En estas dimensiones las propiedades ópticas de los materiales, tales como el valor de  $E_g$ , se vuelven dependientes del tamaño, teniendo un efecto en el desplazamiento energético de la absorción óptica hacia el azul conforme el tamaño de partícula disminuye <sup>(37)</sup>.

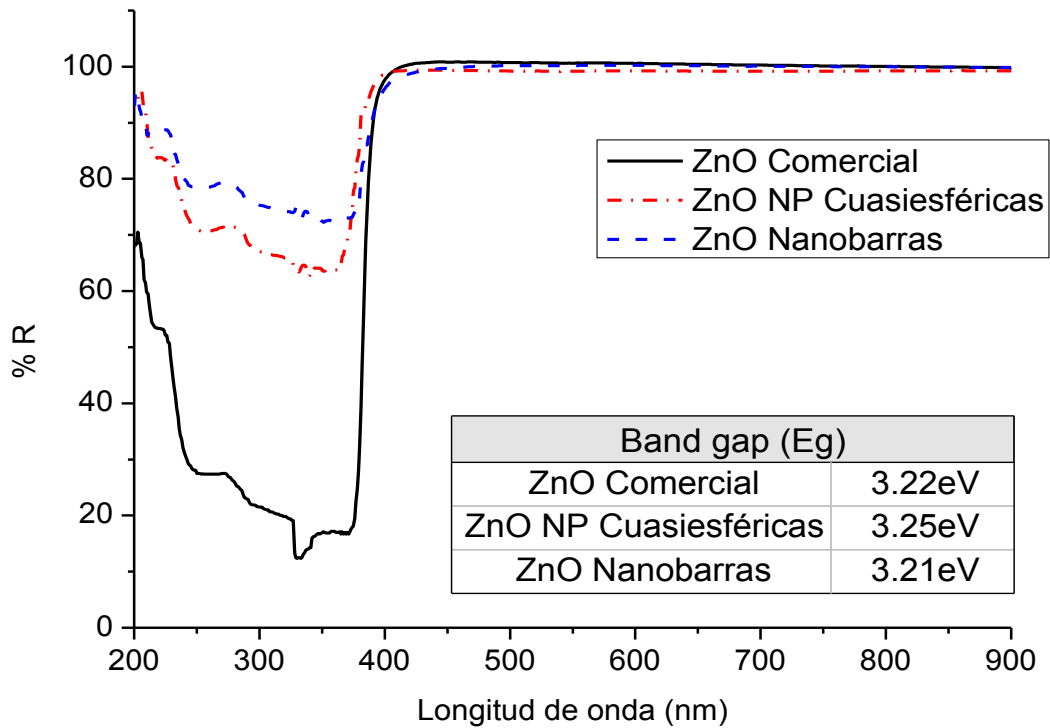


Figura 13. Espectros de reflectancia difusa y valores de  $E_g$  de los fotocatalizadores sintetizados.

### 3.5 Propiedades texturales

El área superficial del ZnO con morfología cuasiesférica fue de  $30.67 \text{ m}^2/\text{g}$ , para las nanobarras de  $3.47 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que para las partículas comerciales fue de  $5.18 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Los resultados mostraron que las nanopartículas cuasiesféricas presentaron un área superficial mayor que las otras muestras, tal como se esperaba debido a su menor tamaño. Estos resultados podrían ser un indicativo

de la actividad fotocatalítica de las muestras, ya que se ha encontrado que el área superficial se correlaciona positivamente con la actividad fotocatalítica debido a la mayor superficie de contacto entre las nanopartículas y la matriz polimérica <sup>(38)</sup>.

### **3.6 Distribución de nanoestructuras de ZnO en PP**

Las NP cuasiesféricas, nanobarras y partículas comerciales de ZnO fueron incorporadas al PP por el método de extrusión a concentraciones de 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00% p/p de ZnO con respecto al PP. Posteriormente, se elaboraron películas mediante moldeo por compresión a partir de los nanocompuestos.

La morfología de los nanocompuestos fue evaluada por SEM con la finalidad de observar la distribución de las nanoestructuras de ZnO en la matriz polimérica después del proceso de extrusión. La dispersión es un factor importante para obtener un buen grado de fotooxidación, ya que entre mejor sea la dispersión del fotocatalizador, mayor será la interfase entre polímero y partícula.

La Figura 14 muestra las imágenes de SEM de las superficies criofracturadas de las películas de PP con 1.00% de las diferentes partículas de ZnO, antes de ser expuestas a irradiación. En el caso de las muestras con NP cuasiesféricas (Figura 14, a y b) fue difícil observar su dispersión en el PP

debido a su tamaño reducido. La mayor parte de las nanopartículas formaron aglomerados, con el fin de minimizar su energía superficial. Sin embargo, se pueden observar algunas partículas o aglomerados pequeños dispersos en la matriz.

Las películas con nanobarras incorporadas (Figura 14, c y d) exhibieron una buena dispersión, con las barras orientándose aleatoriamente en la matriz. No se observó la formación de aglomerados, apreciándose únicamente barras aisladas. Es relevante notar que la morfología de las barras no se vio afectada, reteniendo éstas las terminaciones prismáticas.

Para el caso de la película con ZnO comercial (Figura 14, e y f), cuyas partículas carecen de una morfología homogénea, se pudo apreciar una buena dispersión del ZnO, sin la formación de aglomerados. Esto probablemente debido a su mayor tamaño y a la menor energía superficial que presentan.

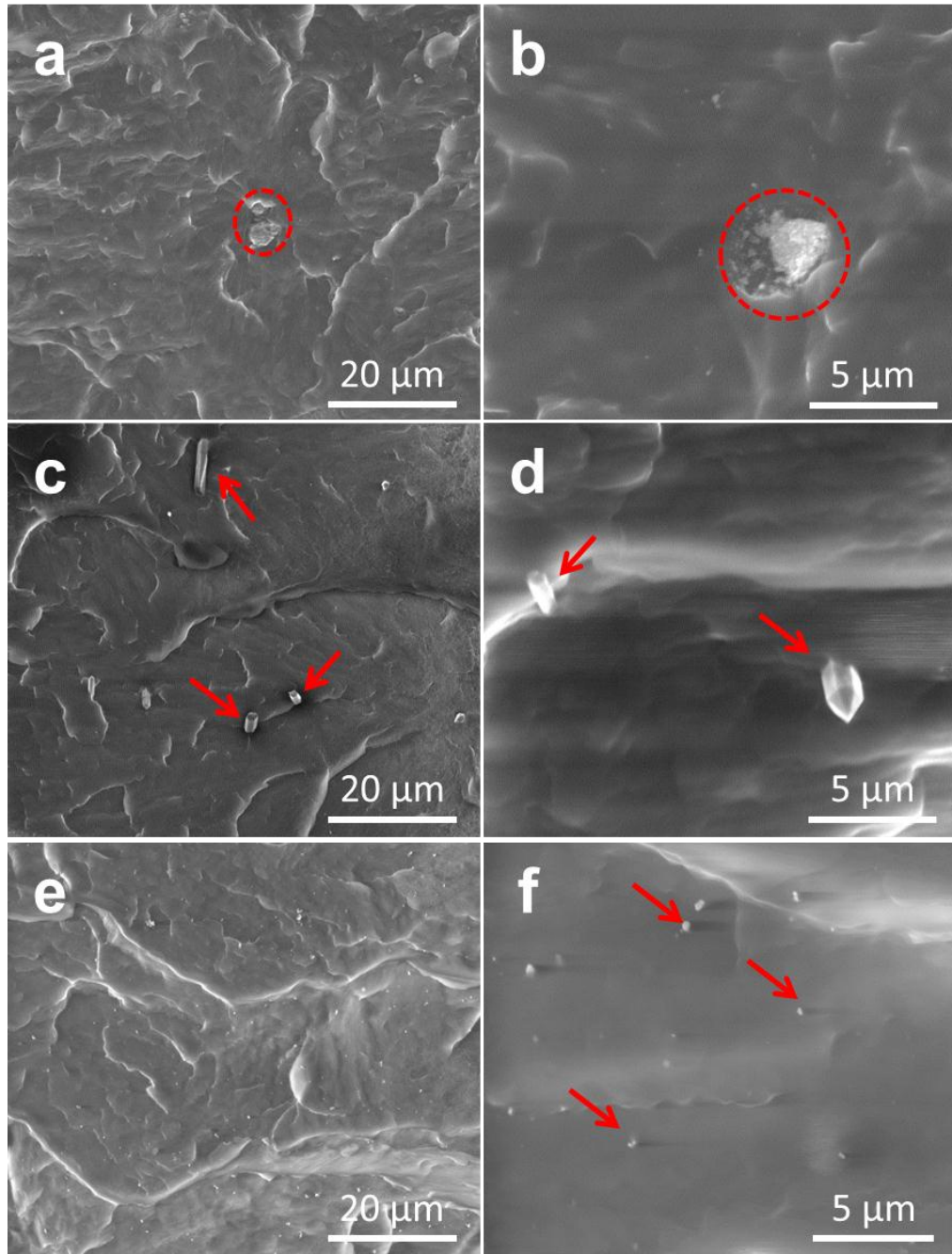


Figura 14. Imágenes de SEM de las películas crio fracturadas, a y b) PP/ZnO-1.00C, c y d) PP/ZnO-1.00B, e y f) PP/ZnO-1.00A.

### 3.7. Propiedades ópticas de los nanocompuestos de PP/ZnO

Al incorporar las partículas de ZnO al PP se busca que una vez dentro de la matriz, éstas no pierdan su capacidad de absorber la radiación UV al interactuar con el polímero. Con el fin de comprobar que las películas de los nanocompuestos presentaban propiedades absorbedoras, se analizaron por espectroscopia de reflectancia difusa.

En la Figura 15 se muestran los espectros de reflectancia difusa de las películas de PP y los distintos nanocompuestos de ZnO a una concentración de 1.00%. Se observó que el PP virgen no presentó una absorción considerable. Sin embargo, las películas de PP/ZnO absorbieron en la región UV cercana a los 390 nm, la cual está asociada con la excitación de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción en la estructura del ZnO <sup>(23)</sup>. La absorción óptica de las películas es similar a aquella de las nanopartículas de ZnO, lo cual sugiere que el ZnO, aun dentro de la matriz de PP, es capaz de absorber fotones y eventualmente transformarlos en radicales oxigenados, tales como  $O_2\cdot$ ,  $HOO\cdot$  y  $HO\cdot$  los cuales promoverían la degradación fotooxidativa del polímero <sup>(28)</sup>.

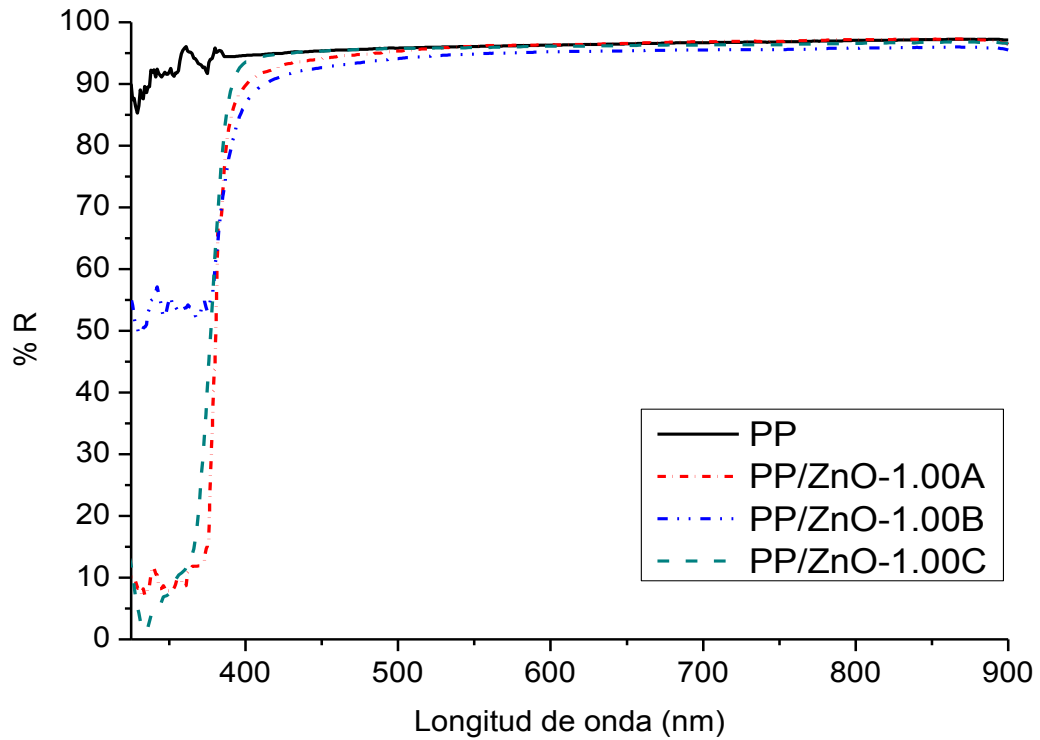


Figura 15. Espectros de reflectancia difusa de nanocompuestos selectos y PP virgen.

### 3.8. Efecto de la morfología de las nanoestructuras de ZnO en la fotooxidación de PP

Las películas con los distintos fotocatalizadores de ZnO fueron expuestas durante 266 h a la irradiación de lámparas de arco de xenón en una cámara de intemperismo Q-SUN modelo Xe-3-HS y, posteriormente, fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas.



### 3.8.1. Cambios superficiales de los nanocompuestos de PP/ZnO expuestos a irradiación de lámparas de arco de xenón.

Con la finalidad de observar el efecto de la irradiación en los nanocompuestos con distinta morfología de ZnO, se analizó la apariencia física de las películas antes y después de ser irradiadas durante 266 h con lámparas de arco de xenón con filtro de 340 nm.

