

Centro de Investigación en Materiales Avanzados  
Unidad Monterrey  
Posgrado



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOCOMPUESTOS  $\text{CeO}_2$ ,  
 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  EN UNA MATRIZ POLIACRÍLICA PARA SU APLICACIÓN  
COMO FILTRO ÓPTICO**

Tesis que como requisito para obtener el grado de  
Maestría en Nanotecnología presenta:

Ing. Hilariona Martínez

Ing. Yolanda Berenice Torres Ruiz

Directores de tesis:

Dra. Liliana Licea Jiménez

Dr. Sergio Alfonso Pérez García

Apodaca, N.L. a 02 de Agosto de 2017.

## **Agradecimiento**

Agradecemos a Dios primero que nada por acompañarnos y guiarnos a lo largo de la maestría, por ser nuestra luz, fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarnos una vida llena de nuevos aprendizajes y experiencias.

También le damos gracias a nuestras familias que siempre nos apoyaron en los momentos difíciles.

A CONACyT por darnos la beca y la oportunidad para adquirir nuevos conocimientos. A nuestros asesores de tesis Dra. Liliana Licea Jiménez y Dr. Sergio Alfonso Pérez García, por su apoyo incondicional y orientación para el desarrollo de la tesis.

A CIMAV por aceptarnos en sus instalaciones y en especial el laboratorio de Nanocompuestos base Polimérica, así como las personas involucradas en los laboratorios Dr. Miguel Velasco Soto y Dr. Arturo Vazquez Velazquez por su apoyo, dedicación de tiempo, su amabilidad, buena disposición y paciencia.

A la coordinación de Universidades Tecnológicas y en particular a la Universidad Tecnológica Gral. Mariano Escobedo y Universidad Tecnológica de Coahuila por apoyarnos y darnos de oportunidad de tener el grado de maestría.

A cada una de las personas que han formado parte de nuestra trayectoria profesional por su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía en los momentos más difíciles de nuestras vidas. ¡GRACIAS!

## ÍNDICE

RESUMEN

ABSTRACT

### CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN 1

### CAPÍTULO II

2. ANTECEDENTES	3
2.1 Aspectos generales de la nanotecnología	3
2.2 Nanocompuestos	4
2.3 Nanocompuestos de matriz polimérica	5
2.3.1 Ácido acrílico como matriz polimérica	7
2.4 Nanopartículas de CeO <sub>2</sub> y SiO <sub>2</sub> como reforzantes: características e importancia	7
2.4.1 Nanopartículas de dióxido de cerio	8
2.4.2 Nanopartículas de dióxido de silicio	9
2.5 Métodos de depósito de material nanocompuesto	10
2.5.1 Método de moldeo por centrifugación	10
2.6 Técnica de curado por UV	11
2.7 Técnicas de caracterización	12
2.8 Propiedades ópticas de los materiales seleccionados	12
2.8.1 Radiación electromagnética	12
2.8.2 Radiación solar	13
2.9 Aplicaciones como filtros ópticos	14

### CAPÍTULO III

3. Justificación	16
------------------	----

#### **CAPÍTULO IV**

4. Hipótesis y objetivos	17
4.1 Hipótesis	17
4.2 Objetivo general	17
4.2.1 Objetivos particulares	17

#### **CAPÍTULO V**

5. Materiales y equipos	19
5.1 Reactivos	19
5.2 Equipos	19

#### **CAPÍTULO VI**

6. Metodología	20
6.1 Metodología general	20
6.2 Preparación de sustrato	21
6.3 Preparación de dispersiones de NP's	22
6.4 Incorporación de las NP's en la matriz polimérica poliacrílica	22
6.5. Depósito del nanocompuesto: obtención del recubrimiento	23
6.6 Curado por ultravioleta (UV)	23
6.7 Técnicas de caracterización	24

