

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



**EFFECTOS MORFOLÓGICOS Y ESTRUCTURALES DE NANOPARTÍCULAS DE  
ÓXIDOS SEMICONDUCTORES EN LA FOTOOXIDACIÓN DE BIOPOLÍMEROS**

**PRESENTA**

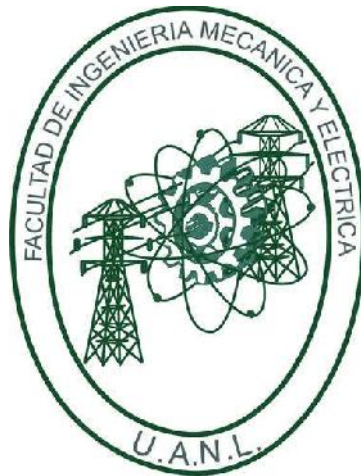
**M.C. RODOLFO LÓPEZ GONZÁLEZ**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**OCTUBRE, 2021**

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



**EFFECTOS MORFOLÓGICOS Y ESTRUCTURALES DE NANOPARTÍCULAS DE  
ÓXIDOS SEMICONDUCTORES EN LA FOTOOXIDACIÓN DE BIOPOLÍMEROS**

**PRESENTA**

**M.C. RODOLFO LÓPEZ GONZÁLEZ**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO**

**OCTUBRE, 2021**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Efectos morfológicos y estructurales de nanopartículas de óxidos semiconductores en la fotooxidación de biopolímeros", realizada por el estudiante Rodolfo López González, con número de matrícula 1577005, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

**El Comité de Evaluación de Tesis**

Dra. Sofía Vázquez Rodríguez  
Director

Dr. Azael Martínez de la Cruz  
Co-director

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán  
Revisor


Dr. David Avellaneda Avellanda  
Revisor

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano  
Revisor

Dr. Daniel Sánchez Martínez  
Revisor

Dr. Francisco Javier Rodríguez González  
Revisor

Vo.Bo.

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 297

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado y el apoyo de beca mixta para la estancia de investigación, además por el apoyo recibido a través del Proyecto de Investigación de Ciencia Básica 106716.

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

Al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica PAICYT 2010 de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por el apoyo brindado al proyecto.

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 mis directores de tesis, la Dra. Sofía Vázquez Rodríguez como directora y al Dr. Azael Martínez de la Cruz como co-director, por sus importantes contribuciones a esta investigación y su valioso apoyo en mi formación académica.

Al Laboratorio de Ecomateriales de la Facultad de Ingeniería Civil, por el acceso a la cámara de intemperismo así como a sus instalaciones. Al Dr. Daniel Sánchez Martínez por su apoyo en la síntesis de materiales y caracterización.

Al Dr. Rafael Auras de School of Packaging en Michigan State University por su valioso apoyo en el proceso de biodegradación y permitir realizar una estancia de investigación.

Al laboratorio de Microscopía Electrónica del CIIDIT-UANL, en especial a la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán por su valioso apoyo en la obtención de los materiales, así como por el análisis mediante la microscopía electrónica de transmisión.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, en especial a la Dra. Graciela Morales y M. en C. Pablo Acuña por su valiosa colaboración en el análisis de cromatografía. Al Dr. Francisco J. Rodríguez González por su valiosa colaboración en la preparación de los materiales utilizados en esta investigación, así como sus aportaciones académicas en la discusión de resultados.

A la M. en C. Gabriela González por su apoyo brindado en el análisis de Difracción de Rayos X

A los integrantes del comité sinodal: Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, Dr. David Avellaneda Avellaneda, Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano, Dr. Daniel Sánchez Martínez, Dr. Francisco J. Rodríguez González por su participación como revisores de tesis.

# Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 Antecedentes .....	14
1.1.1 Biopolímeros comerciales.....	14
1.1.2 Degradación de biopolímeros .....	18
1.1.3 Bionanocompósitos de PCL y PLA. ....	22
1.1.4 Bionanocompositos de ATP.....	25
1.1.5 Efecto de óxidos semiconductores en biopolímeros .....	25
1.1.6 Dopado de óxidos semiconductores con metales nobles.....	27
2. EXPERIMENTACIÓN .....	30
2.1 Materiales.....	31
2.2 Metodología .....	32
2.3 Síntesis de nanoestructuras .....	34
2.3.1 Síntesis de nanoestructuras de ZnO.....	34
2.3.2 Síntesis de nanopartículas de WO <sub>3</sub> .....	35
2.3.3 Síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ag.....	36
2.4 Caracterización de Nanopartículas.....	37
2.4.1 Difracción de Rayos-X en polvo (DRX).....	37
2.4.2 Cálculo del área superficial (BET).....	38
2.4.3 Cálculo de la energía de banda prohibida ( <i>E<sub>g</sub></i> ).....	38
2.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	39
2.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	40
2.5 Preparación de nanocompósitos con biopolímeros .....	40
2.5.1 Preparación de películas de biopolímeros de PCL y PLA con óxidos semiconductores por el método de evaporación de solvente.....	40
2.5.2 Preparación de nanocompuesto de LLDPE+TiO <sub>2</sub> +ATP por el método de mezclado en fundido.....	41
2.6 Pruebas de Fotooxidación .....	42
2.6.1 Exposición a Irradiación con luz de arco de xenón ( $\lambda > 340$ nm) .....	42
2.6.2 Exposición a Irradiación con luz ultravioleta fluorescente (UVA-340 nm)....	43
2.7 Caracterización de los nanocompósitos de películas de biopolímeros con nanoestructuras. ....	43
2.7.1 Análisis Gravimétrico .....	43
2.7.2 Espectroscopía UV-Vis.....	43

2.7.3	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	44
2.7.4	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para PCL y PLA .....	45
2.7.5	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	45
2.7.6	Espectroscopia por Transformada de Fourier Infrarojo (FTIR).....	46
2.7.7	Biodegradación Aeróbica.....	46
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	48
3.1	Efecto de óxidos semiconductores en películas de biopolímeros de PCL y PLA. .	48
3.1.1	Caracterización de las partículas de ZnO y WO <sub>3</sub> . .....	48
3.1.2	Caracterización de las películas de materiales compuestos expuestas a la luz de arco de xenón .....	52
3.2	Fotodegradación de PCL y PLA con diferentes morfologías de ZnO. ....	58
3.2.1	Caracterización estructural y morfológica de nanopartículas de ZnO. ....	59
3.2.2	Caracterización de las películas de biopolímeros con ZnO.....	66
3.2.3	Efecto de la morfología y estructura de las nanopartículas de ZnO en la fotooxidación de los biopolímeros. ....	71
3.3	Fotooxidación y biodegradación aerobia de mezclas de LLDPE/ATP conteniendo nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopado con plata. ....	96
3.3.1	Caracterización estructural de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ag.....	97
3.3.2	Estudio de la morfología de la mezcla del biopolímero de LLDPE/ATP y las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ag por SEM. ....	101
3.3.3	Evaluación del proceso de fotooxidación de la mezcla de LLDPE/ATP expuesta la luz UVA de 340 nm por FTIR. ....	103
3.3.4	Biodegradación aerobia de películas de LLDPE/ATP después del proceso de fotooxidación. ....	108
3.3.5	Evaluación de las propiedades térmicas de las películas de la mezcla de LLDPE/ATP y los nanocompuestos con TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ag.....	111

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del ácido L-poliláctico. ....	15
Figura 2. Estructura química de la poli( $\epsilon$ -caprolactona) .....	16
Figura 3. Representación de las cadenas de almidón.....	18
Figura 4. Metodología de la primera etapa, para el estudio del efecto de óxidos semiconductores comerciales en películas de biopolímeros de PCL y PLA.....	32
Figura 5. Metodología de la segunda etapa, para el estudio de fotooxidación de películas de biopolímeros de PCL y PLA con diferentes morfologías de ZnO.....	33
Figura 6. Metodología de la tercera etapa, para el estudio de fotooxidación y biodegradación aerobia de mezclas de LLDPE/ATP con $TiO_2$ y $TiO_2$ -Ag.....	33
Figura 7. Esquema de reacción para la obtención de ZnO, por el método de precipitación. .....	35
Figura 8. Esquema de reacción para la síntesis de $WO_3$ por el método de precipitación. 35	35
Figura 9. Esquema de reacción para la síntesis de $TiO_2$ por el método de sol-gel [45]. ...	36
Figura 10. Esquema de reacción del dopado de $TiO_2$ -Ag [47].....	37
Figura 11. Espectro de emisión de luz solar y la cámara Q-Sun con filtro de luz diurna de 340 nm.....	42
Figura 12. Patrones de Difracción de Rayos-X de las partículas: (a) ZnO, (b) $WO_3$ . ....	49
Figura 13. Imágenes de SEM de partículas: (a) ZnO-C, (b) $WO_3$ -C, (c) ZnO-Q1, (d) $WO_3$ -S1. ....	51
Figura 14. Pérdida en peso de las películas de biopolímeros con los óxidos semiconductores de uso comercial respecto al tiempo de exposición a la luz de arco de xenón: (a) PCL/ZnO-C, (b) PCL/ $WO_3$ -C, (c) PLA/ZnO-C y (d) PLA/ $WO_3$ -C.....	53
Figura 15. Pérdida en peso de las películas de biopolímeros con óxidos semiconductores sintetizados respecto del tiempo de exposición a la luz de arco de xenón: (a) PCL/ZnO, (b) PCL/ $WO_3$ , (c) PLA/ZnO y (d) PLA/ $WO_3$ .....	55
Figura 16. Micrografías de SEM de películas de PCL/ZnO-1.0Q1 (con 1.0% de ZnO).....	57
Figura 17. Patrones de Difracción de Rayos-X para las morfologías de ZnO sintetizadas por el método de precipitación: (a) morfología de tipo barra (ZnO-B1) y (b) morfología de tipo cuasi-esférica (ZnO-Q2).....	60
Figura 18. Micrografías de SEM de la morfología de ZnO: (a) ZnO-Q2 y (b) ZnO-B1. ....	62
Figura 19. Micrografía de TEM de las muestras de ZnO con morfología tipo cuasi-esférica (ZnO-Q2). ....	63
Figura 20. a) Micrografía de HRTEM de Np Cuasiesféricas de ZnO-Q2 y b) Patrón de TEM/SAED .....	64
Figura 21. Espectros de reflectancia difusa de las nanoestructuras de ZnO. ....	65
Figura 22. Distribución de nanopartículas de ZnO en matriz de PCL, analizadas en SEM: (a) PCL/ZnO-3Q2 y (b) PCL/ZnO-3B1. ....	68
Figura 23. Distribución de nanopartículas de ZnO (3%) en matriz de PLA, analizadas en SEM: (a) PLA/ZnO-3Q2 y (b) PLA/ZnO-3B1. ....	69
Figura 24. Espectros de absorbancia en reflectancia difusa: (a) PCL/ZnO-Q2, (b) PCL/ZnO-B, (c) PLA/ZnO-Q2 y (d) PLA/ZnO-B1.....	71

Figura 25. Evolución de la pérdida de peso respecto al tiempo de exposición a la irradiación de la luz de arco de xenón, del nanocompósito de PCL con NP cuasiesféricas de ZnO.....	72
Figura 26. Mecanismo de Norrish II para el proceso de fotooxidación de PCL y PLA [72]. .....	73
Figura 27. Espectros de absorbancia en reflectancia difusa: .....	75
Figura 28. Diagramas de difracción de rayos-X de la PCL (t = 0 h), PCL (t = 350 h) y, nanocompósitos de PCL/ZnO-Q2 y PL/ZnO-B1 a las concentraciones de 1, 2 y 3%, a t = 350 h de irradiación de luz de arco de Xenón. ....	76
Figura 29. Distribución del peso molecular en número (Mn), de los nanocompósitos de PCL/ZnO-Q2 y PCL/ZnO-B1, antes (t=0 h) y después (t=350 h) de la fotooxidación. ....	77
Figura 30. Curvas de DSC del primer proceso de calentamiento del nanocompuesto de (a) PCL/ZnO-Q2 y (b) PCL/ZnO-B1, antes (t=0 h) y después (t=350 h) del proceso de fotooxidación. ....	80
Figura 31. Micrografías de SEM de PCL antes y después del proceso de fotooxidación: (a) PCL t=0h, (b) PCL t=350h, (c y d) PCL/ZnO-3Q2 t=350h, (e y f) PCL/ZnO-3B1 t=350h. .....	84
Figura 32. Evolución de la pérdida de peso respecto al tiempo de exposición a la irradiación de la luz de arco de xenón de los nanocompósitos de PLA con NP cuasiesféricas y de tipo barra de ZnO.....	85
Figura 33. Espectros de absorbancia en reflectancia difusa: .....	86
Figura 34. Distribución del peso molecular en número (Mn), de los nanocompósitos de PLA/ZnO-Q2 y PLA/ZnO-B1, antes y después de la fotooxidación. ....	87
Figura 35. Termogramas de DSC de PLA/ZnO-Q2 y PLA/ZnO-B1 del proceso de fusión al inicio (t=0 h, línea negra) y al final (t=350 h, línea roja) de la fotooxidación. ....	89
Figura 36. Micrografías de SEM: PLA t=0h (a) y PLA t=350h (b); PLA/ZnO-3Q2 t=350h (c, d) y PLA/ZnO-3B1 t=350h (e, f). ....	93
Figura 37. Patrón de Difracción de Rayos-X de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> puro, y TiO <sub>2</sub> -Ag (3% molar). ....	98
Figura 38. Imágenes de TEM, HRTEM y patrón de TEM/SAED de las muestra TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ag. ....	99
Figura 39. Espectros de reflectancia difusa de las nanopartículas sintetizadas de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ag. ....	100
Figura 40. Micrografías de SEM de la sección transversal de películas criofracturadas de los nanocompósitos: (a y b) LLDPE/ATP, (c y d) LLDPE/ATP- TiO <sub>2</sub> y (e y f) LLDPE/ATP- TiO <sub>2</sub> -Ag. ....	102
Figura 41. Espectros de FTIR de películas de LLDPE fotooxidadas a $\lambda > \text{UVA}340 \text{ nm}$ (1.3 W/m <sup>2</sup> , 60°C) en el rango de 4000–400 cm <sup>-1</sup> . ....	104
Figura 42. Espectros de FTIR de películas de LLDPE/ATP fotooxidadas a $\lambda > \text{UVA}340 \text{ nm}$ (1.3 W/m <sup>2</sup> , 60°C) en el rango de 4000–400 cm <sup>-1</sup> . ....	105
Figura 43. Espectros de FTIR de películas de LLDPE/ATP con a) TiO <sub>2</sub> y b) TiO <sub>2</sub> -Ag fotooxidadas a $\lambda > \text{UVA}340 \text{ nm}$ (1.3 W/m <sup>2</sup> , 60°C) en el rango de 4000–400 cm <sup>-1</sup> . ....	106



Figura 44. Índice de carbonilo de ( $I_{1715}/I_{1722}$ ) de espectros de FTIR de películas de LLDPE, LLDPE/ATP-TiO <sub>2</sub> (1.0%) y LLDPE/ATP- TiO <sub>2</sub> -Ag (1.0%) fotooxidadas a $\lambda > \text{UVA}340 \text{ nm}$ ( $1.3 \text{ W/m}^2$ , $60^\circ\text{C}$ ).....	107
Figura 45. Gráfico de la acumulación de gas de CO <sub>2</sub> generado en el proceso de biodegradación en prueba respirométrica de 45 ciclos. ....	109
Figura 46. Mineralización de CELULOSA, los materiales de LLDPE, LLDPE/ATP y los nanocompuestos.....	110
Figura 47. Mineralización de los materiales de LLDPE, LLDPE/ATP y los nanocompuestos con TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ag.....	111
Figura 48. Termogramas de DSC de LLDPE, LLDPE/ATP y nanocompuestos.....	112
Figura 49. Entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) de las películas antes (0 h) y después de la fotooxidación con luz UVA de 340 nm (200 h), y después del proceso de biodegradación. ....	114
Figura 50. Porcentaje de cristalinidad ( $\%X_c$ ) de las películas antes y después de la fotooxidación con luz UVA de 340 nm, y después del proceso de biodegradación. ....	115

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Formulaciones de la preparación de nanocompuestos de LLDPE/ATP con TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopado con Ag. ....	41
Tabla 2. Valores de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y área superficial ( $A_{sup}$ ). ....	50
Tabla 3. Nomenclatura de la composición de materiales de las películas de biopolímeros de PCL y PLA con los óxidos semiconductores de uso comercial.....	52
Tabla 4. Nomenclatura de las películas de biopolímeros con óxidos semiconductores sintetizados.....	54
Tabla 5. Relación de intensidades de los planos cristalinos ( $100$ ), ( $002$ ), ( $101$ ), y tamaño de cristal. ....	61
Tabla 6. Nomenclatura de la composición de nanocompuestos de los biopolímeros de PCL y PLA y las nanoestructuras de ZnO.....	66
Tabla 7. Variación del Índice de Polidispersidad (PDI) del PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO.....	78
Tabla 8. Resultados del calorímetro de barrido diferencial de PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO, del primer proceso de calentamiento.....	81
Tabla 9. Resultados del calorímetro de barrido diferencial de PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO, del proceso de enfriamiento y segundo proceso de calentamiento. ....	83
Tabla 10. Variación del Índice de Polidispersidad (PDI) del PLA y los nanocompuestos de PLA/ZnO.....	88
Tabla 11. Resultados del calorímetro de barrido diferencial de PLA y los nanocompuestos de ZnO del primer proceso de calentamiento. ....	90
Tabla 12. Resultados del $UH_f$ del LLDPE, LLDPE/ATP y los nanocompuestos de LLDPE/ATP con TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ag en el segundo proceso de calentamiento. ....	113

# 1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos se han convertido en uno de los materiales más importantes en nuestras vidas. El uso de materiales plásticos inició en 1930 cuando se desarrollaron algunos polímeros termoplásticos como el poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), las poliolefinas y el polimetilmetacrilato (PMMA) <sup>1</sup> Desde entonces, los plásticos han encontrado diversas aplicaciones en áreas como transportación, embalaje, construcción aplicaciones médicas, agricultura y comunicaciones. En el caso de la industria del empaque, han ganado una posición única por sus características tan favorables, como: alta resistencia, hidrofobicidad, ligereza, efectividad energética y bajo costo. Además, los plásticos presentan buenas propiedades mecánicas y transparencia. El PS, PVC, PET y las poliolefinas como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) son las resinas plásticas más usadas en la industria del empaque <sup>2</sup>. Los plásticos están presentes en casi todas las actividades humanas. Sin embargo, la resistencia a la biodegradación natural se ha convertido cada vez más problemática, especialmente cuando estos son usados un corto periodo de tiempo <sup>3</sup>. Los residuos plásticos que flotan en ríos, mares y lagos están afectando a la fauna que vive en esos hábitats, así como, la operación de plantas hidroeléctricas y otros aspectos públicos <sup>4</sup>. Por esta razón, se ha prestado principal atención en producir polímeros naturales degradables, biopolímeros sintéticos o mezclas de polímeros naturales y sintéticos.

Los biopolímeros o plásticos biodegradables son materiales poliméricos, en los que al menos una de las etapas del proceso de degradación es a través del

metabolismo de organismos de origen natural. En condiciones apropiadas de humedad, temperatura, y la disponibilidad de oxígeno, la biodegradación conlleva a la fragmentación o a la desintegración de los plásticos y no deja residuos tóxicos o dañinos al medio ambiente <sup>5</sup>.

Los biopolímeros, se pueden dividir en diferentes categorías en función del origen de las materias primas y sus procesos de fabricación. Entre ellos se encuentran los polímeros biodegradables de origen natural y los polímeros biodegradables sintéticos. Dentro de los biopolímeros de origen natural se incluyen los polisacáridos como el almidón, celulosa, quitina/quitosano, carragenan; azúcar simple como la glucosa, fructuosa y maltosa son unidades básicas. Otros biopolímeros de origen natural incluyen los de proteínas de origen animal y vegetal como la proteína de soya, maíz, gluten de trigo, colágeno, gelatina, caseína, albumina, elastina, hules naturales, sedas, lignina, entre otros. Los polímeros sintéticos biodegradables son normalmente polímeros con cadenas hidrolizables o polímeros que son sensibles a la fotodegradación. Los poliésteres son polímeros con cadenas hidrolizables, tales como el ácido poliláctico (PLA), polivinil alcohol (PVA), ácido poliglicólico (PGA), poli (ε-caprolactona)(PCL), polibutilen succinato (PBS), etc.

Sin embargo, los biopolímeros presentan relativamente bajas propiedades mecánicas y barrera, los cuales frecuentemente limitan su uso industrial. Los problemas asociados con biopolímeros, son el rendimiento, procesamiento y costo. Aunque normalmente estos factores se encuentran interrelacionados, los problemas debido al desempeño y procesamiento son comunes en casi todos los biopolímeros.

En general, la fragilidad, la permeabilidad al vapor de agua y gases, su baja resistencia al calor y su baja resistencia a las operaciones de proceso, han limitado fuertemente sus aplicaciones. En este sentido, se ha sugerido que las deficiencias inherentes de los materiales de empaque basados en biopolímeros se pueden mejorar con la tecnología de nanocompuestos <sup>5</sup>.

Los bionanocompuestos utilizan biopolímeros como matriz, y partículas inorgánicas como la fase dispersa <sup>6</sup>. Algunos de los primeros bionanocompuestos fueron el hule natural reforzado con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  <sup>7</sup> o almidón reforzado con nanoarcillas <sup>8</sup>. En general, los bionanocompuestos se pueden clasificar por el tipo de matriz, así como el origen, tamaño y forma de la partícula reforzante, siendo la clasificación más común la de bionanocompuestos particulados, de partículas elongadas y de estructuras laminares. Una amplia lista de bionanocompuestos que contiene nanoestructuras como ZnO, arcillas, alótropos de carbono, etc, ha sido enlistada en la literatura <sup>6</sup>. Al incorporar dichas nanoestructuras se pretende no solo mejorar las propiedades mecánicas del biopolímero, sino evitar interferir en el proceso de biodegradación. La biodegradación depende de tres factores <sup>5</sup> principalmente: la longitud de la cadena polimérica, la estructura química de la matriz y el grado de cristalinidad. Al incorporar nanoestructuras al biopolímero como reforzante se afecta la cristalinidad, por lo tanto, es importante evaluar los efectos tanto positivos como negativos que puedan impartir las nanoestructuras a los biopolímeros, y así evaluar el impacto en la biodegradación. Por lo tanto, en este trabajo se evaluó la influencia de nanopartículas de  $\text{WO}_3$ , ZnO y  $\text{TiO}_2$  en los biopolímeros como PCL, PLA y el material de almidón termoplástico con PE. Se

sintetizaron diferentes nanoestructuras de los óxidos semiconductores para evaluar el impacto en la fotooxidación de los biopolímeros al estar expuestos en condiciones simuladas de exposición solar. Los cambios en la estructura de los biopolímeros fueron evaluados y relacionados con la estructura de las nanoestructuras de los óxidos semiconductores propuestos.

## **1.1 Antecedentes**

Los biopolímeros como el ácido poliláctico (PLA), los polihidroxialcanoatos (PHA) y el almidón termoplástico (ATP), son materiales que comercialmente pueden reemplazar al polietileno (PE) y polietilentereftalato (PET) como polímeros utilizados para el empaque de alimentos. La nanotecnología puede ser utilizada para proporcionar a los biopolímeros una mayor vida de anaquel al utilizar agentes antimicrobianos o mejorar sus propiedades mecánicas. Las nanopartículas de Ag, Au, ZnO y TiO<sub>2</sub> se han incorporado a los biopolímeros brindando características especiales a los materiales finales. A continuación se presentaran algunos de los trabajos de investigación en el desarrollo de nanocompósitos de biopolímeros conteniendo nanopartículas de ZnO y TiO<sub>2</sub>.

### **1.1.1 Biopolímeros comerciales**

Los polímeros polilácticos, se conocen desde algunas décadas, pero recientemente estos polímeros han ganado significancia comercial por ser un plástico amigable con el medio ambiente y que se encuentra disponible a través de

fuentes renovables <sup>9</sup>. El ácido poliláctico (PLA, por sus siglas en inglés) (Figura 1) es sintetizado por una polimerización de condensación del ácido L-láctico, el cual se obtiene de la fermentación de carbohidratos ya sea de maíz, polisacáridos, trigo y otros productos ricos en almidón. Su comportamiento mecánico es semejante al del PET, pero presenta baja propiedad barrera al paso de vapor, sin embargo tiene un alto potencial en la industria del empaque, textil, para la fabricación de utensilios desechables y como recubrimiento de papel <sup>10</sup>.

El PLA se degrada por hidrólisis, haciendo que sus oligómeros puedan ser metabolizados por microorganismos. Un composteo industrial necesita temperaturas por arriba de 50°C para que en dos semanas se realice el proceso de hidrólisis, mientras que en ambientes naturales como por ejemplo en un ambiente marino, la degradación es deficiente <sup>10</sup>. Por esos motivos, el PLA no ofrece muchas ventajas sobre los plásticos derivados del petróleo.

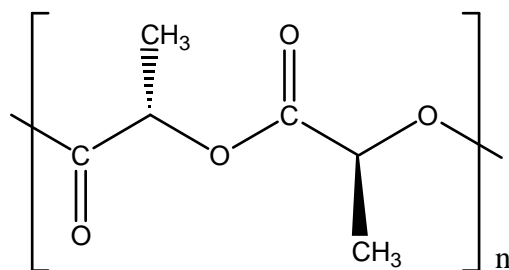


Figura 1. Estructura química del ácido L-poliláctico.

La policaprolactona (PCL) es un poliéster alifático compuesto por unidades repetitivas de hexanoato, siendo un material semicristalino que puede alcanzar un nivel cercano al 70%. Es un material sintético biodegradable con una temperatura de fusión de 60°C y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de -60 ° C. Se produce mediante la polimerización de apertura de anillo de  $\epsilon$ -caprolactona (Figura 2). La PCL es altamente soluble en muchos solventes y puede ser miscible con muchos polímeros comerciales <sup>11</sup>.

La tasa de degradación de la PCL depende de su peso molecular y grado de cristalinidad <sup>12</sup>. Se ha demostrado que la PCL se degrada por la acción de microorganismos aeróbicos y anaeróbicos que están ampliamente distribuidos en diversos ecosistemas, tomando un tiempo de varios meses hasta años.

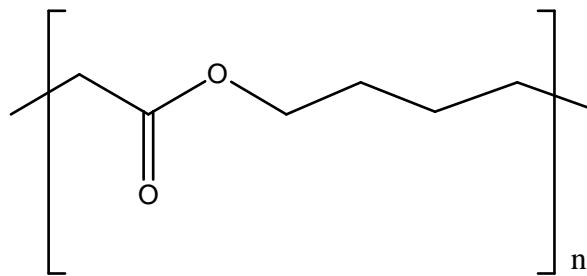


Figura 2. Estructura química de la poli( $\epsilon$ -caprolactona)

El almidón termoplástico (Figura 3), es el nombre que recibe el biopolímero formado de almidón con un plastificante. Al incorporar un plastificante, junto con el agua presente en el almidón, se promueve la formación de un material flexible y deformable debido a la reducción de la temperatura de transición vítrea del material.



El plastificante reduce las fuertes interacciones secundarias (puentes de hidrógeno) entre las moléculas del almidón, y junto con la combinación de parámetros en el procesamiento (como temperatura y esfuerzos de corte) se puede obtener un material termoplástico <sup>13</sup>. Al mezclar el ATP con otros polímeros se promueven materiales con diferentes propiedades y aplicaciones, que lo hacen resistente al agua y al mismo tiempo con mejores propiedades mecánicas. Tal es el caso de la mezcla de ATP con polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), alcohol polivinílico (PVA) y PLA, por mencionar algunos <sup>13</sup>. Las propiedades mecánicas de muchas de estas mezclas, dependen del peso molecular del plastificante. Al incrementar el peso molecular hay un aumento en la temperatura de transición vítrea y la resistencia mecánica, sin embargo puede existir un aumento en la absorción de agua y disminución en la elongación a la ruptura <sup>14</sup>.

En la producción de plásticos, el almidón es utilizado como carga reforzante en polímeros sintéticos, por esa razón su respuesta a la biodegradación dependerá del polímero que esté funcionando como matriz, del tipo de plastificante, de las condiciones de composteo, de los materiales reforzantes, o del entrecruzamiento, solo por mencionar algunos factores <sup>15</sup>. Por ejemplo, en un estudio con películas de ATP/PE, éstas se biodegradaron en 30 días en condiciones de composteo, pero al comienzo de dicho proceso se logró retrasar algunos días al haber realizado un entrecruzamiento del almidón con ácido cítrico <sup>16</sup>. En general, para el proceso de biodegradación del almidón, los microorganismos presentes en la composta rompen las cadenas de polímero y reducen su peso molecular para facilitar el transporte dentro de las células donde muchos de los procesos bioquímicos se llevan a cabo.

Para la ruptura de las cadenas del polímero, secretan enzimas que degradan a los polímeros previos a un anclaje en el polímero.

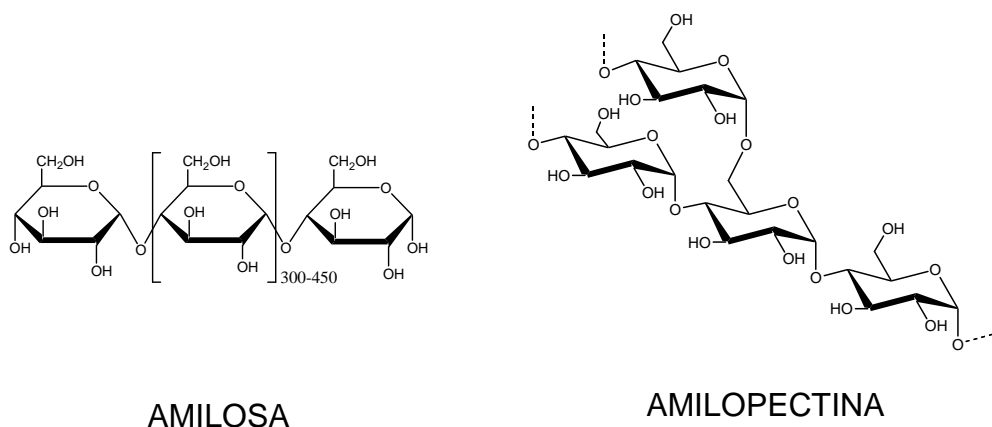


Figura 3. Representación de las cadenas de almidón.

### 1.1.2 Degradación de biopolímeros

Un polímero degradable está diseñado para sufrir un cambio significativo en su estructura química bajo condiciones ambientales específicas, dando como resultado una pérdida de propiedades que pueden variar de acuerdo a los métodos de prueba estándar apropiados para el polímero y aplicación en un periodo de tiempo determinado. Así, los polímeros degradables se pueden clasificar de manera general por: biodegradación, degradación hidrolítica, degradación oxidativa y fotodegradación <sup>17</sup>. Singh y col. 2008, discuten varios tipos de degradación polimérica para entender el mecanismo y los factores responsables de la degradación <sup>18</sup>. En su trabajo, concluyen como puede mejorarse la degradación mediante la adición de aditivos en el plástico <sup>18</sup>. En este mismo sentido Ammala y col. 2011, presentan en su trabajo una visión general de las tecnologías actuales

disponibles para producir poliolefinas degradables, la comprensión de los aditivos prodegradantes típicos utilizados y los mecanismos por los cuales controlan la degradación <sup>19</sup>.

- Biodegradación

La biodegradación es una transformación bioquímica de compuestos en mineralización por microorganismos. Los mecanismos involucrados son complejos debido a la interacción de diferentes procesos oxidativos que son causados por el oxígeno presente en el aire, por los microorganismos o por la combinación de ambos. La mineralización de compuestos orgánicos produce CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en condiciones aeróbicas, así como CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en condiciones anaerobias. La hidrólisis abiótica, la fotooxidación y la desintegración física de los polímeros pueden mejorar la biodegradación de los polímeros al aumentar su área de superficie para la colonización microbiana o al reducir el peso molecular <sup>12</sup>. La biodegradación ha sido definida de varias maneras por diferentes investigadores. Se define como cambio en las propiedades de la superficie o pérdida de resistencia mecánica, asimilación por microorganismos <sup>20</sup>, degradación por enzimas <sup>12</sup>, rotura de la cadena principal y posterior reducción en el peso molecular promedio de los polímeros <sup>21</sup>. La degradación puede ocurrir por cualquiera de los mecanismos anteriores solo o en combinación entre ellos.

La ASTM D6400 define a un polímero biodegradable, como aquel polímero donde la degradación ocurre por la acción de microorganismos de origen natural, tales como: bacterias, hongos y algas <sup>17</sup>. Las enzimas producidas por los

microorganismos degradarán el plástico bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas<sup>18</sup>. Por lo tanto, los microorganismos son responsables de la biodegradabilidad de los plásticos por usarlos como fuente de alimento. En la biodegradación es importante que existan especies de oligómeros (polímeros de bajo peso molecular) para que los microorganismos puedan alimentarse y produzcan CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y otros metabolitos<sup>22</sup>.

- Degradación hidrolítica

La hidrólisis es una forma en la que los polímeros pueden sufrir degradación química. Para que esto ocurra, se requiere que los polímeros contengan enlaces covalentes hidrolizables como grupos éster, éter, anhídrido, carbamida, éster amida, entre otros, y de parámetros como la actividad del agua, temperatura, pH y tiempo. La degradación por hidrólisis del PLA y PCL, ocurre por la presencia de agua provocando la ruptura de enlaces de tipo éster. Y aunque presentan una degradación lenta en condiciones neutrales, éstos presentan mayor degradabilidad en condiciones básicas que en ácidas<sup>23</sup>.

- Degradación oxidativa

Dentro de los factores que provocan la degradación de los materiales, el oxígeno es el más poderoso. La forma atmosférica de oxígeno (es decir, O<sub>2</sub> u O<sub>3</sub>) ataca los enlaces covalentes que producen radicales libres. La degradación oxidativa depende de la estructura del polímero, como enlaces insaturados y cadenas ramificadas. Estas oxidaciones pueden ser sinérgicas con la degradación ocasionada por la luz para producir radicales libres. Al igual que los productos de

las reacciones de Norrish, los radicales peroxilo resultantes de la degradación oxidativa pueden provocar reacciones de reticulación y/o escisión en cadena <sup>23</sup>.

- Degradación foto-oxidativa

La degradación foto-oxidativa es el proceso de descomposición por acción de luz, considerado como una de las fuentes de degradación abiótica más efectiva y que causan más daño ocasionado a substratos poliméricos que ocurre en el medio ambiente. La mayoría de los polímeros sintéticos son susceptibles a la degradación iniciada por la radiación solar de luz ultravioleta y visible, y sufren de reacciones fotolíticas, foto-oxidativas y termo-oxidativas que provocan la degradación de estos materiales. Normalmente las radiaciones del cercano UV (290-400 nm) en la luz solar determinan el tiempo de vida de los materiales poliméricos para aplicaciones en exterior. La degradación ocurre principalmente en las partes débiles de grupos éter, en donde la foto-irradiación genera grupos éster, aldehídos, y grupos propilo. La radiación UV tiene suficiente energía para romper los enlaces C-C. La disponibilidad de los productos plásticos a sufrir degradación inducida por la radiación UV solar y/o degradación por el ozono se ha incrementado mediante la adición de algunos aditivos en los polímeros. La fotodegradación modifica las propiedades ópticas y físicas de los plásticos. El mayor efecto de daño son los efectos visuales (el amarillamiento), pérdida de propiedades mecánicas, cambios en el peso molecular y en la distribución de pesos moleculares de los polímeros

18,23

### 1.1.3 Bionanocompósitos de PCL y PLA.

La incorporación de nanopartículas como  $\text{TiO}_2$  en PCL fue realizada mediante la modificación del  $\text{TiO}_2$  con un silano (aminopropil trimetoxisilano) y la posterior polimerización de la  $\epsilon$ -caprolactona. Así Wang y col., observaron que al modificar la superficie del  $\text{TiO}_2$  se obtiene una mejor distribución de las partículas, sin afectar la estructura cristalina del PCL, pero si provocando un aumento en la cristalinidad de la PCL. Al utilizar el  $\text{TiO}_2$  modificado en la superficie, se favoreció un aumento en la resistencia tensil y Modulo de Young del material; sin embargo, a la concentración de 5% de  $\text{TiO}_2$  las propiedades mecánicas decaen debido a que se observan aglomerados en la superficie de fractura. Sin embargo, los autores no hacen algún estudio acerca del proceso de fotooxidación de  $\text{TiO}_2$  biodegradación del nanocompósito <sup>24</sup>.