Como se aprecia en la Figura 16, inicialmente las películas de todos los sistemas son translúcidas, con una mayor opacidad conforme la concentración de ZnO aumenta. Además, las películas son flexibles antes de la exposición.

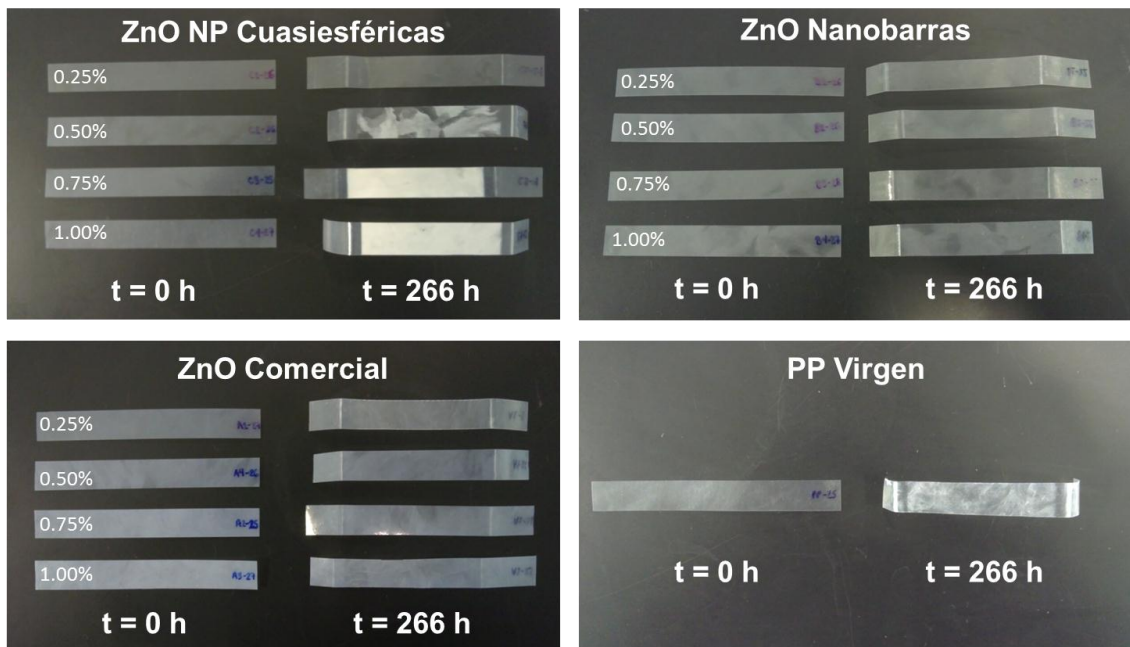


Figura 16. Aspecto físico de las películas de los distintos nanocompuestos antes y después de 266 h de exposición.

Después de 266 h de exposición, las películas de PP virgen que se utilizaron como referencia mostraron un cambio en su coloración, perdiendo su translucidez y tornándose blancas. Estas películas mostraron también una considerable pérdida de flexibilidad, dificultándose su manipulación sin que se fracturaran. Esta pérdida se debe a la escisión de las cadenas poliméricas debido a la fotooxidación, lo cual ocurre principalmente en las regiones amorfas, ya que la difusión de oxígeno en la región cristalina es limitada. Lo anterior ocasiona que en la región amorfa haya un aumento de cadenas más cortas y lábiles, capaces de cristalizar mediante la formación de esferulitas nuevas o incorporándose en las ya existentes <sup>(39)</sup>. Además, conforme la exposición progresa, el aumento en la cristalinidad conduce a la formación espontánea de grietas, las cuales actúan como puntos de falla, concentrando los esfuerzos sobre ellas y propicia su fractura <sup>(40)</sup>.

Para el caso de las películas con NP cuasiesféricas de ZnO, éstas se tornaron blancas, a la vez que se volvieron frágiles y quebradizas, dificultando su manipulación. En las imágenes se evidencia que el cambio en la coloración de las películas es proporcional a la concentración de ZnO presente en ellas: Las películas de PP/ZnO-1.00C presentaron una mayor opacidad, mientras que las de PP/ZnO-0.25C no mostraron cambios visuales significativos.

Por su parte, la presencia de nanobarras de ZnO en el PP redujo el comportamiento quebradizo de las películas, conservando la misma flexibilidad que presentaban antes de ser sometidas al proceso de irradiación. De igual

forma, tampoco se vio afectada la opacidad y la coloración de estas películas, dado que retuvieron la misma apariencia física que poseían en un inicio. Esto sugiere que la incorporación de las nanobarras de ZnO al polipropileno resulta en un efecto protector. Este efecto es debido a que en la estructura ocurren dos procesos simultáneos que compiten entre sí: en la superficie de la nanobarra los huecos y electrones fotogenerados participan en reacciones de transferencia de carga con el oxígeno y la humedad ambiental; mientras que en su interior, los huecos y electrones se recombinan continuamente <sup>(41)</sup>. La menor área superficial y el elevado volumen de las nanobarras, favorece al proceso de recombinación sobre las reacciones de transferencia de carga, inhibiendo la fotooxidación de los nanocompuestos en el intervalo de tiempo estudiado.

Finalmente, las películas con partículas comerciales de ZnO no presentaron un cambio significativo en su coloración ni en su translucidez. Sin embargo, presentaron deformación y grietas en su superficie. Aun así, no exhibieron una fragilidad tan marcada como en el caso de las películas con NP cuasiesféricas. La diferencia entre los resultados obtenidos con las partículas comerciales y las NP cuasiesféricas pueden ser explicados en función de las diferencias en la morfología de las partículas y en el mayor tamaño de partícula de la muestra comercial respecto al de las NP cuasiesféricas.

Comparando los sistemas estudiados, se pudo apreciar que la pérdida de flexibilidad se comportó de acuerdo al siguiente orden, de mayor a menor:

NP cuasiesféricas ~ PP > partículas comerciales > nanobarras

Los cambios en la superficie de las películas de los nanocompuestos con las diferentes morfologías de ZnO fueron analizados por SEM a una concentración de 1.00% después de 203 h de irradiación. Mediante este análisis se examinó la formación de erosiones sobre la superficie expuesta provocadas por la exposición a la irradiación.

Las micrografías revelan la formación de erosiones en la superficie del PP (Figura 17). Las erosiones son de tamaño variable, sin embargo, predominan las de dimensiones pequeñas, según se aprecia en la micrografía de mayor magnificación (Figura 17b).

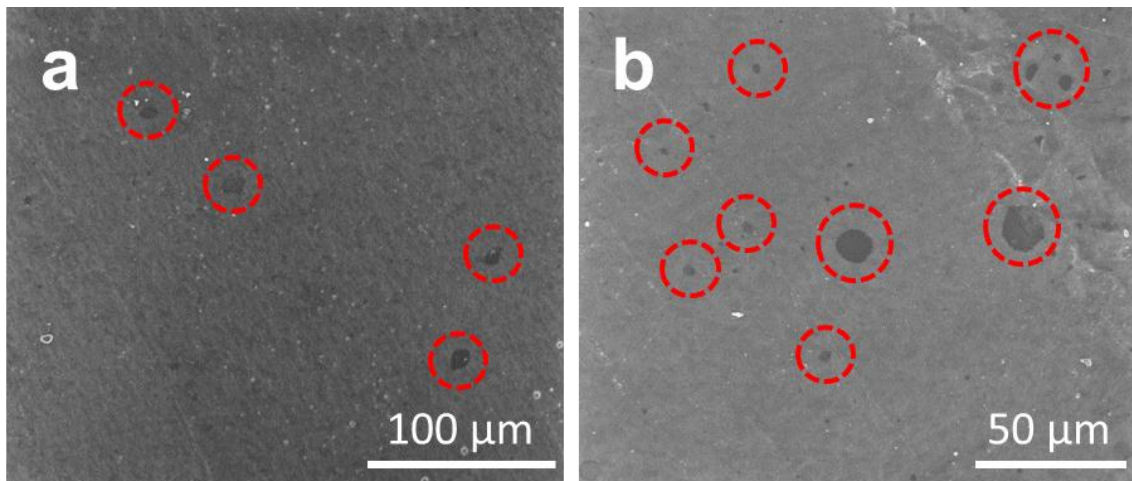


Figura 17. Micrografías de SEM de la morfología superficial del PP virgen tras 203 h de exposición, a) 1000x y b) 1600x.

En el caso de las películas con NP cuasiesféricas de ZnO (Figura 18), las imágenes muestran una menor densidad de erosiones, siendo de mayor tamaño respecto a las observadas en el PP virgen. Presumiblemente, las erosiones se forman en las zonas alrededor de las estructuras de ZnO, donde las cadenas poliméricas entran en contacto con éstas, lo que permite que en la interfase formada se den reacciones de fotooxidación. Adicionalmente, se pueden observar zonas de microfracturas distribuidas homogéneamente en la superficie expuesta de la película.

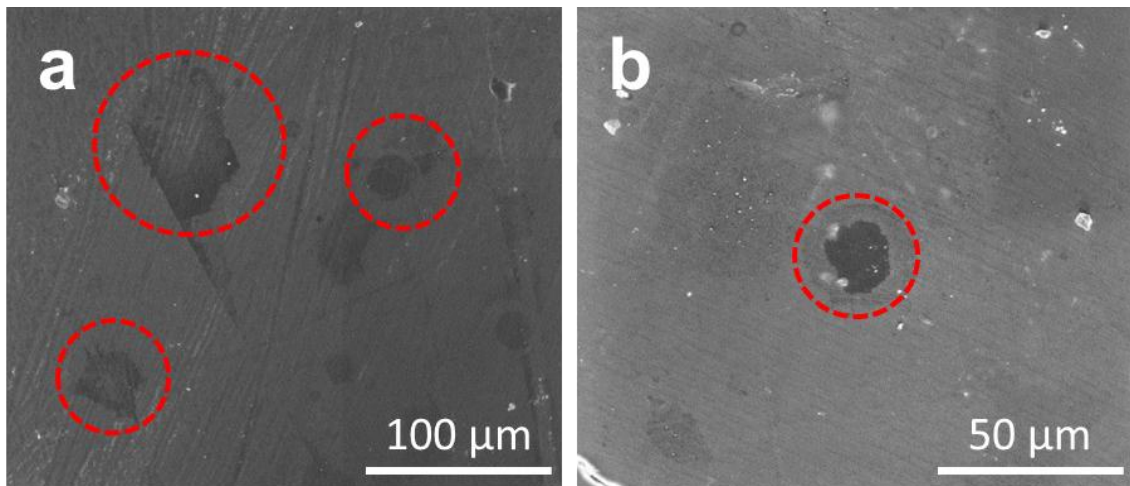


Figura 18. Micrografías de SEM de la morfología superficial del nanocompuesto PP/ZnO-1.00C tras 203 h de exposición, a) 1000x y b) 2000x.

En contraste, en las micrografías de las películas con nanobarras no se observó una degradación fotooxidativa considerable, siendo visible una limitada

cantidad de erosiones (Figura 19). En estas imágenes se aprecian con claridad algunas nanobarras paralelas a la superficie.

En este caso, la ausencia de una degradación significativa podría ser atribuida a la menor proporción relativa de planos activos (002) en las nanobarras y a su menor área superficial, como se mencionó anteriormente; resultando en un efecto absorbedor de las nanoestructuras, como ha sido reportado por otros autores <sup>(29)</sup>.

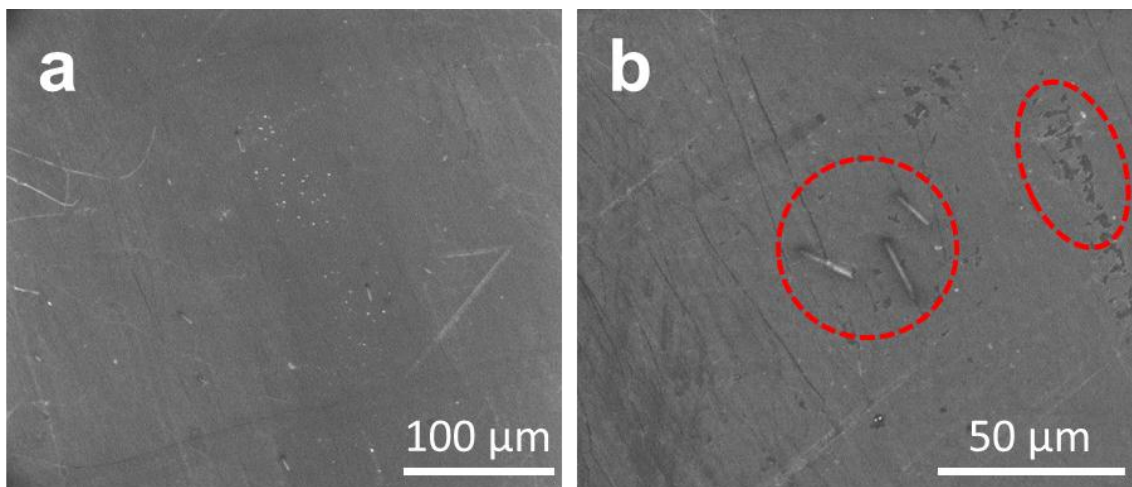


Figura 19. Micrografías de SEM de la morfología superficial del nanocompuesto PP/ZnO-1.00B tras 203 h de exposición, a) 800x y b) 2000x.

Finalmente, en el caso de las películas con partículas comerciales (Figura 20), se aprecian erosiones de diversos tamaños espaciadas entre sí. La cantidad de erosiones formadas fue menor que las encontradas en las películas

con NP cuasiesféricas. Asimismo, se apreció la deformación de la película en forma de zonas de rugosidad a lo largo de la superficie.