#### **CAPÍTULO VII**

7. Resultados	26
7.1 Morfología de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> y SiO <sub>2</sub>	26
7.2 Dispersiones de las nanopartículas de CeO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	27
7.3 Preparación de nanocompuesto: incorporación de NP's en la matriz polimérica	29
7.3.1 Potencial de hidrógeno (pH)	30

7.3.2 Caracterización de las dispersiones por medio de dispersión dinámica de luz (DLS)	31
7.3.3 Caracterización de las dispersiones por determinación de potencial Z	32
7.4 Caracterización visuales de los recubrimientos desarrollados	33
7.5 Caracterización óptica de los recubrimientos mediante espectroscopía ultravioleta (UV-Vis)	33
7.6 Morfología de los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)	37

## **CAPÍTULO VIII**

Conclusiones	38
--------------	----

## **CAPÍTULO IX**

Recomendaciones	39
-----------------	----

Referencias	40
-------------	----

Anexos	43
--------	----

A1.1 Técnicas de caracterización óptica	43
---	----

A1.2 Ultravioleta-visible	43
---------------------------	----

A1.3 Infrarroja	45
-----------------	----

A2 DLS	48
--------	----

A3 Potencial Z	51
----------------	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de la estructura del CeO <sub>2</sub>	8
Figura 2. Representación esquemática de la estructura del SiO <sub>2</sub>	9
Figura 3. Espectro de radiación electromagnética	12
Figura 4. Procedimiento general para la obtención de recubrimientos de CeO <sub>2</sub> /poliacrílico, SiO <sub>2</sub> /poliacrílico, CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> /poliacrílico	20
Figura 5. Fotografía del baño ultrasónico 2510 BRANSON	21
Figura 6. Fotografía de la sonda ultrasónica empleada	22
Figura 7. Fotografía del equipo de moldeo por centrifugación	23
Figura 8. Fotografía del equipo UV visible CL-1000	24
Figura 9. Fotografía del equipo Zeta sizer/MPT-Z	24
Figura 10. Fotografía del equipo UV-Vis-NIR Cary 5000 (Varian)	25
Figura 11. Fotografía del equipo is50FT-IR (Nicolet)	25
Figura 12. Micrografías obtenidas por SEM a diferentes magnificaciones para las muestras de a) y b) CeO <sub>2</sub> , c) y d) SiO <sub>2</sub>	26
Figura 13. Fotografía mediante microscopía óptica a 10x de la dispersión de 0.05 % p/v de CeO <sub>2</sub>	27
Figura 14. Fotografía mediante microscopía óptica a 10x de la dispersión de 0.10 % p/v de CeO <sub>2</sub>	28
Figura 15. Dispersión de CeO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> a concentración 0.05% p/v	29
Figura 16. Fotografía de los recubrimientos desarrollado por la técnica de spin coating	33
Figura 17. Espectros de transmisión ultravioleta-visible de recubrimientos a 0.1% de a) CeO <sub>2</sub> /poliacrílico, b) CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> /poliacrílico y c) CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> /poliacrílico para sistemas de 1 capa	34
Figura 18. Espectros de transmisión ultravioleta-visible de recubrimientos	

a 0.5% p/v de a) CeO<sub>2</sub>/poliacrílico, b) CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/poliacrílico y c) CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/poliacrílico para sistemas de 1 capa 35

Figura 19. Espectros de transmisión ultravioleta-visible de recubrimientos

a 0.5% p/v de a) CeO<sub>2</sub>/poliacrílico, b) CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/poliacrílico y c) CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/poliacrílico para sistemas de 3 capas 36

Figura 20. a) Micrografía del nanocompuesto de CeO<sub>2</sub>, b) Micrografía del nanocompuesto de SiO<sub>2</sub>, c) Micrografía del nanocompuesto de

CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> a una concentración de 0.5% 37