Mediante la técnica de mezclado en fundido se han preparado nanocompuestos de PCL conteniendo diferentes tipos de montmorillonita, nanopartículas de óxido de silicio o nanotubos de carbono (MWCNT) con un contenido de 2.5% de cada nanocarga. A partir del estudio de las propiedades mecánicas, se observó un aumento del módulo de Young, mientras que la resistencia tensil y el % de alargamiento disminuyeron. Los patrones de difracción de rayos X de las películas no mostraron cambios significativos en la estructura cristalina debido a la adición de las nanoestructuras. La cristalización no isotérmica de los nanocompuestos se estudió con calorimetría diferencial de barrido (DSC). En todos los casos, especialmente para MWCNT, se descubrió que la adición de nanopartículas puede aumentar la actividad de nucleación, así como el porcentaje

de cristalización de los nanocompuestos en comparación con los de PCL puro, concluyendo que las nanopartículas funcionan como agentes nucleantes. De las pruebas de hidrólisis enzimática en presencia de lipasas se descubrió que PCL tiene la mayor pérdida de masa de todas las muestras analizadas y se degrada completamente después de 8 días de hidrólisis. Durante el mismo tiempo de hidrólisis, todos los nanocompuestos mostraron una menor pérdida de masa, lo que demuestra que la adición de las nanopartículas disminuyó las tasas de hidrólisis de PCL. El retraso depende del tipo de nanoestructuras utilizado. Sin embargo, el análisis GC-MS evidenció que las nanoestructuras no alteraron el mecanismo de hidrólisis de PCL, ya que para todos los nanocompuestos el producto principal fue el ácido 6-hidroxi-hexanoico <sup>25</sup>.

Se han estudiado andamios nanofibrosos de PCL con hidroxiapatita (HA) y concentraciones variables de ZnO como soluciones alternativas para la regeneración acelerada de tejido óseo en aplicaciones que requieren plazos de media y larga resorción. En el estudio se analizó el efecto de las nanoestructuras de ZnO a diferentes concentraciones sobre la degradación in vitro de los andamios de PCL. Los resultados demostraron que las concentraciones más altas de ZnO pueden inducir una mineralización temprana, como lo indican los altos niveles de actividad de fosfatasa alcalina, los ensayos de proliferación celular y los depósitos positivos de calcio teñidos con Alizarin-Red-S. Además, todos los andamios PCL: ZnO mostraron particularmente actividad antibacteriana contra *S. Aureus*, lo que puede atribuirse a la liberación de iones  $Zn^{2+}$ . Los resultados obtenidos mostraron una tasa de degradación de PCL variable en función de la concentración de ZnO <sup>26</sup>.

En las películas de nanocompuestos de PLA con halloysita (HNT) y halloysita dopados con óxido de zinc (HNT-ZnO) a concentraciones entre 3 al 12 % en peso, se observaron diferentes efectos en el polímero. En el caso de los materiales con solo HNT, se observó un efecto prodegradante de la arcilla al exponer las películas a lámparas de mercurio ( $\lambda > 295$  nm). El efecto prodegradante se debe a la presencia de grupos cromóforos y / o impurezas de hierro. De hecho, al comparar HNT con diferente grado de pureza, la fotooxidación de PLA se redujo significativamente al utilizar HNT con trazas de al menos cuatro veces menos de hierro <sup>27</sup>. Mientras que al incorporar HNT-ZnO a 3, 5 y 7 % en peso, se evaluó el efecto del ZnO en el envejecimiento acelerado (UVA-340 nm) de las películas. Al incorporar HNT-ZnO fue posible mejorar tanto la resistencia tensil, la estabilidad térmica y la barrera UV de los nanocompuestos de PLA. Las películas PLA / HNT-ZnO mostraron menor decoloración y ruptura de la cadena, lo que indica su mayor fotoestabilidad en comparación con PLA/HNT después de la exposición al envejecimiento acelerado. Los autores sugieren que el efecto de apantallamiento UV que obtiene con las partículas HNT-ZnO se debe a una mayor producción de carboxilato de zinc en el nanocompuesto, así como a la buena dispersión del HNT-ZnO en el PLA <sup>28</sup>.

No hay reglas generales para la estabilización de nanocompuestos de polímeros, en especial al utilizar nanopartículas con un comportamiento dual, tal como sucede con los óxidos semiconductores de ZnO y TiO<sub>2</sub> que dan lugar a un efecto antagonista sobre la oxidación del polímero con un eficiente efecto absorbente de UV y una actividad fotocatalítica. La competencia entre estos efectos



lleva a estabilizar o a efectos prodegradantes provocando una degradación heterogénea de los nanocompuestos <sup>29</sup>.

#### **1.1.4 Bionanocompositos de ATP.**

Se han preparado películas de bionanocompuestos de almidón de papa con arcilla de montmorillonita (MMT) y nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, las cuales fueron preparadas utilizando el método de evaporación de solvente. Mediante análisis de DRX se confirmó la estructura completamente exfoliada del material con 3 y 5% de MMT. Por FTIR se confirmó la formación de nuevos enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del almidón y las nanopartículas. Debido a dicha interacción se mejoraron las propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión, y el porcentaje de elongación, así como un incremento tanto en la temperatura de transición vítrea como en la temperatura de fusión del material. La permeabilidad al vapor de agua (WVP) y la transmisión de luz UV-visible, disminuyó al aumentar el contenido de TiO<sub>2</sub> y MMT. En general, se observó que las propiedades de la película de almidón mejoran al incorporar bajas concentraciones de ambas partículas <sup>30</sup>.

#### **1.1.5 Efecto de óxidos semiconductores en biopolímeros**

El uso de nanopartículas de óxidos semiconductores, han recibido mucha atención en los últimos años para estudiar los mecanismos de fotooxidación en biopolímeros <sup>31</sup>. Algunos estudios han demostrado la fotodegradabilidad de nanocompuestos <sup>31-33</sup>. Los semiconductores de óxidos metálicos como ZnO, WO<sub>3</sub>

y  $\text{TiO}_2$ , han presentado mucho interés en los últimos años tanto en la purificación de aguas residuales bajo luz UV / visible, como en la fotooxidación de polímeros, en gran medida alentados por sus admirables características como estabilidad física y química, alta capacidad oxidativa, no toxicidad, facilidad de preparación, amplio rango de banda prohibida y la fácil generación de especies de oxígeno activo en el medio acuoso <sup>34</sup>. Se han desarrollado trabajos con óxidos metálicos con el fin de mejorar la fotodegradación, donde se ha estudiado la modificación del tamaño y área superficial, estudios del efecto de partículas con diferentes morfologías en polímeros <sup>35,36</sup> y estudios de dopado con metales nobles <sup>37</sup>.

Algunos óxidos semiconductores se utilizan como pigmentos, protectores UV o estabilizadores térmicos en los polímeros desde hace décadas. El uso de pigmentos de nanoestructuras de óxidos metálicos para catalizar la foto-oxidación de polímeros ha recibido mucha atención con respecto a su mecanismo. La absorción de luz por las nanopartículas del semiconductor resulta en la excitación de electrones ( $e^-$ ) hacia la banda de conducción, dejando huecos positivos ( $h^+$ ) en la banda de valencia. Los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia pueden recombinarse y disipar la energía de entrada mediante la donación y aceptación de electrones que al ser adsorbidos por la superficie del semiconductor reacciona con los grupos hidroxilo de la superficie del óxido metálico para formar radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) <sup>38</sup>. Con el oxígeno presente, también se producen aniones de oxígeno los cuales al reaccionar con la superficie producen radicales hidroperóxidos ( $\text{HOO}^\bullet$ ). Las especies de oxígeno descritas son altamente

activas y son las responsables de las reacciones de degradación de las cadenas poliméricas <sup>39</sup>.

Algunos trabajos muestran el comportamiento de biopolímeros con óxidos metálicos comerciales, como es el caso de Machado y col., quienes estudian la influencia de la radiación UV en películas del nanocompuesto de PCL/WO<sub>3</sub>, donde concluyen la mejora en la fotodegradación del PCL y el incremento en la estabilidad térmica sin perder sus propiedades <sup>33</sup>. Otros investigadores reportan la tasa de degradación del PLA controlada por la cantidad de la nanocarga de TiO<sub>2</sub> <sup>32</sup>. Therias y col., reportan el efecto fotocatalítico del ZnO donde proponen un mecanismo y cinética de oxidación del PLA bajo la irradiación de luz UV <sup>31</sup>.

#### **1.1.6 Dopado de óxidos semiconductores con metales nobles**

Los óxidos semiconductores como el TiO<sub>2</sub> y ZnO son de los materiales más prometedores por ser estables, de fácil obtención, que pueden ser obtenidos con diferentes morfologías, y aun cuando presentan un amplio ancho de banda prohibida  $E_g = 3.2$  eV, están limitados por que solo absorben radiación en la región ultravioleta (~4 al 8% del espectro solar) como es el caso del TiO<sub>2</sub>, donde solo algunos iones del par hueco electrón son capaces de migrar a la superficie del semiconductor para producir especies reactivas <sup>40-42</sup>.

Diferentes técnicas se han investigado para mejorar la propiedad de actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>. Los metales nobles por su parte, se han utilizado para incrementar la actividad fotocatalítica de óxidos semiconductores para absorber la radiación solar en la región del espectro visible y prevenir la recombinación de carga

del ion par hueco electrón, facilitando el transporte de electrones debido al equilibrio energético con los niveles de Fermi y mejorar la degradación del ácido dicloroacético <sup>40</sup>. Otros autores han demostrado mediante la degradación de contaminantes comunes como el nitrobenzeno, la mejora en la eficiencia fotocatalítica en luz visible así como su actividad en luz solar, con el TiO<sub>2</sub> amorfo impregnado con nanopartículas de Ag <sup>42</sup>. Otros autores han dopado TiO<sub>2</sub> con Au, Ag, Pt y Pd, para mejorar su la actividad catalítica bajo irradiación de luz mediante la oxidación de alcohol bencílico. El metal creó una barrera Schottky para promover la transferencia de electrones hacia el titanio, lo que generó el proceso de oxidación aerobia de las especies <sup>43</sup>.

## **Hipótesis**

El uso de diferentes morfologías de partículas y el dopado con metal noble de óxidos semiconductores en la matriz de un biopolímero, afectarán el proceso de fotooxidación, así como las propiedades fisicoquímicas, estructurales y morfológicas del biopolímero.

## **Objetivo General**

Preparar materiales compuestos de biopolímeros con nanopartículas de óxidos semiconductores de diferente morfología.

## **Objetivos Específicos**

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxido metálicos con diferente morfología.
- Evaluar el efecto de la morfología del ZnO en las propiedades fisicoquímicas, morfológicas y estructurales de la PCL y el PLA.
- Síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con Ag por impregnación química.
- Estudiar el efecto de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con un metal noble en el proceso de fotooxidación y biodegradación del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con ATP.

## CAPITULO 2

### 2. EXPERIMENTACIÓN

En este capítulo se describe la metodología de trabajo en tres etapas para la realización del estudio de tesis. En la primera etapa, se evalúa el efecto de óxidos metálicos comerciales de ZnO y WO<sub>3</sub> en la fotodegradación de películas de policaprolactona (PCL) y ácido poliláctico (PLA), el cual fue comparado con óxidos semiconductores obtenidos mediante el método de síntesis por precipitación. Se presenta la caracterización de los óxidos metálicos por DRX, las propiedades ópticas y superficiales, así como el análisis de la morfología de las partículas. Posterior a la incorporación los óxidos semiconductores a los biopolímeros mediante mezclado en solución, se expusieron a irradiación de luz de arco de xenón por un tiempo de 550 h. La fotooxidación de las películas fue caracterizada por la pérdida en peso y cambios en la superficie de exposición por SEM.

En la segunda etapa, se evaluó el tipo de morfología de nanoestructuras de ZnO con estructura tipo barra y cuasiesférica, en la fotooxidación de los biopolímeros de PCL y PLA. Se realizan las síntesis de ZnO y se caracterizan mediante difracción de rayos-X; la morfología se estudia por SEM y TEM; se realizan cálculos de  $E_g$  por UV-vis, y se determina el área superficial por B.E.T. Para la evaluación del efecto de la morfología, se exponen películas de nanocompuestos al 1.0, 2.0 y 3.0 % en peso, en irradiación de luz de arco de xenón por 350 h. Se evalúan propiedades térmicas por DSC; la determinación del peso molecular se

realizó mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) y los cambios de la morfología superficial por SEM.

En una tercera etapa, se reporta el estudio de degradación del LLDPE mediante el efecto combinado del proceso de foto-oxidación de películas de un nano-biocompósito de polietileno lineal de baja densidad y almidón termoplástico con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con Ag, y un proceso de biodegradación. El material LLDPE/ATP en proporción 60/40 fue preparado por mezclado en fundido con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ -Ag al 1.0 % en peso. La caracterización estructural de las nanopartículas se realizó mediante DRX, las propiedades ópticas y superficiales por UV-vis y B.E.T.; la morfología de las partículas por TEM. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se evaluó la morfología de la mezcla de polímeros. La evaluación de la fotodegradación de los materiales fue realizada mediante la exposición de películas plásticas a la irradiación de luz UVA 340 nm con una intensidad  $1.30 \text{ W/m}^2$  por 200 h, monitoreadas por FTIR. El proceso de biodegradación, se realizó en un respirómetro de medición directa (DMR) por 45 días. Las propiedades fisicoquímicas fueron evaluadas por DSC.

## **2.1 Materiales**

En la síntesis de las nanoestructuras, se utilizó acetato de zinc (Fermont, 99.8%), hidróxido de sodio (Aldrich, 98%), alcohol etílico (CTR Scientific, 99.95%) y agua desionizada para  $\text{ZnO}$ ; paratungstato de amonio hidratado (Aldrich 99.9%), ácido nítrico y agua destilada para la síntesis de  $\text{WO}_3$ ; y térbutoxido de titanio (Aldrich 99.8%), alcohol etílico, agua desionizada y  $\text{AgNO}_3$  (Aldrich 99%), para el

TiO<sub>2</sub> (T1) y el TiO<sub>2</sub> dopado con Ag (T2). Además se utilizó óxido de zinc (Aldrich, 99%), WO<sub>3</sub> (Aldrich 99%) y TiO<sub>2</sub> P25 de Degussa-Evonik con fines comparativos. Todos los reactivos fueron utilizados sin realizar algún procedimiento de purificación. Para la preparación de nanocompuestos, se utilizaron biopolímeros de policaprolactona (PCL) de Aldrich (Mn 70,000–90,000) y ácido poliláctico (PLA) de NatureWorks LLC Ingeo 3001D con densidad de 1.24 g/cm<sup>3</sup> e índice de fluidez de 22 g/10 min (210°C, 2.16 kg). Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) de Dow L-2045, con densidad de 0.92 g/cm<sup>3</sup> y MFI de 1.0 g/10 min (190°C, 2.16 kg).

## 2.2 Metodología

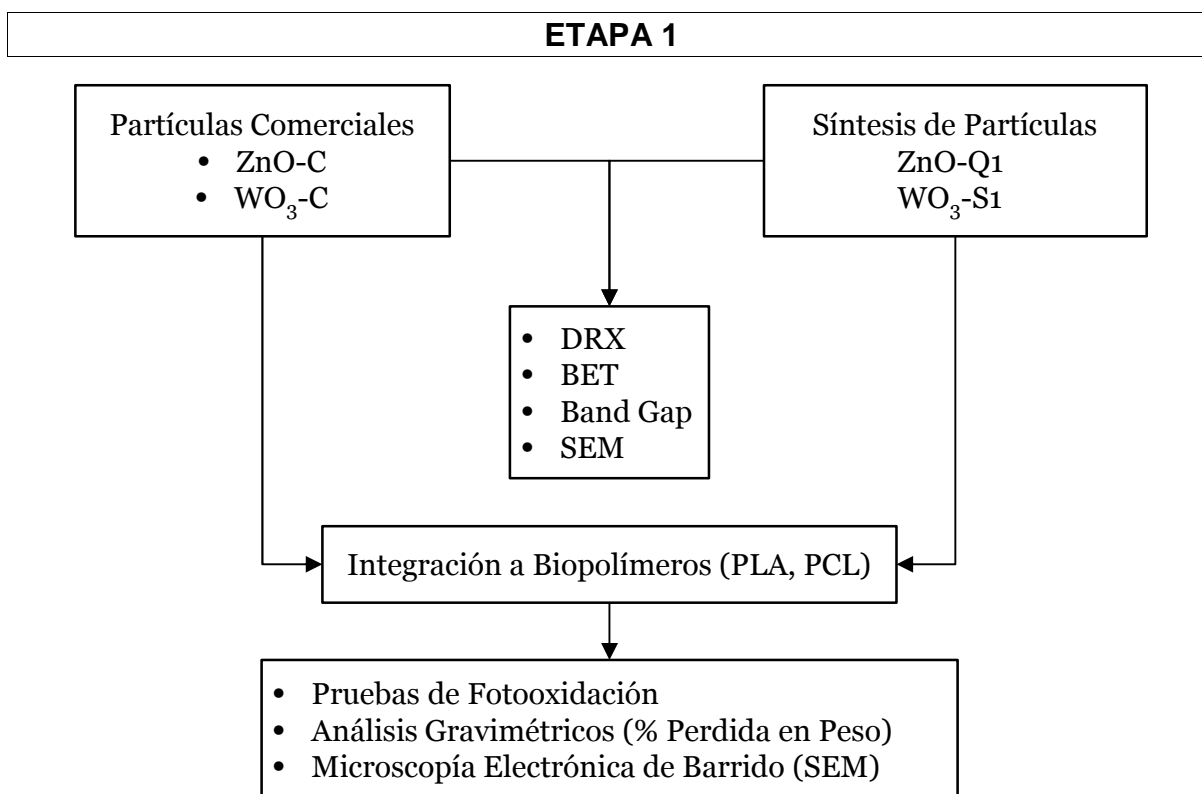


Figura 4. Metodología de la primera etapa, para el estudio del efecto de óxidos semiconductores comerciales en películas de biopolímeros de PCL y PLA



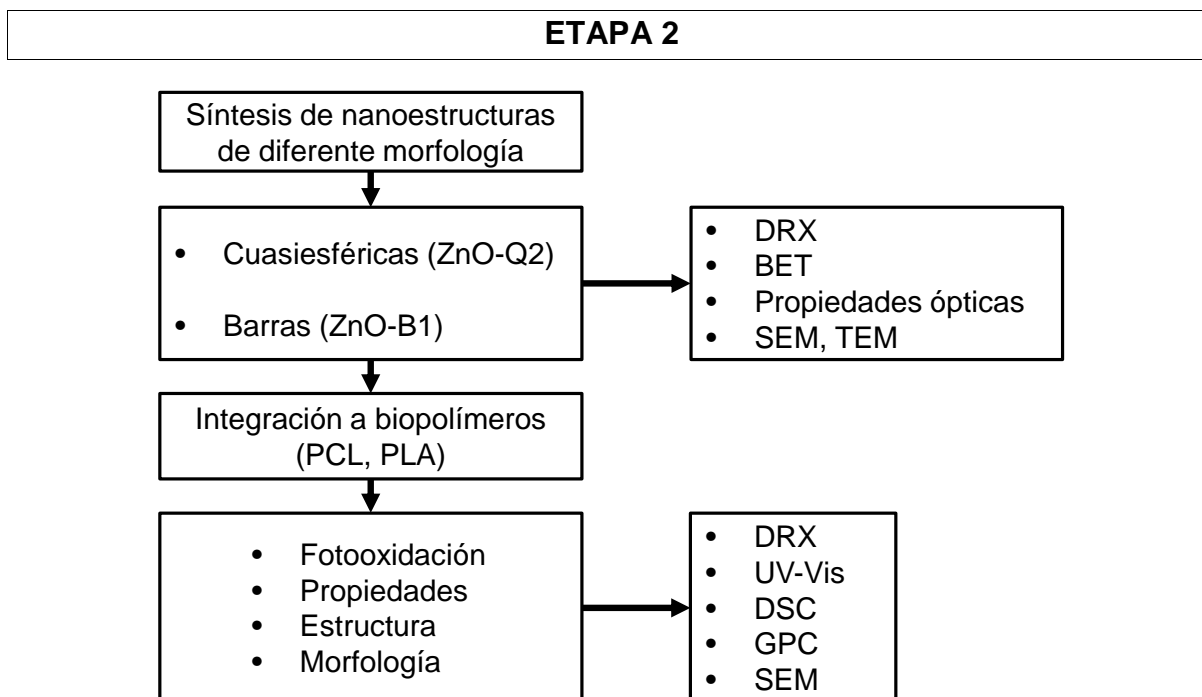


Figura 5. Metodología de la segunda etapa, para el estudio de fotooxidación de películas de biopolímeros de PCL y PLA con diferentes morfologías de ZnO.

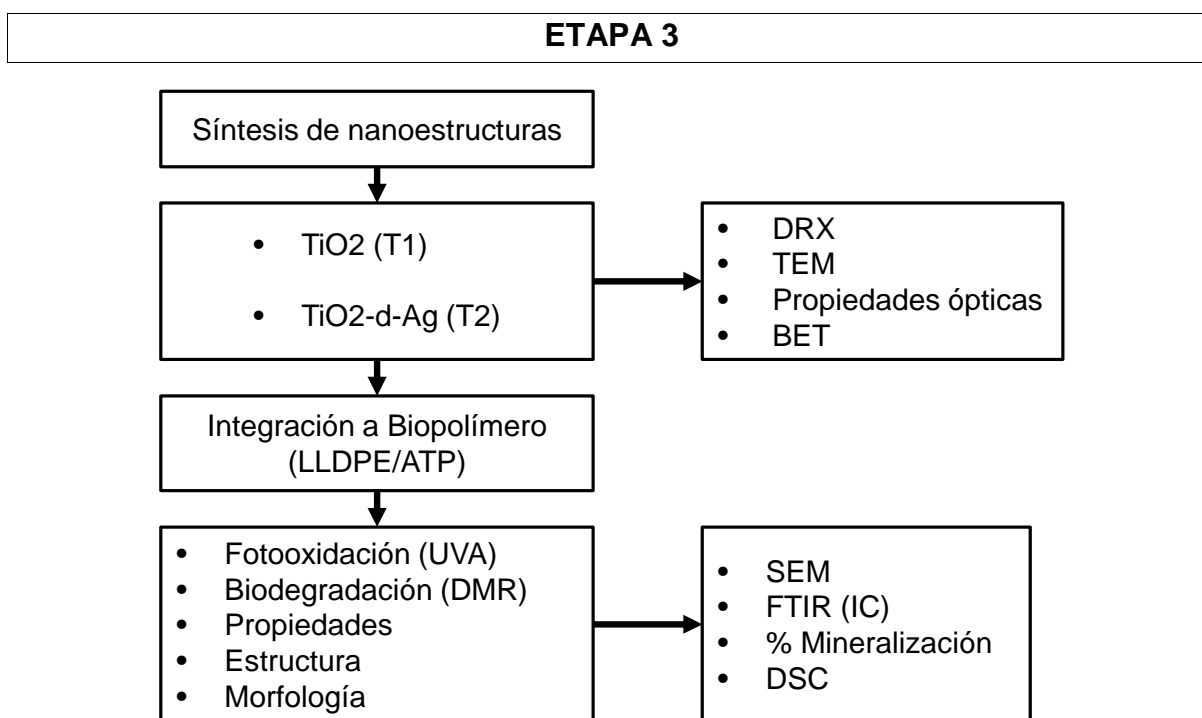


Figura 6. Metodología de la tercera etapa, para el estudio de fotooxidación y biodegradación aerobia de mezclas de LLDPE/ATP con  $TiO_2$  y  $TiO_2$ -Ag.

## 2.3 Síntesis de nanoestructuras

### 2.3.1 Síntesis de nanoestructuras de ZnO

Para la producción de nanoestructuras de ZnO, se utilizó el método de co-precipitación para los procesos de síntesis reportados para la morfología de nanopartículas de tipo cuasi-esféricas utilizando un medio de alcohol etílico y las nanobarras en medio acuoso.

Para la síntesis de nanoestructuras de ZnO con morfología de tipo cuasi-esféricas (ZnO-Q), se preparó una solución de acetato de zinc en etanol al 0.05 M y una solución de hidróxido de sodio (NaOH) en etanol al 0.05 M. La solución de hidróxido de sodio se adicionó lentamente a la solución de acetato de zinc manteniendo una temperatura constante de 70°C y agitación. La solución resultante se mantuvo a la temperatura de 70°C por 2 h seguida del enfriamiento hasta temperatura ambiente. Posteriormente, la solución fue lavada con etanol y centrifugada. El material resultante se secó hasta obtener un polvo. El material fue molido en un mortero de ágata para homogenizar el tamaño <sup>44</sup>.

Las nanoestructuras tipo barra fueron sintetizadas mediante una solución de acetato de zinc en agua desionizada 0.05 M y una solución de hidróxido de sodio en agua desionizada al 0.05 M. La solución de hidróxido de sodio fue adicionada lentamente a la solución de acetato de zinc la cual se mantuvo en agitación y a temperatura constante de 70°C durante la reacción y dos horas posteriores a la misma. El material resultante fue lavado con etanol y centrifugado, luego se secó y se molió en mortero para homogenizar <sup>45,46</sup>.

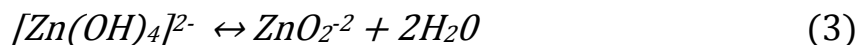
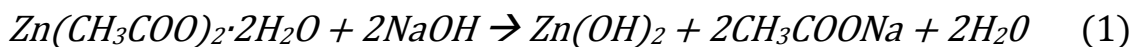


Figura 7. Esquema de reacción para la obtención de ZnO, por el método de precipitación.

### 2.3.2 Síntesis de nanopartículas de WO<sub>3</sub>

Se preparó una solución de 3.30 g (0.00107 mol) de paratungstato de amonio hidratado en un vaso de precipitado con 67 mL de agua destilada. La solución se puso en agitación y se mantuvo a una temperatura de 70°C hasta disolución total del paratungstato de amonio. Posteriormente se añadió lentamente a la solución, 45 mL de ácido nítrico 15 M con agitación constante por un tiempo de 40 minutos. El precipitado, se dejó en reposo durante la noche y posteriormente fue lavado dos veces en agua destilada. El precursor fue secado a 100°C y homogenizado en mortero de ágata, luego se realizó un tratamiento térmico de 24 h a 400°C en un horno eléctrico <sup>47</sup>.

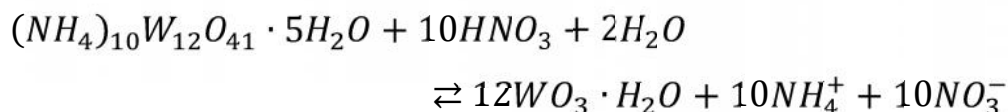


Figura 8. Esquema de reacción para la síntesis de WO<sub>3</sub> por el método de precipitación.

### 2.3.3 Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag

La síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio se realizó mediante el método Sol-Gel <sup>48</sup>. Para este proceso, se preparó una solución de 12 mL de etanol y 8 mL de agua desionizada con agitación a temperatura constante de 70°C. Una vez alcanzada la temperatura, se adicionaron por goteo 17.6 ml de terbutóxido de titanio (Ti(OBu)<sub>4</sub>). Terminado el proceso de adición, se mantuvo la agitación por 2 horas para promover la conversión total. Transcurrido el tiempo, se dejó en reposo y posteriormente se secó el material a 80°C por 12 h. Al material resultante se le realizó un tratamiento térmico a 500°C por 4 h para la obtención de la fase cristalina anatasa, la cual se ha reportado que es la fase cristalina más reactiva para las reacciones de fotooxidación.

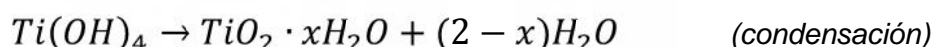
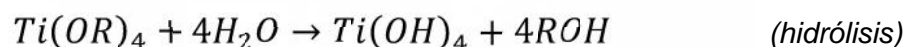


Figura 9. Esquema de reacción para la síntesis de TiO<sub>2</sub> por el método de sol-gel <sup>49</sup>.

Para la preparación del TiO<sub>2</sub> dopado con plata (TiO<sub>2</sub>-Ag), se utilizó una concentración de 3% mol de Ag respecto al peso molecular del TiO<sub>2</sub>. Se realizó mediante el método de impregnación líquida con una solución de AgNO<sub>3</sub> y etanol <sup>50</sup>, la cual fue adicionada por goteo al producto de la reacción de la síntesis de TiO<sub>2</sub>. El material resultante se dejó en reposo y fue secado a 80°C por 12 h. Finalmente el material fue molido y tratado térmicamente en una mufla a 500°C por 4 h.

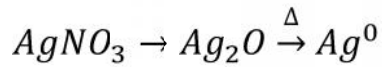


Figura 10. Esquema de reacción del dopado de TiO<sub>2</sub>-Ag<sup>51</sup>.

## 2.4 Caracterización de Nanopartículas

### 2.4.1 Difracción de Rayos-X en polvo (DRX)

La caracterización estructural de las muestras sintetizadas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando un Difractómetro de Rayos-X Marca Bruker Modelo D8 Advance Da Vinci, con radiación de Cu k- $\alpha$  ( $\lambda_{RX}= 1.5418\text{\AA}$ ), equipado con un detector Linx-Eye de alta velocidad y filtro 0.02 de Ni. Las mediciones se hicieron en un intervalo  $2\theta = 10 - 70^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de 1 s por cada paso. El análisis se realizó utilizando un porta-muestras de plástico donde fue colocada la muestra.

Se determinó el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer, la cual da un estimado del tamaño del cristal del material a partir del diagrama de difracción de rayos-X, evaluando la reflexión más intensa en el diagrama de difracción experimental. La ecuación de Scherrer es la siguiente:

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

donde  $L$ , representa el tamaño del cristal promedio;  $K$ , una constante que aproximadamente es igual a la unidad;  $s$ , es el ancho del pico que presenta la

reflexión más intensa;  $\theta$ , es la mitad de  $2\theta$  en el perfil de difracción y  $\lambda$ , la longitud de onda utilizada en la difracción <sup>52,53</sup>.

#### 2.4.2 Cálculo del área superficial (BET)

La determinación del área superficial del ZnO, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag, se llevó a cabo mediante la técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando un analizador de áreas, en 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 2 h a 100°C.

#### 2.4.3 Cálculo de la energía de banda prohibida ( $E_g$ )

Para la medición de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) se utilizó un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer de Agilent Technologies con esfera de integración.

La energía de banda prohibida fue calculada usando la función de Kubelka-Munk (K-M) en los espectros de reflectancia difusa. La ecuación de Kubelka-Munk en cualquier longitud de onda es la siguiente:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (\text{Ecn. 2})$$

Donde  $F(R_\infty)$  es la función de remisión o también llamada función de Kubelka-Munk, donde  $R_\infty = R_{\text{muestra}}/R_{\text{estandar}}$  <sup>54</sup>.

Para transiciones de energía de banda prohibida directas, el coeficiente de absorción óptico ( $r$ ) de un semiconductor, están relacionados por medio de la siguiente ecuación <sup>54</sup>:

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^{1/2} \quad (\text{Ecn. 3})$$

Donde  $r$  es el coeficiente de absorción del material,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $C_1$  es una constante de proporcionalidad. Cuando la radiación a través del material se dispersa perfectamente en forma difusa, el coeficiente de absorción  $K$  de K-M es igual a  $2r$  ( $K=2r$ ). En este caso, considerando el coeficiente de dispersión  $S$  de K-M como una constante con respecto a la longitud de onda, y usando la función de remisión en la Ecuación 3, se obtiene la siguiente expresión:

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_g) \quad (\text{Ecn. 4})$$

Entonces, obteniendo  $F(R_\infty)$  de la Ecuación 2 y graficando la  $[F(R_\infty)hv]^2$  contra  $h\nu$ , se obtiene la energía de banda prohibida <sup>54</sup>.

#### **2.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).**

Para la caracterización del tamaño de partícula de los materiales sintetizados, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión TEM TITAN FEI G2 60-300 con un voltaje de aceleración de 300 kV. Mediante el uso del TEM se tomaron imágenes a diferentes aumentos para observar los diferentes tamaños de partícula de los materiales. Las muestras de partículas fueron preparadas en una

solución de etanol, en un baño de ultrasonido y colocando una gota de la solución del material en la rejilla.

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

La caracterización de la morfología de las nanopartículas sintetizadas se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo FEI-FE NovaNano SEM 200, con un voltaje de aceleración de 15 kV, con un detector de secundarios y Helix. Las muestras fueron preparadas en una solución con etanol en un baño de ultrasonido y colocando una gota de la solución del material en una superficie de óxido de silicio.

### **2.5 Preparación de nanocompuestos con biopolímeros**

#### **2.5.1 Preparación de películas de biopolímeros de PCL y PLA con óxidos semiconductores por el método de evaporación de solvente.**

Las nanopartículas sintetizadas, previamente secadas a 100°C por 12 h, se adicionaron en 50 mL de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) y fueron dispersadas en un baño de ultrasonido por 30 min, posteriormente se puso en agitación rigurosa y se adicionaron 3.0 g del biopolímero en pellets de acuerdo a la concentración requerida, y se disolvió junto con las nanopartículas del óxido metálico en solución, mediante agitación por 5 h a temperatura ambiente, hasta obtener una solución homogénea. La cual, posteriormente se vació en una caja Petri para evaporación



del solvente. La película resultante, se moldeó por compresión en una prensa Carver con temperatura a 80°C para el PCL y 190°C para PLA, para normalizar el espesor de la película.

### 2.5.2 Preparación de nanocompuesto de LLDPE+TiO<sub>2</sub>+ATP por el método de mezclado en fundido.

Para la preparación de la mezcla de LLDPE/ATP y la adición del TiO<sub>2</sub>, se utilizó un mezclador Brabender Plasticorder PL2000 a una temperatura de 170°C y 10 min de mezclado. En un primer paso se adiciona el LLDPE-L2045 de Dow Chemicals hasta que el material se funde (aprox. 30 s), posteriormente se adicionaron las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag para cada formulación. Por último, se adicionó el almidón termoplástico (ATP) previamente formulado, con 35% Almidón y 65% Glicerol (proporcionado por el CIQA- Saltillo). En la Tabla 1, se presenta la relación de las formulaciones preparadas de nanocompuestos.

*Tabla 1. Formulaciones de la preparación de nanocompuestos de LLDPE/ATP con TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con Ag.*

<b>Nomenclatura</b>	<b>LLDPE</b>	<b>ATP</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub>-Ag</b>
LLDPE/ATP	60 %	40 %		
	39 g	26 g		
LLDPE/ATP-TiO <sub>2</sub>	59.4 %	39.6 %	1.0 %	
	34.45 g	22.97 g	0.58 g	
LLDPE/ATP-TiO <sub>2</sub> -Ag	59.4 %	39.6 %		1.0 %
	34.45 g	22.97 g		0.58 g

## 2.6 Pruebas de Fotooxidación

### 2.6.1 Exposición a Irradiación con luz de arco de xenón ( $\lambda > 340$ nm)

Las películas de los nanocompuestos de óxidos semiconductores con PCL y PLA, se irradiaron en una cámara de intemperismo Xenon Test Chamber Q-SUN de QLAB, con 3 lámparas de arco de xenón (espectro de emisión en la Figura 11) y un filtro de 340 nm con una energía de  $0.35 \text{ W/m}^2$ , con temperatura de black panel de  $45^\circ\text{C}$  y humedad relativa de 50%. Las muestras fueron irradiadas por un tiempo total de 350 h y fueron monitoreadas por técnicas espectroscópicas y gravimetría.

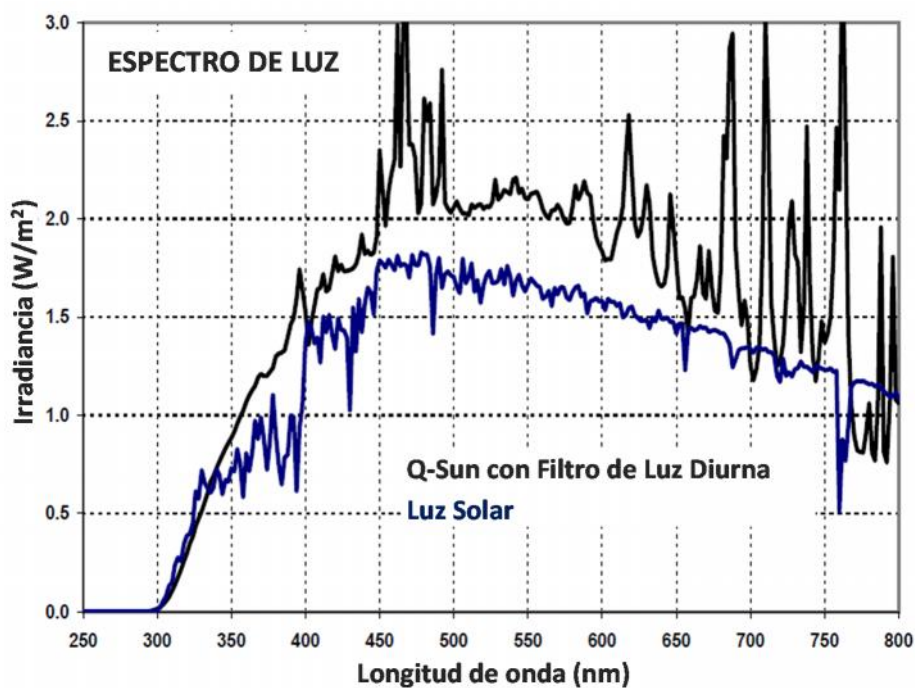


Figura 11. Espectro de emisión de luz solar y la cámara Q-Sun con filtro de luz diurna de 340 nm.

### **2.6.2 Exposición a Irradiación con luz ultravioleta fluorescente (UVA-340 nm)**

Las películas de nanocompuestos de LLDPE/ATP con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag, se expusieron en una cámara de envejecimiento acelerado: Accelerated Weathering Tester-Model QUV/se de QLAB, con lámparas fluorescentes de UVA-340 nm. Las películas fueron expuestas a una irradiación constante de 1.30 W/m<sup>2</sup> de energía por un tiempo total de 200 h.