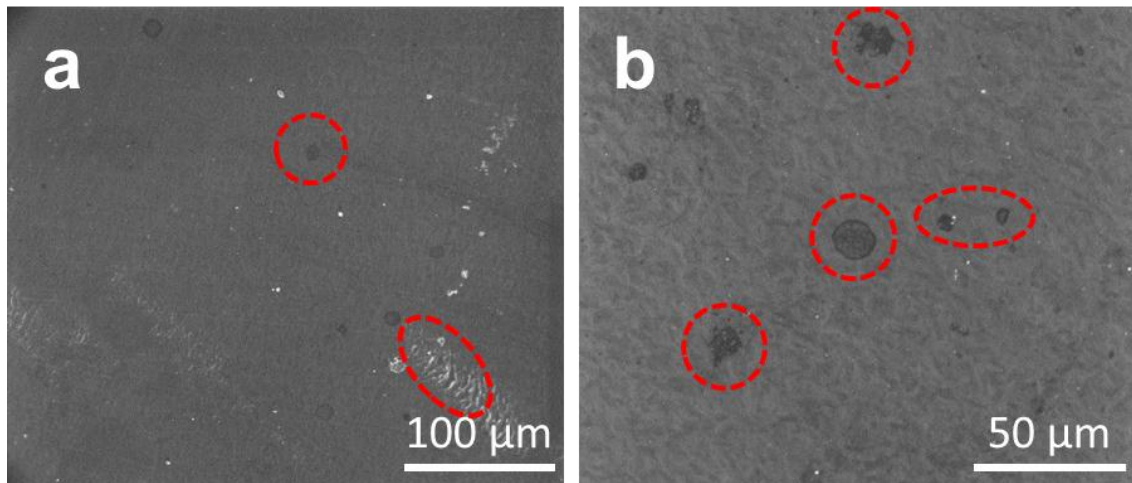


Figura 20. Micrográficas de SEM de la morfología superficial del nanocompuesto de PP/ZnO-1.00A tras 203 h de exposición, a) 800x y b) 1600x.

### 3.8.2. Formación de grupos oxigenados en las películas de PP/ZnO

En el espectro FTIR de la película de PP antes de la exposición (Figura 21a) se pueden observar las señales características de los enlaces del polímero <sup>(42)</sup>: las bandas del estiramiento simétrico y asimétrico de metilenos y metilos (-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>) en 2950 cm<sup>-1</sup>; la deformación de metilenos y metilos, ubicadas en 1460 cm<sup>-1</sup> y 1380 cm<sup>-1</sup>; el estiramiento C-C a 1160 cm<sup>-1</sup>; y la flexión C-H fuera del plano del grupo vinilo en 990 y 972 cm<sup>-1</sup>.

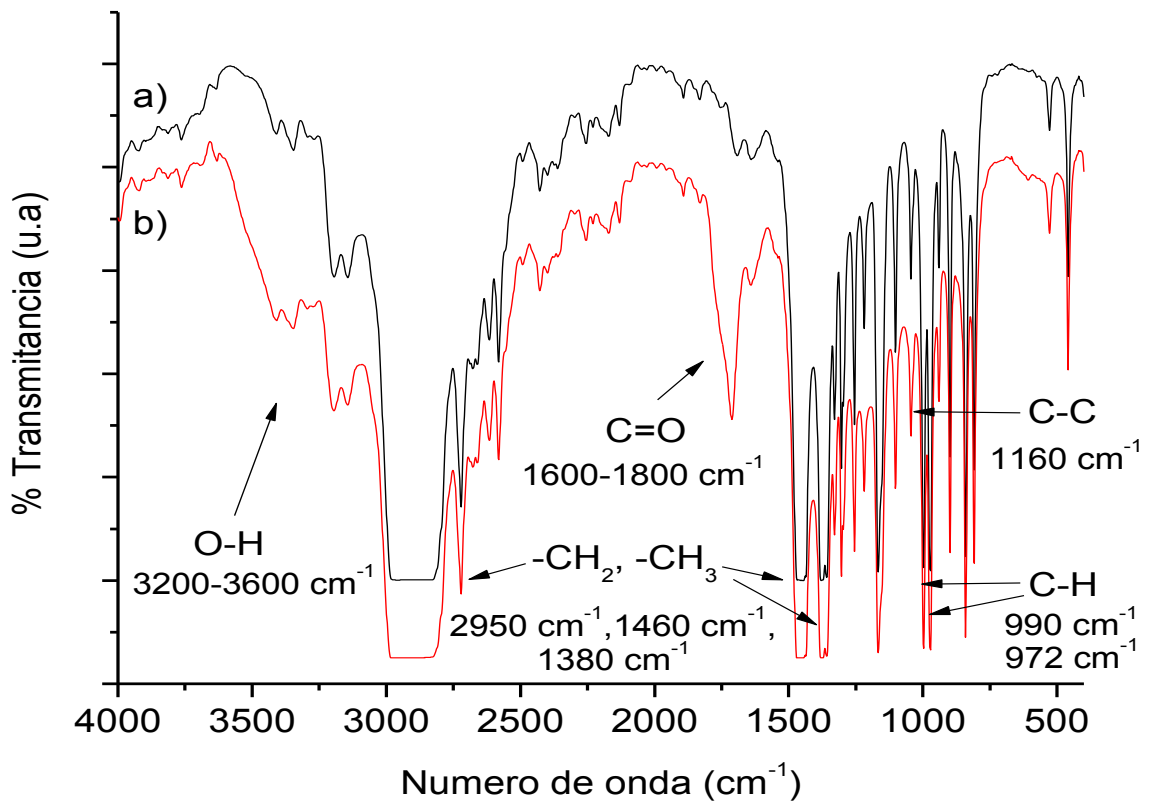


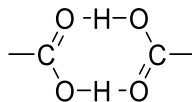
Figura 21. Espectros FTIR de PP a) antes y b) después de 266 h de exposición.

La fotooxidación del PP promueve la formación de grupos hidroxilo OH (principalmente hidroperóxidos y alcoholes) y grupos carbonilo C=O (principalmente cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos), cuyas señales en el espectro de FTIR aparecen en el rango de 3200-3600 y 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente <sup>(22,29)</sup>. El PP presenta un proceso de autooxidación, es decir, un proceso de degradación autocatalítica derivada de la presencia de grupos cromóforos o impurezas en el polímero. Las impurezas absorben cuantos de luz y generan estados excitados lo suficientemente energéticos como para



provocar la formación de radicales libres que pueden combinarse para formar más cromóforos o iniciar la fotooxidación <sup>(12,32)</sup>. El proceso de autooxidación del PP a 266 h de exposición es evidente en el espectro de FTIR (Figura 21b), donde se observó una banda ancha a  $1710\text{ cm}^{-1}$  asociada a la formación de compuestos que contienen el grupo carbonilo C=O. También se observa una banda ancha entre  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  asociada a la formación del grupo OH.

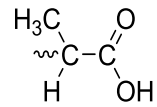
En el dominio del carbonilo la oxidación fotoquímica del PP conduce a la formación de una banda ancha con varios máximos ubicados a  $1713$ ,  $1735$  y  $1780\text{ cm}^{-1}$  <sup>(28)</sup>. Los productos de fotooxidación correspondientes a estos máximos de absorción ya han sido identificados, y actualmente se considera que el principal pico de absorción a  $1713\text{ cm}^{-1}$  es debido al grupo carbonilo de ácidos carboxílicos en forma de dímero (Esquema 3).



Esquema 3. Dímero de ácido carboxílico.

La asignación de los picos de absorción de los complejos carbonílicos en los espectros de IR de muestras oxidadas ha sido posible debido a procesos de derivatización de los picos obtenidos en la región del carbonilo ( $1600$  a  $1800$

cm<sup>-1</sup>). El tratamiento con SF<sub>4</sub> ha demostrado que en la fotooxidación de PP se forman los ácidos carboxílicos R-metilados (1713 cm<sup>-1</sup>) (Esquema 4) <sup>(22)</sup>.



Esquema 4. Forma general de un ácido carboxílico R-metilado.

El hombro en la banda del carbonilo a 1780 cm<sup>-1</sup> resulta de la formación de  $\gamma$ -lactonas. El máximo de absorción a 1735 cm<sup>-1</sup> puede ser resultado ya sea de los grupos carbonilo provenientes de ésteres o de la vibración de ácidos carboxílicos asociados a los grupos hidroxilo <sup>(22)</sup>.

En la Figura 22 se presentan los espectros FTIR de las películas de PP/ZnO-1.00A, PP/ZnO-1.00B, PP/ZnO-1.00C después de 266 h de exposición a irradiación. En los espectros FTIR de las películas con nanopartículas cuasiesféricas (PP/ZnO-1.00C) y las partículas comerciales (PP/ZnO-1.00A) se pudo observar la aparición de una banda en la región de 1600 a 1800 cm<sup>-1</sup> asociada a la formación de compuestos con el grupo carbonilo. La aparición de señales intensas en esta región es un fenómeno característico de la oxidación del polímero, lo cual podría deberse a la formación de ácidos carboxílicos. <sup>(29)</sup> También se ha encontrado que a períodos mayores a 60 h las bandas de absorción a 1720 y 1780 cm<sup>-1</sup> comienzan a formarse, indicando la formación de

cetonas y lactonas <sup>(29)</sup>. Finalmente, se puede apreciar una banda ancha entre 3200 y 3600  $\text{cm}^{-1}$ , debido a la formación de grupos hidroxilo OH. Por el contrario, la película con nanobarras (PP/ZnO-1.00B) no presentó cambios considerables en las regiones del carbonilo e hidroxilo, mostrando un comportamiento protector de la oxidación del PP al compararlo con las otras morfologías de ZnO.

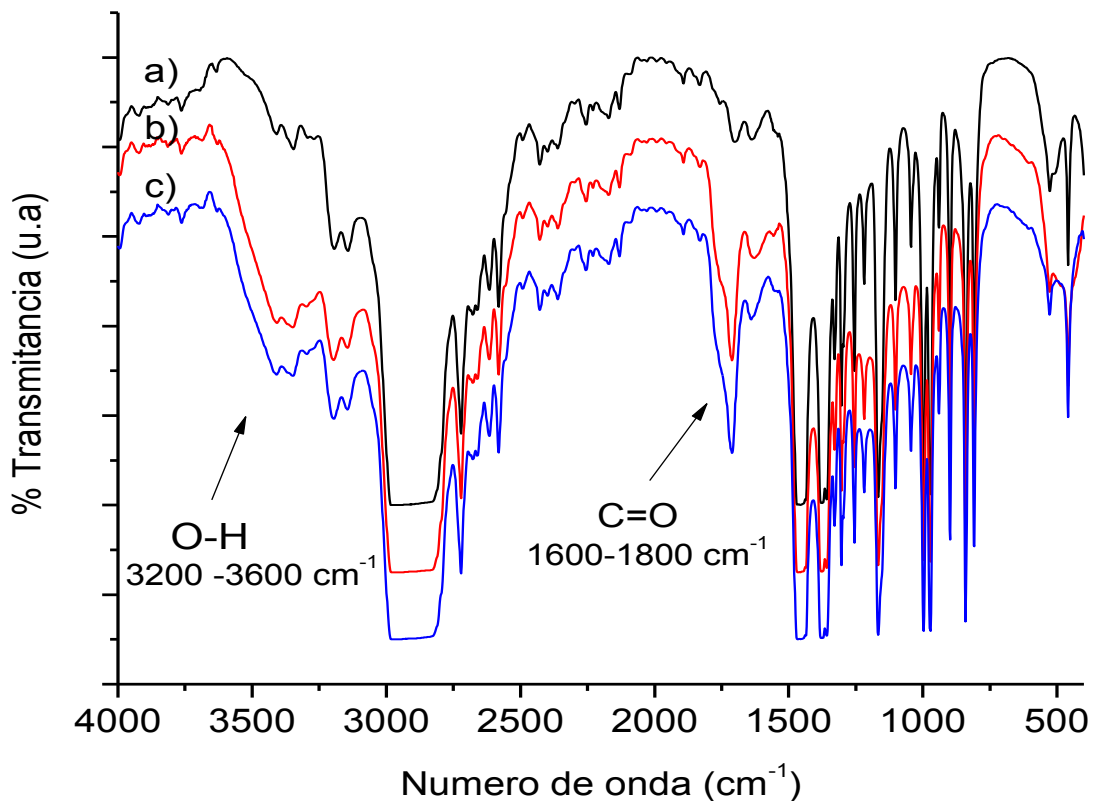


Figura 22. Espectros FTIR de nanocompuestos selectos después de 266 h de exposición, a) PP/ZnO-1.00B, b) PP/ZnO-1.00A, c) PP/ZnO-1.00C.

Una determinación cuantitativa de la oxidación promovida por las diferentes nanoestructuras es más clara al analizar el índice de carbonilo (relación del área de la banda de C=O ubicada a  $1713\text{ cm}^{-1}$  y el área de la banda del estiramiento C-H ubicada en  $2750\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>(39)</sup>.

La fotooxidación del polipropileno está caracterizada por un periodo de inducción, durante el cual la captación de oxígeno por parte del polímero (medida ya sea directamente o mediante el índice de carbonilo) ocurre a una velocidad lenta, seguido de una autoaceleración a una velocidad de oxidación estable. En este estudio, se utilizó el índice de carbonilo, a partir del cual se determinó el tiempo de inducción de manera gráfica trazando la línea tangente a la curva respecto al eje de las abscisas <sup>(28)</sup>.