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Definición de las nanopartículas usadas como refuerzo en función del número de dimensiones nanométricas en su morfología	6
Tabla 2. Nombres e información general para el ácido acrílico	7
Tabla 3. Tiempos óptimos a diferentes concentraciones de NPs en agua desionizada	28
Tabla 4. Tiempos óptimos para cada sistema a diferentes concentraciones de nanopartículas en la matriz polimérica	29
Tabla 5. pH de las dispersiones de NPs en ácido acrílico a distintas concentraciones	30
Tabla 6. Resultados de DLS para las dispersiones a diferentes Concentraciones	31
Tabla 7. Recopilación de potenciales Z para las dispersiones a diferentes concentraciones	32



## RESUMEN

En el amplio campo de la nanotecnología, los nanocompuestos de base polimérica se han convertido en un área prominente para la investigación y el desarrollo tecnológico. Las propiedades ópticas de nanocompuestos poliméricos son críticas para su aplicación en algunos campos, tales como filtros ópticos.

En el presente trabajo se realizó el desarrollo de nanocompuestos poliméricos, donde se incorporaron nanopartículas de óxidos metálicos, en particular de dióxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) y dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) en una matriz polimérica de ácido acrílico. El método de preparación de los materiales nanocompuestos se realizó vía húmeda mediante polimerización *in situ*, realizando el depósito de recubrimientos por la técnica del moldeo por centrifugación sobre substratos de vidrio, los sistemas fueron curados mediante radiación UV.

La caracterización se realizó por las técnicas: dispersión dinámica de luz (DLS), potencial Z, microscopio electrónica de barrido (MEB), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopía infrarroja (FTIR).

El objetivo del estudio fue conocer la influencia de la incorporación de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , así como su mezcla  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  en las propiedades ópticas de los recubrimientos obtenidos. Los recubrimientos permitieron obtener mejoras en las propiedades ópticas como es transparencia, permitiendo transmitir la luz visible.

## **ABSTRACT**

In the vast field of nanotechnology, polymer-based nanocomposites have become a prominent area for research and technological development. The optical properties of polymer nanocomposites are critical for their application in some fields, such as optical filters.

In the present work, polymer nanocomposites were developed. The nanoparticles of metallic oxides, in particular cerium dioxide ( $\text{CeO}_2$ ) and silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) were incorporated in a polymer matrix of acrylic acid. The preparation method of the nanocomposite materials was carried out via in-situ polymerization, placing the materials by spin coating on glass substrates, followed by UV curing of the films.

The characterization was performed by means of dynamic light scattering (DLS), zeta potential, scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and infrared spectroscopy (FTIR).

The objective of the study was to understand the influence in the optical properties of the coatings obtained by the incorporation of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, as well as their mixture. The coatings allowed to improve the optical properties such as transparency.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, la demanda de materiales con aplicaciones ópticas ha crecido considerablemente debido a la necesidad de materiales transparentes y ópticamente funcionales. Estas aplicaciones van desde materiales de alto desempeño, filtros ópticos hasta recubrimientos transparentes duros e incluso suaves empleados como capas de protección o de barrera.

La síntesis de nanopartículas (NP's) por diferentes métodos, la dispersión de las mismas en alguna matriz para formar un nanocompuesto y así explotar sus extraordinarias propiedades ha sido el objetivo de muchos estudios.

A la fecha se han investigado y desarrollado un importante número de trabajos en el área de materiales nanocompuestos para aplicaciones ópticas. Estos materiales nanocompuestos generalmente son preparados embebiendo una fase funcionalmente óptica dentro de una matriz transparente y procesable; mediante lo cual las propiedades ópticas pueden ser utilizadas en aplicaciones tecnológicas como películas o fibras.

Las nanopartículas de óxidos metálicos poseen propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas apropiadas para diversas aplicaciones [1][2], las cuales al ser incorporadas en una matriz polimérica dan lugar a materiales de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones como materiales funcionales. Además de su uso como filtros ópticos, existe un gran interés en lograr absorbedores ópticos que se extiendan desde la región visible hasta el UV del espectro solar.