## **2.7 Caracterización de los nanocompuestos de películas de biopolímeros con nanoestructuras.**

### **2.7.1 Análisis Gravimétrico**

Los cambios en pérdida de peso de las películas irradiadas fueron monitoreados en una balanza analítica. La degradación del material mediante la exposición de la luz de arco de xenón, fue monitoreada cada 50 h por la pérdida en peso de las películas.

### **2.7.2 Espectroscopía UV-Vis**

Los cambios en espectros de UV-visible fueron medidos antes y después de la irradiación de las películas de nanocompuestos en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer de Agilent Technologies equipado con esfera de integración. Los espectros de UV-visible fueron realizados en modo absorción.

### 2.7.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los parámetros térmicos de los biopolímeros puros y los nanocompuestos fueron determinados utilizando un equipo Perkin-Elmer Diamond DSC. Se utilizó una cantidad de ~ 6 a 8 mg de los biopolímeros de PCL, PLA y LLDPE/ATP, y los nanocompuestos. Las mediciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Para el PCL y PLA se realizó un primer calentamiento hasta 80°C y 190°, respectivamente, para borrar el historial térmico de los materiales, seguido de un enfriamiento a 10°C/min hasta temperatura ambiente y se realizó un segundo calentamiento a las temperaturas correspondientes. Se determinaron los parámetros de ambos tratamientos térmicos: temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>), temperatura de fusión (T<sub>f</sub>) y el calor de fusión (H<sub>f</sub>), éste último fue determinado del área bajo la curva de las transiciones correspondientes al barrido de DSC.

El grado de cristalinidad de los biopolímeros y los nanocompuestos fue calculado basándose en los valores de H teórico de 100% de cristalinidad de 135.31 J/g para PCL<sup>55</sup> y 93 J/g para PLA<sup>56</sup>, mediante la fórmula:

$$\%X_c = \frac{\Delta H_{f \text{ exp}}}{\Delta H_{f \text{ teo}}} \times 100 \quad (\text{Ecn. 5})$$

Para el LLDPE/ATP, se realizó el primer calentamiento de temperatura ambiente a 190°C a 10°C/min, donde se mantuvo un minuto para la eliminación del historial térmico, posteriormente se realizó el enfriamiento hasta temperatura

ambiente, seguido del segundo calentamiento. Para este material, se determinaron los parámetros de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ), temperatura de fusión ( $T_f$ ) y el calor de fusión ( $H_f$ ) y el % de cristalinidad basado en el calor de fusión del PE 100% cristalino de 287.6 J/g considerando la fracción en peso de PE <sup>57</sup>.

#### **2.7.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para PCL y PLA**

Los cambios en el peso molecular en las películas del PCL y PLA, y los nanocompuestos con ZnO, fueron obtenidos por un cromatógrafo Hewlett Packard equipado con tres columnas de PLGEL ( $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  Å) con estándares de poliestireno (162-7200000 g/mol). Para el PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO, los análisis fueron realizados usando THF grado HPLC como solvente a la velocidad de flujo de 1 mL/min a temperatura ambiente (25°C). Y para el caso del PLA y los nanocompuestos de PLA/ZnO, se realizaron con  $\text{CHCl}_3$  grado HPLC como solvente a la velocidad de flujo de 1 mL/min a temperatura ambiente. Las soluciones de los biopolímeros y los nanocompuestos fueron preparadas en THF para el PCL y en  $\text{CHCl}_3$  para el PLA, pesando 5 mg de polímero/ 5 mL de solvente, y fueron filtrados antes de la inyección.

#### **2.7.5 Microscopio Electrónico 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 5-10 kV con una distancia de trabajo de 5 mm, utilizando el detector Helix.

### **2.7.6 Espectroscopia por Transformada de Fourier Infrarojo (FTIR)**

La técnica de espectroscopia infrarrojo (FTIR) fue utilizada con un espectrofotómetro Nicolet 6700. Los materiales de LLDPE, LLDPE/ATP, y los nanocompuestos con TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag, fueron evaluados en forma de película delgada con un espesor aproximado de 140 μm, las cuales fueron preparadas en una prensa de moldeo por compresión con platinas calientes, de marca CARVER. El índice de carbonilo (*IC*) fue calculado mediante la relación de absorción de la intensidad de bandas de infrarrojo a 1722 y 728 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a las intensidades de los grupos característicos del grupo carbonilo (C=O) y del metileno (-CH<sub>2</sub>-) de la macromolécula de polietileno <sup>58</sup>.

$$IC = \frac{I_{1722}}{I_{728}}$$

### **2.7.7 Biodegradación Aeróbica**

Para el proceso de biodegradación se utilizó un Respirómetro de Medición Directa (DMR por sus siglas en inglés). La composta utilizada fue proporcionada por el centro de compostaje de la Universidad Estatal de Míchigan (MSU) ubicada en East Lansing, MI, USA. La composta presentaba 12 meses de maduración y fue tamizada con una malla de 10 mm y pre-acondicionada a 58°C por un periodo de 3 días, se adicionó agua desionizada para incrementar la humedad a 50%, asimismo

se agregó vermiculita grado Premium en una relación 1:4 de acuerdo a la composta seca. El *pH* obtenido fue de 8.3 y una relación carbono-nitrógeno de 12.5. Adicionalmente se utilizó polvo de celulosa (tamaño de partícula ~ 20  $\mu\text{m}$ ) de Sigma Aldrich.

Para las pruebas de biodegradación se utilizaron biorreactores de vidrio, con 400 g de la composta previamente acondicionada y mezclada con 8 g de muestra. El contenedor fue llenado hasta tres cuartas partes de su volumen con la mezcla homogenizada y se aseguró que quedara bien cerrado para evitar fugas. Posteriormente, los biorreactores fueron colocados en la cámara ambiental que fue preacondicionada a una temperatura constante de  $58 \pm 2$  ° C. La aireación se inició utilizando saturación de agua y aire libre de CO<sub>2</sub> con una velocidad de flujo de 40 centímetros cúbicos por minuto a través de cada biorreactor. Las pruebas se llevaron a cabo en la oscuridad durante un período de 45 días. A lo largo del período de prueba, se añadió agua para mantener la humedad de la composta. Más detalles del procedimiento del aparato y las pruebas se pueden encontrar en las referencias 59–61.

## CAPITULO 3

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Efecto de óxidos semiconductores en películas de biopolímeros de PCL y PLA.

En esta primera etapa, se realizó un estudio del efecto de la concentración de ZnO y WO<sub>3</sub> comerciales en la fotodegradación de policaprolactona (PCL) y ácido poliláctico (PLA), así como el cambio que provocaría en el biopolímero partículas sintetizada de los mismos óxidos. Se presenta la caracterización de los óxidos metálicos comerciales. Posteriormente se incorporaron los óxidos semiconductores comerciales a 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso a los biopolímeros mediante mezclado en solución, y se realizaron películas para su posterior exposición a la irradiación de luz de arco de xenón por un tiempo de 550 h. Después, se sintetizaron nanopartículas de ZnO y WO<sub>3</sub> y se agregaron a una concentración de 1.0% en peso a PCL y PLA, para ser expuestas a la misma fuente de irradiación.

##### 3.1.1 Caracterización de las partículas de ZnO y WO<sub>3</sub>.

La caracterización por DRX del ZnO y WO<sub>3</sub> comerciales (ZnO-C y WO<sub>3</sub>-C) y sintetizados (ZnO-Q1 y WO<sub>3</sub>-S1), se muestra en la Figura 12. Los diagramas presentan picos de difracción que corresponden a la estructura hexagonal tipo wurzita para el ZnO de acuerdo con la base de datos JCPDS No. 00-036-1451, y



una estructura cristalina de tipo monoclinica para el  $\text{WO}_3$  de acuerdo con la JCPDS No. 01-083-0950. Los diagramas no presentan picos adicionales relacionados con impurezas, y aunque los materiales sintéticos ( $\text{ZnO-Q1}$  y  $\text{WO}_3\text{-S1}$ ) presentan la misma estructura cristalina, el ancho de los picos de son más anchos comparados con los picos de los óxidos comerciales, asociado a tamaños de cristal de orden nanométrico <sup>62,63</sup>.

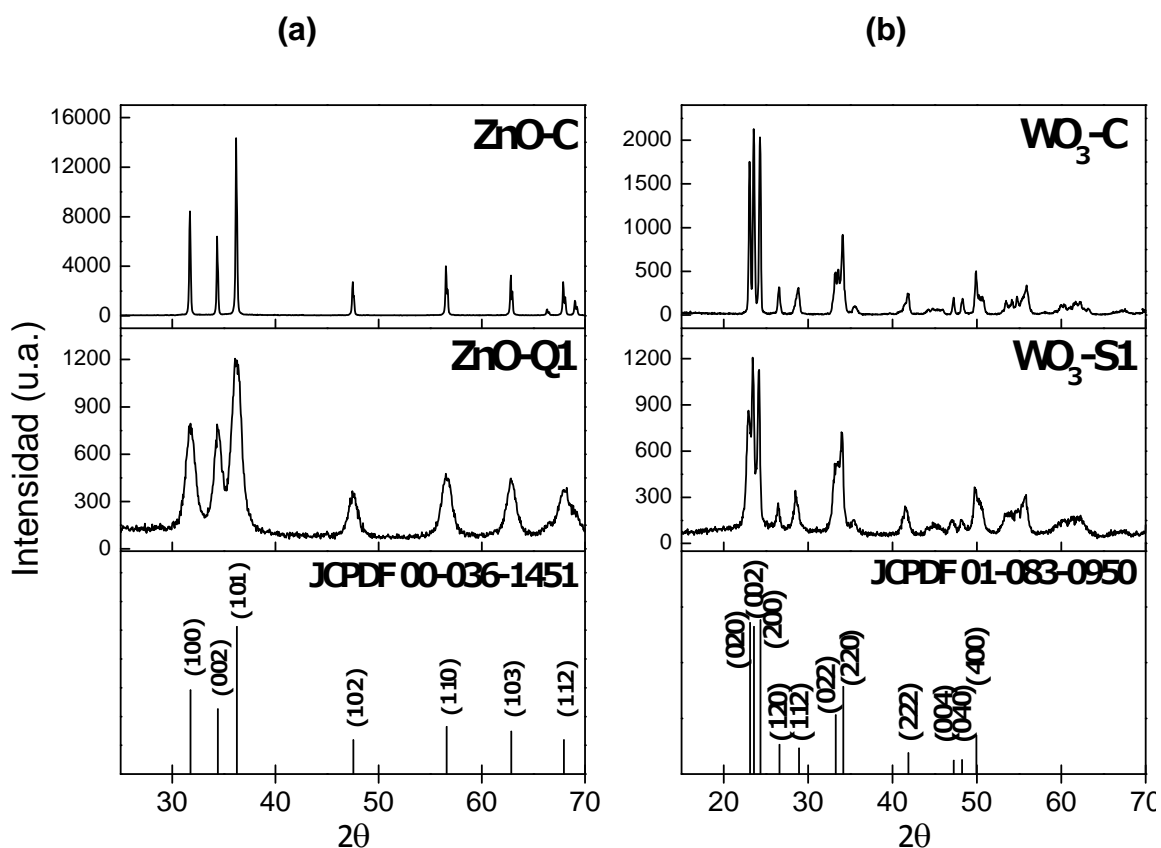


Figura 12. Patrones de Difracción de Rayos-X de las partículas: (a) ZnO, (b)  $\text{WO}_3$ .

Mediante la ecuación de energía de la sección 2.4.3 proveniente de la función de Kubelka-Munk, se calculó la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los materiales de uso comercial. En la Tabla 2, se presentan los valores de  $E_g$ , siendo para el

ZnO comercial (ZnO-C) de 3.28 eV y el ZnO sintetizado (ZnO-Q1) 3.30 eV, mientras que para el WO<sub>3</sub> comercial (WO<sub>3</sub>-C) el band gap es de 3.07 eV y para el WO<sub>3</sub> sintetizado (WO<sub>3</sub>-S1) es 3.06 eV. Ambas partículas absorben en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Los resultados obtenidos de los análisis del área superficial realizados por B.E.T., muestran un incremento en el área superficial del ZnO-C de 5.13 m<sup>2</sup>/g (partículas comerciales) a 43.52 m<sup>2</sup>/g ZnO-Q1 (partículas sintetizadas); y en el caso del WO<sub>3</sub> de 7.99 m<sup>2</sup>/g WO<sub>3</sub>-C (partículas comerciales) a 19.03 m<sup>2</sup>/g WO<sub>3</sub>-S1 (partículas sintetizadas).

Tabla 2. Valores de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y área superficial ( $A_{sup}$ ).

	$E_g$ , eV	$\lambda$ , nm	$A_{SUP}$ (B.E.T.), m <sup>2</sup> /g
ZnO-C	3.28	378	5.13
WO <sub>3</sub> -C	3.07	404	7.99
ZnO-Q1	3.30	376	43.52
WO <sub>3</sub> -S1	3.06	405	19.03

Las partículas fueron analizadas por SEM para determinar sus características morfológicas Figura 13. En el caso del ZnO comercial se observa una morfología facetada y heterogénea de tipo barra hexagonal y prismática, formando aglomerados. Para el caso del WO<sub>3</sub> comercial se observan aglomerados de

morfología tipo hojuela. La morfología de las nanopartículas sintetizadas muestra que en el ZnO-Q1 se observan aglomerados de una morfología tipo cuasi-esférica, mientras el WO<sub>3</sub>-S1 presenta una morfología similar a la comercial.

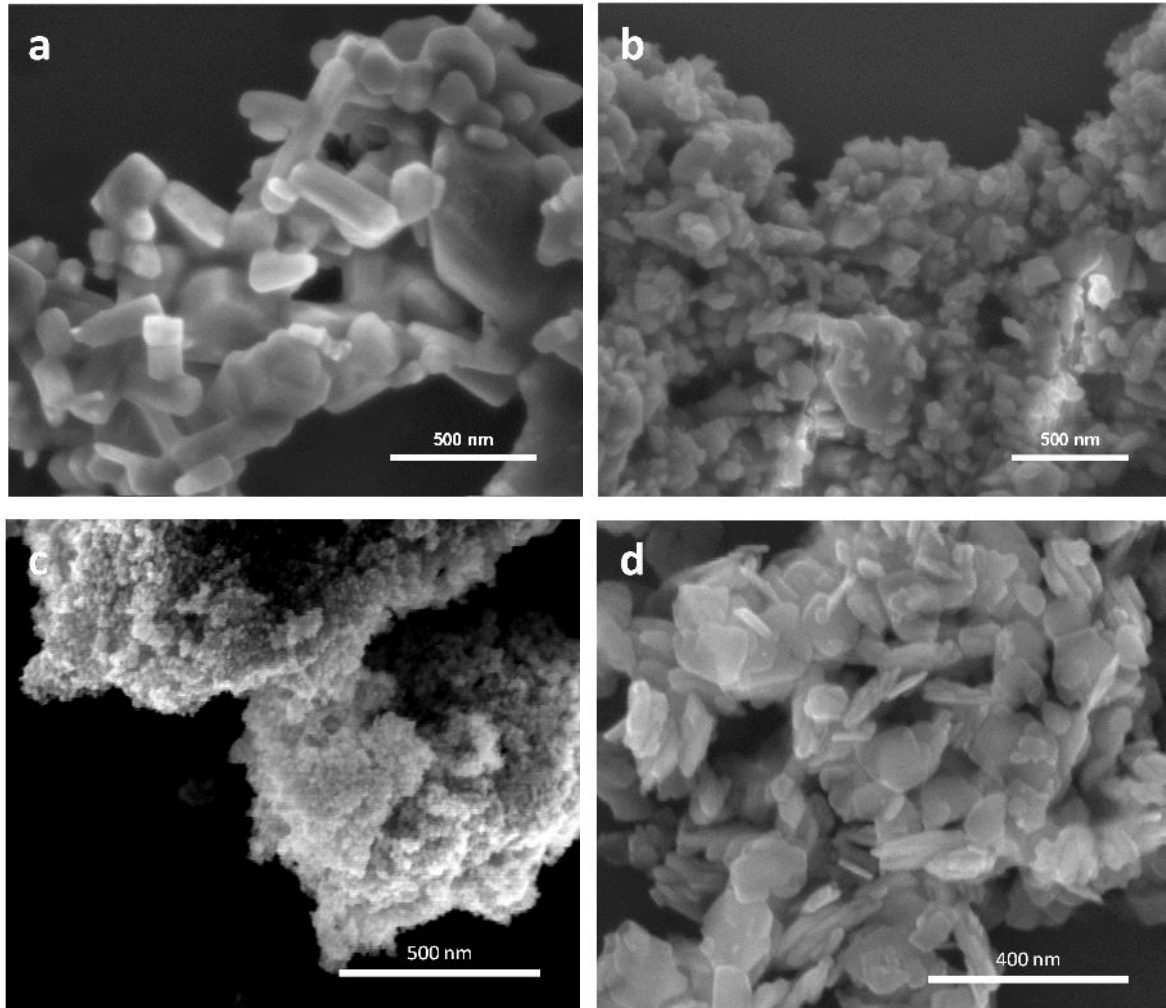


Figura 13. Imágenes de SEM de partículas: (a) ZnO-C, (b) WO<sub>3</sub>-C, (c) ZnO-Q1, (d) WO<sub>3</sub>-S1.

### 3.1.2 Caracterización de las películas de materiales compuestos expuestas a la luz de arco de xenón

En la Tabla 3, se presenta la nomenclatura para las películas de PCL y PLA con los óxidos semiconductores comerciales, donde -C representa la partícula comercial.

Tabla 3. Nomenclatura de la composición de materiales de las películas de biopolímeros de PCL y PLA con los óxidos semiconductores de uso comercial.

Composición		Nomenclatura
Policaprolactona		PCL
PCL + 0.5 % ZnO	Comercial	PCL/ZnO-0.5C
PCL + 1.0 % ZnO	Comercial	PCL/ZnO-1.0C
PCL + 1.5 % ZnO	Comercial	PCL/ZnO-1.5C
PCL + 0.5 % WO <sub>3</sub>	Comercial	PCL/WO <sub>3</sub> -0.5C
PCL + 1.0 % WO <sub>3</sub>	Comercial	PCL/WO <sub>3</sub> -1.0C
PCL + 1.5 % WO <sub>3</sub>	Comercial	PCL/WO <sub>3</sub> -1.5C
Ácido Poliláctico		PLA
PLA + 0.5 % ZnO	Comercial	PLA/ZnO-0.5C
PLA + 1.0 % ZnO	Comercial	PLA/ZnO-1.0C
PLA + 1.5 % ZnO	Comercial	PLA/ZnO-1.5C
PLA + 0.5 % WO <sub>3</sub>	Comercial	PLA/WO <sub>3</sub> -0.5C
PLA + 1.0 % WO <sub>3</sub>	Comercial	PLA/WO <sub>3</sub> -1.0C
PLA + 1.5 % WO <sub>3</sub>	Comercial	PLA/WO <sub>3</sub> -1.5C

En la Figura 14, se muestra el porcentaje de pérdida en peso de las películas de los compuestos en función del tiempo de exposición a la irradiación con luz de arco de xenón. En ellas se presentan los materiales de PCL (14a y 14b) y PLA (14c y 14d) a diferentes concentraciones de 0.5, 1.0 y 1.5% de óxidos semiconductores

de ZnO y WO<sub>3</sub> de uso comercial, respectivamente. El estudio preliminar reveló que las partículas comerciales tienen poco efecto en la pérdida en peso para las películas de PCL, ya que ninguna tiene una pérdida mayor al 1% en ninguna de las concentraciones. Mientras que las muestras de PLA muestran una mayor pérdida en peso, la cual se observa a la concentración de 1.5 % de ZnO-C y WO<sub>3</sub>-C.

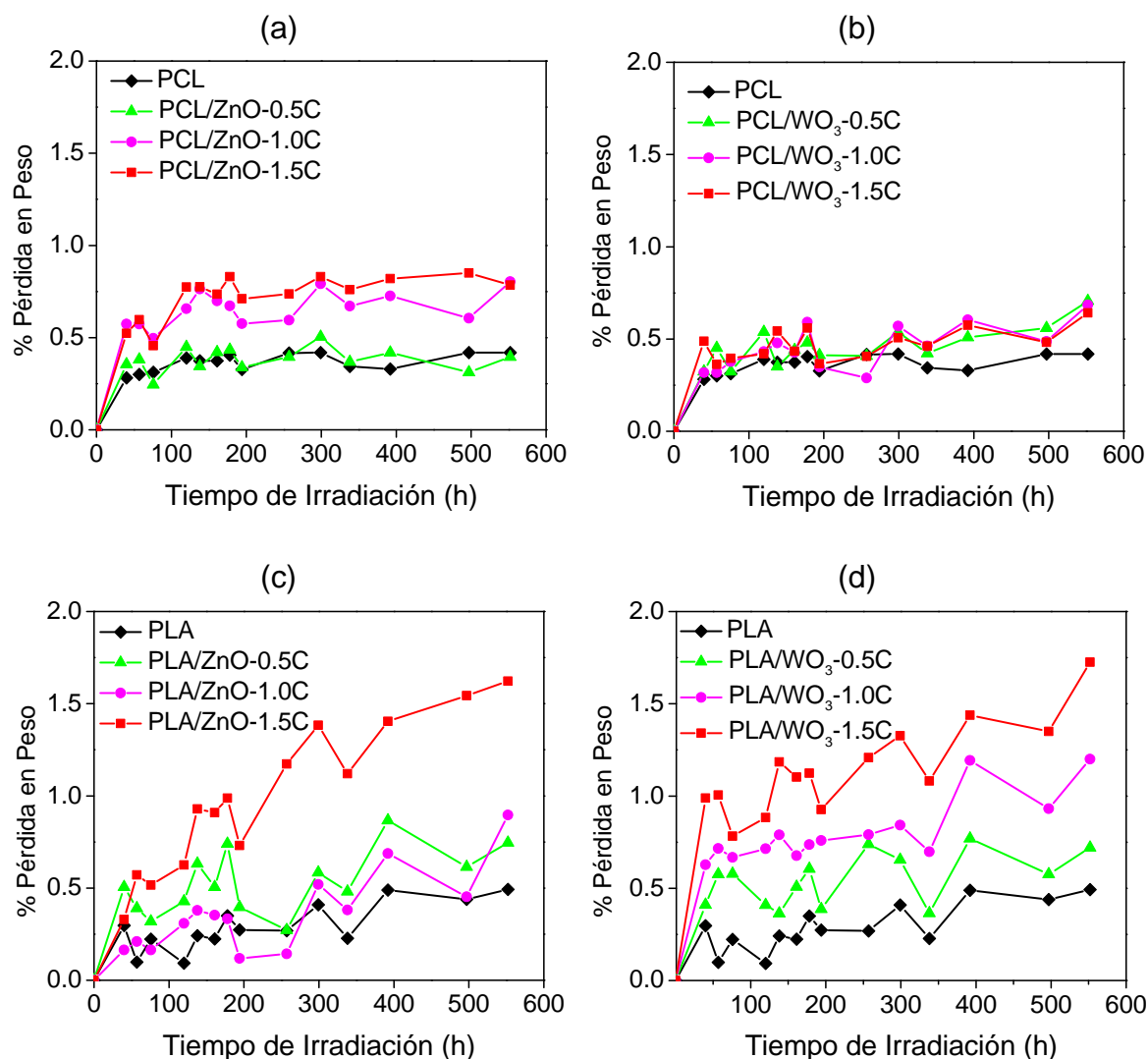


Figura 14. Pérdida en peso de las películas de biopolímeros con los óxidos semiconductores de uso comercial respecto al tiempo de exposición a la luz de arco de xenón: (a) PCL/ZnO-C, (b) PCL/WO<sub>3</sub>-C, (c) PLA/ZnO-C y (d) PLA/WO<sub>3</sub>-C.

En la

Tabla 4 se muestra la nomenclatura de las películas con los óxidos semiconductores sintetizados.

Tabla 4. Nomenclatura de las películas de biopolímeros con óxidos semiconductores sintetizados.

Composición		Nomenclatura
Policaprolactona		PCL
PCL + 1.0 % ZnO	Síntesis	PCL/ZnO-1.0Q1
PCL + 1.0 % WO <sub>3</sub>	Síntesis	PCL/WO <sub>3</sub> -1.0S1
Ácido Poliláctico		PLA
PLA + 1.0 % ZnO	Síntesis	PLA/ZnO-1.0Q1
PLA + 1.0 % WO <sub>3</sub>	Síntesis	PLA/WO <sub>3</sub> -1.0S1

Después de la exposición, las películas de PCL con las partículas sintetizadas (Figura 15), mostraron una pérdida en peso de hasta 2.7% al incorporar 1.0 % de ZnO-Q1, pero con las partículas de WO<sub>3</sub>-S1 no se observaron cambios significativos en la pérdida en peso de las películas después de la exposición. Por otro lado, las películas de PLA con las partículas sintetizadas presentaron pérdidas en peso ligeramente mayor que las partículas comerciales, pero no sobrepasa el 1% de pérdida en peso.

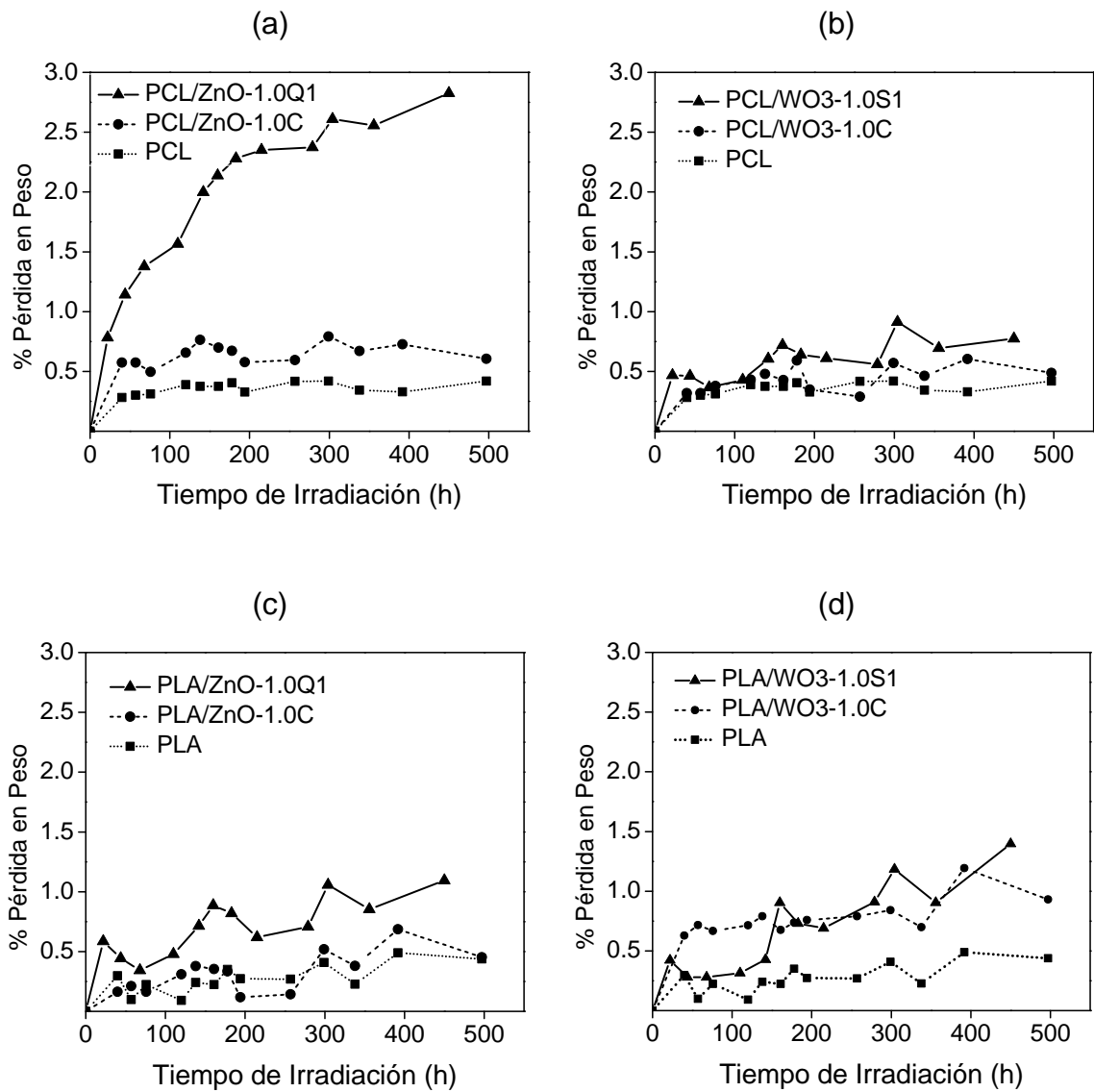
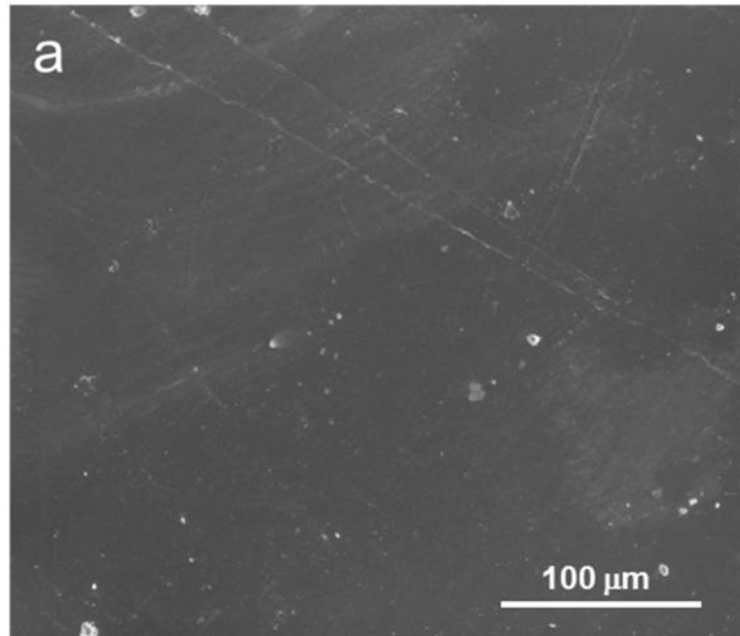


Figura 15. Pérdida en peso de las películas de biopolímeros con óxidos semiconductores sintetizados respecto del tiempo de exposición a la luz de arco de xenón: (a) PCL/ZnO, (b) PCL/WO<sub>3</sub>, (c) PLA/ZnO y (d) PLA/WO<sub>3</sub>.

El efecto de la degradación en la superficie de la película con mayor pérdida en peso (PCL/ZnO-1.0Q1) se observó por SEM (Figura 16). En la imagen de superficie de la PCL antes de la exposición, se observa una superficie lisa sin

imperfecciones, en cambio después de la exposición se observaron erosiones en la superficie, lo cual es indicativo del proceso de degradación, inducido posiblemente por las partículas de ZnO <sup>64</sup>.





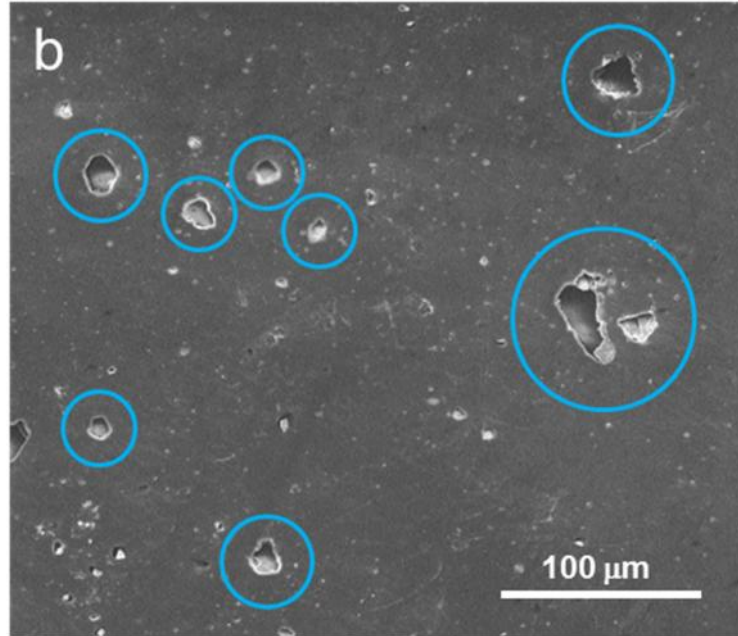


Figura 16. Micrografías de SEM de películas de PCL/ZnO-1.0Q1 (con 1.0% de ZnO).  
(a) antes ( $t = 0$  h) y (b) después ( $t = 450$  h) de irradiación con luz de arco de xenón.

En resumen, de acuerdo al estudio preliminar se pudo constatar que un cambio en la morfología de las partículas de ZnO provocó un aumento en la pérdida en peso de la película de PCL del 0.5% al 3%, mientras que en PLA la pérdida en peso no aumento en la misma proporción, pero si fue ligeramente mayor que en las partículas comerciales. Las partículas de  $WO_3$  no presentaron cambios importantes en la fotooxidación de los biopolímeros al utilizar las partículas comerciales y las sintetizadas, por lo que se decidió continuar evaluando solo el ZnO en los biopolímeros. Es importante mencionar que en ambos biopolímeros no se observó un efecto protector a la irradiación de arco de xenón al haber incorporado los óxidos semiconductores. En la siguiente sección se presenta el estudio de diferentes morfologías del ZnO para evaluar el efecto de la morfología en la eficiencia de reacción de la fotocatalisis heterogénea sobre la estabilidad de los biopolímeros de PCL y PLA.

### **3.2 Fotodegradación de PCL y PLA con diferentes morfologías de ZnO.**

Se realizaron mezclas individuales de PCL y PLA con dos tipos de morfología de nanoestructuras de ZnO para evaluar su efecto en la fotooxidación de los biopolímeros. Se sintetizaron dos morfologías de ZnO: una tipo barra (ZnO-B1) y otra nanopartículas de tipo cuasi-esférica (ZnO-Q2). En este estudio, se presenta la caracterización de las nanoestructuras por DRX y de la morfología por SEM y TEM, cálculos de la banda prohibida ( $E_g$ ) por UV-vis y la determinación del área superficial por B.E.T. Para estudiar el efecto de las morfologías del ZnO en la fotodegradación de los biopolímeros, se produjeron películas de nanocompuestos al 1.0, 2.0 y 3.0 % en peso y fueron expuestas a irradiación de luz de arco de xenón por 350 h. Se evaluaron las propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos mediante análisis térmicos por DSC, cambios en la cristalinidad por DRX, determinación del peso molecular por GPC y los cambios de la morfología de superficie de las películas irradiadas por SEM. Los cambios en los espectros de UV-Vis y de las propiedades fisicoquímicas de las películas fueron evaluadas antes y después de la irradiación. Los resultados muestran que la morfología del ZnO juega un papel importante para las propiedades de protección UV en los biopolímeros.

### 3.2.1 Caracterización estructural y morfológica de nanopartículas de ZnO.

Los diagramas de difracción de rayos-X (DRX) de polvos de las muestras sintetizadas de ZnO, se presentan en la Figura 17, donde se muestran patrones característicos de DRX para las nanopartículas de ZnO. Se observan siete picos característicos del ZnO de acuerdo a la base de datos de JCPDS No. 00-036-1451, en los ángulos de  $2\theta$  ( $31.77^\circ$ ,  $34.42^\circ$ ,  $36.25^\circ$ ,  $47.54^\circ$ ,  $56.60^\circ$ ,  $62.86^\circ$ ,  $67.96^\circ$ ) correspondientes a los planos cristalinos ((100), (002), (101), (102), (110), (103), (112)) respectivamente. Ambos diagramas corresponden a la fase cristalina de una estructura hexagonal tipo wurzita.

El patrón de difracción del ZnO-B1 presenta un pico adicional en el ángulo de  $2\theta = 33.11^\circ$  relacionado al plano (211), correspondiente a trazas de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ <sup>65</sup>. Por otro lado, el ZnO-Q2, de morfología cuasi-esférica, presenta picos intensos de base ancha, dicho ensanchamiento en las reflexiones se asocia a tamaños de cristal de orden nanométrico<sup>62,63</sup>.