El índice de carbonilo en las películas con NP cuasiesféricas (PP/ZnO-C) (Figura 23) mostraron un menor periodo de inducción de la fotooxidación que el PP virgen (159 h), indicando que las películas de PP/ZnO-C se oxidan más rápido que el PP. El tiempo de inducción en las películas PP/ZnO-C se reduce conforme se aumenta la concentración de ZnO hasta llegar a 93 h para PP/ZnO-0.75C. Por encima de esta concentración el período de inducción no varía considerablemente, lo cual sugiere la existencia de un punto de saturación sobre el cual la concentración deja de tener un impacto significativo (Tabla 4).

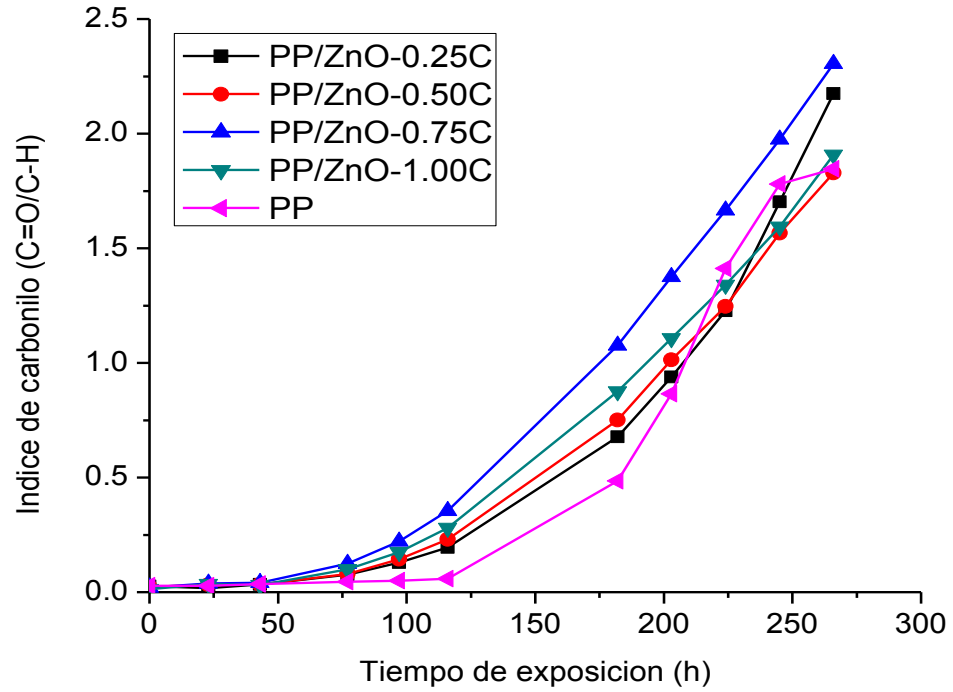


Figura 23. Evolución a través del tiempo del índice de carbonilo de los nanocompuestos PP/ZnO-C con diferentes concentraciones de ZnO.

Tabla 4. Periodo de inducción para las películas de PP/ZnO-C y el PP virgen.

Muestra	Tiempo de inducción
PP/ZnO-1.00C	95 h
PP/ZnO-0.75C	93 h
PP/ZnO-0.50C	124 h
PP/ZnO-0.25C	148 h
PP virgen	159 h

En las películas con barras de ZnO el índice de carbonilo permanece prácticamente constante hasta 203 h de exposición (Figura 24). Esto indica que la presencia de ZnO en forma de barras inhibe la aparición de la oxidación autocatalítica que se observó en el PP. En este caso, también es posible observar que el mismo comportamiento se repite para todas las concentraciones evaluadas y el efecto protector es más marcado a concentraciones más elevadas.

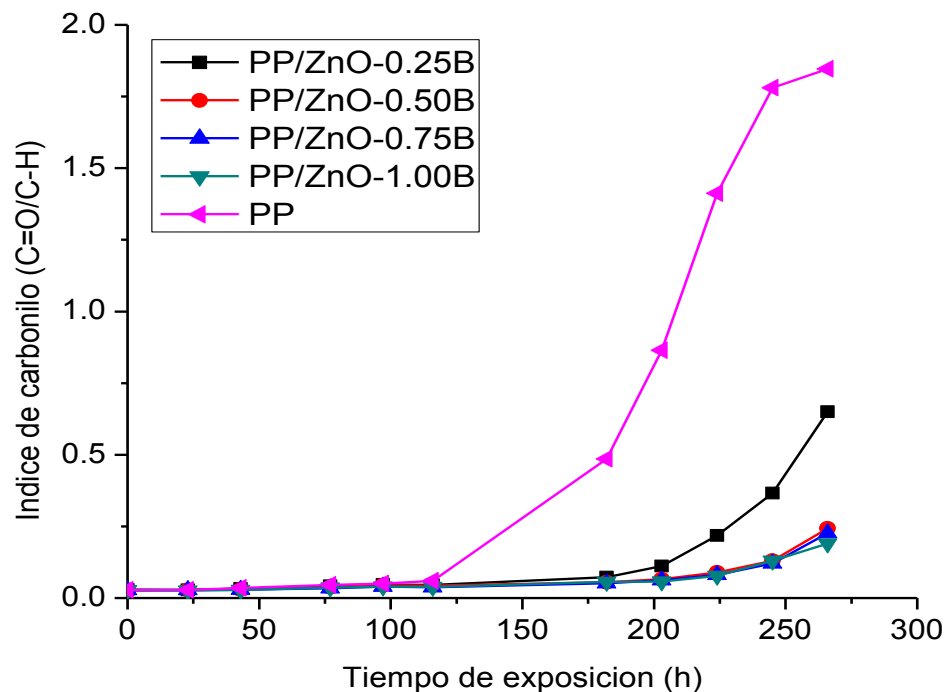


Figura 24. Evolución a través del tiempo del índice de carbonilo de los nanocompuestos PP/ZnO-B con diferentes concentraciones de ZnO.

Las películas con las partículas comerciales (PP/ZnO-C), exhiben diferentes comportamientos en función del tiempo y la concentración de ZnO (Figura 25). A concentraciones mayores de ZnO (0.75 y 1.00%), las partículas tienen un efecto fotocatalítico, observándose valores de IC ligeramente mayores que para el PP. Por otra parte, en las concentraciones más bajas (0.25 y 0.50%), el IC a tiempos cortos de exposición fue igual al del PP, mientras que por arriba de 116 h, los valores de IC están por debajo de los del PP. Esto puede deberse a su morfología mixta, lo cual puede propiciar procesos competitivos fotocatalíticos y protectores de ZnO.

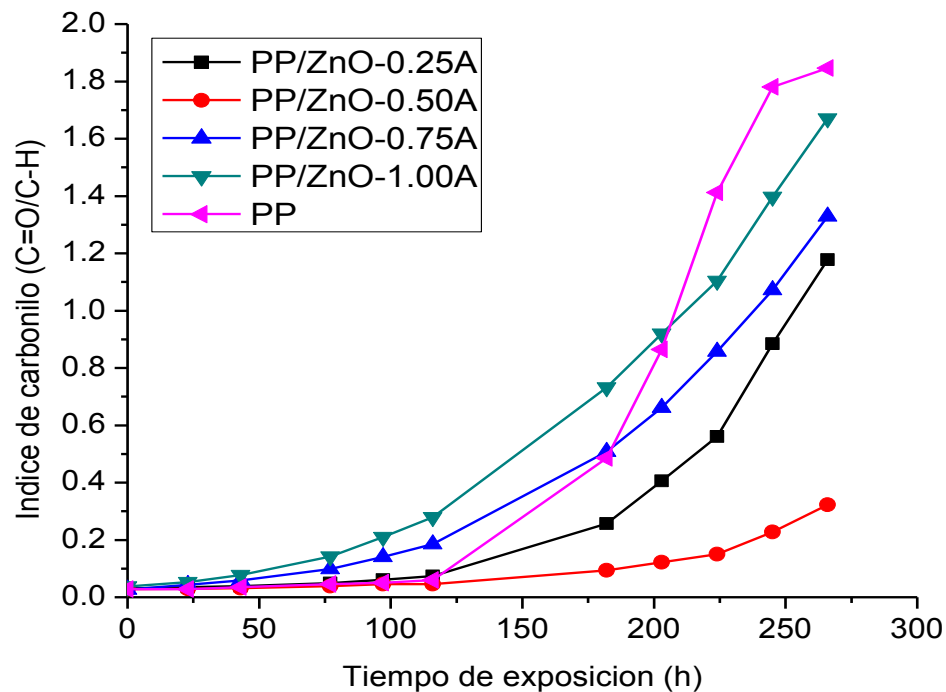


Figura 25. Evolución a través del tiempo del índice de carbonilo de los nanocompuestos PP/ZnO-A con diferentes concentraciones de ZnO.

En la Figura 26 se comparan los índices de carbonilo de las distintas películas a 1.00 % de ZnO, para analizar los distintos comportamientos fotocatalíticos de cada estructura. En las primeras 116 h de exposición, la película de PP tiene valores de IC constante. Sin embargo a partir de 116 h y hasta el tiempo final de exposición el IC aumentó considerablemente. Lo anterior debido al proceso de autooxidación del PP <sup>(43,44)</sup>. Las películas con nanobarras de ZnO presentan un efecto de protección al polímero durante la mayor parte del tiempo de exposición de la película. El IC de las películas con estructuras cuasiesféricas a 116 h es de 0.28, mientras que para el PP es de 0.06, sugiriendo un efecto fotocatalítico en las películas. Finalmente, en el caso de las películas con ZnO comercial, puede observarse que a tiempos menores de 116 h, el IC es mayor que el del PP.



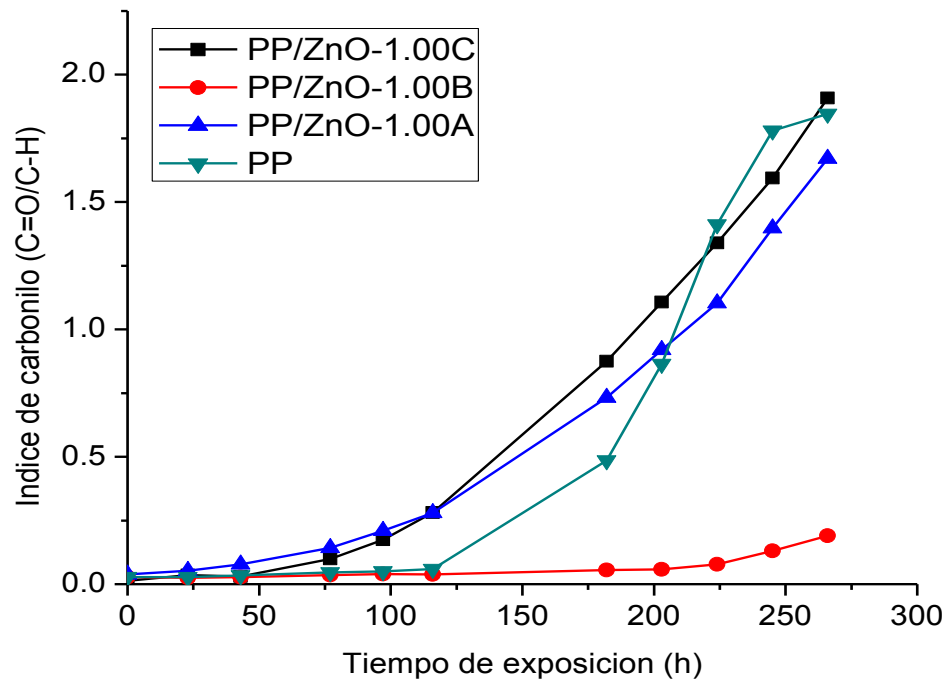


Figura 26. Evolución a través del tiempo del índice de carbonilo de los diferentes nanocompuestos con 1.00% de ZnO.

El efecto absorbedor de irradiación que presentan las nanoestructuras tipo barra puede explicarse por la menor proporción de planos (002) presentes en esta morfología. De acuerdo con lo encontrado por De la Rosa <sup>(31)</sup>, las barras crecen en la dirección [001] durante la síntesis, la cual corresponde al eje c de la celda hexagonal compacta del ZnO, de manera que los planos (002) sólo quedan expuestos en la terminación prismática de la nanobarra. Por tal razón, la matriz de polímero está principalmente en contacto con planos (010) y (011), en vez del plano activo (002). Debido a que este plano es el más energético <sup>(33)</sup>,

los iones hidroxilo tenderán a adsorberse en estos sitios, lo cual ocasiona que los huecos y electrones generados tengan que recorrer una mayor distancia para entrar en contacto y reaccionar con estas especies, pudiendo así atacar a la matriz polimérica. Esto aumenta la probabilidad de que queden atrapados en defectos de la estructura cristalina o se recombinen antes de llegar a la interfase. El efecto resultante de estos fenómenos sería una morfología capaz de absorber la irradiación UV que incide sobre la película y cuya estructura dificultara la interacción de los huecos y electrones para la formación de radicales.

Por otro lado, el comportamiento fotocatalítico que presentaron las NP cuasiesféricas de ZnO se debe a que el crecimiento no se da de manera preferencial en alguna dirección, y por lo tanto, existe una mayor cantidad de planos (002) expuestos en la superficie (0.589, ver Tabla 3). La mayor presencia de planos (002) en la superficie permite una mayor adsorción de grupos hidroxilo debido a la carga positiva existente en este plano y la mayor cantidad de vacancias de oxígeno que presenta <sup>(33)</sup>. Este fenómeno puede ser favorecido por el tamaño de partícula y la elevada área superficial de la estructura, permitiendo que los transportadores de carga generados migren a los planos activos en la superficie de manera más rápida y con menor probabilidad de recombinación que en el caso de las nanobarras. Esto permitiría que se origine una mayor cantidad de radicales libres que ataquen a la cadena polimérica.