Adicionalmente, los nanocompuestos poliméricos tienen propiedades excepcionales para posibles aplicaciones protectoras incluyendo la resistencia al

rayado sobre los filtros ópticos como los cristales de la ventana, las pantallas, las capas de protección y las películas de grabación de almacenamiento óptico [3][4].

La presente tesis se enfocó en el estudio de las propiedades ópticas de nanocompuestos poliméricos desarrollados mediante la incorporación de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  en una matriz poliacrítica, que permitan la obtención de recubrimientos sobre vidrio, los cuales modifiquen sus propiedades ópticas en la región UV.

# CAPÍTULO II

## ANTECEDENTES

### 2.1 Aspectos generales de la nanotecnología

La nanotecnología tiene sus inicios en los años 60 cuando Richard Feynman, padre de la nanotecnología, trabajó de forma experimental sobre la síntesis de pequeñas partículas metálicas, con el tiempo Feynman desarrolló los materiales desde una nueva perspectiva así como la manipulación y el control de objetos pequeños. En los años 80 la nanotecnología alcanzó un gran impacto científico incluyendo la innovación de métodos para el estudio y fabricación de nanoestructuras. Desde entonces, la evolución de la nanotecnología continuó con importantes descubrimientos de nanomateriales tales como nanopartículas, fulerenos, nanotubos de carbono y recientemente grafeno [5].

La nanotecnología es un campo en continuo progreso que avanza rápidamente, contribuyendo así a un alto nivel de progresos científicos y tecnológicos. De manera general, la nanotecnología lleva a cabo la incorporación, manufactura y aplicación de materiales del orden nanométrico, por ejemplo nanopartículas. Debido a las dimensiones de estos nanomateriales, las propiedades físicas y químicas que presentan son significativamente diferentes a los materiales a nivel macroscópico, incluso se han obtenido propiedades diferentes. Actualmente se desarrollan nuevos materiales dentro de la investigación, la innovación y desarrollo en diferentes tipos de materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y nanocompuestos [6].

En particular, la incorporación de nanopartículas en materiales a nivel microscópico puede dar lugar a novedosas propiedades, sin alterar las

propiedades inherentes al material en bulto. Los compuestos poliméricos con nanopartículas son de interés tanto científico así como tecnológico. Recientemente, el diseño y la preparación de nuevos materiales han sido ampliamente estudiados en términos de la combinación de las propiedades de nanopartículas y matrices poliméricas.

## **2.2 Nanocompuestos**

Alrededor de 1860 se inició con los primeros estudios sobre partículas coloidales, las cuales presentan un tamaño que oscila entre 1 - 100 nanómetros, así fue que los científicos empezaron a estudiar materiales del rango nanométrico.

Desde hace unas décadas se empezaron a investigar las propiedades de los mismos buscando así explicar el comportamiento de los materiales a escala real. Al investigar observaron las mejoras que se otorgaban a éstos, con la incorporación de las nanopartículas a modo de refuerzo en diversas matrices, de aquí que se originaron los nanocompuestos, lo cual atrajo la atención de los investigadores. En los años 80, los nanocompuestos poliméricos fueron inicialmente desarrollados en los laboratorios de investigación de la empresa Toyota, siendo dentro de sus automóviles una de las primeras aplicaciones en el campo automotriz. Desde entonces el estudio y aplicaciones han tomado gran relevancia a nivel mundial [7]. Toyota fue la primera empresa en patentar un híbrido de matriz polimérica de poliamida 6 reforzada con montmorillonita cuya aplicación era en el sector automotriz [8][9].

Esta nueva generación de materiales, resultado de las actividades en el campo de investigación, abrirá las puertas para usos prometedores en diversas áreas como: la óptica, electrónica, mecánica, energía, medio ambiente, por ejemplo como recubrimientos inteligentes funcionales, celdas solares, catalizadores, sensores, etc.