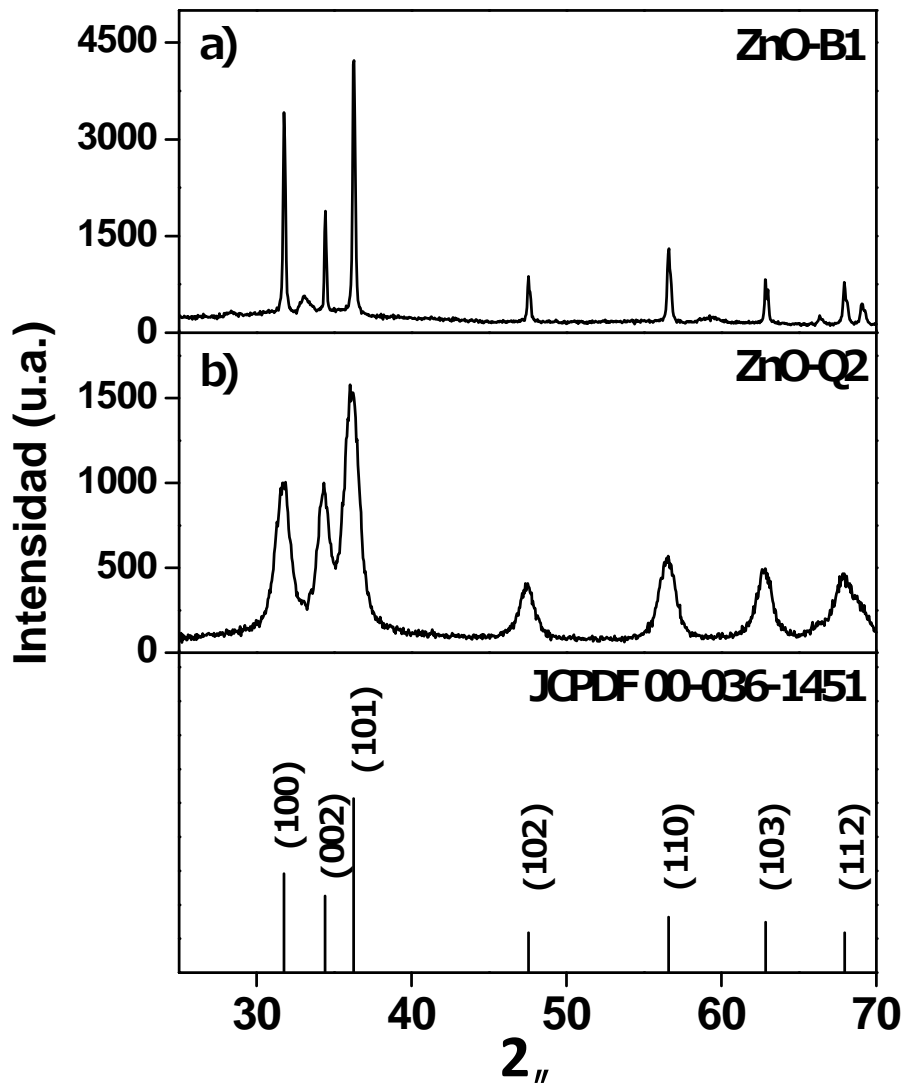


Figura 17. Patrones de Difracción de Rayos-X para las morfologías de ZnO sintetizadas por el método de precipitación: (a) morfología de tipo barra (ZnO-B1) y (b) morfología de tipo cuasi-esférica (ZnO-Q2).

La relación de intensidades entre los planos cristalinos (100) y (002), indican la orientación morfológica de las partículas<sup>66</sup>, obteniéndose valores de 1.0 para las nanopartículas ZnO-Q2 y 1.8 para la estructura ZnO-B. Los resultados indican que las nanopartículas de tipo cuasiesférica presentan una morfología simétrica

respecto al largo y ancho de la partícula, mientras que las partículas de tipo barra presentan una morfología que se orienta a lo largo del eje c, de forma alargada. Para la determinación del tamaño de cristal promedio, se utilizó la ecuación de Scherrer <sup>67,68</sup>, empleando los valores experimentales de  $2\theta$  del pico más intenso de los diagramas difracción de rayos-X para ambas nanoestructuras de ZnO, siendo éste el correspondiente al plano cristalino (101). Los valores obtenidos de los tamaños de cristal fueron de 42.8 nm para las barras y 7.06 nm para las NP cuasi-esféricas (Tabla 5).

Tabla 5. Relación de intensidades de los planos cristalinos (100), (002), (101), y tamaño de cristal.

<i>Morfología</i>	<sup>a</sup> $I_{(100)/(002)}$	<sup>b</sup> $I_{(002)/(101)}$	$L_{(hkl)}$ , nm
ZnO-Q2	1.005	0.633	7.06
ZnO-B1	1.807	0.599	42.8

<sup>a</sup> 66, <sup>b</sup> 69

Por medio de SEM se analizaron las morfologías de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas (Figura 18a y 18b). La morfología de tipo cuasi-esférica (Figura 18a), está constituida por aglomerados de nanopartículas. Mientras que para las partículas de tipo barra (Figura 18b), se muestra un aglomerado de barras con una estructura prismática hexagonal facetada bien definida. La distribución del tamaño promedio de partícula para la morfología ZnO-B1, se determinó mediante el análisis de la imagen de SEM, ya que debido a sus dimensiones no fue posible analizarlas

por TEM. Se contabilizaron aproximadamente 102 partículas tomando el tamaño de la barra en dos dimensiones, para obtener la distribución del largo y ancho las mismas, obteniéndose valores de  $1.3 \mu\text{m} (\pm 0.4 \mu\text{m})$  y de  $225 \text{nm} (\pm 76 \text{nm})$ , respectivamente.

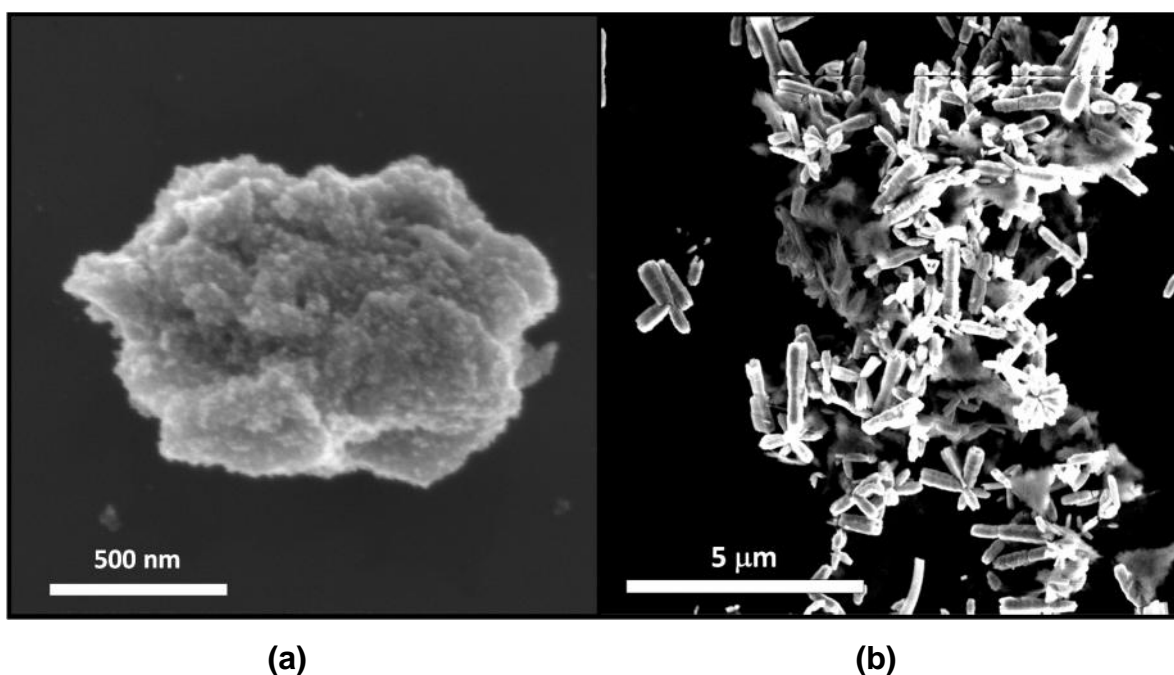


Figura 18. Micrografías de SEM de la morfología de ZnO: (a) ZnO-Q2 y (b) ZnO-B1.

Mediante TEM se determinó el tamaño promedio de las nanopartículas de ZnO-Q2 (Figura 19), el cual tiene un tamaño promedio de  $10.6 \text{nm} (\pm 2.2 \text{nm})$ , con un mínimo y máximo de  $5 \text{nm}$  y  $17 \text{nm}$ , respectivamente. La distribución de tamaños de partícula se obtuvo de la medición de 100 partículas. El análisis de nanopartículas se complementó con la medición de las distancias interplanares y la estructura cristalina presente en las morfologías por medio de las micrografías de alta resolución de HRTEM.

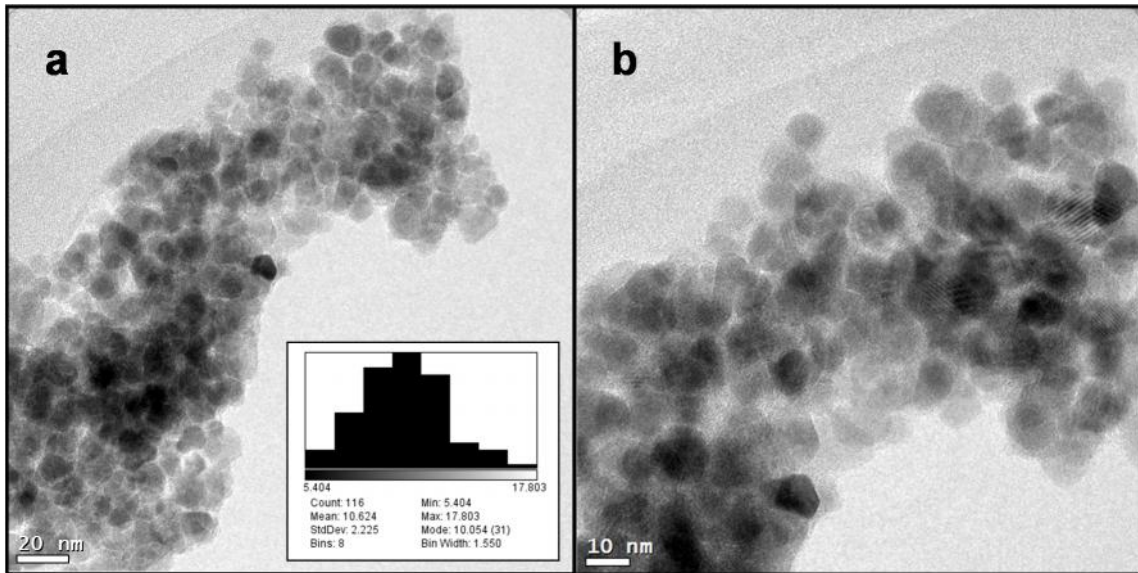


Figura 19. Micrografía de TEM de las muestras de ZnO con morfología tipo cuasi-esférica (ZnO-Q2).

En la imagen de HRTEM de las partículas ZnO-Q2 (Figura 20a), se muestran diferentes espaciamentos regulares de 0.2474 nm, 0.2616 nm y 0.2819 nm, correspondientes a los planos cristalinos (101), (002) y (100), respectivamente. Por su parte, en la Figura 20b, se muestra el patrón de anillos obtenido de la difracción de electrones sobre la muestra, concretándose la naturaleza policristalina y el reducido tamaño de partículas. Los resultados obtenidos de la indexación de los anillos fueron cotejados con la base de datos de la tarjeta JCPDS 36-1451 del ZnO, coincidiendo con la estructura hexagonal de tipo wurtzita.

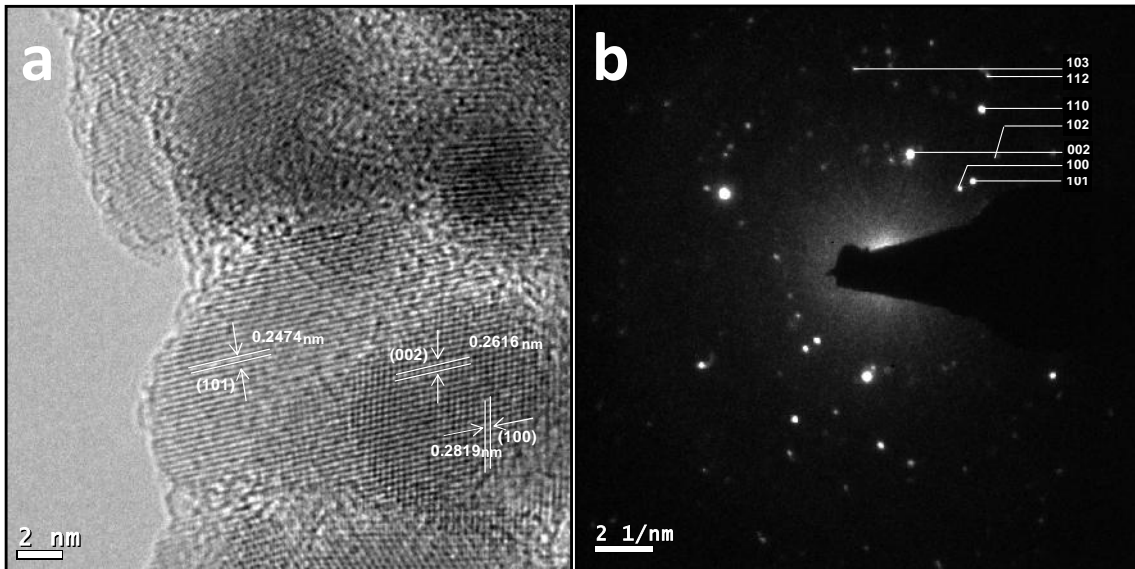


Figura 20. a) Micrografía de HRTEM de Np Cuasiesféricas de ZnO-Q2 y b) Patrón de TEM/SAED

El cálculo de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las nanoestructuras de ZnO se determinó con el método óptico, mediante la obtención de espectros de reflectancia difusa utilizando la función de Kubelka-Munk <sup>70</sup>. En los espectros (Figura 21), se puede observar que las nanoestructuras absorben por debajo de los 400 nm. La energía de banda prohibida fue calculada graficando la función de Kubelka-Munk vs. la longitud de onda dentro de la (Figura 21) resultando en valores de  $E_g$  de 3.31 eV para ZnO-Q2 y de 3.28 eV para ZnO-B1.



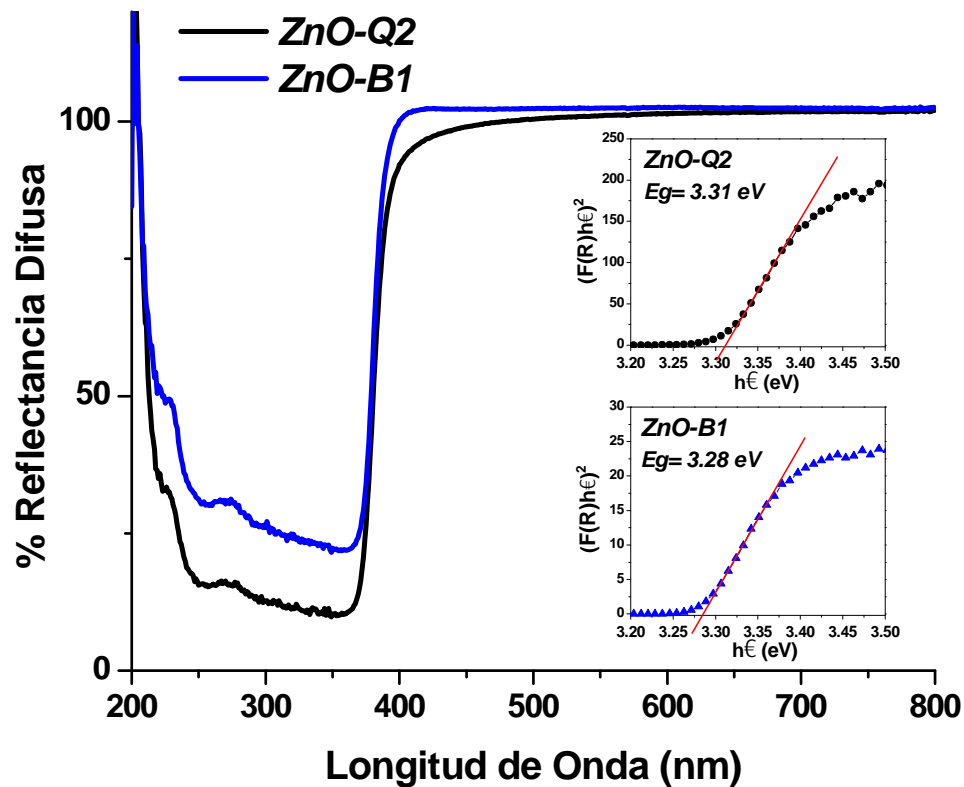


Figura 21. Espectros de reflectancia difusa de las nanoestructuras de ZnO.

El área superficial de las nanopartículas de ZnO sintetizadas fue determinada mediante la técnica de B.E.T., obteniéndose  $78.7 \text{ m}^2/\text{g}$  para las nanopartículas de ZnO-Q2 y  $11.1 \text{ m}^2/\text{g}$  para las partículas de ZnO-B. Los resultados muestran que las nanopartículas de tipo cuasi-esféricas presentan un área superficial mayor a las barras, confirmando los resultados obtenidos por microscopía.

### 3.2.2 Caracterización de las películas de biopolímeros con ZnO.

Las nanopartículas cuasi-esféricas (ZnO-Q2) y las barras (ZnO-B1) de ZnO fueron incorporadas a las matrices de los biopolímeros de PCL y PLA por el método de solución a las concentraciones de 1.0, 2.0 y 3.0% utilizando la nomenclatura mostrada en la Tabla 6. Luego de retirar el solvente residual, las películas de los nanocompuestos de las dos diferentes morfologías de ZnO con los biopolímeros fueron homogenizadas a partir del proceso de moldeo por compresión para obtener espesores homogéneos.

Tabla 6. Nomenclatura de la composición de nanocompuestos de los biopolímeros de PCL y PLA y las nanoestructuras de ZnO.

Composición	Nanoestructura	Nomenclatura
Policaprolactona		PCL
PCL + 1 % ZnO	Cuasi-esférica	PCL/ZnO-1Q2
PCL + 2 % ZnO	Cuasi-esférica	PCL/ZnO-2Q2
PCL + 3 % ZnO	Cuasi-esférica	PCL/ZnO-3Q2
PCL + 1 % ZnO	Barra	PCL/ZnO-1B1
PCL + 2 % ZnO	Barra	PCL/ZnO-2B1
PCL + 3 % ZnO	Barra	PCL/ZnO-3B1
Ácido Poliláctico		PLA
PLA + 1 % ZnO	Cuasi-esférica	PLA/ZnO-1Q2
PLA + 2 % ZnO	Cuasi-esférica	PLA/ZnO-2Q2
PLA + 3 % ZnO	Cuasi-esférica	PLA/ZnO-3Q2
PLA + 1 % ZnO	Barra	PLA/ZnO-1B1
PLA + 2 % ZnO	Barra	PLA/ZnO-2B1
PLA + 3 % ZnO	Barra	PLA/ZnO-3B1

La dispersión de las partículas es importante en el proceso de fotooxidación, ya que la interfase entre el polímero y el área superficial de las partículas está en función de la dispersión del fotocatalizador <sup>32,62</sup>. De esta manera, la distribución de las nanoestructuras de ZnO en la superficie de fractura de una película fue evaluada por SEM.

En la Figura 22 se muestran las micrografías de la superficie de fractura de las películas de PCL con un contenido de 3.0% de las partículas de ZnO-3Q2 y ZnO-3B1 antes de la exposición. Para las muestras con ZnO-Q2 fue complicado observar la dispersión de las partículas dentro de la matriz del biopolímero debido al reducido tamaño de las mismas. Sin embargo, se observó que en algunas de ellas había aglomerados (Figura 22a). En el caso de las barras (Figura 22b), la superficie de fractura contiene partículas dispersas y orientadas de manera aleatoria en el polímero, no se observaron aglomerados de las barras de ZnO y estas mantienen su forma prismática.

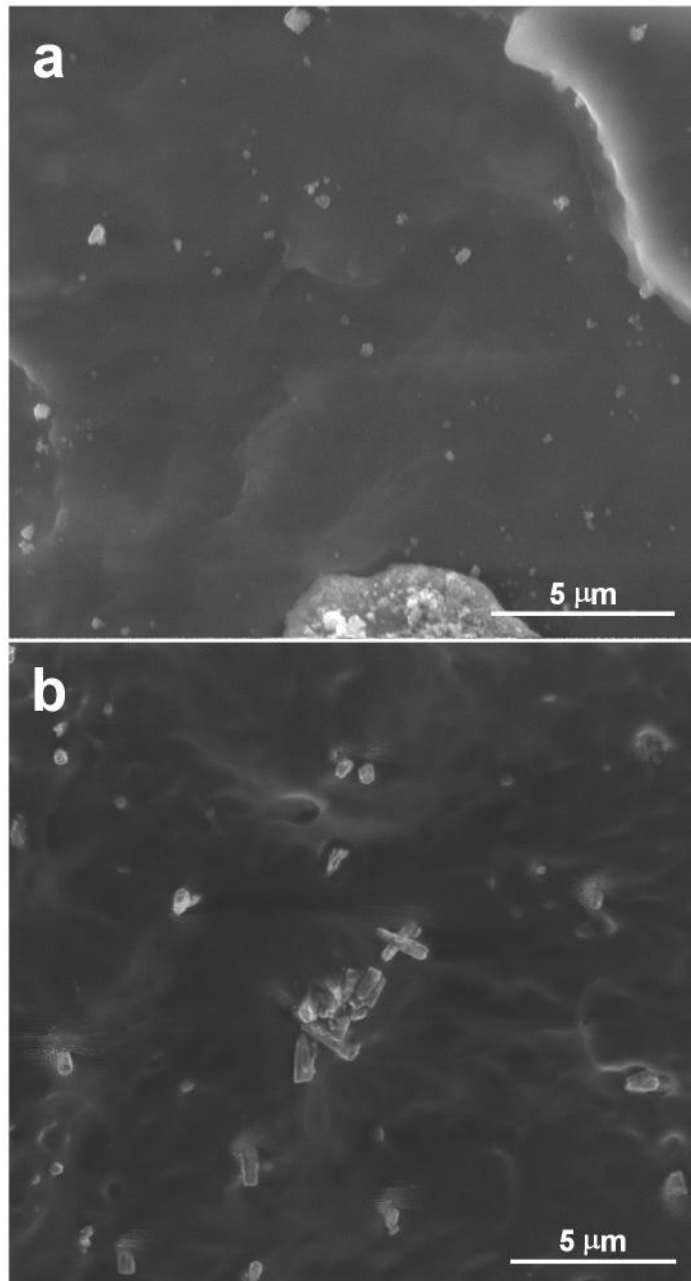


Figura 22. Distribución de nanopartículas de ZnO en matriz de PCL, analizadas en SEM: (a) PCL/ZnO-3Q2 y (b) PCL/ZnO-3B1.

En el biopolímero de PLA (Figura 23), se analizó la superficie de exposición de la película, y no la superficie de fractura. En la superficie del PLA, fue difícil observar la dispersión de las partículas de ZnO-Q2 por su tamaño, sin embargo no se observaron aglomerados de partículas, lo que hace suponer que hay una buena

dispersión. Las partículas de ZnO-B1 también presentan una distribución homogénea dentro del biopolímero, debido a su tamaño, estas sí son posibles de observar en la superficie de la película.

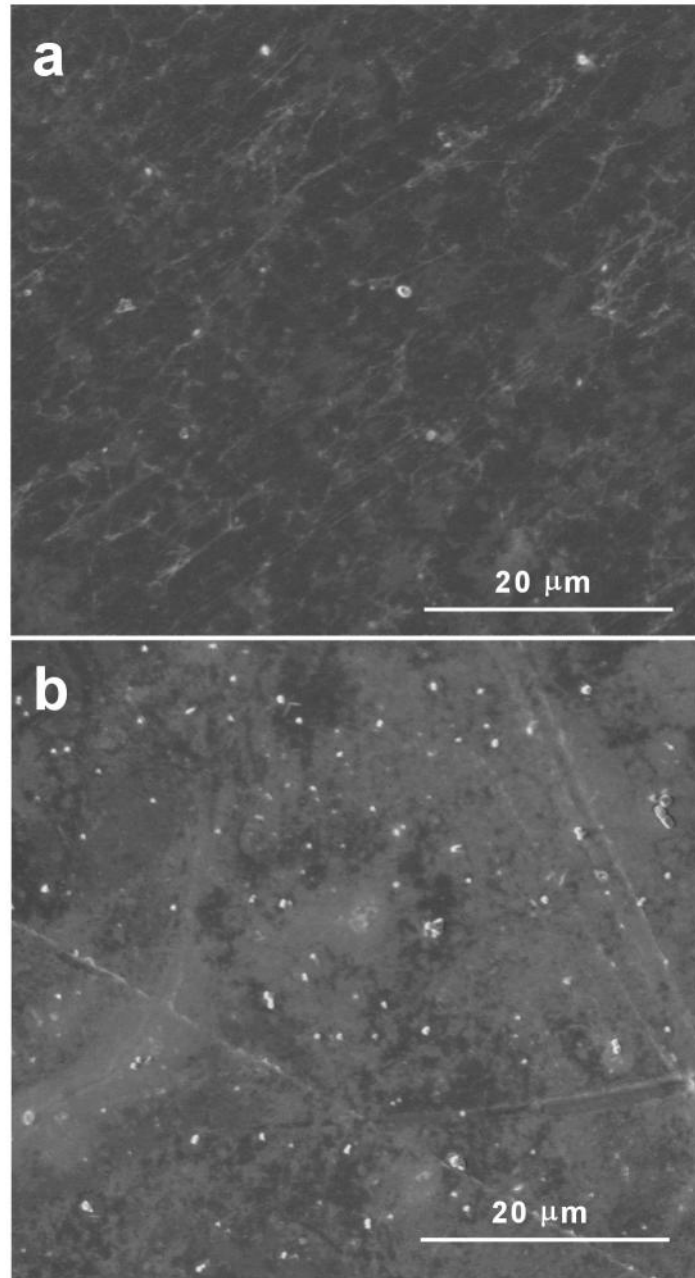


Figura 23. Distribución de nanopartículas de ZnO (3%) en matriz de PLA, analizadas en SEM: (a) PLA/ZnO-3Q2 y (b) PLA/ZnO-3B1.

La finalidad de la incorporación de nanopartículas de ZnO en la matriz de los biopolímeros es que éstas no pierdan su capacidad de absorber la radiación UV al interactuar con las matrices de los biopolímeros de PCL y PLA. Los espectros de UV-visible de los nanocompuestos se muestran en la Figura 24 (a y b) para PCL/ZnO-Q2 y PCL/ZnO-B1, mientras que para el PLA/ZnO-Q2 y PLA/ZnO-B1 en la Figura 24 (c y d). En los espectros se observa que los biopolímeros naturales (línea negra) no presentan una absorción considerable. Sin embargo, se presenta una señal en el rango de 250 a 300 nm de longitud de onda correspondiente a la transición  $n - \pi^*$  del grupo carbonilo del éster, presente en la estructura molecular del PCL y PLA <sup>71-73</sup>. La incorporación del ZnO en la matriz de los biopolímeros contribuye a cambios en la absorción, presentándose un incremento aproximadamente en 390 nm de longitud de onda, asociado a la excitación de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción del ZnO <sup>74</sup>. La banda a 390 nm aumenta al incrementar la concentración del ZnO, y es de mayor intensidad en los espectros UV-visible de los nanocompuestos con la morfología tipo barra de ZnO-B1<sup>75</sup>.

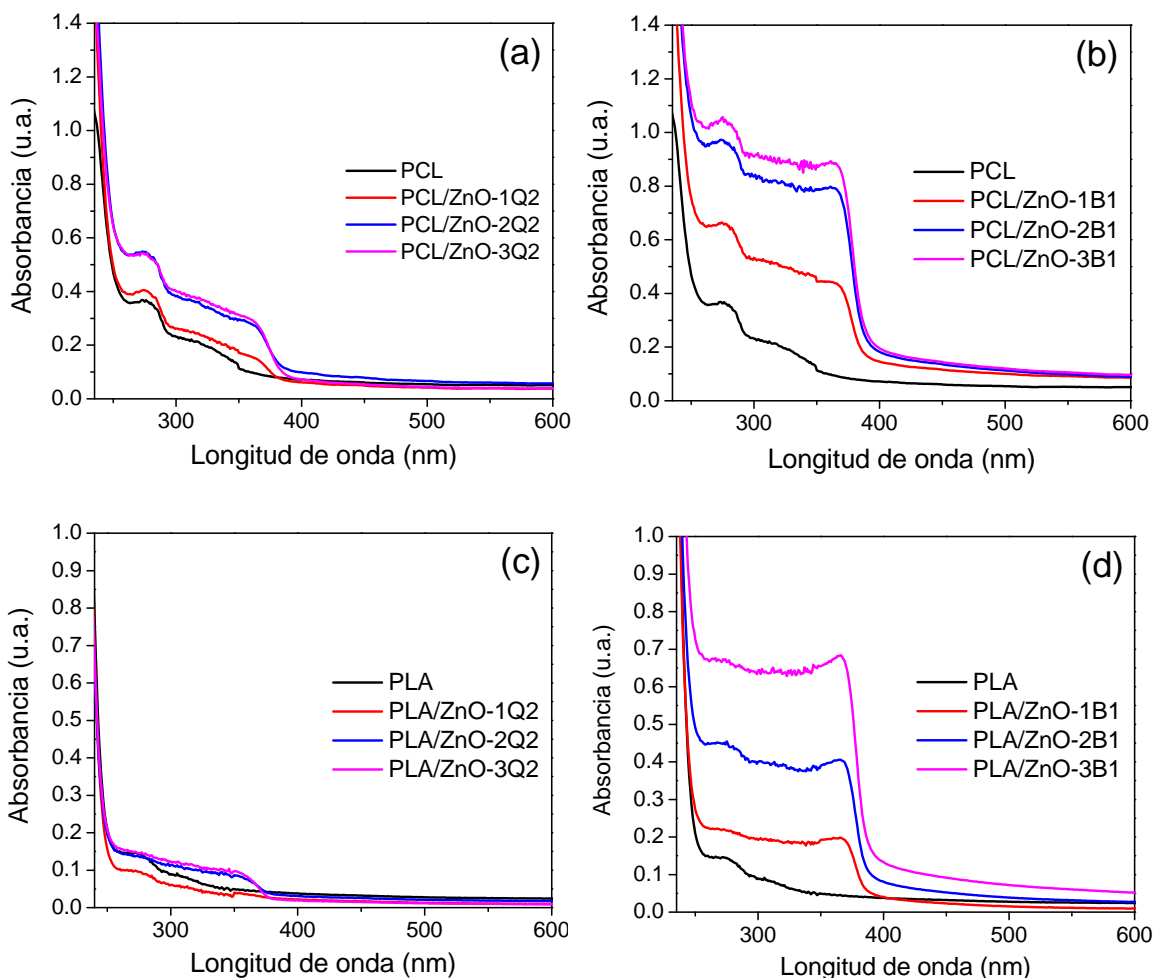


Figura 24. Espectros de absorbancia en reflectancia difusa: (a) PCL/ZnO-Q2, (b) PCL/ZnO-B, (c) PLA/ZnO-Q2 y (d) PLA/ZnO-B1.

### 3.2.3 Efecto de la morfología y estructura de las nanopartículas de ZnO en la fotooxidación de los biopolímeros.

#### 3.2.3.1 Análisis de películas de la PCL con ZnO después de la fotooxidación.

Las películas de los nanocompuestos fueron expuestas por un tiempo aproximado de 350 h. En ellas se observaron cambios superficiales y de peso, así como cambios en las propiedades ópticas, fisicoquímicas y de peso molecular.

Durante el proceso de fotooxidación, se registró el peso de las películas a diferentes intervalos de tiempo de la exposición y se determinó la pérdida en peso de los nanocompuestos respecto al peso inicial. Se observó que las películas PCL/ZnO-Q2 (Figura 25a), pierden mayor peso conforme aumenta la concentración de las nanopartículas y en función del tiempo de exposición a la irradiación, llegando a tener una pérdida de hasta el 4.4% para el nanocompuesto de PCL/ZnO-3Q2. El comportamiento de la nanoestructura de tipo barra ZnO-B1, presentó un comportamiento de pérdida en peso poco significativo en el nanocompuesto con la PCL (Figura 25b), ya que se obtienen valores menores al 1.0% de pérdida en peso.

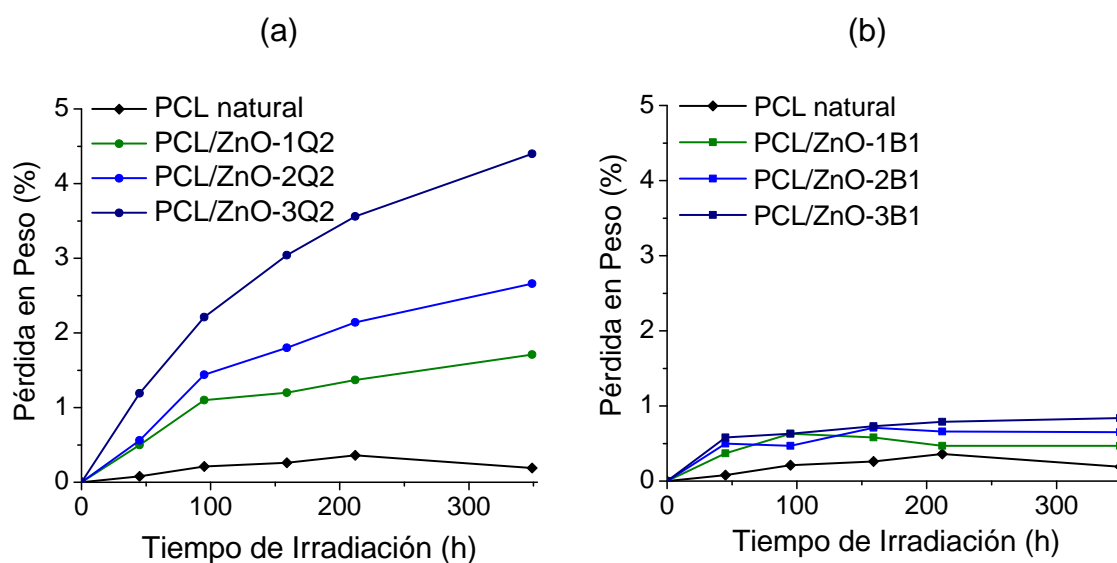


Figura 25. Evolución de la pérdida de peso respecto al tiempo de exposición a la irradiación de la luz de arco de xenón, del nanocompuesto de PCL con NP cuasiesféricas de ZnO.

Los biopolímeros como el PCL y PLA, son poliésteres alifáticos sensibles a la fotooxidación por la presencia de grupos éster (-O-C=O) en su estructura. En éste sentido, está reportado que la fotodegradación de los biopolímeros de PCL y PLA



está determinada por el mecanismo de Norrish II del grupo éster y los grupos secuenciales adyacentes al mismo (Figura 26). Además, la velocidad de ruptura de la cadena principal del poliéster depende directamente de la estructura del monómero <sup>31,76,77</sup>. Está considerado que la absorción de la longitud de onda UV del grupo carbonilo en cada poliéster juega un papel importante en la descomposición de los poliésteres, porque se asocia con la velocidad de descomposición, o fotooxidación <sup>78</sup>. Además, la formación de dobles enlaces carbono=carbono (-C=C-) por la degradación, se incrementan con el aumento del tiempo de exposición a la irradiación <sup>76</sup>.

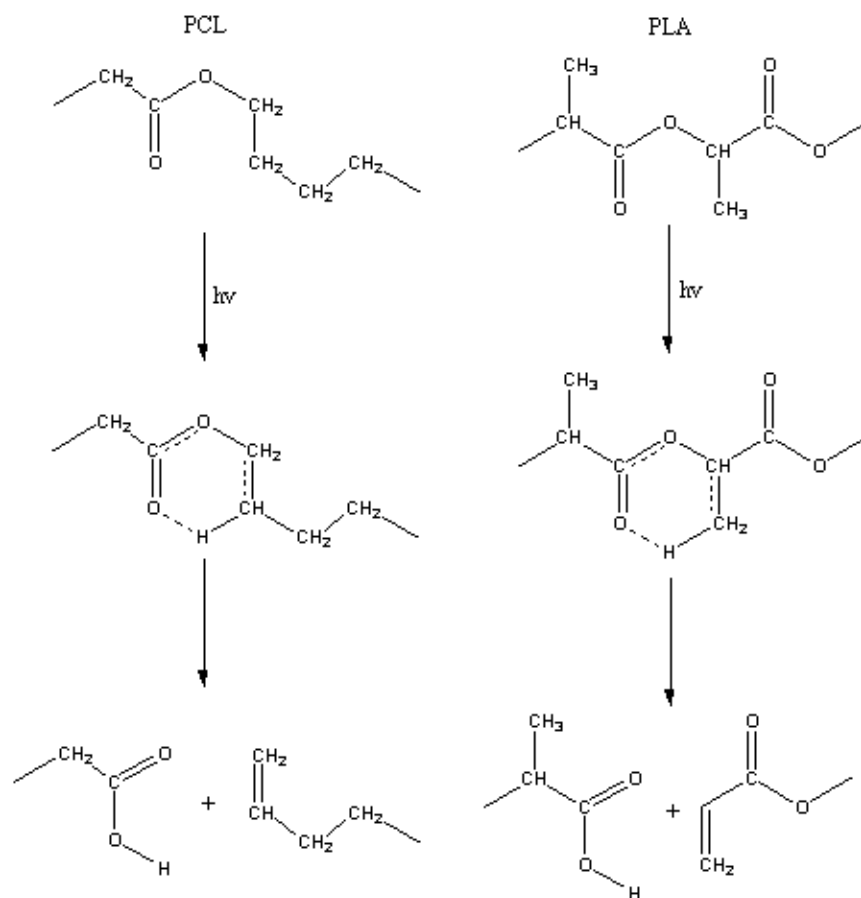
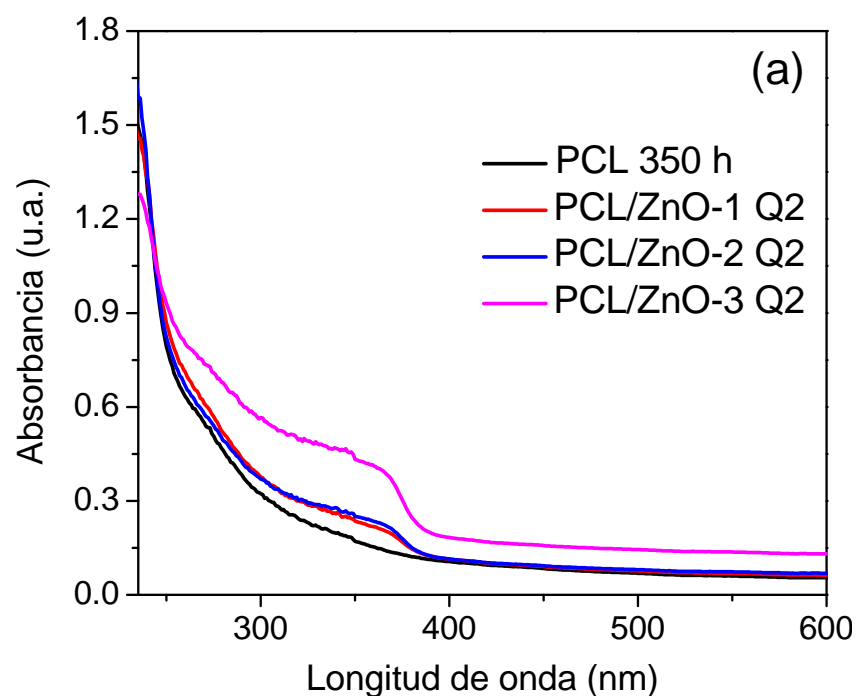


Figura 26. Mecanismo de Norrish II para el proceso de fotooxidación de PCL y PLA <sup>76</sup>.