Finalmente, en el caso de las partículas comerciales, hay una variedad de morfologías del ZnO, por lo tanto pueden ocurrir tanto mecanismos fotocatalíticos como absorbedores. A su vez, el tamaño de partícula presente no es homogéneo, aunque si es mayor al de las otras estructuras analizadas. Esto dificulta predecir el efecto que tendrá sobre el mecanismo de las estructuras. Se ha reportado que un mayor tamaño de partícula está asociado a efectos catalíticos menos marcados debido a la disminución de área superficial y de la subsecuente área de contacto entre los materiales <sup>(12, 38)</sup>.

### *3.8.3 Análisis gravimétrico de los nanocompósitos durante su irradiación*

Durante el proceso de exposición, se registró el peso de las películas en cada intervalo de medición y se calculó el cambio en peso respecto al peso inicial. Se observó que las películas con NP cuasiesféricas (Figura 27d), tienden a perder peso conforme aumenta el tiempo de exposición, llegando a tener una pérdida del 1.35% a 266 h para la película PP/ZnO-1.00C. Sin embargo, las películas de PP, PP/ZnO-1.00B y PP/ZnO-1.00A (Figura 27a, Figura 27b y Figura 27c) no mostraron cambios apreciables en la pérdida en peso.

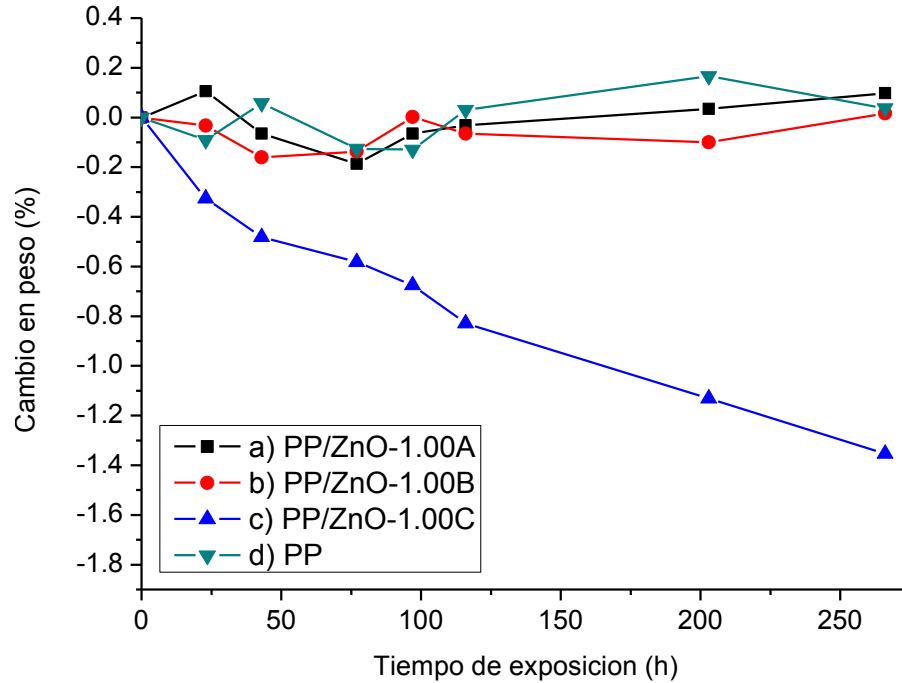


Figura 27. Evolución a través del tiempo del cambio en peso de los nanocompuestos con distintas morfologías de ZnO al 1.00%.

Dado que el PP está formulado desde su elaboración con un agente estabilizante tipo amina impedida (HALS), con el fin de protegerlo contra la radiación UV y evitar su degradación, el efecto fotocatalítico del ZnO presente en los nanocompuestos compite con el efecto protector del estabilizante hasta la descomposición de este último <sup>(32,45)</sup>.

Por su parte, la Figura 28 ilustra el efecto de la concentración de ZnO-C sobre el cambio en peso de la película. Puede apreciarse que la pérdida de peso es más marcada conforme aumenta la concentración de ZnO-C presente, pasando de 0.04% para PP/ZnO-0.25C hasta un 1.35% para PP/ZnO-1.00C.

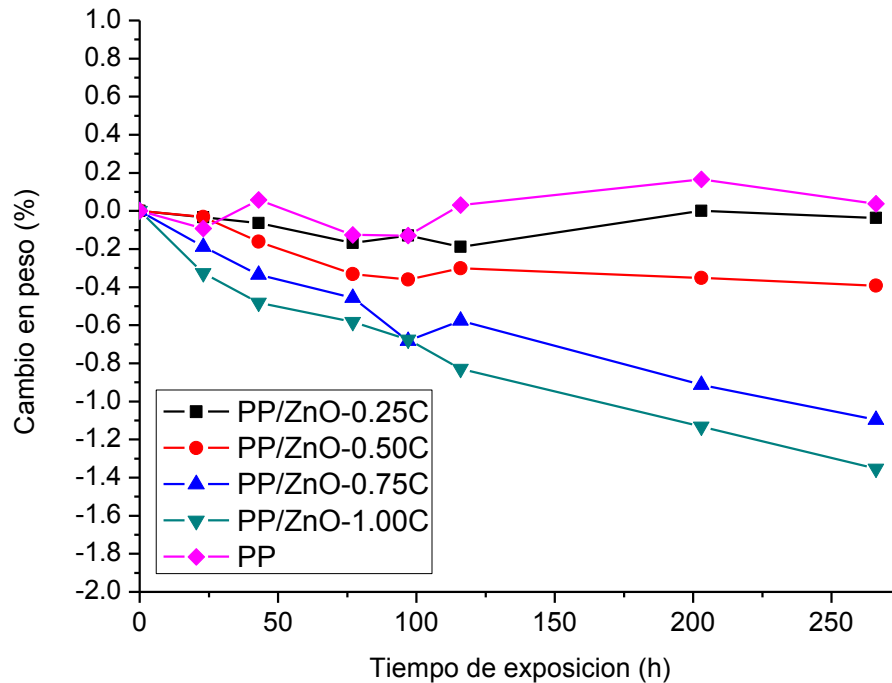
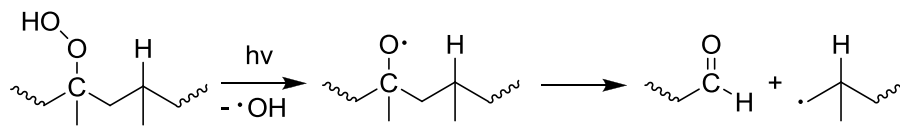


Figura 28. Evolución a través del tiempo del cambio en peso de PP/ZnO-C.

La pérdida en peso observada corrobora los análisis previos e implica que la fotooxidación del polímero progresa hasta la formación de productos volátiles mediante el proceso de  $\beta$ -escisión. En este proceso, las funcionalidades hidropéroxido generadas durante la etapa de propagación en la oxidación de PP conducen a la degradación de la cadena principal mediante la

ruptura del enlace O–O en el hidroperóxido. Esta ruptura es posible debido a la inestabilidad inherente a este enlace, resultando en un radical alcoxi. Este radical experimenta un reacomodo de sus electrones, como se muestra en el Esquema 5, de forma que se rompe el enlace entre el C en posición  $\alpha$  al radical y el C en posición  $\beta$ , resultando en la formación de un macrorradical  $R\cdot$  y una cadena con un grupo carbonilo.



Esquema 5. Mecanismo de  $\beta$ -escisión de PP.

Durante el ciclo de oxidación del polipropileno, las reacciones de propagación conducen a la formación de especies hidroperóxido.

Se ha reportado que la  $\beta$ -escisión del PP resulta en compuestos volátiles de degradación, principalmente  $\text{CO}_2$  <sup>(28)</sup> y  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>(28,46)</sup>. Además, se ha encontrado la formación de alcanos (metano <sup>(28,46)</sup>, etano <sup>(28,46)</sup>, propano <sup>(28,46,47)</sup>, butano <sup>(28,47)</sup>, pentano <sup>(28,47,48)</sup>), alquenos (etileno <sup>(28,46)</sup>, propileno <sup>(28,46)</sup>, 2-buteno <sup>(46,47)</sup>, 2-metil-1-penteno <sup>(48)</sup>, 2,4-dimetil-1-hepteno <sup>(48)</sup>), alcoholes (metanol <sup>(28,47)</sup>, etanol <sup>(28)</sup>, isopropanol <sup>(28,47)</sup>), cetonas (propanona <sup>(28,47)</sup>, hidroxiacetona <sup>(28)</sup>, butanona <sup>(28,47)</sup>), y ácidos carboxílicos (ácido acético <sup>(28)</sup>), lactonas (2-oxo-5-metil- $\gamma$ -lactona <sup>(49)</sup>), entre otros. La formación y subsecuente evaporación de estos productos es la responsable de la pérdida de peso en las películas.

En contraste, el peso de las películas con nanobarras y ZnO comercial permaneció en términos generales constante, independientemente de la concentración de ZnO (Figura 29 y Figura 30). Esto refuerza, en el caso de las nanobarras, las observaciones previas que sugieren un efecto protector por parte de esta nanoestructura al PP; mientras que en el caso de PP/ZnO-A, estos resultados sugieren que la fotooxidación no ha progresado al grado de formar productos volátiles.

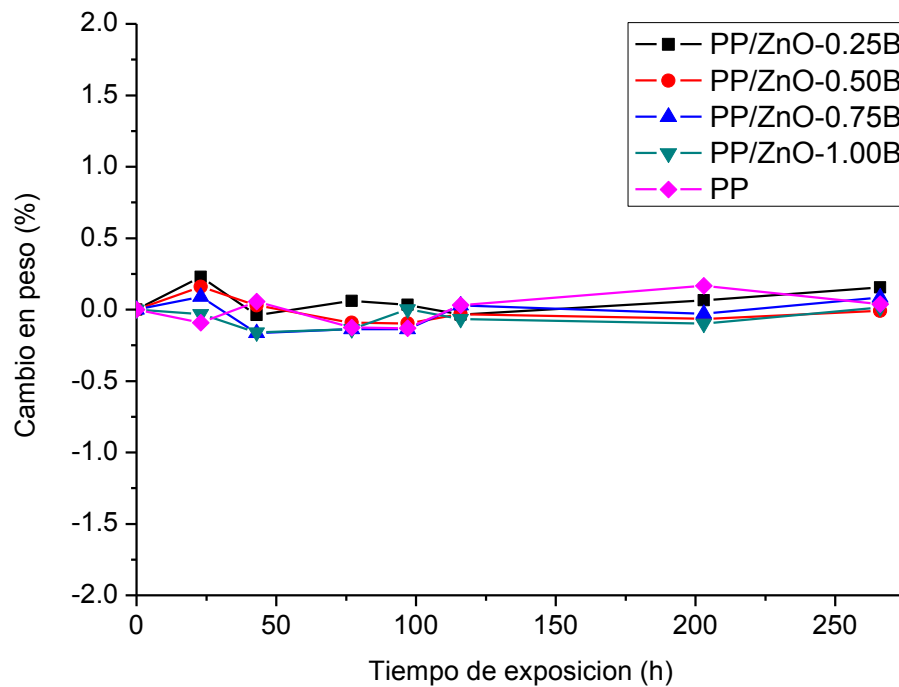


Figura 29. Evolución a través del tiempo del cambio en peso de PP/ZnO-B.

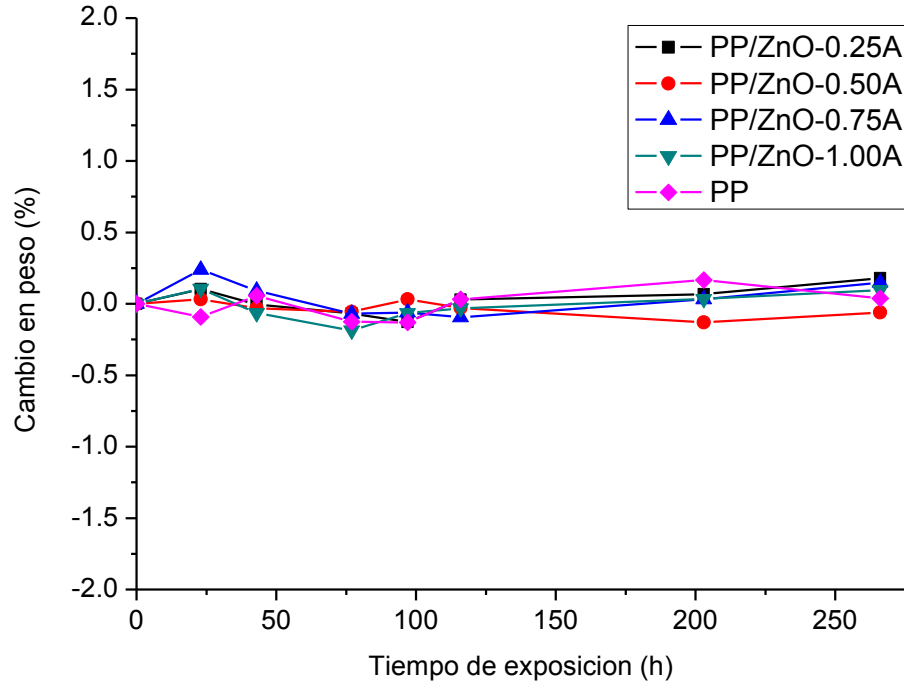


Figura 30. Evolución a través del tiempo del cambio en peso de PP/ZnO-A.