### 2.3 Nanocompuestos de matriz polimérica

Por definición, los nanocompuestos, son materiales creados por dos o más constituyentes en donde al menos uno de estos tiene dimensiones en escala nanométrica, también llamados material multifase. Los materiales nanocompuestos híbridos (orgánicos-inorgánicos) son creados como resultado de la incorporación de nanopartículas a una matriz polimérica logrando atraer la atención en los últimos años, debido a sus sorprendentes propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas originando un material híbrido multifuncional [10].

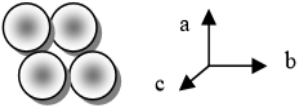
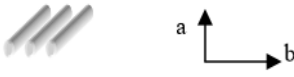

Dentro de los materiales nanocompuestos se pueden diferenciar tres tipos de matrices: metálica, cerámica o polimérica y varios tipos de refuerzo: como fibras continuas o cortas (elementos en forma de hilo), hojuelas, nanopartículas, y estructuras laminares [11].

Las propiedades de los nanocompuestos no solo dependen de sus condiciones iniciales, sino también de la morfología del reforzante y de sus características interfaciales. La morfología de los nanocompuestos depende del método de incorporación y dispersión de las nanopartículas [12].

Una de las clasificaciones de los nanocompuestos de matriz polimérica y refuerzo inorgánico es (ver Tabla 1):

- Una dimensión nanométrica, 1ND: en los nanocompuestos 1ND las nanopartículas presentan morfología laminar.
- Dos dimensiones nanométricas, 2ND: en los nanocompuestos 2ND las nanopartículas presentan una morfología fibras.
- Tres dimensiones nanométricas, 3ND: en los nanocompuestos 3ND las nanopartículas presentan una morfología esférica [13].

Tabla 1. Definición de las nanopartículas usadas como refuerzo en función del número de dimensiones nanométricas en su morfología [13].

Dimensión	Tamaño	Morfología	Ejemplos
3ND	a,b,c: 1-100nm		Partículas de sílice Carbono Fullerenos Alófanos
2ND	a,b: 1-100nm c > 100nm		Nanocables metálicos (hilos) Nanofibras (sepiolita) Nanotubos(carbono)
1ND	a,b > 100nm c: 1-100nm		Esmectitas y caolitas Hidróxidos de doble capa (LDH)

Un polímero es simplemente una molécula muy grande formada por la unión de muchas moléculas más pequeñas llamadas monómeros [14]. El proceso químico por el cual los monómeros se combinan químicamente en polímeros moleculares de cadena larga se denomina polimerización [15].

Según su comportamiento térmico los polímeros en función de su tipo de enlace o unión pueden ser clasificados como: termoplásticos y termofijos o termoestables.

En aplicaciones estructurales, los materiales de refuerzo son los constituyentes principales que soportan los esfuerzos mecánicos, debido a sus elevados valores de resistencia y rigidez. Análogamente, en el caso de aplicaciones electrónicas, la carga aporta las propiedades eléctricas o magnéticas requeridas para cada aplicación particular. La matriz por su parte, tiene la función de ligar el material de refuerzo, protegerlo del deterioro por agentes externos y asegurar una distribución estable y homogénea [16].

Dentro de los nanocompuestos, los de matriz polimérica se caracterizan por su ligereza, bajo costo y procesabilidad.

Los nanocompuestos de matriz polimérica tienen un campo de aplicación en filtros ópticos, recubrimientos protectores, protección eléctrica, etc.



### 2.3.1 Ácido acrílico como matriz polimérica

En el presente trabajo de tesis el polímero utilizado para la preparación de nanocompuestos fue el ácido acrílico (ver Tabla 2).

El ácido acrílico es el ácido carboxílico insaturado más simple con la presencia de un grupo vinilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) se polimeriza rápidamente y con facilidad si no está debidamente inhibido. Es un líquido de baja viscosidad e incoloro, miscible en agua, alcoholes y otros solventes orgánicos. La polimerización descontrolada es rápida y puede ser muy violenta, generando grandes cantidades de calor que aumentarán la presión. Este aumento de presión causa el escape de vapor caliente y de polímero que puede auto incendiarse [17].