Se obtuvieron los espectros UV-vis de las películas de PCL/ZnO-Q2 y PLA/ZnO-B1 después de 350 h de exposición (Figura 27). En los espectros se puede observar que aún después de haber expuesto las películas, la absorción de las partículas de ZnO a 390 nm se mantiene, sugiriendo que las partículas no sufrieron cambios en su capacidad de absorción UV. Sin embargo, en los espectros hay un incremento en la intensidad de la absorción en la región entre 260-380 nm, principalmente en las muestras con 3% de nanopartículas. El aumento en la absorbancia está asociado a la presencia de los grupos químicos que contienen enlaces carbonilo (-C=O) y dobles enlaces carbono-carbono (-C=C-) relacionados con las estructuras alifáticas formadas en el proceso de degradación de la PCL, de acuerdo al mecanismo de Norrish II presentado en la Figura 26 <sup>73</sup>.



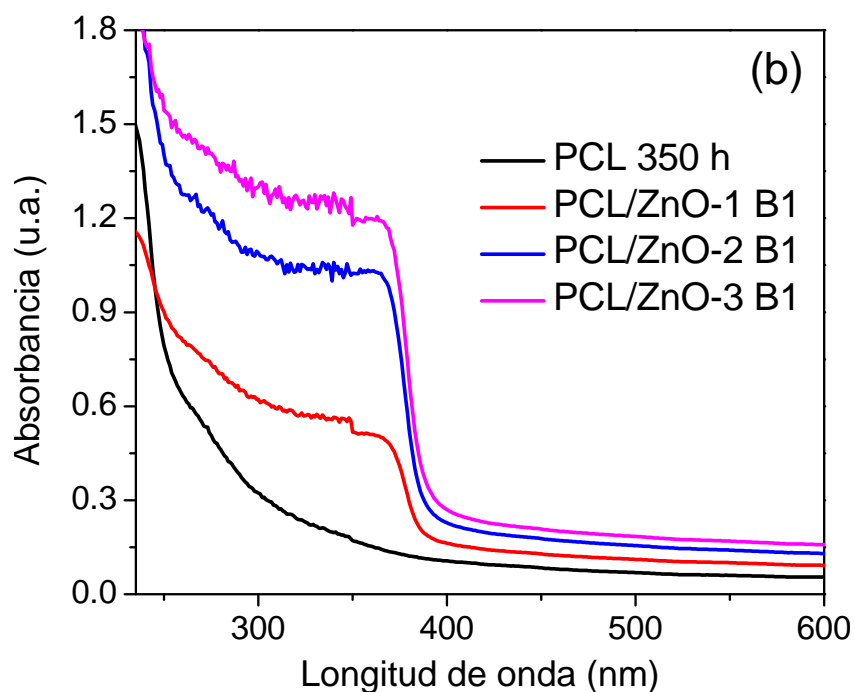


Figura 27. Espectros de absorción en reflectancia difusa: (a) PCL/ZnO-Q2 y (b) PCL/ZnO-B1.

Los patrones de difracción de rayos-X de las películas del nanocompuesto de PCL/ZnO (Figura 28), muestran los picos de una celda cristalina ortorrómbica la cual es característica de la PCL <sup>72</sup>. Los planos cristalinos (110) y (200) se observan en los ángulos de difracción  $2\theta$  de  $21.2^\circ$  y  $23.5^\circ$  respectivamente. Después de la exposición, el patrón de DRX de la película de PCL a 350 h presenta picos más estrechos comparados con la PCL inicial. Al ocurrir una degradación de la PCL, se lleva a cabo la ruptura de las macromoléculas, permitiendo un fácil acomodo para formar esferulitas lo que provoca un aumento en la cristalinidad. Lo mismo ocurre en el difractograma de las películas con 1% de nanoestructuras a 350 h de exposición. Mientras que, al aumentar la concentración de ZnO, el pico del plano (110) se ensancha en la base, siendo más evidente en el material con 3% de ZnO-

Q2. Lo anterior se debe a que a altas concentraciones de ZnO hay restricciones en el ordenamiento macromolecular debido a la presencia de las nanopartículas, impidiendo la formación de esferulitas.

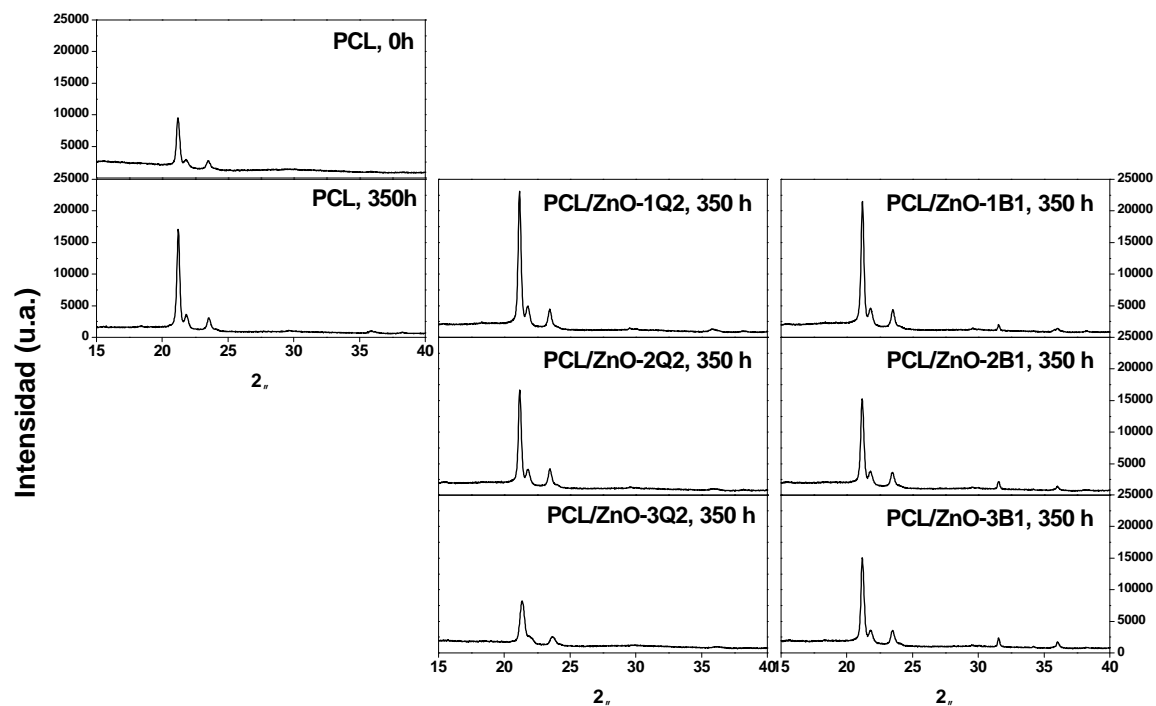


Figura 28. Diagramas de difracción de rayos-X de la PCL ( $t = 0$  h), PCL ( $t = 350$  h), nanocompuestos de PCL/ZnO-Q2 y PL/ZnO-B1 a las concentraciones de 1, 2 y 3%, a  $t = 350$  h de irradiación de luz de arco de Xenón.

Los cambios en el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y la polidispersidad (PDI) de la PCL y los nanocompuestos se presentan en la Figura 29 y en la Tabla 7, respectivamente. La fotooxidación de la PCL natural resultó con una disminución cercana al 78% del  $M_n$  después de 350 h de irradiación. Esta disminución indica que la fotooxidación de la PCL provocó el rompimiento de cadenas, resultando en macromoléculas de bajo peso molecular. El análisis de la

evolución del Mn en las películas de PCL/ZnO después de la fotooxidación, también mostró una reducción, pero en menor proporción. El Mn de la PCL a 350 h fue de 37,000 g/mol mientras que las muestras con las partículas ZnO-Q2 mostraron un Mn en el rango de 51,000 a 78,000 g/mol y con ZnO-B1 en un rango de 92,000 a 110,000 g/mol. Lo anterior sugiere que las nanopartículas de ZnO inhibieron la ruptura de cadenas actuando como material apantallante. El efecto pantalla es más evidente en las partículas de ZnO-B1.

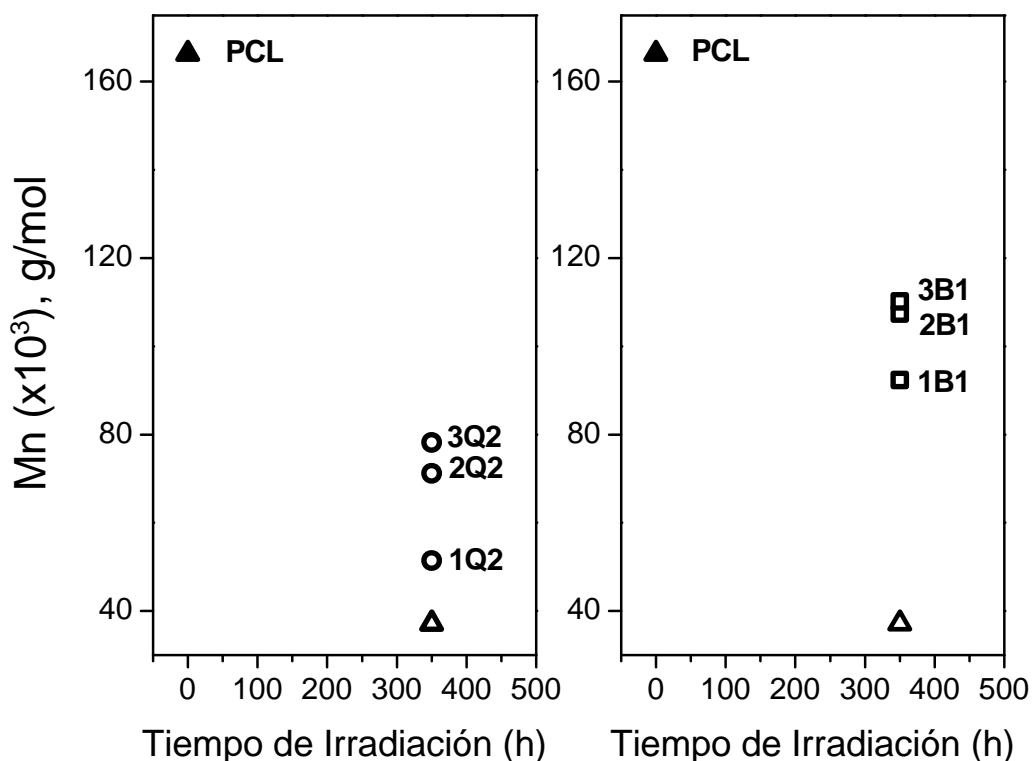


Figura 29. Distribución del peso molecular en número (Mn), de los nanocompuestos de PCL/ZnO-Q2 y PCL/ZnO-B1, antes (t=0 h) y después (t=350 h) de la fotooxidación.

En la variación del índice de polidispersidad PDI ( $M_w/M_n$ ) de la PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO (Tabla 7), se aprecia el efecto de la fotodegradación. Considerando que un valor cercano a 1 significa que las macromoléculas tienen un tamaño monodisperso en la distribución de sus pesos moleculares; valores altos del índice de polidispersidad significa que la distribución de pesos moleculares es muy grande, es decir hay cadenas de diferente tamaño. Después de la irradiación por 350 h, el índice de polidispersidad de la PCL pasó de 1.3 a 2.0 debido a un aumento en la dispersión del tamaño de las macromoléculas como consecuencia de la ruptura de cadenas por la fotooxidación. Las películas con ZnO-Q2 también mostraron un valor promedio de 2.0 en el índice polidispersidad. Mientras que las películas con ZnO-B1, presentaron una disminución en el índice de polidispersidad con un valor promedio de 1.7, el cual es menor que el observado en la PCL a 350 h, ya que la degradación de la PCL fue menor al utilizar las nanobarras.

Tabla 7. Variación del Índice de Polidispersidad (PDI) del PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO.

Muestra	Irradiación (h)	[ZnO], % en peso			
		0.0	1.0	2.0	3.0
PCL	0	1.35			
PCL	350	2.09			
PCL/ZnO-Q2	350		2.29	1.96	1.99
PCL/ZnO-B1	350		1.73	1.69	1.79

Se evaluaron los cambios fisicoquímicos de los nanocompuestos por DSC, antes y después del proceso de fotooxidación. Se analizó el primer ciclo de calentamiento ya que representa las características fisicoquímicas de las macromoléculas justo después de la exposición dentro de la cámara. Analizando primero la curva endotérmica del primer calentamiento de la PCL natural antes de la exposición (curva negra en Figura 30), la temperatura de fusión ( $Tf_1$ ) fue igual a 60.7°C y después de 350 h de irradiación (curva roja en Figura 30) aumentó a 62°C. El aumento en la temperatura de fusión de entre 1 a 2 °C, se debe a que los cristales (esferulitas) de la PCL son más gruesos y requieren mayor temperatura para fundirlas. Este fenómeno podría ocurrir por un proceso de quemi-cristalización de los cristales más delgados y pequeños de la PCL, los cuales continuamente se funden y cristalizan. Estos “nuevos” cristales necesitan una temperatura mayor para poder fundir ya que son cristales más gruesos, lo cual es responsable del aumento en la  $Tm$ . Lo anterior se favorece tanto por la temperatura de la cámara de arco de xenón (40°C) <sup>72</sup> como por las nuevas macromoléculas de tamaño pequeño generadas por la ruptura de las cadenas de la PCL <sup>77</sup>. En las muestras con ZnO a las diferentes concentraciones también se observó un aumento en la  $Tf_1$  en el primer ciclo de calentamiento.

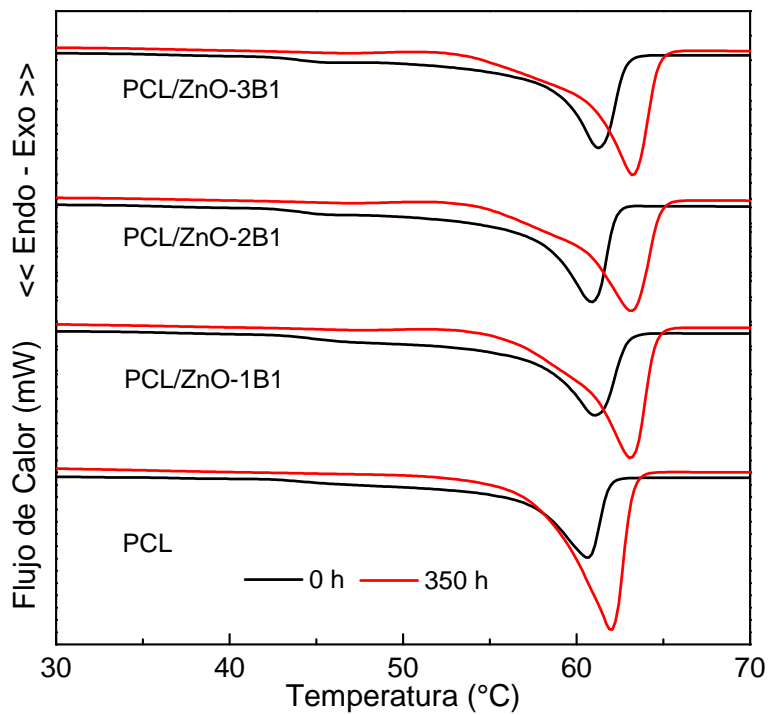
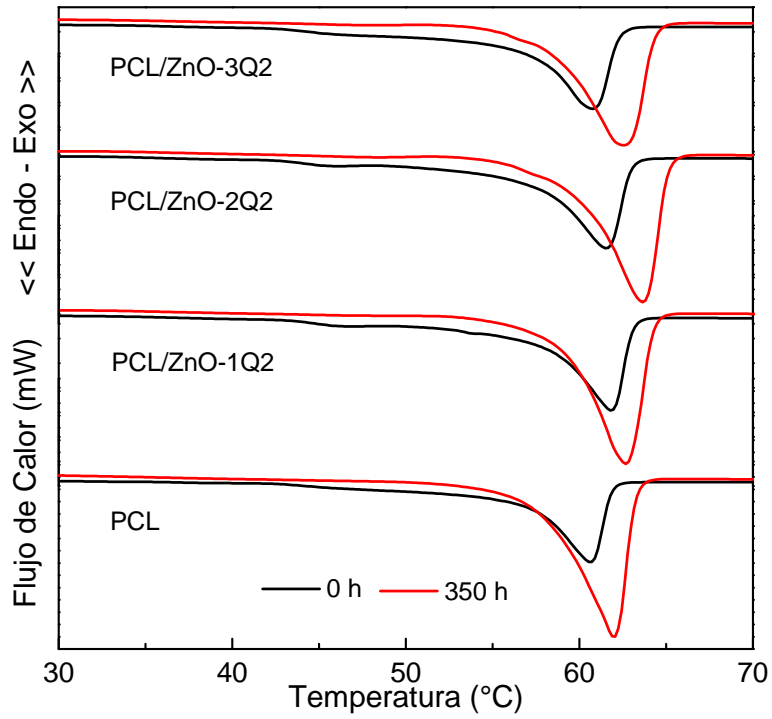


Figura 30. Curvas de DSC del primer proceso de calentamiento del nanocompuesto de (a) PCL/ZnO-Q2 y (b) PCL/ZnO-B1, antes ( $t=0$  h) y después ( $t=350$  h) del proceso de fotooxidación.



En la Tabla 8. Resultados del calorímetro de barrido diferencial de PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO, del primer proceso de calentamiento.

se presentan en resumen, los resultados de DSC de la PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO del primer ciclo de calentamiento, en la que se muestran los valores de la  $T_f$  y el % de cristalinidad ( $\%X_c$ ). La cristalinidad de la PCL aumentó de un 59% a un 72% después de 350 h de exposición. Las películas con ZnO-Q2 presentaron aumento en la cristalinidad después de 350 h, con valores entre  $67 \pm 2\%$  para las diferentes concentraciones de ZnO. Por otro lado, las películas con ZnO-B1 después de 350 h de exposición presentaron un porcentaje de cristalinidad de  $61 \pm 3\%$  a las diferentes concentraciones, el cual es menor a lo observado en las películas con ZnO-Q2.

Tabla 8. Resultados del calorímetro de barrido diferencial de PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO, del primer proceso de calentamiento.

Muestra	$T_f$ (°C)		$H_f$ (J/g)		$\% X_c$	
	0 h	350 h	0 h	350 h	0 h	350 h
PCL	60.7	62.1	83.8	102.9	59.0	72.5
PCL/ZnO-1 Q2	61.8	62.6	84.5	98.7	59.5	69.5
PCL/ZnO-2 Q2	61.5	63.6	84.6	96.4	59.6	67.9
PCL/ZnO-3 Q2	60.8	62.6	80.0	90.9	56.3	64.0
PCL/ZnO-1 B1	61.1	63.1	83.6	89.8	58.9	63.2
PCL/ZnO-2 B1	60.9	63.2	85.1	85.9	59.9	60.5
PCL/ZnO-3 B1	61.3	63.2	81.6	86.7	57.5	61.1

Los resultados obtenidos del ciclo de enfriamiento y segundo calentamiento se presentan en la Tabla 9. Del ciclo de enfriamiento se obtiene la  $T_{Conset}$  y se observa que para la PCL natural hay un ligero incremento después de la irradiación por 350 h, así como para las muestras con ZnO-Q2. Lo anterior se debe a que hay un efecto nucleante tanto de las cadenas que se han fotooxidado como del ZnO-Q2, provocando la formación de cristales pequeños, como ha sido reportado en sistemas con  $TiO_2$ <sup>72</sup>. Mientras que las muestras con ZnO-B1 no presentan cambios significativos a altas concentraciones de partículas.

En cambio, del segundo ciclo de calentamiento se obtiene la temperatura de fusión ( $Tf_2$ ) y la cristalinidad ( $\%Xc$ ) (Tabla 9). Después de haber eliminado la historia térmica del material se pueden determinar los cambios en procesos fisicoquímicos debido a la fotodegradación de la PCL. Primero, la  $Tf_2$  de la PCL natural y los nanocompuestos con las diferentes nanopartículas no mostró cambios significativos en su valor. Diferente a lo obtenido en el primer calentamiento, ya que se inhibió la influencia de la quemi-cristalización de la PCL. El valor de cristalinidad coincide con lo observado por DRX, ya que las muestras con ZnO-Q2 tienen mayor cristalinidad y va disminuyendo conforme aumenta la concentración de partículas. Mientras que las muestras con ZnO-B1 presentan valores menores de cristalinidad respecto al PCL natural expuesto 350 h. Se ha reportado que la PCL fotooxidada, presenta valores altos de cristalinidad a un tiempo largo de exposición debido al proceso de quemi-cristalización<sup>79</sup>. Nuestros resultados confirman que el material con las partículas ZnO-B1 inhiben la degradación de la PCL por lo tanto existe una menor cristalinidad del material.

Tabla 9. Resultados del calorímetro de barrido diferencial de PCL y los nanocompuestos de PCL/ZnO, del proceso de enfriamiento y segundo proceso de calentamiento.

Muestra	$T_{Conset}$ (°C)		$Tf_2$ (°C)		% $X_c$	
	0 h	350 h	0 h	350 h	0 h	350 h
PCL	32.1	33.6	53.2	53.2	43	52
PCL/ZnO-1 Q2	31.9	34.0	53.8	53.9	42	50
PCL/ZnO-2 Q2	31.0	32.4	53.8	54.6	41	47
PCL/ZnO-3 Q2	31.6	32.5	54.1	54.4	41	45
PCL/ZnO-1 B1	31.7	33.4	54.8	54.3	43	42
PCL/ZnO-2 B1	32.4	32.3	53.9	54.5	44	44
PCL/ZnO-3 B1	32.1	33.2	54.1	54.1	42	43

Las micrografías de SEM presentadas en la Figura 31 revelan una rugosidad en la superficie de la PCL después de 350 h (Figura 31b) de la exposición. En la superficie de la película de los nanocompuestos de PCL/ZnO-3Q2 (Figura 31c y 31d) la erosión fue mayor presentando una serie de cavidades indicadas con círculos azules en la micrografía. En cambio, en la superficie en la película con ZnO-3B1 (Figura 31e y 31f) se aprecian las nanobarras sin poder observarse cavidades como producto de la degradación del polímero <sup>39</sup>.

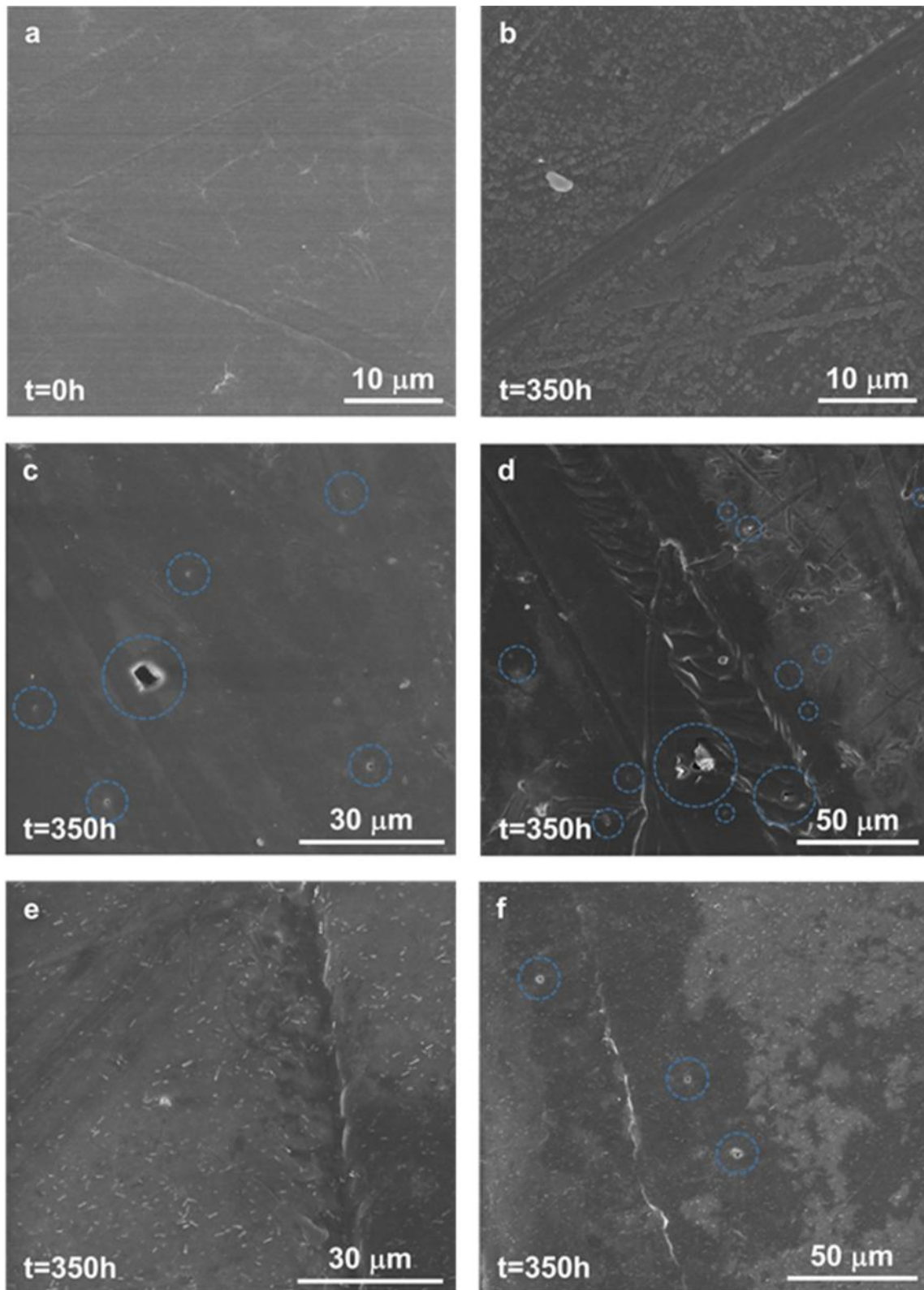


Figura 31. Micrograffías de SEM de PCL antes y después del proceso de fotooxidación: (a) PCL t=0h, (b) PCL t=350h, (c y d) PCL/ZnO-3Q2 t=350h, (e y f) PCL/ZnO-3B1 t=350h.

### 3.2.3.2 Análisis de películas del PLA con ZnO después de la fotooxidación.

La pérdida en peso de las películas del biopolímero de PLA presenta resultados opuestos a lo obtenido con la PCL, ya que hubo una menor pérdida en peso (Figura 32). Las películas con las nanoestructuras cuasiesféricas ZnO-Q2 (Figura 32a) presentan valores de pérdida de peso de hasta el 1.5 %, mientras que los nanocompuestos de PLA/ZnO-B1 (Figura 32b), presentaron valores de pérdida en peso de las películas de casi 2.0% después de 350 h de exposición a la irradiación.

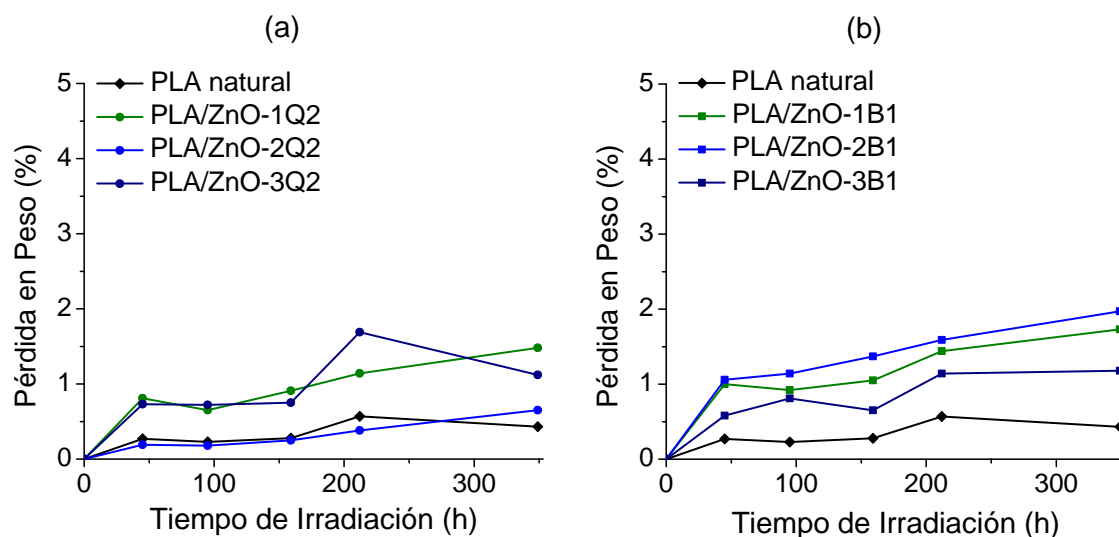


Figura 32. Evolución de la pérdida de peso respecto al tiempo de exposición a la irradiación de la luz de arco de xenón de los nanocompuestos de PLA con NP cuasiesféricas y de tipo barra de ZnO.

La absorción del ZnO a 390 nm se mantiene en los espectros UV-vis de las películas de PLA/ZnO-Q2 y PLA/ZnO-B1 (Figura 33) después de 350 h de exposición. En las gráficas, también se presenta el incremento en la absorción de la banda del 260-340 nm de longitud de onda asociada a los grupos químicos de

-C=O y -C=C- relacionados con las estructuras de los poliésteres alifáticos, formadas en el proceso de degradación del PLA de acuerdo al mecanismo de Norrish II <sup>76</sup> .

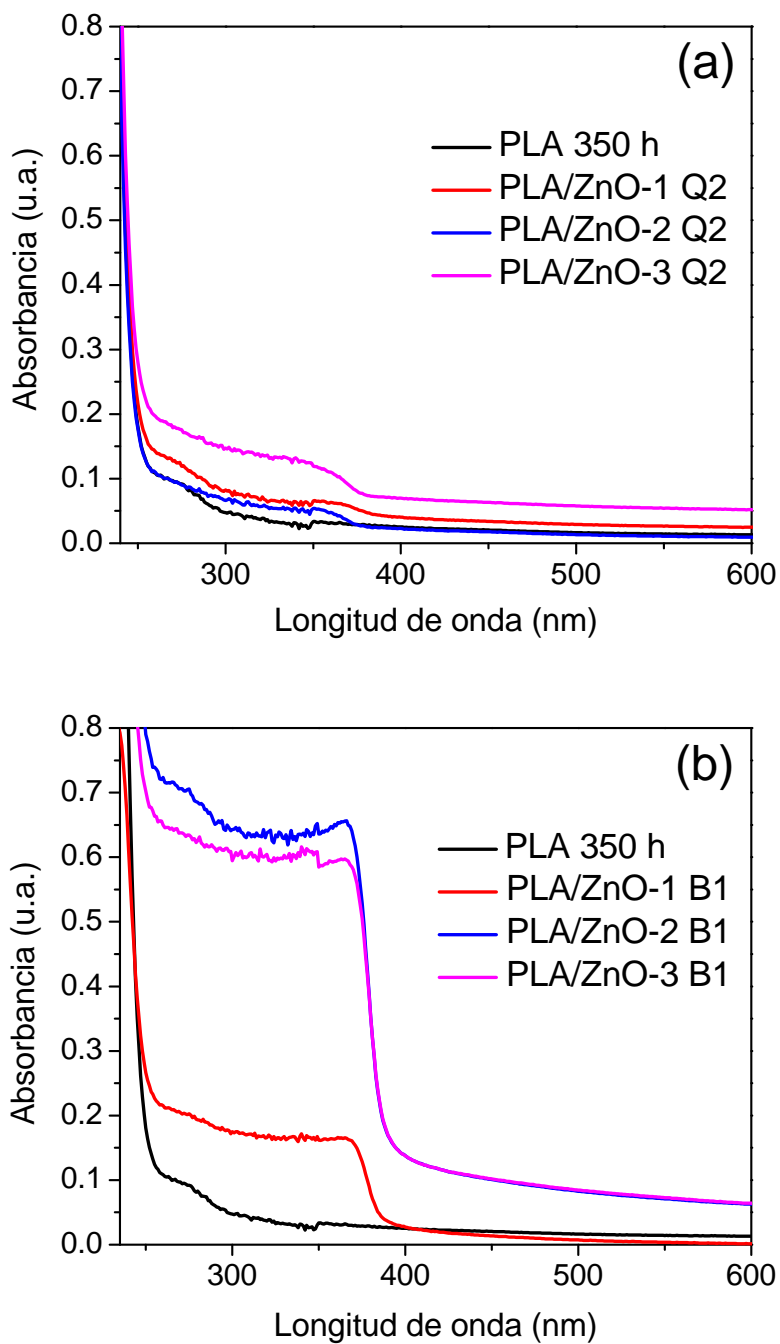


Figura 33. Espectros de absorbancia en reflectancia difusa: (a) PLA/ZnO-Q2 y (b) PLA/ZnO-B1.

En la gráfica del peso molecular promedio en número (Mn) a 350 h de exposición (Figura 34) se observa una disminución del Mn cuando se adiciona las partículas tipo barra (ZnO-3B1). Una disminución del 45 % en el Mn se observó al adicionar 3 % en el compuesto de PLA/ZnO-3B1. La degradación es más efectiva en éste nanocompuesto de acuerdo con el resultado obtenido del índice de polidispersidad mostrado en la Tabla 10. La degradación también se hace presente en el nanocompuesto de NP cuasiesféricas ZnO-Q2, aunque en menor grado.

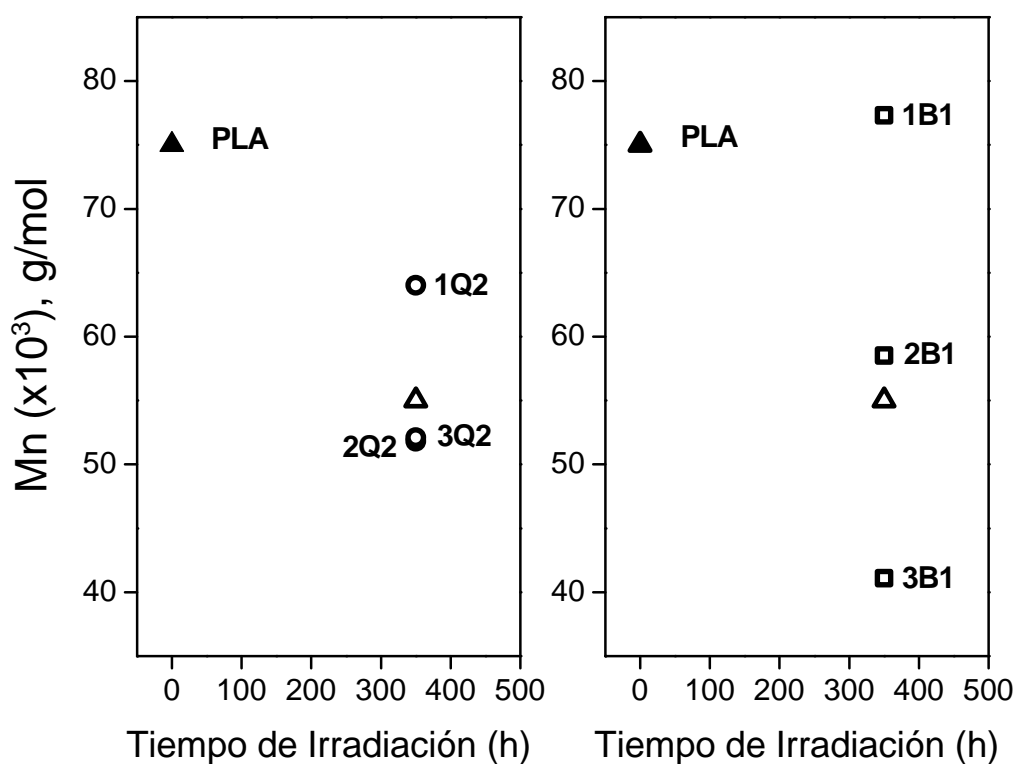


Figura 34. Distribución del peso molecular en número (Mn), de los nanocompuestos de PLA/ZnO-Q2 y PLA/ZnO-B1, antes y después de la fotooxidación.