### 3.8.4 Cambios en la distribución de peso molecular

Los valores de peso molecular promedio en peso, en número y la polidispersidad de las películas de PP virgen y los nanocompuestos con distintas estructuras de ZnO a 1.00%p/p tras 203 h de exposición se presentan en la Tabla 5. Puede apreciarse que después de la irradiación el Mw del PP virgen disminuyó en un 93.5%; mientras que en el caso del nanocompuesto PP/ZnO-1.00C la disminución se ubicó en un 93.7%. La similitud de los valores de Mw para PP/ZnO-1.00C y PP virgen podría deberse al punto de medición, en el cual la autooxidación ya ha comenzado, enmascarando la contribución del ZnO al



principio de la exposición. Por otro lado, el Mw del nanocompósito PP/ZnO-1.00B presentó una disminución del 53%. Esto refuerza las observaciones previas acerca del comportamiento fotoprotector de esta morfología, provocando que la ruptura de cadenas ocurra en menor medida que en el PP virgen. Finalmente, para el caso de la muestra PP/ZnO-1.00A su Mw disminuyó en un 91.3%, indicando también una considerable proporción de ruptura de cadenas, aunque en una medida ligeramente menor que la de PP/ZnO-1.00C. Es de interés notar que para todos los casos, a excepción del nanocompósito PP/ZnO-1.00B, la polidispersidad disminuyó en promedio alrededor de un 50% con respecto al PP antes de la exposición, lo cual evidencia la formación de cadenas más cortas y homogéneas después de 203 h de irradiación.

Tabla 5. Peso molecular y polidispersidad de PP virgen y nanocompósitos selectos.

<b>Muestra</b>	<b>Mn (g/mol)</b>	<b>Mw (g/mol)</b>	<b>Polidispersidad</b>
PP (t = 0 h)	121,423	615,726	5.07
PP (t = 203 h)	15,736	39,715	2.52
PP/ZnO-1.00C (t = 203 h)	14,335	39,046	2.72
PP/ZnO-1.00B (t = 203 h)	70,429	289,383	4.10
PP/ZnO-1.00A (t = 203 h)	20,369	53,372	2.62

## **CAPITULO 4.**

### **CONCLUSIONES**

Los resultados del presente estudio demuestran que la morfología de las nanoestructuras de ZnO tiene una importante influencia sobre la fotooxidación del PP. El tipo y la magnitud de este efecto varió en función de la morfología y la concentración de ZnO presente en el nanocompósito.

La incorporación de NP cuasiesféricas resultó en un mayor efecto fotocatalítico en la degradación del PP, lo cual se observó mediante diversos fenómenos que tuvieron lugar en las películas. El análisis FTIR de los nanocompuestos PP/ZnO-C después de ser sometidos a irradiación de lámparas de arco de xenón mostró la formación de bandas de absorción en la región del carbonilo ( $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) más marcadas que las formadas en el PP virgen. El IC permitió determinar que el tiempo de inducción para estos nanocompuestos es menor, comparado con el del PP virgen. Esta reducción fue mayor conforme se aumentó la concentración de ZnO hasta alcanzar un valor de saturación a una concentración de 0.75% de ZnO cuasiesférico. Los resultados de pérdida de peso indican que la fotooxidación hasta productos volátiles también tuvo lugar de forma proporcional a la concentración de ZnO, perdiendo hasta un 1.35% para PP/ZnO-1.00C. Tras la exposición a la irradiación, todas las películas de PP/ZnO-C presentaron erosiones

superficiales, siendo el daño más severo en los nanocompuestos que en el PP virgen, y aumentando conforme la concentración de ZnO se incrementa.

El aumento en los distintos indicadores de fotooxidación al incorporar ZnO-C en la matriz de PP, así como la disminución de peso molecular promedio, se puede deber al reducido tamaño de partícula y, por lo tanto, elevada área superficial del ZnO. Esto se traduce en una mayor interacción entre el catalizador y la matriz, lo cual permite que los pares hueco-electrón fotogenerados ataquen a la cadena polimérica con mayor facilidad y se disminuya la tasa de recombinación. Aunado a este hecho, la morfología cuasiesférica de esta nanoestructura posee una mayor proporción de planos activos (002) expuestos, lo cual también favorece a la fotooxidación.

En contraste, la incorporación de nanobarras sugiere un comportamiento protector a la irradiación UV, ya que el análisis de FTIR no reveló cambios significativos en la región del carbonilo conforme el tiempo de irradiación aumentó. El IC, el análisis gravimétrico y GPC reafirman el efecto protector, al no presentar cambios significativos en el tiempo de inducción, el peso, y el peso molecular promedio, respectivamente. Sin embargo, fue notable el efecto de la concentración en el IC siendo este menor conforme la concentración disminuía. Asimismo, la superficie de las películas tampoco mostró un cambio apreciable según lo observado por SEM.

El efecto protector exhibido por las nanobarras puede ser atribuido a la menor proporción del plano activo (002) expuesto y al mayor tamaño de las

nanobarras. Esto aumenta la probabilidad de que los pares hueco-electrón fotogenerados se recombinen dentro de la estructura antes de poder interactuar con la matriz polimérica.

Las partículas comerciales presentaron un comportamiento intermedio, en función de la concentración y el tiempo de exposición. A tiempos cortos y altas concentraciones se observó una mayor fotooxidación; sin embargo, a concentraciones bajas se apreció un efecto protector. Los datos de gravimetría revelaron que no hubo pérdida de peso apreciable; mientras que el análisis de GPC reveló una disminución de peso molecular promedio menor que en el caso del blanco después de la exposición. Las imágenes de SEM mostraron que las distintas películas experimentaron una menor cantidad de daños que las correspondientes a PP/ZnO-C al ser sometidas a la irradiación. Esta variación en los resultados obtenidos fue atribuida a la morfología variable del ZnO-A.

## **ANEXOS**

## ANEXO I.

### Análisis de Infrarrojo de los Nanocompuestos

Salvo el caso de las nanobarras, la evolución general de los espectros de infrarrojo de los nanocompuestos de PP/ZnO al ser irradiados en presencia de oxígeno es comparable al del PP virgen y se caracteriza por un aumento en la absorbancia en las regiones correspondientes al hidroxilo ( $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) y al carbonilo ( $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto debido a la aparición de grupos alcohol e hidroperóxidos, al igual que funcionalidades tipo cetona, éster y ácido como producto de la fotooxidación. Para el caso de las nanobarras, se observa que el desarrollo de estas bandas se da en menor medida, llegando a ser inhibido del todo a concentraciones mayores de nanobarras de ZnO en el polímero.

De la Figura 31 a la Figura 43 se observa el cambio de absorbancia en la región del carbonilo para los nanocompuestos estudiados al igual que para el polipropileno virgen.

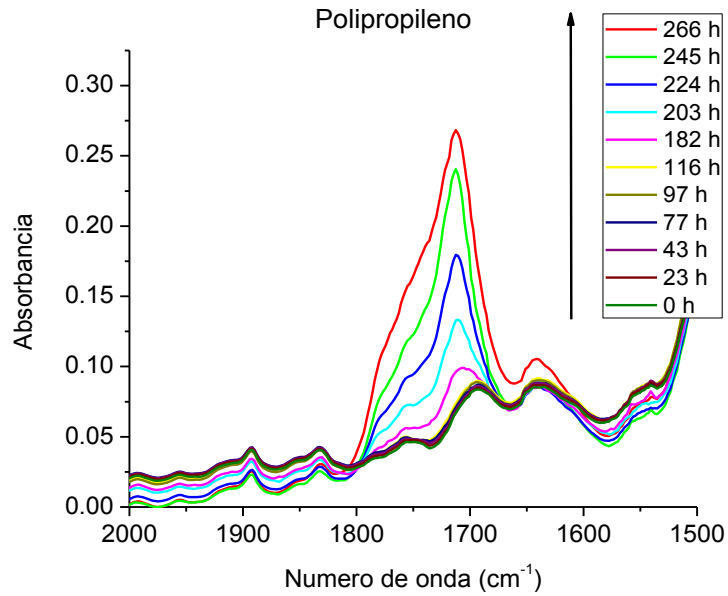


Figura 31. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP a través del tiempo.

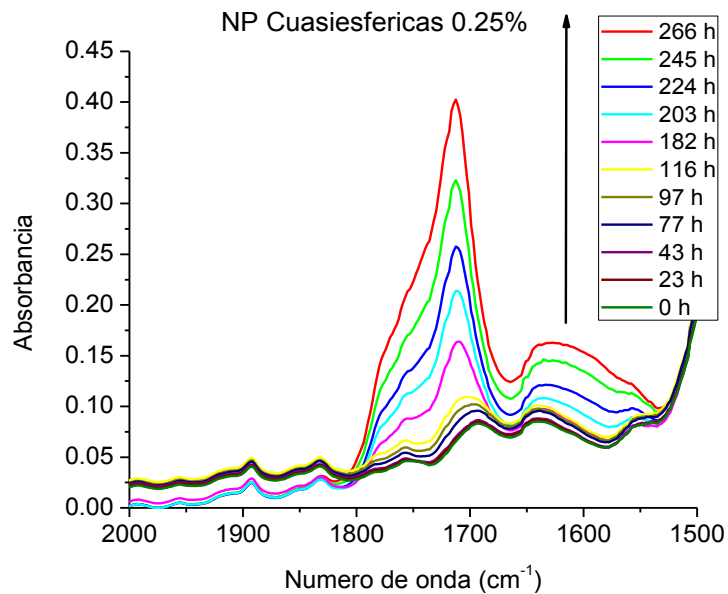


Figura 32. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.25C a través del tiempo.

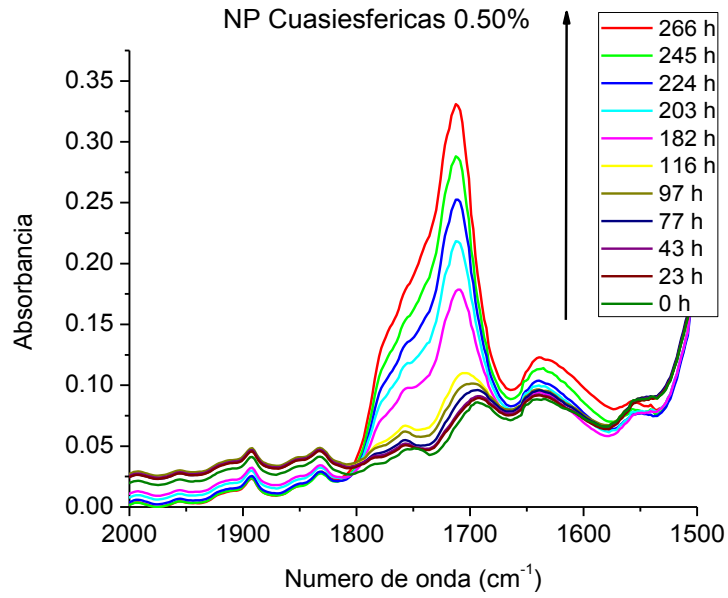


Figura 33. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.50C ZnO a través del tiempo.

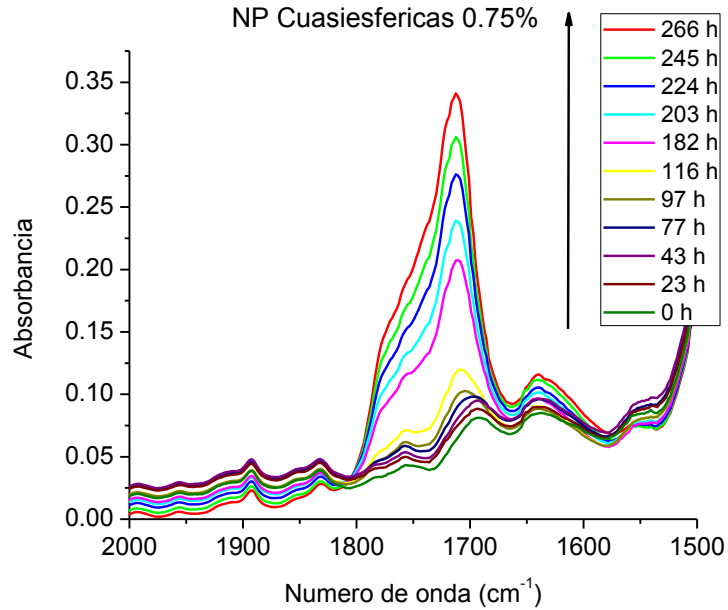


Figura 34. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.75C ZnO a través del tiempo.



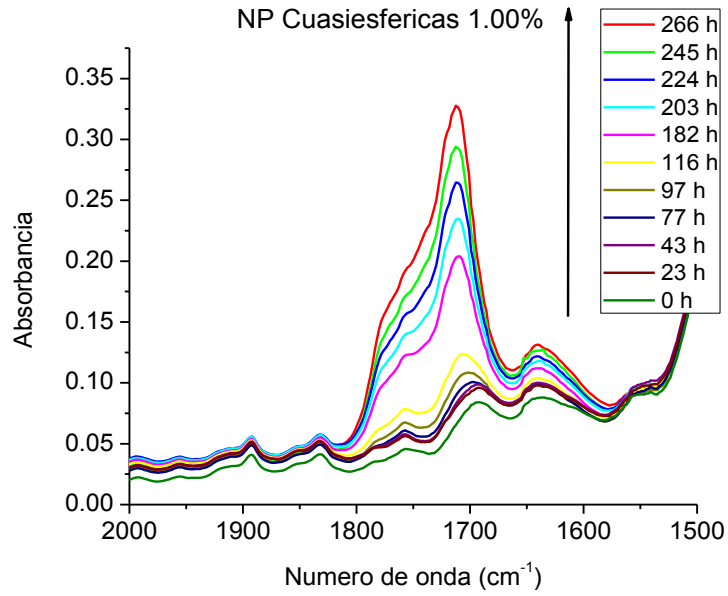


Figura 35. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-1.00C a través del tiempo.