Tabla 10. Variación del Índice de Polidispersidad (PDI) del PLA y los nanocompuestos de PLA/ZnO.

Muestra	Irradiación (h)	[ZnO], % en peso			
		0.0	1.0	2.0	3.0
PLA	0	2.05			
PLA	350	4.44			
PLA/ZnO-Q2	350		3.51	3.31	2.81
PLA/ZnO-B1	350		1.88	1.63	4.43

En la Figura 35 se muestran los termogramas de DSC del primer calentamiento del PLA natural y los nanocompuestos antes ( $t=0$  h línea negra) y después del proceso de fotooxidación ( $t=350$  h línea roja). Antes del proceso, la cristalinidad del PLA fue de aproximadamente 51% y al adicionar las diferentes nanopartículas hay un aumento a un valor promedio del 60%, sugiriendo que las nanoestructuras están actuando como agentes nucleantes. Después del proceso de fotooxidación (curvas rojas), se observa el corrimiento de las exotermas de cristalización ( $T_{cc}$ ) y de las endotermas de fusión ( $T_f$ ) hacia menor temperatura. Este comportamiento se presenta en todos los nanocompuestos, incluso en el PLA natural. Mientras que la cristalinidad aumenta solo para el PLA, pero en los nanocompuestos hay una ligera disminución excepto para PLA/ZnO-2 B1. El cambio en la  $T_{cc}$  se ha asociado a la formación de núcleos cristalinos que se forman por el alineamiento del polímero durante el proceso de fotooxidación en cámaras de envejecimiento<sup>77</sup>. En nuestro sistema, este efecto se observó, pero fue incrementado por la disminución del peso molecular del PLA debido a la fotooxidación.



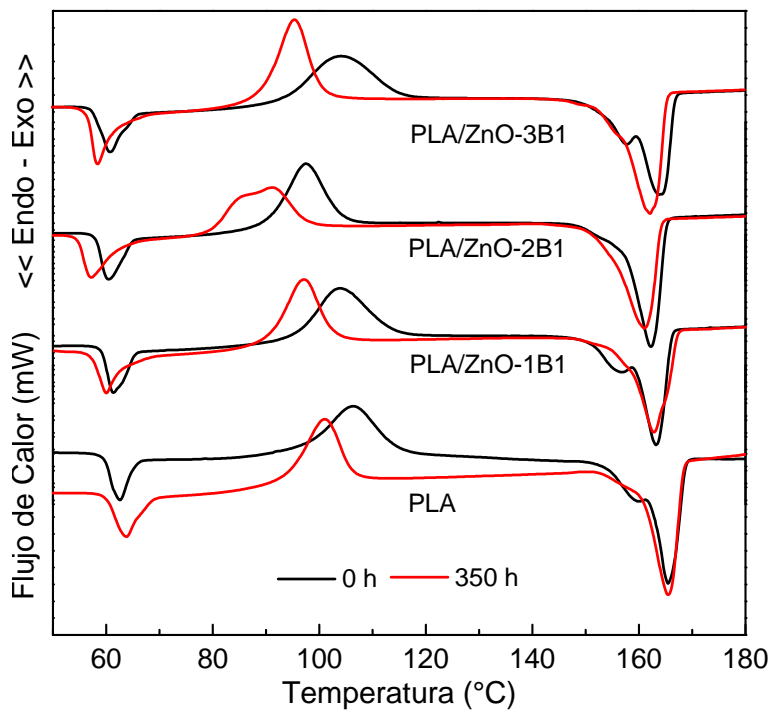
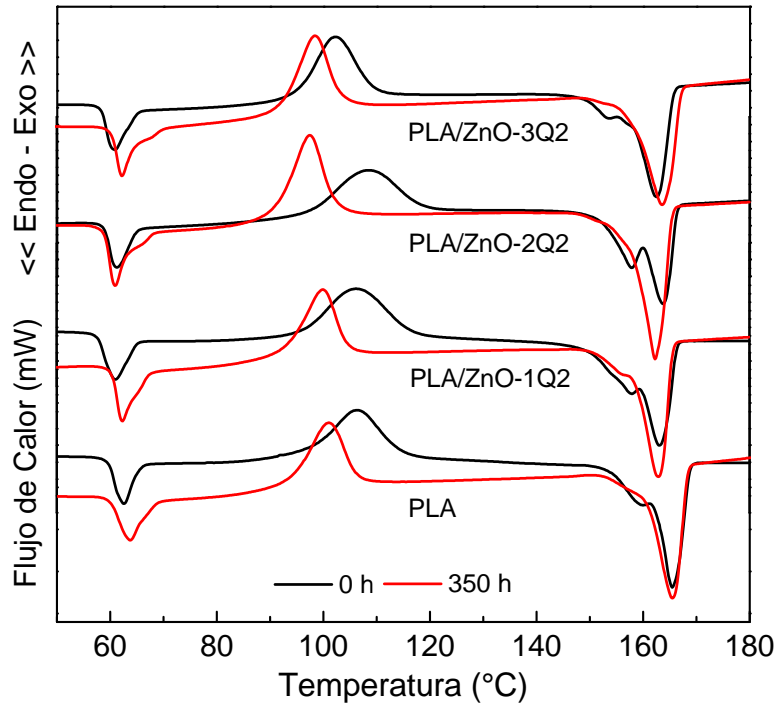


Figura 35. Termogramas de DSC de PLA/ZnO-Q2 y PLA/ZnO-B1 del primer proceso de calentamiento al inicio (t=0 h, línea negra) y al final (t=350 h, línea roja) de la fotooxidación.

Tabla 11. Resultados del calorímetro de barrido diferencial de PLA y los nanocompuestos de ZnO del primer proceso de calentamiento.

Muestra	$T_{cc}$ (°C)		$T_f$ (°C)		%X <sub>c</sub>	
	0 h	350 h	0 h	350 h	0 h	350 h
PLA	106.4	101.0	165.5	165.4	51.2	55.8
PLA/ZnO-1 Q2	106.3	100.2	163.2	163.0	59.2	56.2
PLA/ZnO-2 Q2	108.6	97.6	163.7	162.3	60.1	58.0
PLA/ZnO-3 Q2	102.3	98.7	162.5	163.8	60.2	60.1
PLA/ZnO-1 B1	103.8	97.0	163.2	162.8	60.3	54.8
PLA/ZnO-2 B1	97.4	91.1	162.3	161.1	55.3	58.7
PLA/ZnO-3 B1	104.0	95.63	163.8	162.3	58.4	55.4

En el segundo calentamiento, se observan los cambios inducidos por la fotooxidación del polímero después de borrar la historia térmica del material. En el PLA hay una ligera disminución de la  $T_{cc}$  después de la exposición, además de una forma del pico amplia. Una disminución en la  $T_{cc}$  se debe a la recristalización de moléculas pequeñas que se han formado debido al proceso fotodegradación del material <sup>80</sup>. Aunque en los nanocompuestos también se observa una reducción en la  $T_{cc}$ , esta podría asociarse tanto a un efecto nucleante del ZnO <sup>80</sup> como a la recristalización de cadenas de tamaño pequeño que tienen la suficiente movilidad para orientarse.

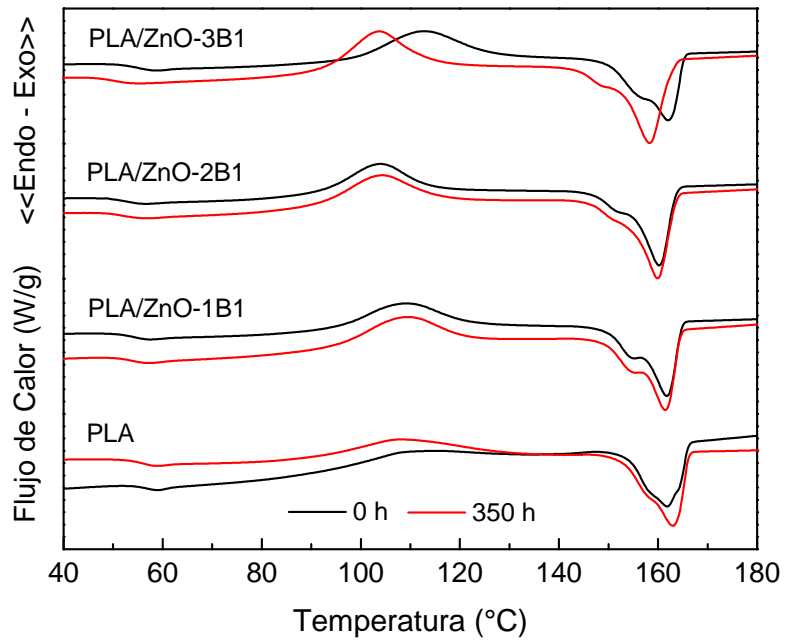
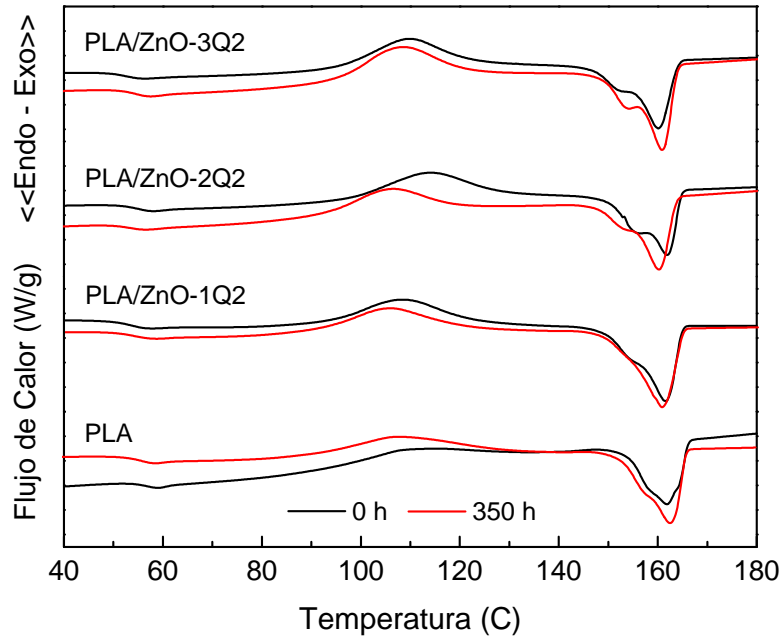


Figura 36. Termogramas de DSC de PLA/ZnO-Q2 y PLA/ZnO-B1 del segundo proceso de calentamiento al inicio (t=0 h, línea negra) y al final (t=350 h, línea roja) de la fotooxidación.

En las micrografías de SEM (Figura 37) se presenta el efecto de la degradación en masa por el tipo de erosión en la superficie del biopolímero. En las micrografías se presenta el PLA a  $t=0$  h (Figura 37a) y PLA  $t=350$  h (Figura 37b), en las que se observa una diferencia en la rugosidad de la superficie debido al tiempo de exposición, pero no se detectan con facilidad erosiones profundas en la superficie de análisis. Mientras que la superficie de las películas con PLA/ZnO-3Q2 (con 3% en peso ZnO-Q2) se observa erosiones más profundas después de la exposición a 350 h (Figura 37d). Finalmente, la muestra PLA/ZnO-3B1 (con 3% en peso ZnO-B1) presenta mucho mayor deterioro con erosiones de mayor tamaño (Figura 37f). En un sentido contrario a lo observado en la PCL, la morfología de tipo barras, presentó mayor degradación en el biopolímero de PLA pero solo a 3% de concentración.

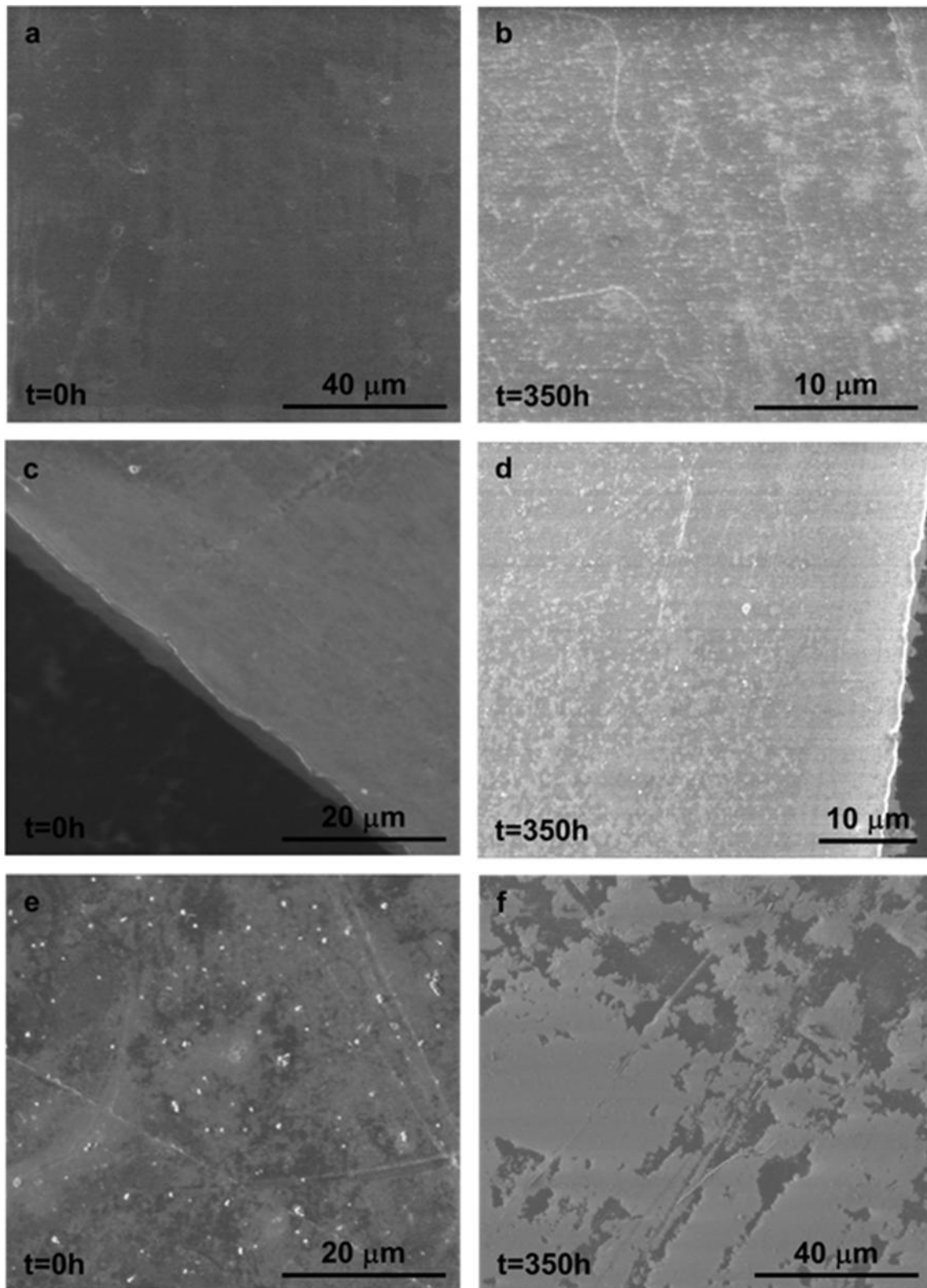


Figura 37. Micrografías de SEM: PLA t=0h (a) y PLA t=350h (b); PLA/ZnO-3Q2 t=350h (c, d) y PLA/ZnO-3B1 t=350h (e, f).

El uso de pigmentos como el ZnO para catalizar la foto-oxidación de polímeros ha recibido mucha atención con respecto a su mecanismo. La absorción de luz por las nanopartículas de ZnO resulta en la excitación de electrones ( $e^-$ ) hacia la banda de conducción, dejando huecos positivos ( $h^+$ ) en la banda de valencia. Los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia pueden recombinarse y disipar la energía de entrada mediante la donación y aceptación de electrones que al ser adsorbidos por la superficie del semiconductor reacciona con los grupos hidroxilo de la superficie del ZnO para formar radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ )<sup>38</sup>. Con el oxígeno presente, también se producen aniones de oxígeno los cuales al reaccionar con la superficie produce radicales hidroperóxidos ( $HOO^\bullet$ ). Las especies de oxígeno descritas son altamente activas y son las responsables de las reacciones de degradación de las cadenas poliméricas<sup>39</sup>.

En este sentido y en base a los resultados obtenidos por la irradiación de luz de arco de xenón sobre las películas de la PCL y el PLA, la fotooxidación con los óxidos semiconductores presentó cambios significativos en la morfología y propiedades fisicoquímicas de los materiales. Los poliésteres como el PCL y PLA, son poliésteres alifáticos sensibles a la foto-oxidación. Así, mediante espectroscopia de UV-VIS se pudo observar el incremento en la intensidad de la absorción en la banda del 260-340 nm de longitud de onda asociada a grupos químicos que contienen enlaces carbonilo ( $-C=O$ ) y dobles enlaces carbono-carbono ( $-C=C-$ ), sugiriendo que la degradación de los biopolímeros se da por el mecanismo de Norrish II.

Los resultados obtenidos de la disminución de peso molecular y las imágenes de SEM muestran la erosión de la matriz de los biopolímeros es causada por una degradación en masa como ha sido reportado <sup>76</sup>. El mecanismo de degradación en masa indica que los rayos de luz penetran las muestras sin una reducción significativa en su intensidad, independientemente de la estructura química y la cristalinidad de los poliésteres biodegradables.

El índice de polidispersidad obtenido en ambos biopolímeros con ZnO tuvo una relación directa con la morfología de la nanoestructura. Al utilizar ZnO-Q2 la polidispersidad en el tamaño de las macromoléculas fue muy grande, igualando casi al valor del biopolímero fotodegradado. Mientras que al utilizar ZnO-B1, la polidispersidad fue reducida, muy cercano al valor de polidispersidad del biopolímero antes de la fotooxidación. Sin embargo, el biopolímero de PCL natural presenta menor *M<sub>n</sub>* después del proceso de foto-oxidación, sugiriendo que ambos tipos de nanoestructuras de ZnO generan un efecto apantallante a la matriz del biopolímero, siendo las nanoestructuras de tipo barra (ZnO-B1) las que conceden mayor protección.

Existen varias posturas acerca de la actividad que puede tener el ZnO en los biopolímeros. Tsuji y col., en 2006, advierte que la estructura química de los dos biopolímeros es determinante para la foto-degradabilidad de los poliésteres. En nuestro trabajo se observó una influencia del tipo de polímero y de la morfología del ZnO en la foto-degradación de los materiales.

### **3.3 Fotooxidación y biodegradación aerobia de mezclas de LLDPE/ATP conteniendo nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con plata.**

En este capítulo se reportan los resultados de películas de polietileno lineal de baja densidad/ almidón termoplástico (ATP) con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con Ag (TiO<sub>2</sub>-Ag). Las películas fueron primero fotooxidadas bajo radiación UV y posteriormente expuestas a un proceso de biodegradación. El material LLDPE/ATP en proporción 60/40 fue preparada por mezclado en fundido en una cámara de mezclado Brabender en un proceso de dos etapas: en la primera se mezcló el LLDPE con TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag al 1.0 % de concentración; y en la segunda se adiciono el ATP. La caracterización de la síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag, se realizó mediante DRX, propiedades ópticas y superficiales (cálculo de  $E_g$  por UV-vis y área superficial por B.E.T.) y la morfología de las partículas por TEM. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se evalúa la morfología de la mezcla de polímeros. La evaluación de la fotodegradación de los nanocompuestos de la mezcla de LLDPE/ATP con las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag, fue realizada mediante la exposición de películas plásticas a la irradiación de luz UVA 340 nm con una intensidad 1.30 W/m<sup>2</sup> por 200 h, monitoreadas por espectroscopia de infrarrojo (FTIR). El proceso de biodegradación, se realizó en un respirómetro de medición directa (DMR) por 45 días. El efecto combinado de fotooxidación y biodegradación de cada composición se determinó evaluando sus propiedades fisicoquímicas mediante DSC. Los resultados mostraron que el efecto combinado



del proceso de fotooxidación y de la biodegradación, mejoran la mineralización del polietileno lineal de baja densidad.

### **3.3.1 Caracterización estructural de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag.**

En la Figura 38 se muestran los patrones de difracción de la estructura cristalina de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag. El patrón de difracción del TiO<sub>2</sub> muestra cinco picos principales a valores  $2\theta$  igual a 25.37°, 37.87°, 48.08°, 55.23° y 62.66° que pueden ser atribuidos a los planos cristalinos (101), (004), (200), (211) y (204), de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1272). El TiO<sub>2</sub>-Ag presenta 5 picos adicionales en 27.40°, 36.03°, 41.24°, 54.28° y 68.96° que pueden atribuirse a los planos cristalinos (110), (101), (111), (211) y (301) respectivamente, de la fase de tipo rutilo del TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1276). Asimismo, las partículas TiO<sub>2</sub>-Ag presentan tres picos adicionales con señal débil en 38.41°, 43.97° y 64.05° que se les puede asignar a los planos cristalinos (111), (200) y (220) respectivamente, como efecto del dopado con Ag (JCPDS 03-065-8428).

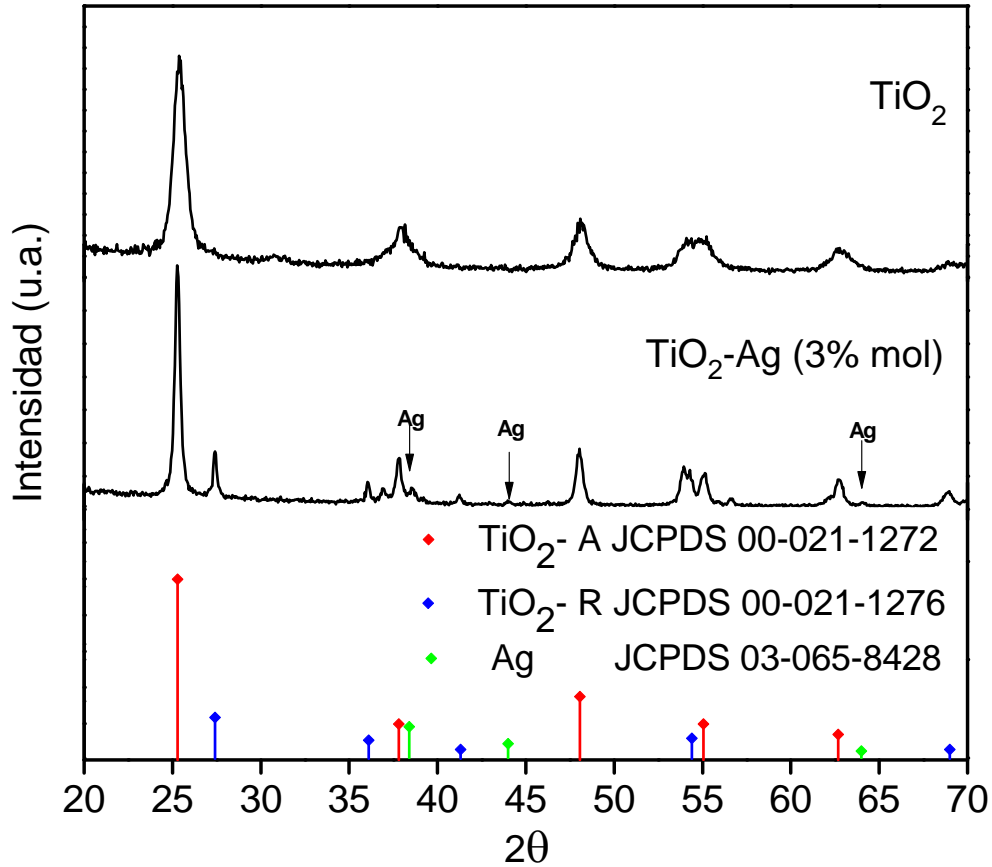


Figura 38. Patrón de Difracción de Rayos-X de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  puro, y  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  (3% molar).

El tamaño promedio y distribución de las nanopartículas se determinó mediante el análisis de TEM (Figura 39) para  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ , en ellas se observan aglomerados de partículas donde la distribución de tamaños de partícula es del orden entre 1.2 para  $\text{TiO}_2$  y 10.6 nm para  $\text{Ag-TiO}_2$ . Mediante las micrografías de alta resolución se complementó el análisis de nanopartículas con la medición de las distancias interplanares y la estructura cristalina presente en las morfologías. En la imagen de HRTEM de las partículas  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  se muestra el espaciamiento de 0.352 nm, correspondientes al plano cristalino (101) característico del  $\text{TiO}_2$ .

Además, se muestra el patrón de anillos obtenido de la difracción de electrones sobre la muestra. Los resultados obtenidos de la indexación de los anillos coinciden con la estructura cristalina de la base de datos de la tarjeta JCPDS 21-1272.

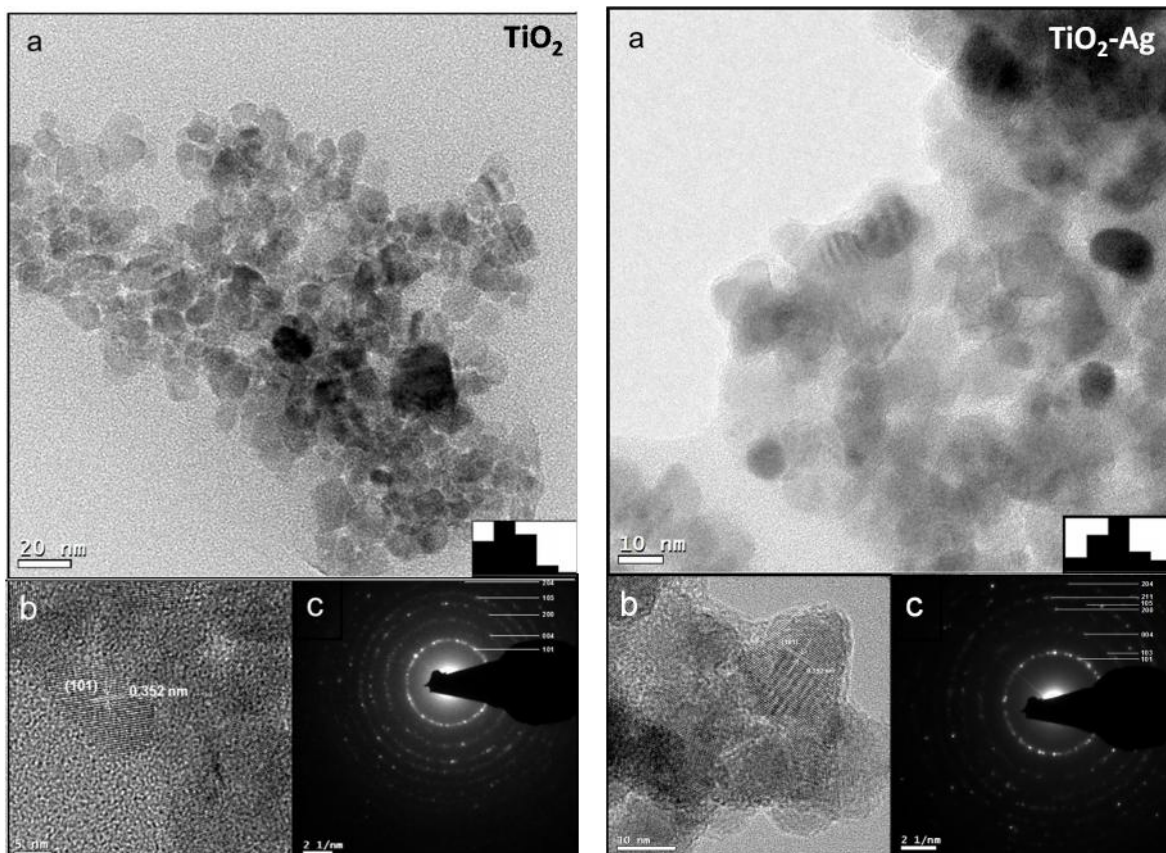


Figura 39. Imágenes de TEM, HRTEM y patrón de TEM/SAED de las muestra  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ .

Para la caracterización óptica y superficial de las nanopartículas, el cálculo de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las nanoestructuras de se determinó mediante la obtención de espectros de reflectancia difusa utilizando la función de Kubelka-Munk <sup>54</sup>. En los espectros de reflectancia de UV-vis (Figura 40), se puede

observar que las nanoestructuras absorben por debajo de los 400 nm. Obteniéndose resultados de la energía de banda prohibida  $E_g$  de 3.5 eV tanto para  $TiO_2$  como  $TiO_2$ -Ag.

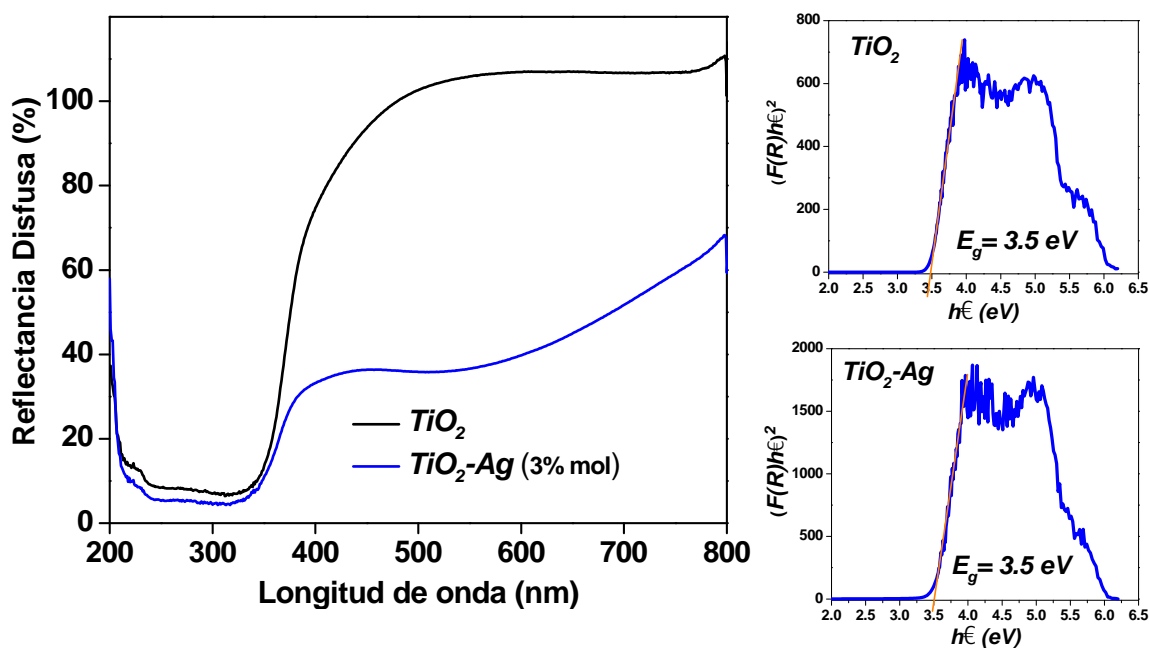


Figura 40. Espectros de reflectancia difusa de las nanopartículas sintetizadas de  $TiO_2$  y  $TiO_2$ -Ag.

El área superficial de las nanopartículas sintetizadas fue determinada mediante la técnica de B.E.T., obteniéndose valores de 99.4  $m^2/g$  para las nanopartículas de  $TiO_2$  y 52.1  $m^2/g$  para las partículas de  $TiO_2$ -Ag. Los resultados muestran que las nanopartículas presentan alta área superficial, confirmando los resultados obtenidos por TEM respecto al tamaño de partícula.

### **3.3.2 Estudio de la morfología de la mezcla del biopolímero de LLDPE/ATP y las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag por SEM.**

El análisis por SEM se utilizó para determinar la morfología del almidón al incorporar las nanopartículas en la mezcla de LLDPE/ATP. Las partículas de almidón están distribuidas uniformemente en el LLDPE (Figura 41a), dichas partículas presentan una morfología esférica bien definida con tamaños heterogéneos (Figura 41b). Por otro lado, las imágenes de LLDPE/ATP con TiO<sub>2</sub> (Figura 41c y 41d) y TiO<sub>2</sub>-Ag (Figura 41e y 41f) presentan dominios de gotas de almidón semejantes a la mezcla sin TiO<sub>2</sub>, sin embargo se observan algunas partículas alargadas, probablemente por la migración de las partículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag hacia la fase del almidón termoplástico por efecto de la polaridad de la fase.

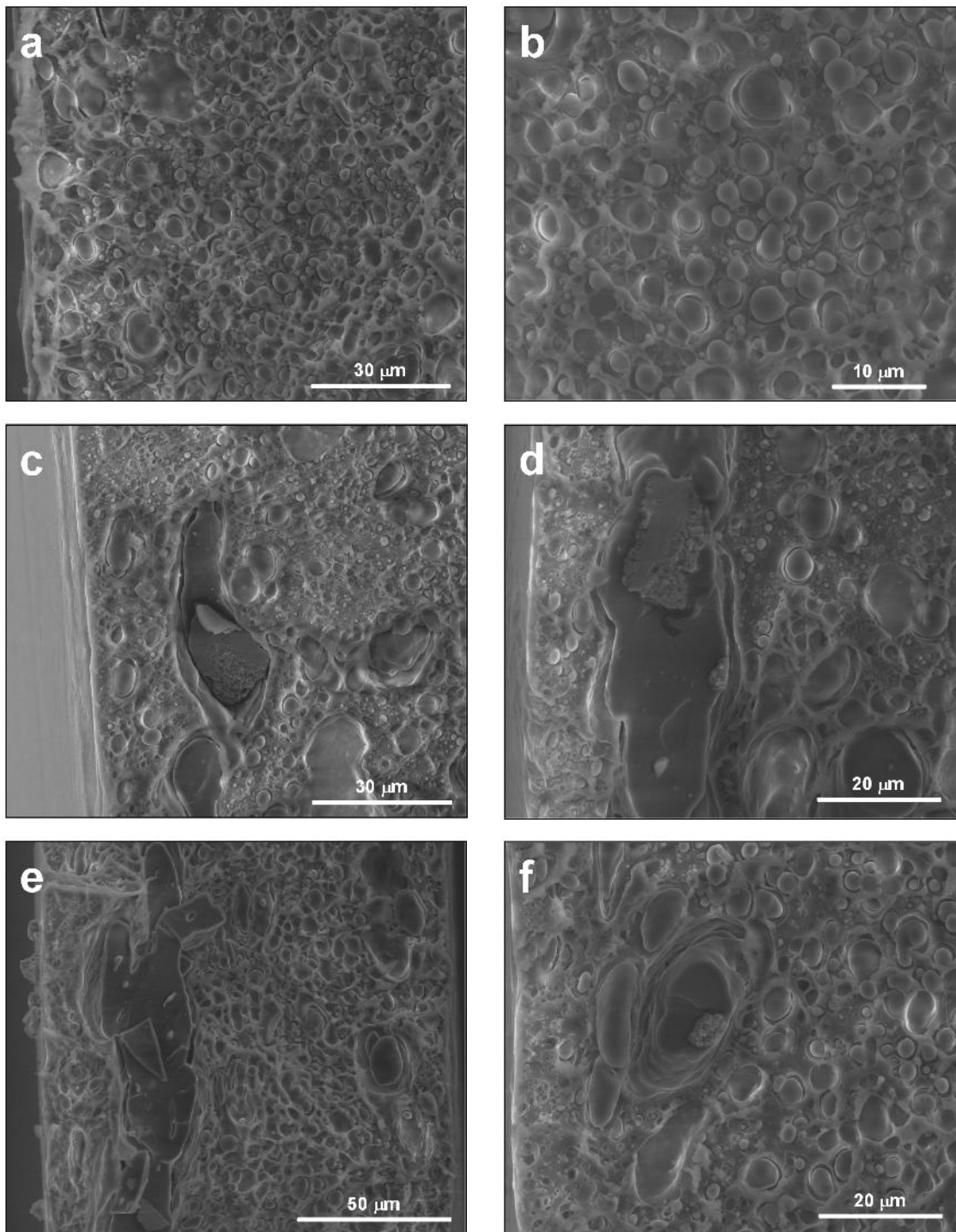


Figura 41. Micrografías de SEM de la sección transversal de películas criofracturadas de los nanocompuestos: (a y b) LLDPE/ATP, (c y d) LLDPE/ATP- TiO<sub>2</sub> y (e y f) LLDPE/ATP- TiO<sub>2</sub>-Ag.