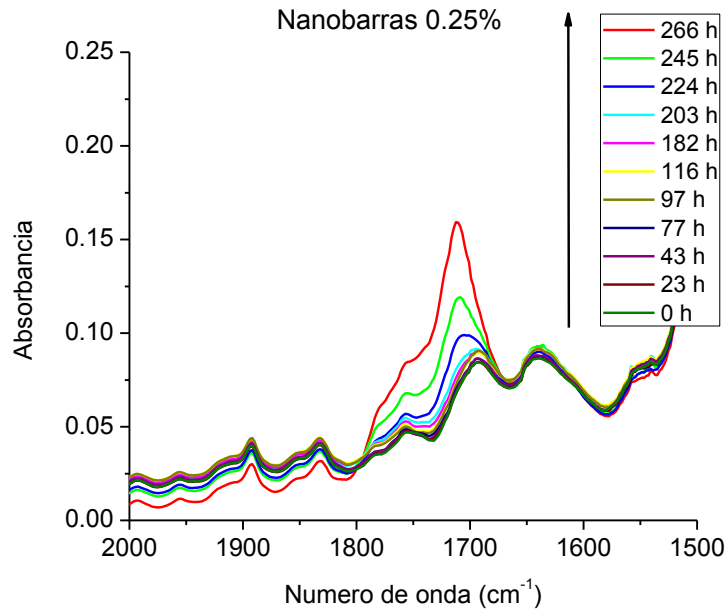


Figura 36. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.25B a través del tiempo.

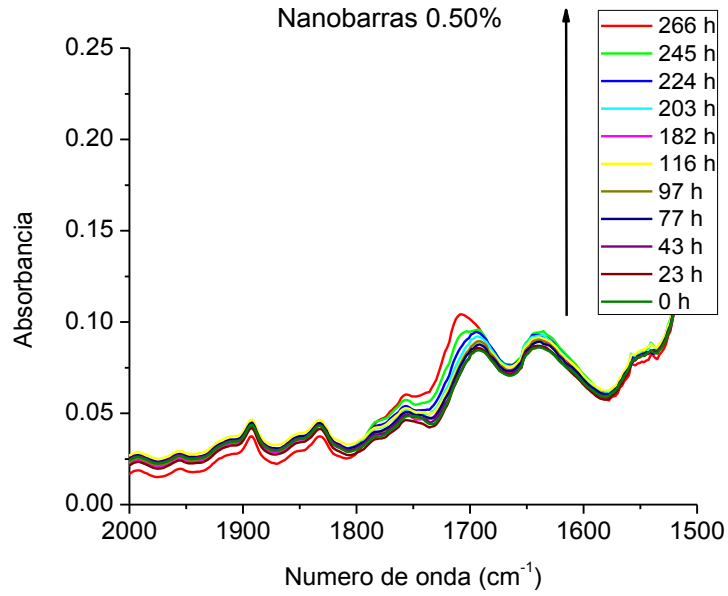


Figura 37. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.50B a través del tiempo.

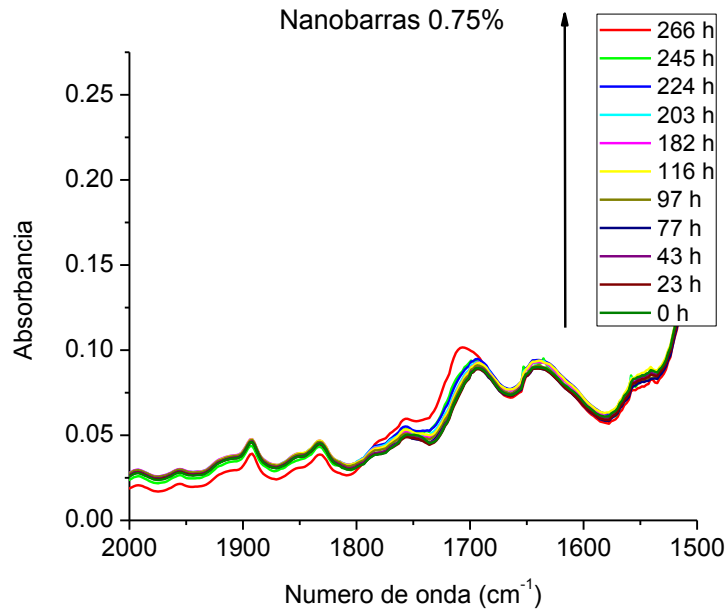


Figura 38. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.75B a través del tiempo.

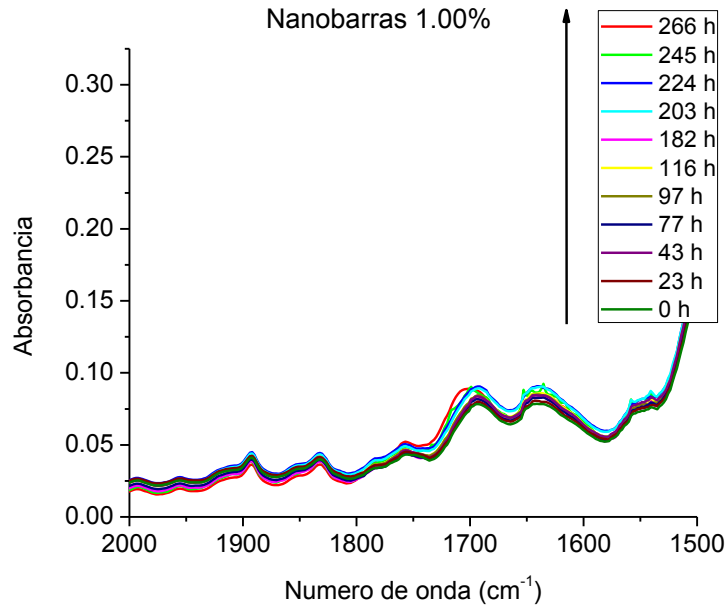


Figura 39. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-1.00B a través del tiempo.

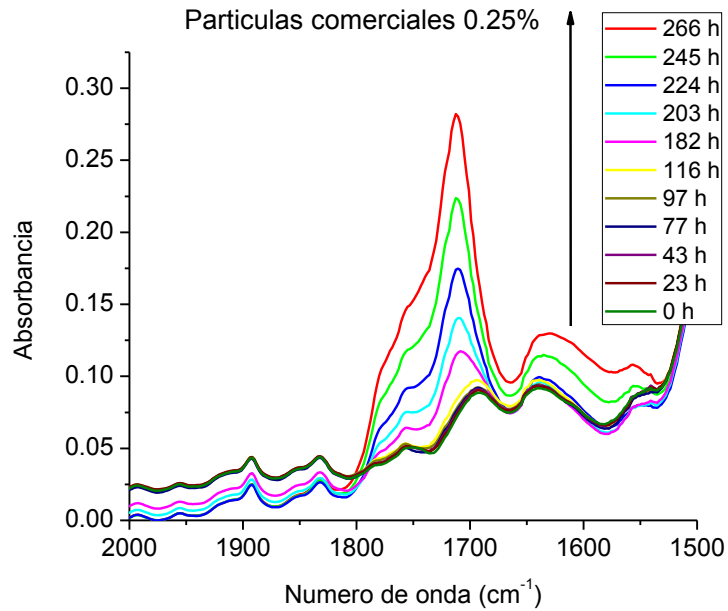


Figura 40. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.25A a través del tiempo.

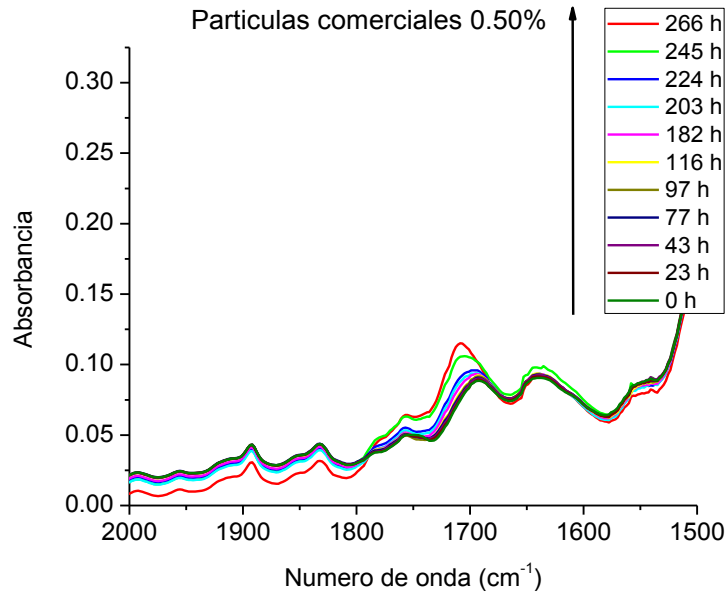


Figura 41. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.50A a través del tiempo.

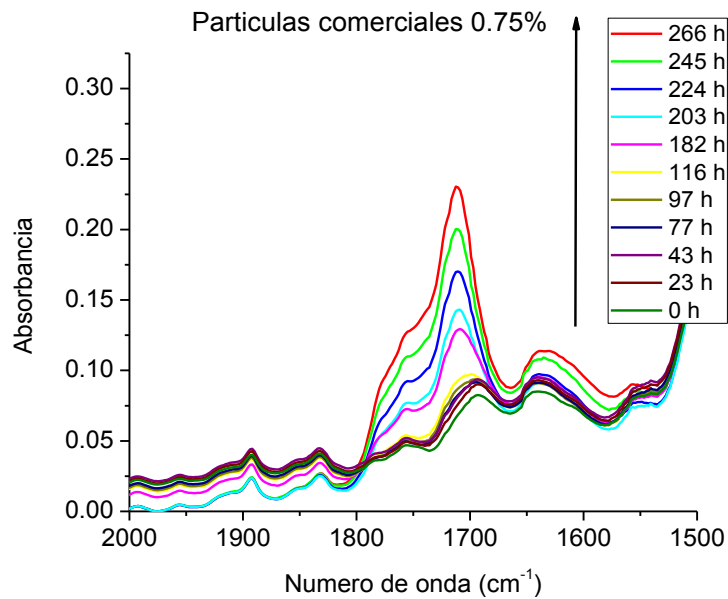


Figura 42. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-0.75A a través del tiempo.

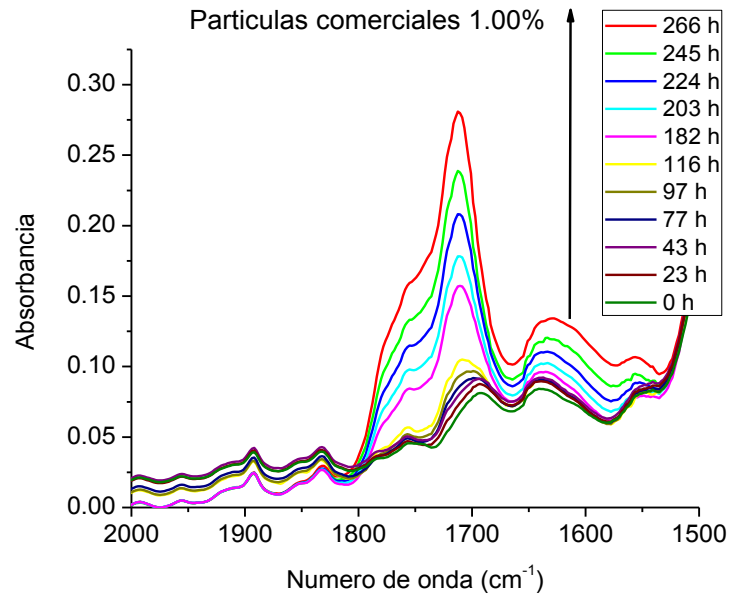


Figura 43. Evolución de la absorbancia en la región del carbonilo para el PP/ZnO-1.00A a través del tiempo

## ANEXO II.

### Determinación de la energía de banda prohibida para diferentes nanoestructuras de ZnO

Para determinar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las distintas nanoestructuras de ZnO se utilizó el espectro de reflectancia difusa de la muestra. Éste se relacionó con la función de Kubelka-Munk  $F(R)$  por medio de la relación  $F(R) = (1-R)^2/2R$  para posteriormente graficar el cuadrado de esta función contra la energía. En la gráfica resultante, se extrapoló la región lineal hasta la intersección con el eje de las abscisas para obtener así el valor del band gap de la muestra.

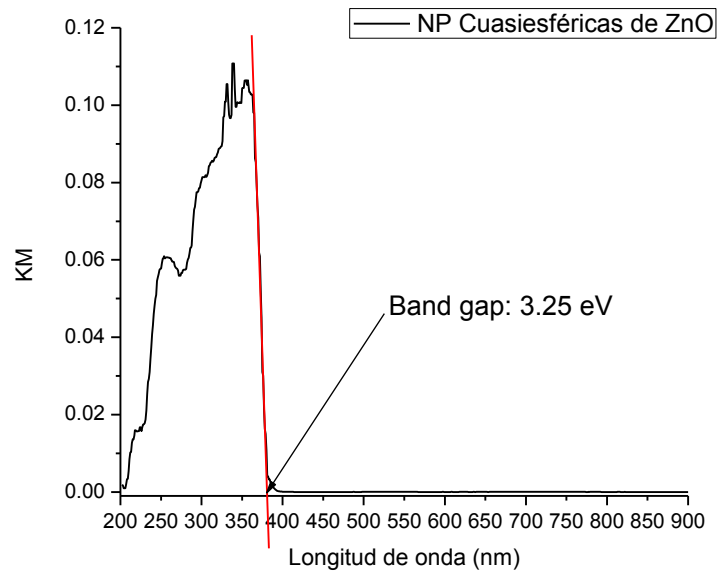


Figura 44. Determinación del band gap óptico de ZnO-C mediante el método de Kubelka-Munk.