### 3.3.3 Evaluación del proceso de fotooxidación de la mezcla de LLDPE/ATP expuesta la luz UVA de 340 nm por FTIR.

El espectro de FTIR del LLDPE antes de la irradiación ( $t=0$ ) (Figura 42) muestran las bandas características del polietileno a  $2919\text{ cm}^{-1}$  y  $2857\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos del grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ),  $1475\text{ cm}^{-1}$  asociado a la deformación por flexión y  $715\text{ cm}^{-1}$  asociadas al movimiento rocking del enlace<sup>81,82</sup>. Después de 200 h de exposición, se observaron las señales características asociadas a la fotooxidación del polietileno (Figura 42), tales como: C=O (grupo carbonilo) de cetonas y ácidos carboxílicos a  $1715\text{ cm}^{-1}$ , C=O de ésteres en  $1730\text{ cm}^{-1}$ , C=O de  $\gamma$ -lactonas en  $1780\text{ cm}^{-1}$ , -OH de hidroperóxidos y alcoholes en  $3420\text{ cm}^{-1}$  e insaturaciones en  $910$ ,  $965$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$ <sup>83</sup>. Las intensidades de los picos a  $1715\text{ cm}^{-1}$ ,  $1730\text{ cm}^{-1}$  y  $1780\text{ cm}^{-1}$  mostraron un incremento considerable a partir de las primeras 50 h de exposición. Estudios previos han establecido que los productos principales de la fotooxidación del PE son ácidos carboxílicos, cetonas y en menores cantidades hidroperóxidos secundarios<sup>84</sup>.

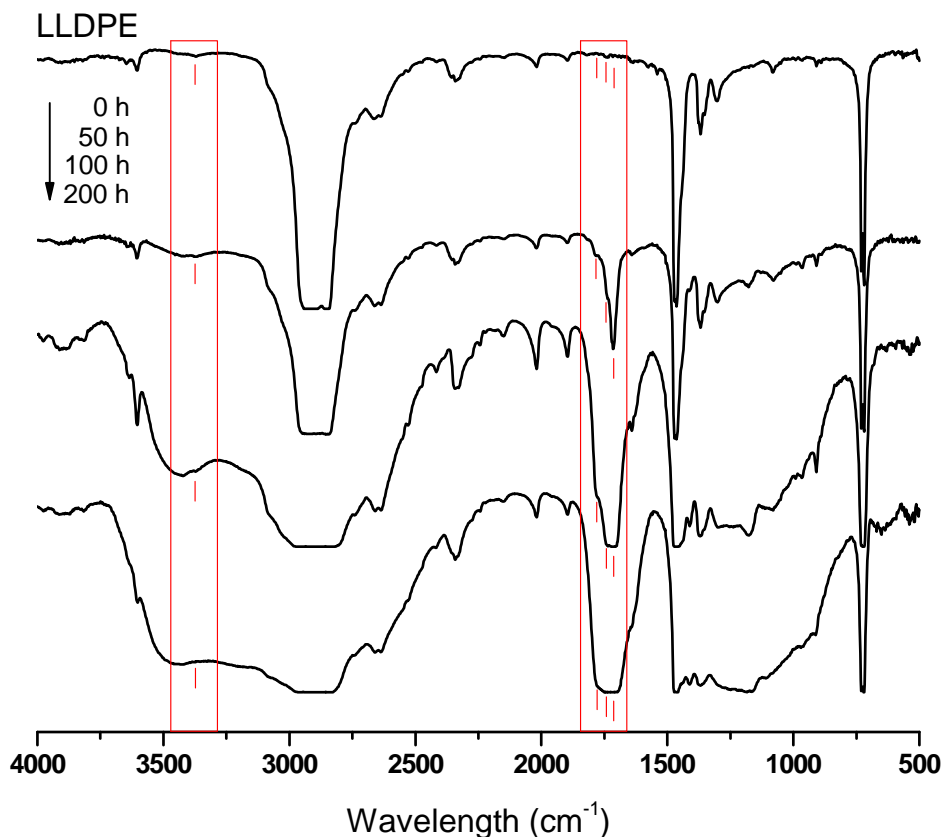


Figura 42. Espectros de FTIR de películas de LLDPE fotooxidadas a  $\lambda > \text{UVA}340 \text{ nm}$  ( $1.3 \text{ W/m}^2$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) en el rango de  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ .

Por su parte, el espectro de la mezcla de LLDPE/ATP a  $t=0$  (Figura 43) presenta el grupo de bandas asociadas al almidón ( $1162$ ,  $1116$ ,  $1023$  y  $937 \text{ cm}^{-1}$ ) así como una banda ancha alrededor de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  asociados con los grupos hidroxilos<sup>58</sup>. También se muestra un pico adicional en  $1654 \text{ cm}^{-1}$  relacionado con el agua enlazada a las moléculas del almidón<sup>85,86</sup>. Después de 200 h de exposición, se observaron las mismas señales asociadas a la fotooxidación del polietileno (LLDPE) relacionadas a la formación de grupos químicos como aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, así como la formación de alcoholes.



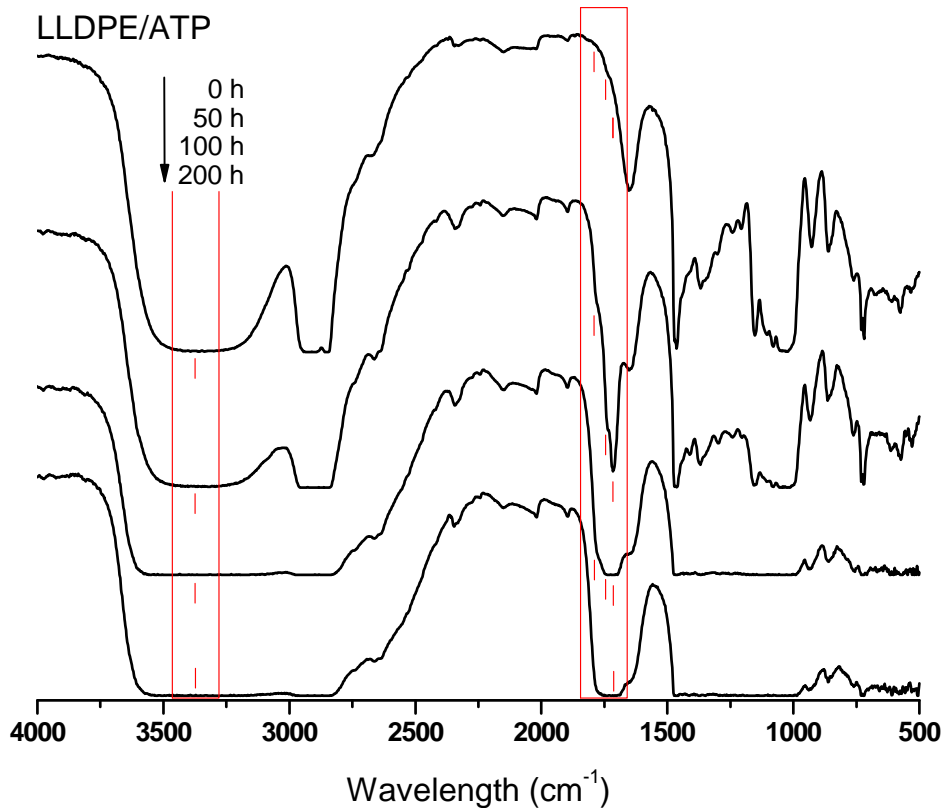


Figura 43. Espectros de FTIR de películas de LLDPE/ATP fotooxidadas a  $\lambda > \text{UVA}340$  nm ( $1.3 \text{ W/m}^2$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) en el rango de  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ .

La mezcla de LLDPE/ATP y sus nanocompuestos con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  (Figura 44) mostraron en el espectro de FTIR las señales asociadas a la formación de grupos químicos que contiene el grupo  $\text{C}=\text{O}$  tales como cetonas, ácidos carboxílicos, aldehídos y ésteres en el rango de  $1715\text{--}1780 \text{ cm}^{-1}$ ; así como la banda ancha a  $3420 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los  $\text{-OH}$  asociados a la formación de hidroperóxidos y alcoholes. Dichas bandas aumentan conforme al tiempo de exposición.

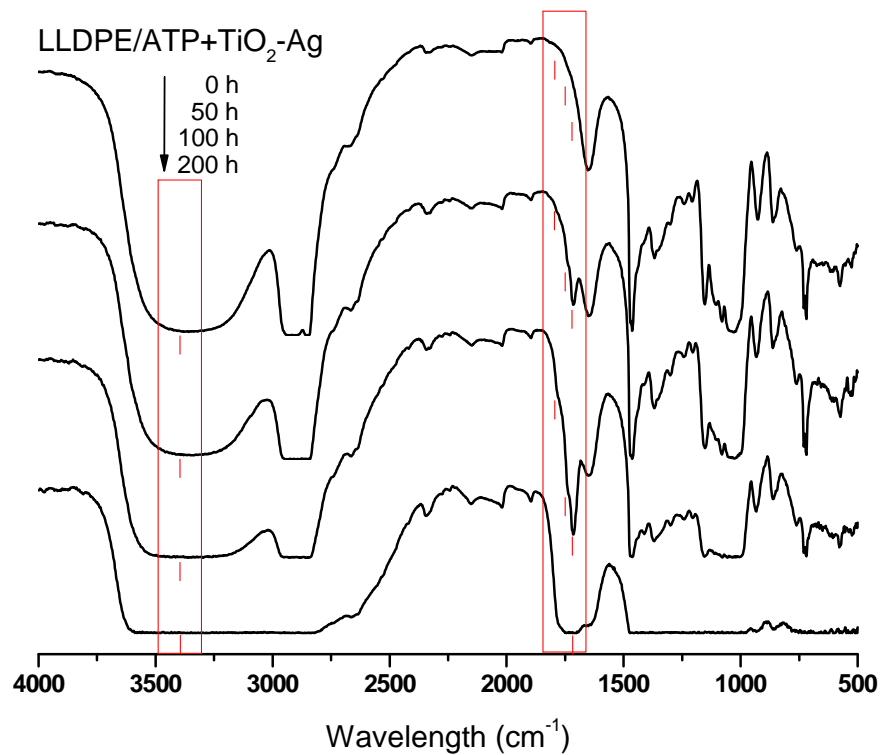
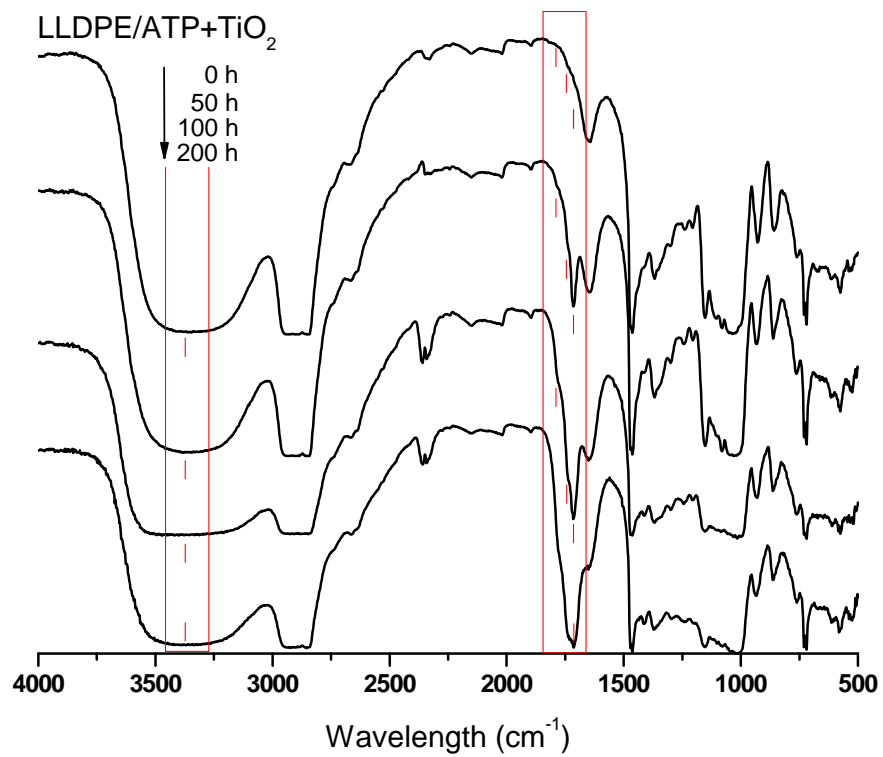


Figura 44. Espectros de FTIR de películas de LLDPE/ATP con a) TiO<sub>2</sub> y b) TiO<sub>2</sub>-Ag fotooxidadas a  $\lambda > \text{UVA}340 \text{ nm}$  ( $1.3 \text{ W/m}^2$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) en el rango de  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ .

La determinación de la fotooxidación mediante FTIR se realizó calculando el índice de carbonilo que corresponde a la relación de intensidades de la absorbancia de los picos  $1715\text{ cm}^{-1}$  /  $722\text{ cm}^{-1}$  (Figura 45). Se observa que a 200 h de exposición, la película de LLDPE presenta un valor de índice de carbonilo de 2.0, mientras que la película de LLDPE/ATP presenta un valor 3.2 al mismo tiempo de exposición. Sin embargo, las películas con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  presentan un comportamiento semejante al LLDPE a 50 h y 100 h, para finalmente presentar valores de índice de carbonilo de 3.5 para la película de LLDPE/ATP/ $\text{TiO}_2$  y de 6.0 para la película de LLDPE/ATP/ $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ . Lo anterior sugiere que la película que contiene  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  es susceptible a una mayor fotooxidación durante el mismo tiempo de exposición.

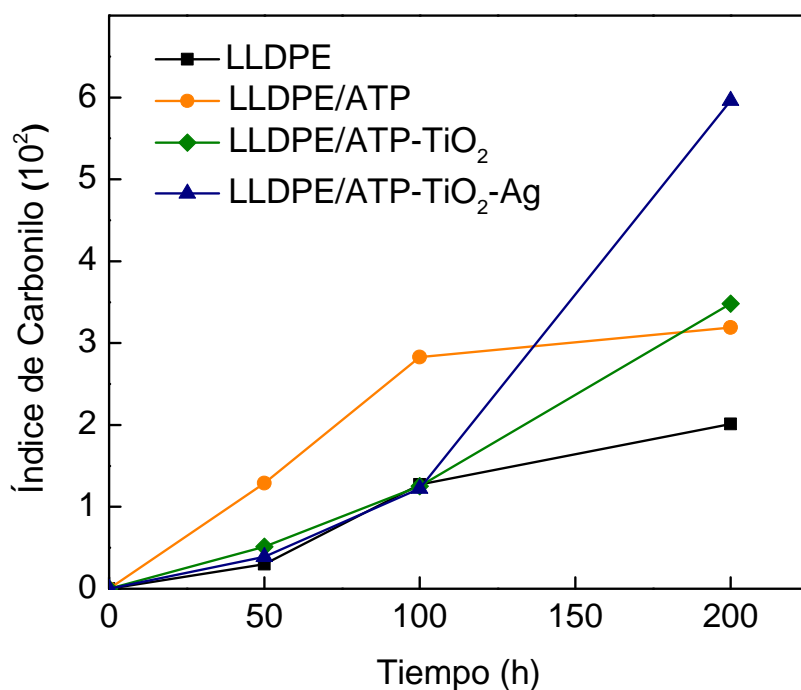


Figura 45. Índice de carbonilo de ( $I_{1715}/I_{722}$ ) de espectros de FTIR de películas de LLDPE, LLDPE/ATP- $\text{TiO}_2$  (1.0%) y LLDPE/ATP- $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  (1.0%) fotooxidadas a  $\lambda > \text{UVA}340\text{ nm}$  ( $1.3\text{ W/m}^2$ ,  $60^\circ\text{C}$ ).

### **3.3.4 Biodegradación aerobia de películas de LLDPE/ATP después del proceso de fotooxidación.**

Bajo condiciones aerobias, los microbios utilizan oxígeno para oxidar carbón y formar dióxido de carbono como uno de los principales productos finales. Consecuentemente, el consumo de oxígeno (en pruebas respirométricas) o la formación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) son buenos indicadores para la degradación de polímeros y son los métodos más comúnmente usados para medir la biodegradación en pruebas de laboratorio <sup>87</sup>. En la Figura 46, se muestra la acumulación de CO<sub>2</sub> generado en el proceso de biodegradación de la prueba respirométrica a partir de las diferentes muestras. Durante el análisis se evaluaron dos muestras como referencia, la primera para representar la acumulación de CO<sub>2</sub> producida solo por la composta contenida en uno de los biorreactores (curva -o- ), y por otro lado, la celulosa (curva negra) representa un material que es 100% biodigerible por los microorganismos y funciona como un indicador de la generación de CO<sub>2</sub>. Las películas fotodegradados presentaron una acumulación de CO<sub>2</sub> con valores intermedios entre el valor del blanco y la celulosa.

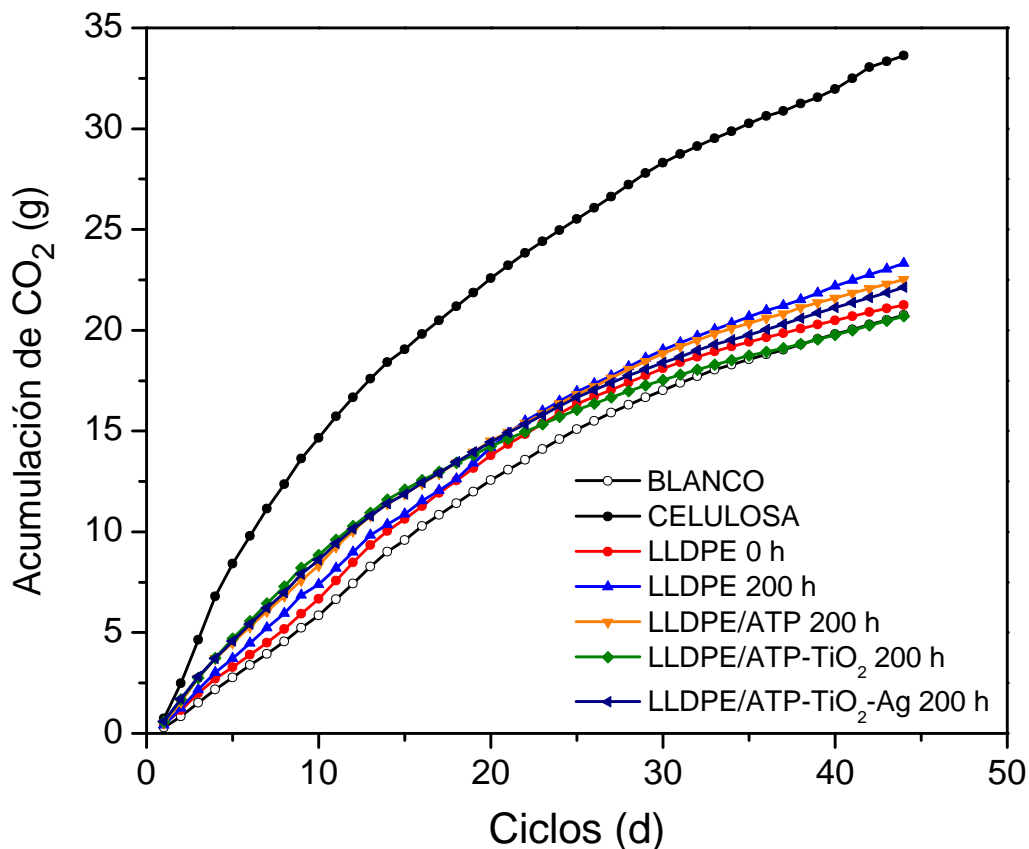


Figura 46. Gráfico de la acumulación de gas de CO<sub>2</sub> generado en el proceso de biodegradación en prueba respirométrica de 45 ciclos.

El % de mineralización de la celulosa (curva negra) en la Figura 47, presentó un rápido incremento en la acumulación de CO<sub>2</sub> los primeros 10 días, alcanzando un máximo de 96% después de 45 días. Las muestras de LLDPE sin fotooxidar (LLDPE- 0h) presentaron un valor menor de 5% de mineralización final durante los 45 días del ensayo, mientras que el LLDPE fotooxidado (LLDPE-200h) presenta un máximo de 10.5% al final del proceso.

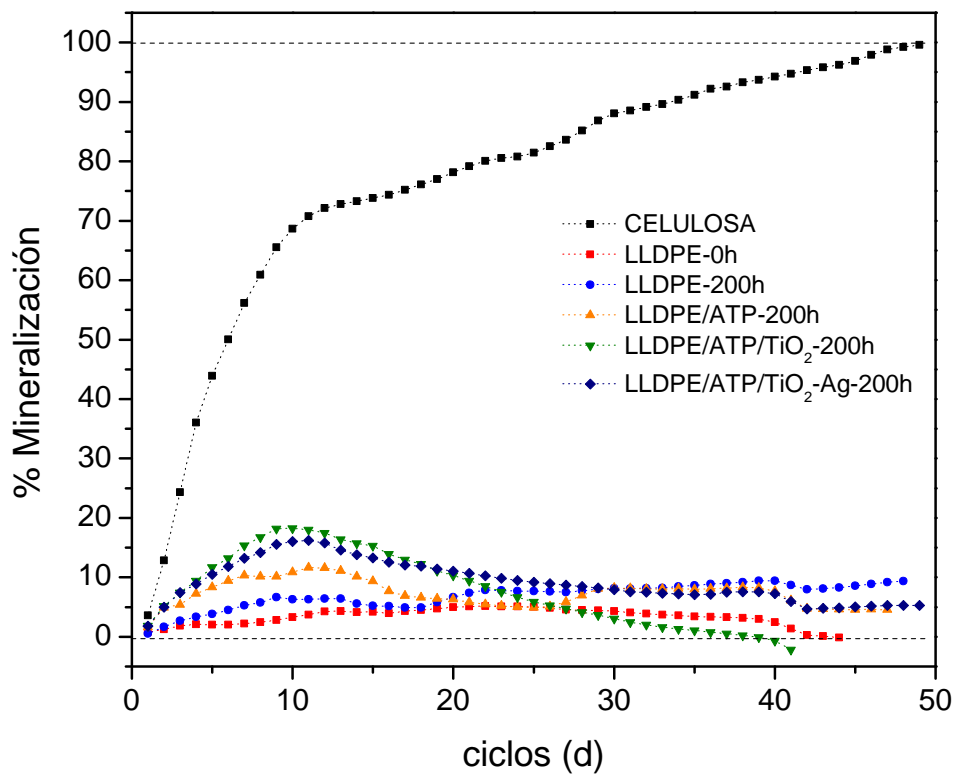


Figura 47. Mineralización de CELULOSA, los materiales de LLDPE, LLDPE/ATP y los nanocompuestos.

Las muestras de LLDPE/ATP y los nanocompuestos presentaron valores entre 15 y 18% a 10 días del ensayo (Figura 48), sin embargo al finalizar el ensayo (45 días), las muestras presentaron diferente comportamiento. Al incorporar TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag, el % de mineralización disminuyó al término del ensayo; alcanzando valores de 0% de mineralización en las muestras con TiO<sub>2</sub> y 8% para TiO<sub>2</sub>-Ag. Los resultados sugieren que las partículas de TiO<sub>2</sub> inhiben el crecimiento de los microorganismos encargados de la digestión del polímero, pero al incorporar TiO<sub>2</sub>-Ag este efecto se minimiza.

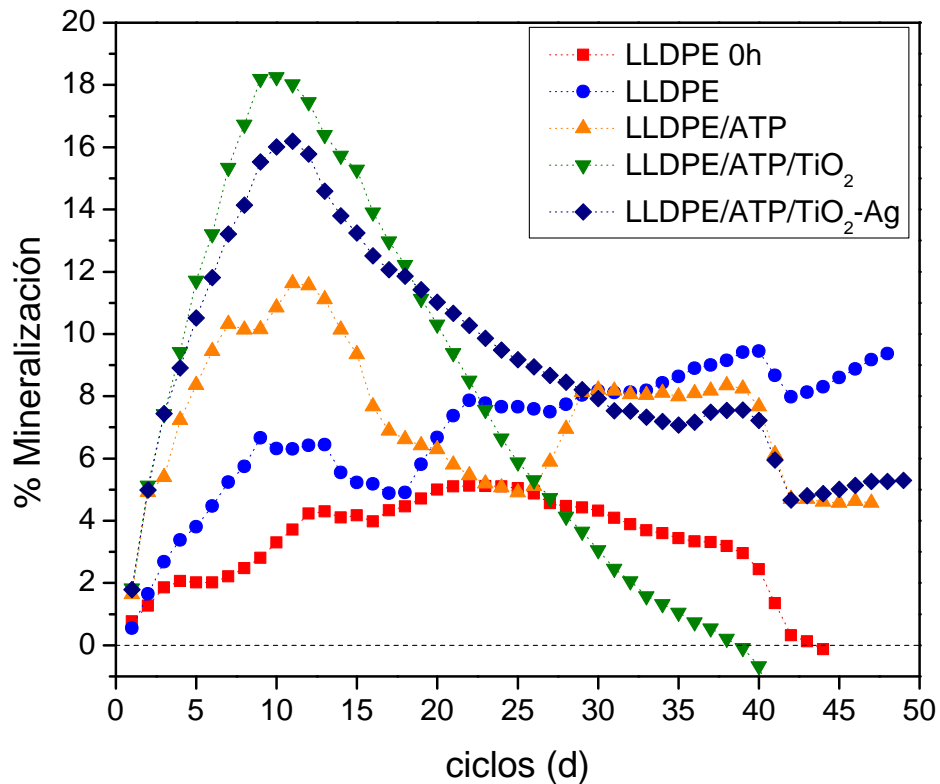


Figura 48. Mineralización de los materiales de LLDPE, LLDPE/ATP y los nanocompósitos con TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag

### 3.3.5 Evaluación de las propiedades térmicas de las películas de la mezcla de LLDPE/ATP y los nanocompósitos con TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag.

En la Figura 49 y Tabla 12, se muestran los termogramas y resultados del segundo calentamiento obtenidos por DSC de las películas de LLDPE, LLDPE/ATP y los nanocompósitos antes (t=0) y después de la fotooxidación (t= 200 h) así como después del proceso de biodegradación (Biodeg).

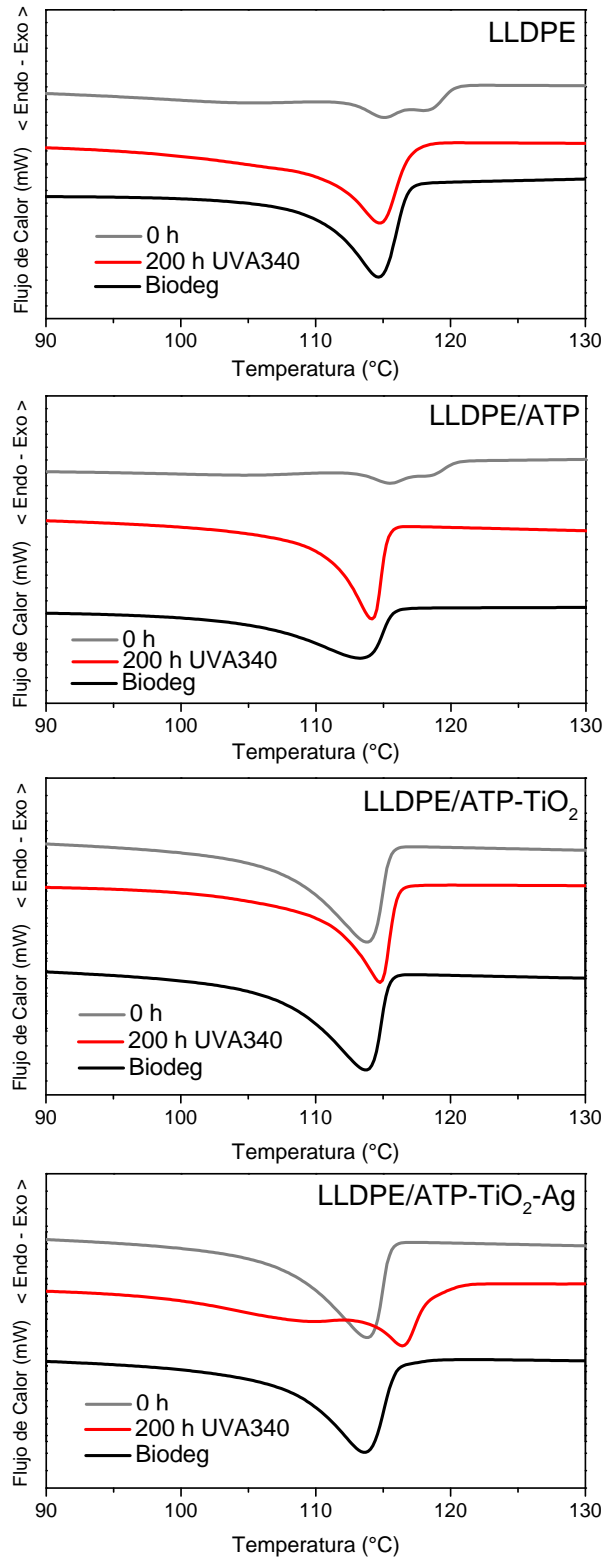


Figura 49. Termogramas de DSC de LLDPE, LLDPE/ATP y nanocompuestos.



Tabla 12. Resultados del  $UH_f$  del LLDPE, LLDPE/ATP y los nanocompósitos de LLDPE/ATP con  $TiO_2$  y  $TiO_2$ -Ag en el segundo proceso de calentamiento.

<i>Muestra</i>	$T_f$ (°C)	$UH_f$ ( $J g^{-1}$ )
<i>LLDPE-0h</i>	115.0	132.7
<i>LLDPE-200h UVA</i>	114.9	138.2
<i>LLDPE-Biodeg</i>	114.7	145.3
<i>LLDPE/ATP-0h</i>	115.5	91.2
<i>LLDPE/ATP-200h UVA</i>	114.2	69.2
<i>LLDPE/ATP-Biodeg</i>	113.3	100.1
<i>LLDPE/ATP_ <math>TiO_2</math>-0h</i>	115.5	71.4
<i>LLDPE/ATP_ <math>TiO_2</math>-200h UVA</i>	114.8	94.2
<i>LLDPE/ATP_ <math>TiO_2</math>-Biodeg</i>	113.6	109.4
<i>LLDPE/ATP_ <math>TiO_2</math>-Ag-0h</i>	115.5	79.8
<i>LLDPE/ATP_ <math>TiO_2</math>-Ag -200h UVA</i>	116.4	105.7
<i>LLDPE/ATP_ <math>TiO_2</math>-Ag -Biodeg</i>	113.5	120.3

La temperatura de fusión ( $T_f$ ) de las películas a t=0 de LLDPE (Figura 49a) presenta un máximo de 115 °C, 114.9 °C (t=200h UV) y 114.7 °C (Biodeg), sin mostrar cambios considerables después del proceso de fotodegradación y de biodegradación. Mientras que la película de LLDPE/ATP (Figura 49b) presenta cambios en la  $T_f$  de 115.5°C (t=0) a 114.2°C (t=200h UV) y 113.3°C (Biodeg). Al incorporar las nanopartículas se observa el mismo comportamiento: con  $TiO_2$  la  $T_f$  (t=200h UV) es de 114.8 °C y la  $T_f$ (Biodeg) es de 113.6;  $TiO_2$ -Ag la  $T_f$  (t=200h UV) es de 116.4 °C y la  $T_f$  (Biodeg) es de 113.5 °C (Figura 49c). Los cambios en  $T_f$  son poco significativos después de la exposición.

La entalpía de fusión ( $UH_f$ ) representa el área bajo la curva del pico endotérmico de fusión, utilizado para medir la cantidad de zonas ordenadas de los polímeros semicristalinos. En la Figura 50, se muestra el efecto de la irradiación de luz UVA de 340 nm sobre los valores de la entalpía. Después de 200 h de fotooxidación de las películas, el  $UH_f$  aumenta indicando un incremento en la cristalinidad de los materiales, excepto para el LLDPE/ATP, donde la  $UH_f$  disminuye. Algunos autores lo reportan el aumento en la entalpía de fusión del LDPE durante un proceso de envejecimiento térmico y por UV <sup>88,89</sup>, mientras que otros han encontrado disminución de la cristalinidad en muestras de LDPE con almidón <sup>88,90</sup>.

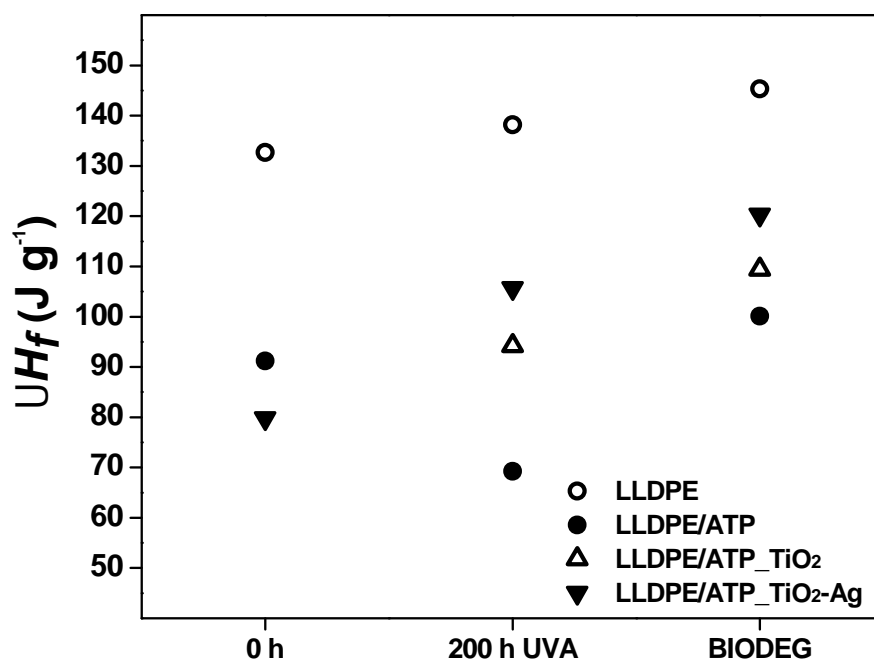


Figura 50. Entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) de las películas antes (0 h) y después de la fotooxidación con luz UVA de 340 nm (200 h), y después del proceso de biodegradación.

El aumento en la cristalinidad del polímero ( $\%X_c$ ) se relaciona con la ruptura de cadena de las ramificaciones que presenta el polietileno (la cual es referida como zona amorfa del polímero) durante la irradiación de luz UV a tiempos cortos de exposición <sup>89,91</sup>. Mientras que la disminución del  $\%X_c$  se relaciona con la ruptura de la cadena principal de la molécula de polímero, la cual se da a tiempos largos de exposición a la irradiación <sup>91</sup>. Los resultados del  $\%$  de cristalinidad se graficaron respecto a cada etapa del proceso fotooxidación y biodegradación (Figura 51).

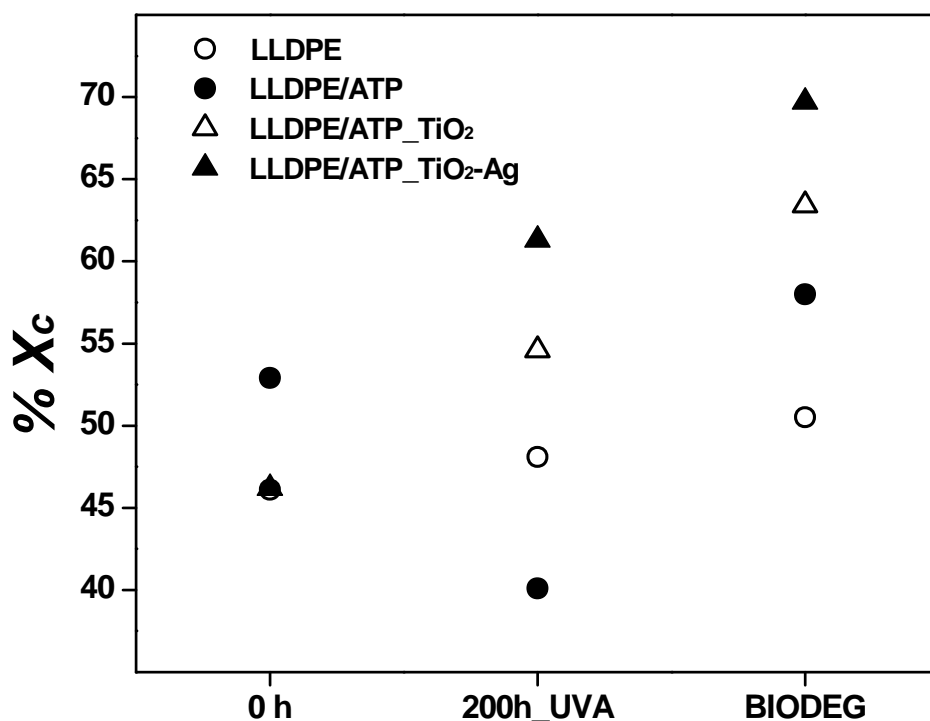


Figura 51. Porcentaje de cristalinidad ( $\%X_c$ ) de las películas antes y después de la fotooxidación con luz UVA de 340 nm, y después del proceso de biodegradación.

El valor de % de cristalinidad para el LLDPE antes de la fotooxidación fue de 46% y después de la fotooxidación y biodegradación tuvo un aumento del 1.9% y del 2.5% respectivamente. La mezcla de LLDPE/ATP presentó una disminución en el % de cristalinidad de 12.7% después del proceso de fotooxidación, sin embargo después del proceso de biodegradación aumentó un 17.8%. La película de LLDPE/ATP/TiO<sub>2</sub> presentó un aumento después de la fotooxidación (8.4%) y de la biodegradación (8.7%) al igual que en el material LLDPE/ATP/TiO<sub>2</sub>-Ag (fotooxidación=15% y biodegradación=8.4%).

Los nanocompuestos muestran el efecto de los óxidos semiconductores de TiO<sub>2</sub> (LLDPE/ATP\_TiO<sub>2</sub>) y mayormente del TiO<sub>2</sub> dopado con Ag (LLDPE/ATP\_TiO<sub>2</sub>-Ag), en el incremento de la cristalinidad durante el primer proceso de degradación, en la fotooxidación bajo la luz UVA de 340nm. Sin embargo, también se observa un incremento en la cristalinidad de los materiales después del proceso de biodegradación en el DMR. Aquí es importante mencionar que durante el proceso de biodegradación dentro del respirómetro de medición directa (DMR), las películas estuvieron expuestas a humedad relativa del 100% y una temperatura promedio de 58°C durante 45 días, y en presencia de estas condiciones el almidón puede sufrir un proceso de reorganización conocido como retrogradación, donde las cadenas de la amilosa y amilopectina divididas por el proceso de fotooxidación, se recombinan gradualmente en una estructura ordenada, la cual está relacionada con el incremento en la cristalinidad y por consiguiente en la rigidez del ATP<sup>92</sup>. Por esta razón, se puede concluir que el incremento de la cristalinidad durante el proceso de biodegradación puede estar íntimamente relacionado con la retrogradación del ATP.

## Conclusiones

Las nanoestructuras de ZnO, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-dopado con Ag fueron preparadas satisfactoriamente a través de procesos de precipitación de baja temperatura.

Las nanoestructuras de WO<sub>3</sub> y ZnO al ser incorporadas en los biopolímeros de PLA y PCL: mostraron un comportamiento de tipo apantallante para el WO<sub>3</sub>; y fotooxidativo para las de ZnO ante la exposición de luz de arco de xenón.

Se obtuvieron dos diferentes morfologías de ZnO y se investigó la relación con su estructura, y propiedades ópticas. Ambas nanoestructuras mostraron actividad significativa de fotooxidación para la degradación de PCL y PLA bajo irradiación de luz de arco de xenón. Y se puede concluir que existe una importante influencia del tipo de morfología de partícula del ZnO en los biopolímeros. Las nanoestructuras de tipo cuasiesféricas exhibieron mayor actividad fotocatalítica que las de tipo barra, como se observó en los termogramas de DSC.

En el estudio de fotooxidación del ATP/LLDPE, se comprobó mayor efecto fotooxidativo del TiO<sub>2</sub> dopado con plata. Se observó que las partículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ag migran hacia la fase de almidón en el ATP/PE, aun cuando inicialmente fueron incorporadas en el polietileno, lo cual redujo la degradación fotooxidativa bajo radiación UV.

Las partículas de  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  no inhibieron el proceso de mineralización del ATP/PE en la biodegradación, ya que la plata tiene actividad antimicrobiana que podría haber inhibido su crecimiento.

Los datos presentados en este trabajo de investigación, junto con los hallazgos de otros investigadores sugieren claramente que la degradación abiótica de la mezcla de LLDPE y almidón termoplástico con los óxidos semiconductores, rompe los enlaces de la cadena polimérica y libera productos de degradación que luego son utilizados por los microorganismos durante la fase de biodegradación del polímero.

## Referencias bibliográficas

1. Brydson, J. A. *Plastics Materials*. (Butterworths, 1989).
2. Selke, S. Plastics in Packaging. in *Plastics and the Environment* (ed. Andrady, A. L.) 139–183 (Wiley-Interscience, 2003). doi:10.1002/0471721557
3. Stevens, E. S. How green are green plastics? *Biocycle: Journal of composting and recycling* 42–45 (2002).
4. Ren, X. Biodegradable plastics: a solution or a challenge? *J. Clean. Prod.* **11**, 27–40 (2003).
5. Souza, V. G. L. & Fernando, A. L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food—A review. *Food Packag. Shelf Life* **8**, 63–70 (2016).
6. Zafar, R. *et al.* Polysaccharide based bionanocomposites, properties and applications: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **92**, 1012–1024 (2016).
7. Franta Ivan. *Elastomers and Rubber Compounding Materials*. (Elsevier, 1989).
8. Besun, N., Peker, S., Köktürk, U. & Yilmaz, H. Structure of starch-bentonite gels. *Colloid Polym. Sci.* **275**, 378 (1997).
9. R. Auras, L. Lim, S. Selke, H. T. *Poly ( lactic acid )*. (John Wiley & Sons, Inc., 2010). doi:10.1002/9780470649848
10. Yates, M. R. & Barlow, C. Y. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review. *Resour. Conserv. Recycl.* **78**, 54–66 (2013).
11. Labet, M. & Thielemans, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 3484–3504 (2009).
12. Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U. & Aiba, S. Biodegradability of plastics. *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 3722–3742 (2009).
13. Khan, B., Bilal Khan Niazi, M., Samin, G. & Jahan, Z. Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review. *Journal of Food Process Engineering* **40**, (2017).
14. Rybkina, S. P., Pakharenko, V. V, Bulakh, V. Y. & Pakharenko, V. A. Biodegradable Packaging Materials Based on Polysaccharides (Starch). *Int. Polym. Sci. Technol.* **40**, 43–48 (2013).

15. Gutiérrez, T. J. Biodegradability and Compostability of Food Nanopackaging Materials. in *Composites Materials for Food Packaging* 269–296 (Wiley Blackwell, 2017). doi:10.1002/9781119160243.ch9
16. Seligra, P. G., Medina Jaramillo, C., Famá, L. & Goyanes, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydr. Polym.* **138**, 66–74 (2016).
17. Platt, D. *Biodegradable polymers: market report*. (2006).
18. Singh, B. & Sharma, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 561–584 (2008).
19. Ammala, A. *et al.* An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **36**, (Elsevier Ltd, 2011).
20. Kijchavengkul, T. *et al.* Formulation selection of aliphatic aromatic biodegradable polyester film exposed to UV/solar radiation. *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 1919–1926 (2011).
21. Roy, P. K., Hakkarainen, M., Varma, I. K. & Albertsson, A. C. Degradable polyethylene: Fantasy or reality. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 4217–4227 (2011).
22. Youssef, A. M. & El-Sayed, S. M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. *Carbohydr. Polym.* **193**, 19–27 (2018).
23. Lucas, N. *et al.* Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. *Chemosphere* **73**, 429–442 (2008).
24. Wang, G. *et al.* A comparative study of TiO<sub>2</sub> and surface-treated TiO<sub>2</sub> nanoparticles on thermal and mechanical properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **125**, 3871–3879 (2012).
25. Nerantzaki, M., Papageorgiou, G. Z. & Bikiaris, D. N. Effect of nanofiller's type on the thermal properties and enzymatic degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polym. Degrad. Stab.* **108**, 257–268 (2014).
26. Felice, B. *et al.* Controlled degradability of PCL-ZnO nanofibrous scaffolds for bone tissue engineering and their antibacterial activity. *Mater. Sci. Eng. C* **93**, 724–738 (2018).
27. Therias, S., Murariu, M. & Dubois, P. Bionanocomposites based on PLA and halloysite nanotubes: From key properties to photooxidative degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **145**, 60–69 (2017).
28. Lim, K., Chow, W. S. & Pung, S. Y. Accelerated Weathering and UV Protection-Ability of Poly(lactic acid) Nanocomposites Containing Zinc Oxide Treated Halloysite Nanotube. *J. Polym. Environ.* **27**, 1746–1759 (2019).



29. Bussi re, P. O., Peyroux, J., Chadeyron, G. & Therias, S. Influence of functional nanoparticles on the photostability of polymer materials: Recent progress and further applications. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 2411–2418 (2013).
30. Pandey, J. K., Raghunatha Reddy, K., Pratheep Kumar, A. & Singh, R. P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **88**, 234–250 (2005).
31. Therias, S., Gardette, J., Murariu, M. & Dubois, P. Photochemical Behavior of Polylactide / ZnO Nanocomposite Films. (2012).
32. Nakayama, N. & Hayashi, T. Preparation and characterization of poly(l-lactic acid)/TiO<sub>2</sub> nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1255–1264 (2007).
33. MacHado, A. V., Botelho, G., Silva, M. M., Neves, I. C. & Fonseca, A. M. Stability of nanocomposites of poly(ε-caprolactone) with tungsten trioxide. *J. Polym. Res.* **18**, 1743–1749 (2011).
34. Kumar, S. G. & Rao, K. S. R. K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and ZnO). *Appl. Surf. Sci.* **391**, 124–148 (2017).
35. Bustos-Torres, K. A. *et al.* Influence of the morphology of ZnO nanomaterials on photooxidation of polypropylene/ZnO composites. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **68**, 217–225 (2017).
36. Akir, S. *et al.* Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. *Ceram. Int.* **42**, 10259–10265 (2016).
37. Wang, X., Hou, X., Luan, W., Li, D. & Yao, K. The antibacterial and hydrophilic properties of silver-doped TiO<sub>2</sub> thin films using sol–gel method. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 8241–8246 (2012).
38. Zhao, H. & Li, R. K. Y. A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **47**, 3207–3217 (2006).
39. Therias, S., Gardette, J., Murariu, M. & Dubois, P. Photochemical Behavior of Polylactide / ZnO Nanocomposite Films. (2012).
40. Ribao, P., Rivero, M. J. & Ortiz, I. TiO<sub>2</sub> structures doped with noble metals and/or graphene oxide to improve the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24**, 12628–12637 (2017).
41. Kumar, S. G. & Rao, K. S. R. K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation

- activity of metal oxide semiconductors (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and ZnO). *Appl. Surf. Sci.* **391**, 124–148 (2017).
42. Sharma, V. *et al.* Amorphous titania matrix impregnated with Ag nanoparticles as a highly efficient visible- and sunlight-active photocatalyst material. *Mater. Technol.* **32**, 461–471 (2017).
  43. Chen, Y. *et al.* Enhancement of photocatalytic performance with the use of noble-metal-decorated TiO<sub>2</sub> nanocrystals as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **210**, 352–367 (2017).
  44. Sepulveda-Guzman, S. *et al.* Room-temperature deposition of crystalline patterned ZnO films by confined dewetting lithography. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 3386–3389 (2010).
  45. Conde, M. N. *et al.* Preparation of ZnO Nanoparticles without Any Annealing and Ripening Treatment. *J. Mater. Sci. Eng.* **1**, 985–990 (2011).
  46. Osman, D. A. M. & Mustafa, M. A. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles using Zinc Acetate Dihydrate and Sodium Hydroxide Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles using Zinc Acetate Dihydrate and Sodium Hydroxide. *J. Nanosci. Nanoeng.* **1**, 248–251 (2015).
  47. Sánchez Martínez, D., Martínez-De La Cruz, A. & López Cuéllar, E. Photocatalytic properties of WO<sub>3</sub> nanoparticles obtained by precipitation in presence of urea as complexing agent. *Appl. Catal. A Gen.* **398**, 179–186 (2011).
  48. Li, X., Wang, L. & Lu, X. Preparation of silver-modified TiO<sub>2</sub> via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for toluene degradation. *J. Hazard. Mater.* **177**, 639–647 (2010).
  49. Vorkapic, D. & Matsoukas, T. Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2815–2820 (1998).
  50. Benhnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M., Rad, B. ENHANCEMENT OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES BY SILVER DOPING : PHOTODEPOSITION VERSUS LIQUID IMPREGNATION METHODS. *Glob. NEST* **10**, 1–7 (2008).
  51. Seery, M. K., George, R., Floris, P. & Pillai, S. C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **189**, 258–263 (2007).
  52. Arabatzis, I. M. *et al.* Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Appl. Catal. B Environ.* **42**, 187–201

(2003).

53. Li, D. & Haneda, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere* **51**, 129–137 (2003).
54. Escobedo Morales, A., Sánchez Mora, E. & Pal, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex. Física S* **53**, 18–22 (2007).
55. Jiang, S., Ji, X., An, L. & Jiang, B. Crystallization behavior of PCL in hybrid con ® ned environment. *Polymer (Guildf)*. **42**, 3901–3907 (2001).
56. Araújo, A., Botelho, G., Oliveira, M. & Machado, A. V. Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **88–89**, 144–150 (2014).
57. 2014 Study on ternary LDPE-LLDPE-TPS blend films\_Maryam Sabetzadeh\_Iran.pdf.
58. Méndez-Hernández, M. L. *et al.* The effect of thermoplastic starch on the properties of HDPE/TPS blends during UV-accelerated aging. *Polym. Bull.* **67**, 903–914 (2011).
59. Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Ngouajio, M. & Thomas Fernandez, R. Development of an automatic laboratory-scale respirometric system to measure polymer biodegradability. *Polym. Test.* **25**, 1006–1016 (2006).
60. Castro-Aguirre, E., Auras, R., Selke, S., Rubino, M. & Marsh, T. Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions. *Polym. Degrad. Stab.* **137**, 251–271 (2017).
61. Jakubowicz, I., Yarahmadi, N. & Arthurson, V. Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities. *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 919–928 (2011).
62. Bustos-Torres, K. A. *et al.* Influence of the morphology of ZnO nanomaterials on photooxidation of polypropylene/ZnO composites. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **68**, 217–225 (2017).
63. Gonzalez-Reyes, L., Hernández-Pérez, I., Robles Hernández, F. C., Rosales, H. D. & Arce-Estrada, E. M. Sonochemical synthesis of nanostructured anatase and study of the kinetics among phase transformation and coarsening as a function of heat treatment conditions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1585–1594 (2008).
64. Woodruff, M. A. & Hutmacher, D. W. The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1217–1256 (2010).

65. Ghaedi, M., Khafri, H. Z., Asfaram, A. & Goudarzi, A. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Response surface methodology approach for optimization of adsorption of Janus Green B from aqueous solution onto ZnO / Zn ( OH ) 2 -NP-AC : Kinetic and isotherm study. *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.* **152**, 233–240 (2016).
66. McLaren, A., Valdes-Solis, T., Li, G. & Tsang, S. C. Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12540–12541 (2009).
67. Muniz, F. T. L., Miranda, M. A. R., Morilla Dos Santos, C. & Sasaki, J. M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **72**, 385–390 (2016).
68. Sánchez-Martínez, D. Síntesis y caracterización de nanopartículas de WO<sub>3</sub> para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos por acción de luz visible. *Tesis* (2010).
69. Adhyapak, P. V., Meshram, S. P., Tomar, V., Amalnerkar, D. P. & Mulla, I. S. Effect of preparation parameters on the morphologically induced photocatalytic activities of hierarchical zinc oxide nanostructures. *Ceram. Int.* **39**, 7367–7378 (2013).
70. Morales, A. E. & Mora, E. S. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures. *Rev. Mex. Fis.* **53**, 18–22 (2007).
71. Abdelrazek, E. M., Hezma, A. M., El-khodary, A. & Elzayat, A. M. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* **3**, 10–15 (2016).
72. Muñoz-Bonilla, A. *et al.* Biodegradable polycaprolactone-titania nanocomposites: Preparation, characterization and antimicrobial properties. *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 9249–9266 (2013).
73. De Campos, A. & Martins Franchetti, S. M. Biotreatment effects in films and blends of PVC/PCL previously treated with heat. *Brazilian Arch. Biol. Technol.* **48**, 235–243 (2005).
74. Sil, D. & Chakrabarti, S. Photocatalytic degradation of PVC-ZnO composite film under tropical sunlight and artificial UV radiation: A comparative study. *Sol. Energy* **84**, 476–485 (2010).
75. Gardette, M., Thérias, S., Gardette, J. L., Murariu, M. & Dubois, P. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites. *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 616–623 (2011).
76. Ikada, E. Photo-and Bio-degradable Polyesters . Photodegradation

Behaviors of Aliphatic Polyesters. *J. Photopolym. Sci. Technol.* Vol. **2**, 2–265 (1997).

77. Tsuji, H., Echizen, Y. & Nishimura, Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(l-lactide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 1128–1137 (2006).
78. Ikada, E. Role of The Molecular Structure in The Photodecomposition of Polymers. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **6**, 115–122 (1993).
79. França, D. C., Diniz Morais, D., Barros Bezerra, E., Maria Araújo, E. & Ramos Wellen, R. M. Photodegradation Mechanisms on Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) Danyelle. *Mater. Res.* **5**, 1–8 (2018).
80. Antunes, A., Popelka, A., Aljarod, O., Hassan, M. K. & Luyt, A. S. Effects of Rutile–TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Accelerated Weathering Degradation of Poly(Lactic Acid). *Polymers (Basel)*. **12**, 1096 (2020).
81. Asghar, W. *et al.* Comparative solid phase photocatalytic degradation of polythene films with doped and undoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Nanomater.* **2011**, (2011).
82. Haque, M. M. & Hasan, M. Influence of fiber surface treatment on physico-mechanical properties of betel nut and glass fiber reinforced hybrid polyethylene composites. *Adv. Mater. Process. Technol.* **4**, 511–525 (2018).
83. Morlat-Therias, S. *et al.* Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/clay nanocomposites: Towards durable nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 1776–1780 (2008).
84. J. Lacoste, D. J. C. Gamma-, Photo-, and Thermally-Initiated Oxidation of linear low Density Polyethylene: A Quantitative Comparison of Oxidation Products \*. **30**, 493–500 (1992).
85. Kacurakova, M., Belton, P. S., Wilson, R. H. & Ebringerova, A. Hydration Properties of Xylan-Type Structures: an FTIR Study of Xylanooligosaccharides. *J. Sci. Food Agric.* **77**, 38–44 (1998).
86. Kačuráková, M. & Wilson, R. H. Developments in mid-infrared FT-IR spectroscopy of selected carbohydrates. *Carbohydr. Polym.* **44**, 291–303 (2001).
87. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A. & Ahmed, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* **26**, 246–265 (2008).
88. Erlandsson, B., Karlsson, S. & Albertsson, A. C. The mode of action of corn starch and a pro-oxidant system in LDPE: Influence of thermo-oxidation and UV-irradiation on the molecular weight changes. *Polym. Degrad. Stab.* **55**, 237–245 (1997).

89. Roy, P. K., Surekha, P., Raman, R. & Rajagopal, C. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 1033–1039 (2009).
90. Albertsson, A. C. & Karlsson, S. Environment-adaptable polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **41**, 345–349 (1993).
91. Raquez, J. *et al.* Oxidative Degradations of Oxodegradable LDPE Enhanced with Thermoplastic Pea Starch: Thermo-Mechanical Properties, Morphology, and UV-Ageing Studies. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 489–496 (2011).
92. Shi, R. *et al.* Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydr. Polym.* **69**, 748–755 (2007).

## Anexo A

El grado de la biodegradación aeróbica puede ser determinado mediante la medición de la cantidad total de dióxido de carbono gas ( $CO_2$ ) evolucionado del polímero. La degradación de los biopolímeros está generalmente definida como el porcentaje de mineralización, el cual se define como la proporción de  $CO_2$  gas acumulado de la muestra de prueba al  $CO_2$  teórico contenido en el material. El método de cálculo del  $CO_2$  evolucionado y la mineralización de las muestras se presentan en la ecuación 6 y 7.

$$gCO_2 = \frac{C F t 44}{22414 \times 10^6} \quad (\text{Ecn. 6})$$

donde  $gCO_2$  es la masa de  $CO_2$  evolucionado (g),  $C$  la concentración de  $CO_2$  determinada y corregida por la curva de calibración (ppm),  $F$  la velocidad de flujo ( $scm^3 / min$ ),  $t$  el tiempo entre cada secuencia de medición (min), 22,414 el volumen de 1 mol de gas en  $cm^3$  en STP, 44 el peso molecular del dióxido de carbono (g / mol) y  $10^6$  el factor de conversión ppm.

$$\% \text{ Mineralización} = \frac{gCO_2 - gCO_2b}{g_{mat} \frac{\%C_{mat}}{100} \frac{44}{12}} \times 100 \quad (\text{Ecn. 7})$$

donde, *% de Mineralización* es el porcentaje de las moléculas de carbono convertidas en  $CO_2$ ,  $gCO_2 - gCO_2b$  la masa del total de  $CO_2$  acumulado menos el  $CO_2(g)$  del blanco,  $g_{mat}$  la masa del material de ensayo (g),  $\%C_{mat}$  el % de contenido de carbono del material de ensayo, 44 el peso molecular del dióxido de carbono, 12 el peso molecular del carbono.

En la Tabla A1, se presenta la relación de muestras que se sometieron al proceso de biodegradación en el Respirómetro de Medición Directa (DMR), incluyendo el blanco y la celulosa como indicadores del análisis.

**Tabla A1.** Relación de muestras analizadas en el proceso de biodegradación aerobia en un DMR.

MUESTRA	Envejecimiento (h)	Peso Muestra (g)	Contenido de C
Celulosa	0	8.0386	0.4354
Celulosa	0	8.0360	0.4354
Celulosa	0	8.0313	0.4354
Blanco	0	0.0000	0.0000
Blanco	0	0.0000	0.0000
Blanco	0	0.0000	0.0000
LLDPE-0H	0	8.0010	0.8487
LLDPE-0H	0	8.0013	0.8487
LLDPE-0H	0	7.9995	0.8487
LLDPE	200	7.8544	0.8487
LLDPE	200	7.8492	0.8487
LLDPE	200	7.8657	0.8487
LLDPE/ATP	200	6.6323	0.6700

LLDPE/ATP	200	6.6290	0.6700
LLDPE/ATP	200	6.6281	0.6700
LLDPE/ATP-T1	200	6.6595	0.6700
LLDPE/ATP-T1	200	6.6595	0.6700
LLDPE/ATP-T1	200	6.6715	0.6700
LLDPE/ATP-T2	200	6.9969	0.6700
LLDPE/ATP-T2	200	6.9957	0.6700
LLDPE/ATP-T2	200	6.9994	0.6700





SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

RÚBRICA PARA LA APROBACIÓN DE LA CONCLUSIÓN DE TESIS, LA INTEGRACIÓN DEL COMITÉ DE EVALUACIÓN DE TESIS, Y EL JURADO CALIFICADOR DEL EXAMEN DE DOCTORADO

SECCIÓN 1. SOLICITUD DE APROBACIÓN DE CONCLUSIÓN DE TESIS, Y SUGERENCIA DE PROFESORES A INTEGRAR EL COMITÉ DE EVALUACIÓN DE TESIS

Esta Sección 1 se debe llenar por parte del Director de Tesis.

Nombre del Estudiante	Rodolfo López González		
Programa Educativo	Doctorado en Ingeniería de Materiales		
Título de la Tesis	Efectos morfológicos y estructurales de nanopartículas de óxidos semiconductores en la fotocatalización de biopolímeros		
Director de la Tesis	Dra. Sofía Vázquez Rodríguez		
Co-Director de la Tesis (si aplica)	Dr. Azael Martínez de la Cruz		
Línea de Generación y Aplicación del Conocimiento LGAC	Desarrollo de Materiales		
Fecha de Aprobación del Registro de Tesis	ago 1, 2011		(mes/día/año)

En virtud de que a juicio del Director de Tesis, el trabajo de Investigación y la redacción del trabajo de tesis cuentan con la calidad, el alcance, la originalidad y el Impacto, acorde a lo establecido en su correspondiente Programa Educativo, por este medio el propio Director de la Tesis avala la conclusión del trabajo antes mencionado.

Asimismo, por este medio se sugiere que el Comité de Evaluación de Tesis sea Integrado por los profesores que se listan a continuación:

Nombre del Profesor (propuesto como Presidente del Jurado de Examen)	Dra. Selene Sepúlveda Guzman			
Competencia en Investigación Acreditada en la LGAC	Síntesis de nanoestructuras y su caracterización, fotocatalisis.			
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input checked="" type="checkbox"/>	NO	<input type="checkbox"/>

Nombre del Profesor (propuesto como Secretario del Jurado de Examen)	Dr. David Avellaneda Avellaneda			
Competencia en Investigación Acreditada en la LGAC	Síntesis de nanoestructuras y su caracterización.			
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input checked="" type="checkbox"/>	NO	<input type="checkbox"/>





Nombre del Profesor (propuesto como Primer Vocal del Jurado de Examen)				
Dra. María Guadalupe Sánchez Angulano				
Competencia en Investigación Acreditada en la LGAC				
Síntesis y degradación de polímeros.				
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	No <input checked="" type="checkbox"/>

Nombre del Profesor (propuesto como Segundo Vocal del Jurado de Examen)				
Dra. Daniel Sánchez Martínez				
Competencia en Investigación Acreditada en la LGAC				
Fotocatalistas de materiales orgánicos.				
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	No <input checked="" type="checkbox"/>

Nombre del Profesor (propuesto como Tercer Vocal del Jurado de Examen)				
Dr. Francisco Javier Rodríguez González				
Competencia en Investigación Acreditada en la LGAC				
Degradación y Biodegradación de Biopolímeros				
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	No <input checked="" type="checkbox"/>

Atentamente,

Ciudad Universitaria, oct 7, 2021

Dra. Sofia Vázquez Rodríguez  
Director de Tesis





### DICTAMEN DE TESIS

#### INFORMACIÓN DE LA TESIS

<b>Autor</b>	Rodolfo López González
<b>Título</b>	Efectos morfológicos y estructurales de nanopartículas de óxidos semiconductores en la fotooxidación de biopolímeros
<b>Programa Educativo</b>	Doctorado en Ingeniería de Materiales
<b>Director</b>	Dra. Sofía Vázquez Rodríguez
<b>Co-Director (si aplica)</b>	Dr. Azael Martínez de la Cruz
<b>Revisores (nombre, dependencia, institución, empresa)</b>	Dr. Selene Sepúlveda Guzmán, FIME Dr. David Avellaneda Avellaneda, FIME Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano, FCQ UANL Dr. Daniel Sánchez Martínez, FIC UANL Dr. Francisco Javier Rodríguez González, CIQA

En mi carácter de Coordinador Académico del Programa Educativo arriba indicado, y con fundamento en los Informes de Evaluación de Tesis emitidos por el Comité de Evaluación de Tesis, hago constar que fue desarrollada de acuerdo a la metodología científica y que el contenido del documento es legítimo (ver anexos). Presenta 15.00% de similitud con otros documentos según reporte emitido por Turnitin y contiene el nivel para la obtención del grado correspondiente.

Por lo anterior, la decisión final es que sea ACEPTADA para su defensa.

Cd. Universitaria, 11/1/21

Dr. Azael Martínez de la Cruz

Coordinador Académico del Programa Educativo

*Azael Martínez de la Cruz*



PROGRAMA DOCTORAL  
EN INGENIERÍA DE MATERIALES



Revisión: 2  
Vigente a partir de: 1 de agosto de 2021

Ciudad Universitaria Pedro de Alba s/n, C.P. 64065, A.P. 676 Suc. "P"  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tel: (81) 8442 0900 /  
Corre: 8426 4020 / Fax: (81) 8442 0904

## ANEXOS

Indicaciones: Favor de anexar el reporte de similitud de la tesis, firmado por el Director de Tesis.

Si existen publicaciones arbitradas o algún otro producto (como patente, diseño de utilidad, etc.) derivados del trabajo de tesis, anliste las referencias completas de los mismos. Si no, deje en blanco el siguiente recuadro.

- 1.- K.A. Bustos-Torres, S. Vázquez-Rodríguez\*, A. Martínez-de la Cruz, S. Sepúlveda-Guzmán, R. Benavides-Cantú, R. López-González, L.M. Torres-Martínez. Influence of the morphology of ZnO nanomaterials on photooxidation of polypropilene/ZnO composites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 68 (2017) 217-225. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.023>.
- 2.- R. López-González, S. Vázquez-Rodríguez\*, A. Martínez-de la Cruz, S. Sepúlveda-Guzmán, G. Morales, L.M. Torres-Martínez. Effects of different ZnO morphologies on poly( $\epsilon$ -caprolactone) UV-Vis stability. *Memorias XXIII International Material Research Congress 2014*



**SECCIÓN 2. PROPUESTA DE INTEGRACIÓN DEL COMITÉ DE EVALUACIÓN DE TESIS**

Esta Sección 2 se debe llenar por parte del Coordinador Académico del Programa Educativo.

Nombre del Estudiante	Rodolfo López González	
Programa Educativo	Doctorado en Ingeniería de Materiales	
Título de la Tesis	Efectos morfológicos y estructurales de nanopartículas de óxidos semiconductores en la fotocodación de biopolímeros	
Director de la Tesis	Dra. Sofía Vázquez Rodríguez	
Co-Director de la Tesis (si aplica)	Dr. Azael Martínez de la Cruz	
Línea de Generación y Aplicación del Conocimiento LGAC	Desarrollo de Materiales	
Fecha de Aprobación del Registro de Tesis	Aug 1, 2011	(mes/día/año)

Por este medio se manifiesta que existe congruencia entre el Programa Educativo, la línea de investigación desarrollada en el trabajo de tesis, las trayectorias académicas de los profesores, y los atributos que éstos han de tener para formar parte de los Comités de Evaluación de Tesis en el Posgrado de la FIME, en particular, que los miembros del Jurado Calificador del Examen deben tener al menos tres años de haber obtenido su grado de doctor. Asimismo, deben haber transcurrido al menos cuatro años, en caso de que el miembro del jurado haya sido dirigido académicamente o en investigación por el mismo director del presente trabajo de tesis. Por lo antes expuesto, el Coordinador Académico del Programa Educativo, por este medio Propone que el Comité de Evaluación de Tesis del trabajo antes mencionado esté integrado por los siguientes profesores:

Nombre del Profesor	Dra. Selene Sepúlveda Guzmán			
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input checked="" type="checkbox"/>	No	<input type="checkbox"/>
Nombre del Profesor	Dr. David Avellaneda Avellaneda			
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input checked="" type="checkbox"/>	No	<input type="checkbox"/>
Nombre del Profesor	Dra. María Guadalupe Sánchez Anquiano			
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input type="checkbox"/>	No	<input checked="" type="checkbox"/>
Institución de Afiliación	Facultad de Ciencias Químicas-UANL			
Nombre del Profesor	Dr. Daniel Sánchez Martínez			
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input type="checkbox"/>	No	<input checked="" type="checkbox"/>
Institución de Afiliación	Facultad de Ingeniería Civil-UANL			





Nombre del Profesor	Dr. Francisco Javier Rodríguez González			
Pertenece al Núcleo Académico del Programa Educativo	SI	<input type="checkbox"/>	No	<input checked="" type="checkbox"/>
Institución de Afiliación	Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)			

Asimismo, el Coordinador Académico del Programa Educativo, por este medio Propone que el Jurado Calificador del Examen Doctoral del trabajo antes mencionado esté integrado por los siguientes profesores:

Presidente	Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Secretario	Dr. David Avellaneda Avellaneda
Primer Vocal	Dra. María Guadalupe Sánchez Angulano
Institución de Afiliación (en caso de ser externo a la FIME)	Facultad de Ciencias Químicas-UANL
Segundo Vocal	Dr. Daniel Sánchez Martínez
Institución de Afiliación (en caso de ser externo a la FIME)	Facultad de Ingeniería Civil-UANL
Tercer Vocal	Dr. Francisco Javier Rodríguez González
Institución de Afiliación (en caso de ser externo a la FIME)	Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

Atentamente,

Ciudad Universitaria, Nov 1, 2021

*Azael Martínez de la Cruz*

Dr. Azael Martínez de la Cruz

  
 Coordinador Académico


PROGRAMA DOCTORAL  
EN INGENIERÍA DE MATERIALES

Ciudad Universitaria Pedro de Alarcón, C.P. 66455, A.P. 036 Suc. "P"  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tel: (81) 8333-0900 /  
Cont.: 8333-4000 / Fax: (81) 8333-0904





**SECCIÓN 3. APROBACIÓN, POR PARTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA EDUCATIVO, DE LA CONCLUSIÓN DE LA TESIS Y DE LA INTEGRACIÓN DEL COMITÉ DE EVALUACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO**

Esta Sección 3 se debe llenar por parte de la Comisión Académica del Programa Educativo.

Nombre del Estudiante	Rodrigo López González
Programa Educativo	Doctorado en Ingeniería de Materiales
Título de la Tesis	Efectos morfológicos y estructurales de nanopartículas de óxidos semiconductores en la fotopolimerización de epóxidos
Director de la Tesis	Dra. Sofía Vázquez Rodríguez
Co-Director de la Tesis (si aplica)	Dr. Azael Martínez de la Cruz

En virtud de que el trabajo de tesis desarrollado se encuentra debidamente documentado, acorde a las características, métodos, alcances, aportaciones y originalidad que establece el Programa Educativo, por este medio se propone que sea reconocido el trabajo de tesis como un documento concluido. Por lo anterior, se procede a la Integración del Comité de Evaluación de Tesis, procurando la congruencia entre el Programa Educativo, la línea de Investigación desarrollada en el trabajo de tesis, las trayectorias académicas de los profesores, y los atributos que éstos han de tener para formar parte del Jurado Calificador del Examen Doctoral en el Posgrado de la FIME, en particular, que los miembros del Jurado Calificador deben tener al menos tres años de haber obtenido su grado de doctor. Asimismo, deben haber transcurrido al menos cuatro años, en caso de que el miembro del jurado haya sido dirigido académicamente o en Investigación por el mismo director del presente trabajo de tesis.

Por lo antes expuesto, la Comisión Académica del Programa Educativo, por este medio propone que el Comité de Evaluación de Tesis del trabajo antes mencionado esté integrado por los siguientes profesores:

**(Nombres completos de los profesores, incluyendo el grado académico)**

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Dr. David Avellaneda Avellaneda
Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano
Dr. Daniel Sánchez Martínez
Dr. Francisco Javier Rodríguez González

Asimismo, la Comisión Académica del Programa Educativo, por este medio propone que el Jurado de Examen Doctoral del trabajo antes mencionado esté integrado por los siguientes profesores:







Presidente	Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Secretario	Dr. David Avellaneda Avellaneda
Primer Vocal	Dra. María Guadalupe Sánchez Angulano
Segundo Vocal	Dr. Daniel Sánchez Martínez
Tercer Vocal	Dr. Francisco Javier Rodríguez González

Atentamente,  
 "Aere Flamma Veritatis"  
 Ciudad Universitaria a Nov 3, 2021


Los Miembros de la Comisión Académica del Programa Educativo.

  
 Dra. Ana María Guzmán Hernández  
 Nombre y firma

  
 Dr. Domingo I. García Gutiérrez  
 Nombre y firma

  
 Dra. Bindu Krishnan  
 Nombre y firma

  
 Dr. René F. Cienfuegos Peláez  
 Nombre y firma

  
 Dr. Martín E. Reyes Melo  
 Nombre y firma







**SECCIÓN 4. APROBACIÓN, POR PARTE DEL COMITÉ DE DOCTORADO, DE LA CONCLUSIÓN DE LA TESIS Y DE LA INTEGRACIÓN DEL COMITÉ DE EVALUACIÓN DE TESIS**

Esta Sección 4 se debe llenar por parte del Comité de Doctorado de la FIME.

Nombre del Estudiante	Rodolfo López González
Programa Educativo	Doctorado en Ingeniería de Materiales
Título de la Tesis	Efectos morfológicos y estructurales de nanopartículas de óxido semiconductor en la fotocatalisis de biopolímeros
Director de la Tesis	Dra. Sofía Vázquez Rodríguez
Co-Director de la Tesis (si aplica)	Dr. Azael Martínez de la Cruz

En virtud de que el trabajo de tesis desarrollado se encuentra debidamente documentado, acorde a las características, métodos, alcances, aportaciones y originalidad que establece el Programa Educativo, por este medio se propone que sea reconocido el trabajo de tesis como un documento concluido. Por lo anterior, se procede a la Integración del Comité de Evaluación de Tesis, procurando la congruencia entre el Programa Educativo, la línea de investigación desarrollada en el trabajo de tesis, las trayectorias académicas de los profesores, los atributos que éstos han de tener para formar parte del Jurado Calificador del Examen Doctoral en el Posgrado de la FIME, en particular, que los miembros del Jurado Calificador deben tener al menos tres años de haber obtenido su grado de doctor. Asimismo, deben haber transcurrido al menos cuatro años, en caso de que el miembro del jurado haya sido dirigido académicamente o en investigación por el mismo director del presente trabajo de tesis.

Por lo antes expuesto, el Comité de Doctorado de la FIME, por este medio designa al Comité de Evaluación de Tesis del trabajo antes mencionado, mismo que estará integrado por los siguientes profesores:

**(Nombres completos de los profesores, incluyendo el grado académico)**

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Dr. David Avellaneda Avellaneda
Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano
Dr. Daniel Sánchez Martínez
Dr. Francisco Javier Rodríguez González

Asimismo, el Comité de Doctorado de la FIME, por este medio designa el Jurado de Examen Doctoral del trabajo antes mencionado, que estará integrado por los siguientes profesores:

Presidente	Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Secretario	Dr. David Avellaneda Avellaneda
Primer Vocal	Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Segundo Vocal	Dr. Daniel Sánchez Martínez
Tercer Vocal	Dr. Francisco Javier Rodríguez González

Atentamente,  
 "Aere Flamma Ventalis"  
 Ciudad Universitaria a Nov 8, 2021

Los Miembros del Comité de Doctorado de la FIME.

Dr. César Emilio Villarreal Rodríguez  
 Nombre y firma

Dr. Azael Martínez de la Cruz  
 Nombre y firma

Dr. Ernesto Vázquez Martínez  
 Nombre y firma

Dr. Pedro López Cruz  
 Nombre y firma

Dr. Simón Martínez Martínez  
 Nombre y firma



Ciudad Universitaria Pedro de Alarcón s/n, C.P. 66450, A.P. 20000, "A"  
 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tels. (81) 8333 2000 /  
 (81) 8333 4000 / Fax: (81) 8333 4000