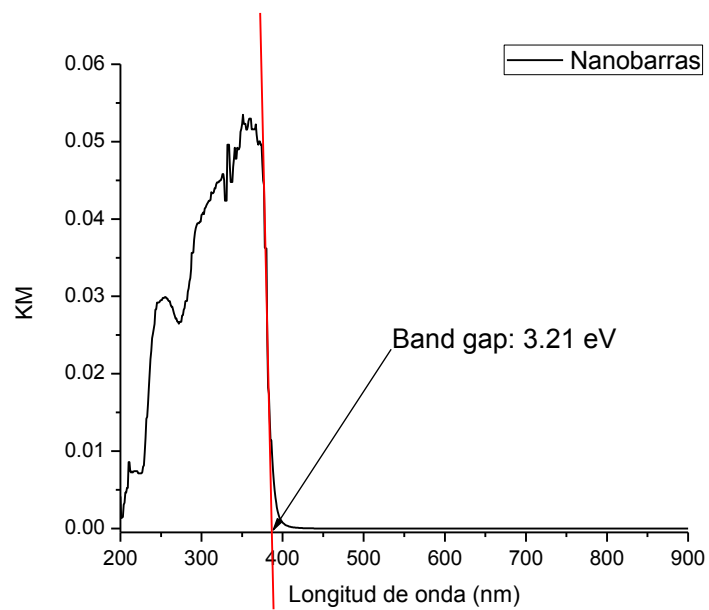


Figura 45. Determinación del band gap óptico de ZnO-B mediante el método de Kubelka-Munk.

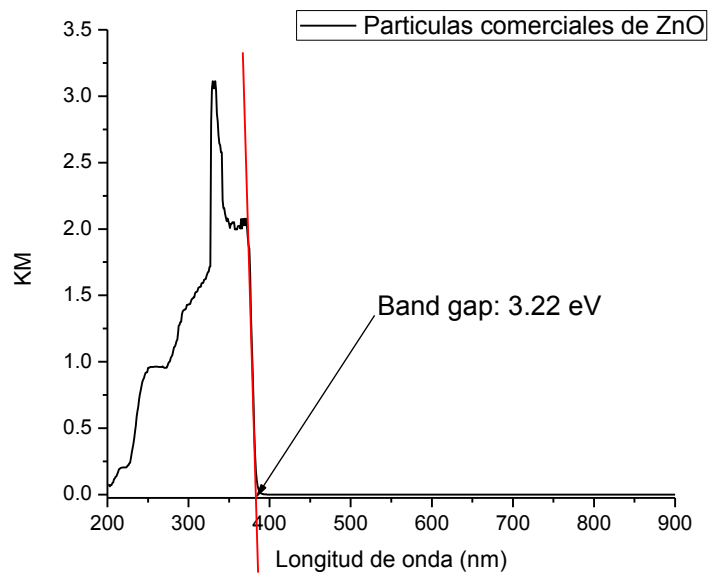


Figura 46. Determinación del band gap óptico de ZnO-A mediante el método de Kubelka-Munk.

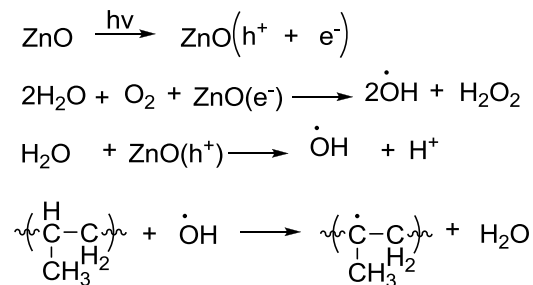


### ANEXO III.

#### Mecanismo de fotooxidación de PP con ZnO

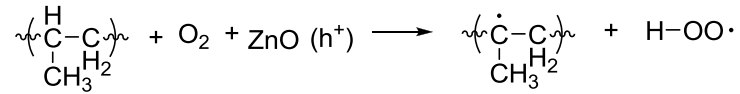
Un posible mecanismo mediante el cual el ZnO puede propiciar la fotooxidación del PP se describe a continuación.

En un primer paso, electrones de la banda de valencia del ZnO son excitados a la banda de conducción por la irradiación que incide sobre la nanoestructura. Esto produce un par hueco-electrón capaz de reaccionar en la superficie del ZnO con el oxígeno y la humedad ambiental, produciendo radicales hidroxilo que pueden atacar a las cadenas de PP. Estos radicales hidroxilo desprotonan a los carbonos terciarios y generan un macrorradical (Esquema 6).



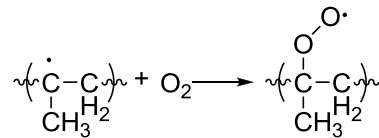
Esquema 6. Mecanismo de iniciación indirecto de la fotooxidación de PP con ZnO.

Alternativamente, los huecos fotogenerados pueden atacar directamente a la cadena en los mismos sitios terciarios (Esquema 7).



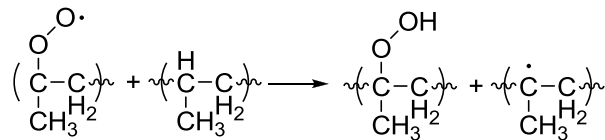
Esquema 7. Mecanismo de iniciación directo de PP con ZnO.

Una vez formado el macrorradical polimérico, éste puede reaccionar con el oxígeno ambiental para producir radicales peroxilo (Esquema 8).



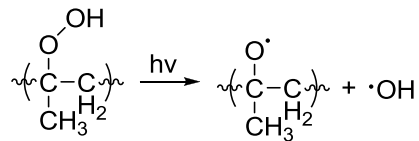
Esquema 8. Formación de radicales peroxilo en el PP.

Los radicales peroxilo pueden propagar la oxidación directamente, sustrayendo protones terciarios en otros puntos de la cadena, formando hidroperóxidos (Esquema 9).



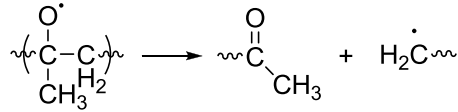
Esquema 9. Formación de hidroperóxidos en el PP.

Las funcionalidades hidroperóxido son inestables y experimentan una reacción homolítica por acción de la radiación, resultando en la formación de radicales alcoxi e hidroxilo que pueden seguir atacando la cadena polimérica (Esquema 10).



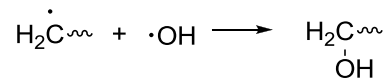
Esquema 10. Formación de radicales alcoxi en el PP.

Alternativamente, en los radicales alcoxi puede ocurrir una ruptura  $\beta$ , en la cual los electrones se reacomodan de forma tal que el enlace C–C ubicado en posición  $\beta$  respecto al radical se rompe y se producen una cadena de menor peso molecular con un grupo carbonilo terminal y un radical polimérico (Esquema 11).



Esquema 11. Ruptura  $\beta$  de los radicales alcoxi en el PP.

Finalmente, los radicales generados durante el proceso pueden reaccionar entre sí, formando funcionalidades OH y entrecruzamientos de las cadenas (Esquema 12).



Esquema 12. Reacción de terminación mediante combinación de radicales en el PP.

Sin embargo, es preciso mencionar que es necesario efectuar más análisis para poder corroborar que las reacciones proceden tal como se describió anteriormente.

## BIBLIOGRAFIA

1. C. Maier and T. Calafut, *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*, 1st ed. (Plastics Design Library, Norwich, N.Y., 1998) p. 19-23, 75-78.
2. A. Azapagic, A. Emsley, I. Hamerton, *Polymers: The Environment and Sustainable Development*, 1st ed. (John Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, 2003) p.54.
3. Office of Resource Conservation and Recovery, *Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States*, (U.S. Environmental Protection Agency, 2009).
4. IHS Chemical, Chemical Economics Handbook report: Polypropylene Resins, IHS Consulting (2011).
5. World Petrochemical, *WP Report Polypropylene*, (SRI Consulting, 2011).
6. A. Panda, R.K. Singh, D.K. Mishra, *Renew Sust Energ Rev*, 14(1), 233-248, (2010).
7. E.D. Larson, E. Worrell, J.S. Chen, *Resour Conserv Recy*, 17, 273-298 (1996).
8. R. Mohapatra, J. Rahagopala Rao, *J Chem Technol Biot*, 76(1), 9-26 (2001).
9. M Ohta, S. Oshima, N. Osawa, T. Iwasa, T. Nakamura, *Chemosphere*, 54, 1521-1531 (2004).

10. A. Blankenship, D. Chang, D. Jones, P.B. Kelly, I.M. Kennedy, F. Matsumura, R. Pasek, G. Yang, *Chemosphere*, 28(1), 183-196 (1994).
11. B. Singh and N. Sharma, *Polym Degrad Stab*, 93, 561-584 (2008).
12. A. P. Kumar, D. Depan, N. S. Tomer, R. P. Singh, *Prog Polym Sci*, 34, 479-515 (2009).
13. V.M. Goldberg, G.E. Zaikov, *Polym Degrad Stabil*, 19(3), 221-250 (1987).
14. H. Kim, J. Wook Lee, *Polymer*, 43, 2585-2589 (2002).
15. A.P. Gupta, V. Kumar, *Eur Polym J*, 43, 4053-4074, (2007).
16. R. Chandra, R. Rustgi, *Prog Polym Sci*, 23, 1273–1335 (1998).
17. L. Vašek, Tesis de Licenciatura: Photodegradation of Polyolefins, Universidad Tomas Bata en Zlín, 2006.
18. D. J. Carlsson, A. Garton, D. M. Wiles, *Macromol*, 9 (5), 695-701 (1976).
19. G. Wypych, *Handbook of material weathering*, 2nd ed., (ChemTec Publishing, Toronto, Ontario, 1995) p. 329-342.
20. H. Zweifel, *Stabilization of polymeric materials*, 1st ed., vol. 1 (Springer-Verlag, New York, NY, 1998) p. 1-70.
21. S. Al-Malaika, *Polypropylene An A-Z Reference (Polymer Science and Technology Series)*, editado por J. Karger-Kocsis, 1st ed., (Kluwer Academic Publishers, 1999) p. 581-590.

22. S. Morlat, B. Mailhot, D. González, J. L. Gardette, *Chem Mater*, 16, 377-383 (2004).
23. D. Sil, S. Chakrabarti, *Solar Energy*, 84, 476-485 (2010).
24. Z. Wen, X. Hu, D. Shen, *Chin J Polym Sci*, 6 (3), 285-288 (1988).
25. J. Xie, H. Wang, M. Duan, L. Zhang, *Appl Surf Sci*, 257, 6358-6363 (2011).
26. R. Yang, P. A. Christensen, T. A. Egerton, J. R. White, *Polym Degrad Stab*, 95, 1533-1541 (2010).
27. X. Gu, G. Chen, M. Zhao, S. Watson, T. Nguyen, J. Chin, J. Martin, *J Coat Technol Res*, 9(3), 251-267 (2012).
28. J. F. Rabek, *Polymer Photodegradation: Mechanism and Experimental Methods*, 1st ed., (Chapman & Hall, London, UK, 1995) p. 363, 503-515.
29. H. Zhao, R. Li, *Polymer*, 47, 3207-3217 (2006).
30. S. Sepulveda, B. Reeja, E. De la Rosa, U. Ortiz, C. Reyes, R. Cruz, M. Yacaman, *Appl Surf Sci*, 256, 3386-3389 (2010).
31. E. De la Rosa, S. Sepulveda, B. Reeja, A. Torres, P. Salas, N. Elizondo, M. Yacaman, *J Phys Chem C*, 111, 8489-8495 (2007).
32. A. Ammala, A.J. Hill, P. Meakin, S.J. Pas, T.W. Turney, *J Nanopart Res*, 4, 167-174 (2002).

33. A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S. Tsang, *J Am Chem Soc*, 131, 12540-12541 (2009).
34. M. Qamar, M. Muneer, *Desalination*, 249, 535–540 (2009).
35. S. Amelinckx, *Handbook of Microscopy: Methods I*, 1st ed., (Wiley-VCH, Weinheim, Ger) p. 359-360.
36. D. Williams, B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd ed. (Springer, New York, NY, 1996) p. 504-505.
37. M. Fox, *Optical Properties of Solids*, (Oxford University Press, New York, NY, 2002) p 115-117.
38. Y. Liu, Z.H. Kang, Z.H. Chen, I. Shafiq, J.A. Zapien, I. Bello, W.J. Zhang, S.T. Lee, *Cryst Growth Des*, 9(7), 3222-3227 (2009).
39. M. Obadal, R. Čermák, M. Raab, V. Verney, S. Commereuc, F. Fraïsse, *Polym Degrad Stab*, 88, 532-539 (2005).
40. M. Rabello, J. White, *Polym Degrad Stab*; 56, 55-73 (1997).
41. A.C. Dodd, A.J. McKinley, M. Saunders, T. Tsuzuki, *J Nanopart Res*, 8, 43-51 (2006).
42. N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., (Academic Press, New York, N.Y., 1990).



43. F. G. Ramos, T. J. Mélo, M. S. Rabello, S. M. L. Silva, *Polym Degrad Stab*, 89(3), 383-392 (2005).
44. M. Escudero, R. Quijada, M. Campos, *Polym Degrad Stab*, 93(10) 1947-1951 (2008).
45. K. Miyazaki, H. Nakatani, *Polym Degrad Stab*, 94, 2114-2120 (2009).
46. W. Leeming, Tesis de doctorado: Thermal and photolytic degradation of Polypropylene, Universidad de Glasgow, 1973.
47. R. Bernstein, S. Thornberg, A. Irwin, J. Hochrein, D. Derzon, S. Klamo, R. Clough, *Polym Degrad Stab*, 93, 854-870 (2008).
48. C. Beyler, M. Hirschler, *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, editado por P.J. DiNenno, 3rd ed., (National Fire Protection Association, 2002) p.1-110, 1-131.
49. S. Girois, L. Audouin, P. Delprat, J. Verdu, *Polym Degrad Stab*, 51, 133-141 (1996).