Tabla 2. Nombres e información general del ácido acrílico

Nombre Químico	Ácido acrílico
Nombre común	Ácido acrílico
Sinónimos	Ácido propenóico Ácido acroleico Ácido vinilfórmico
Número de registro CA	79-10-7
Formula química	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$
Formula estequiométrica	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$
Número en las Naciones Unidas	UN2218

### 2.4 Nanopartículas de $\text{CeO}_2$ y $\text{SiO}_2$ como reforzantes: características e importancia.

Como se ha mencionado la incorporación de nanopartículas en una matriz polimérica se ven reflejadas en un nuevo material con propiedades mejoradas, en esta tesis se hizo uso de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  como materiales

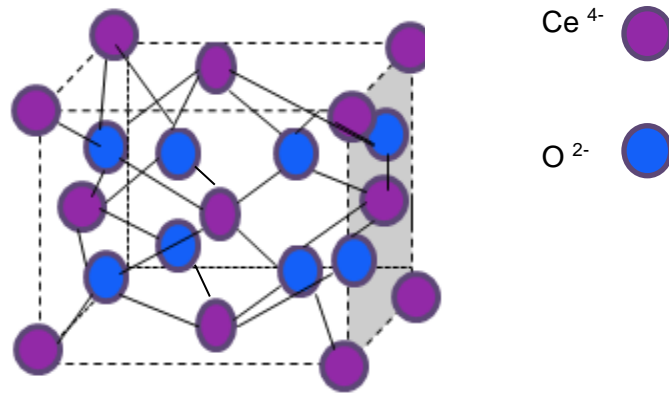
reforzantes, a continuación se presentan sus características relevantes al presente trabajo.

#### **2.4.1 Nanopartículas de dióxido de cerio**

Las nanopartículas (NP's) inorgánicas de óxidos metálicos poseen propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas apropiadas para diversas aplicaciones.

Las nanopartículas de dióxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) son de gran interés para el uso de propiedades ópticas y eléctricas por su configuración electrónica. El  $\text{CeO}_2$  tiene una estructura cristalina cúbica tipo fluorita (Figura 1) y es uno de los óxidos más importantes de las tierras raras debido a sus propiedades como es la absorción de la radiación ultravioleta, así mismo es un semiconductor con una banda de energía prohibida (band gap) de 3.2 eV [18][19][20].

Tiene la capacidad para asociarse en forma no estequiométrica con el oxígeno y la facilidad de obtener nanocristales de tamaño y morfología homogéneos por sus diferentes métodos de preparación. Se destacan su alta resistencia mecánica, su biocompatibilidad, alta capacidad de adsorción y almacenamiento de oxígeno. Entre las aplicaciones específicas se ha identificado potencial para la inhibición de corrosión de recubrimientos modificados en aleaciones de aluminio y titanio. Además, se ha establecido como un buen recubrimiento en aplicaciones como filtro ante la radiación ultravioleta en celdas solares [21].



**Figura 1. Representación esquemática de la estructura del CeO<sub>2</sub>.**

Otro uso importante de la aplicación del dióxido de cerio es por la capacidad que tiene de absorber luz UV, también se ha utilizado en los lentes para soldar y en materiales que requieren estabilización ante los efectos de la luz UV [22].

#### **2.4.2 Nanopartículas de dióxido de silicio**

Las nanopartículas de dióxido de silicio, se utilizan por su alta capacidad para bloquear la radiación solar, también se utiliza en la industria por su resistencia a la abrasión, aislamiento eléctrico y alta estabilidad térmica. A través de la dispersión se puede obtener el máximo de su potencial para lograr una dispersión uniforme en el sustrato, las nanopartículas de dióxido de silicio deben ser lo suficientemente pequeñas para no interferir con la luz visible y mantener la transparencia. El SiO<sub>2</sub> tiene una estructura tetraédrica (ver Figura 2).

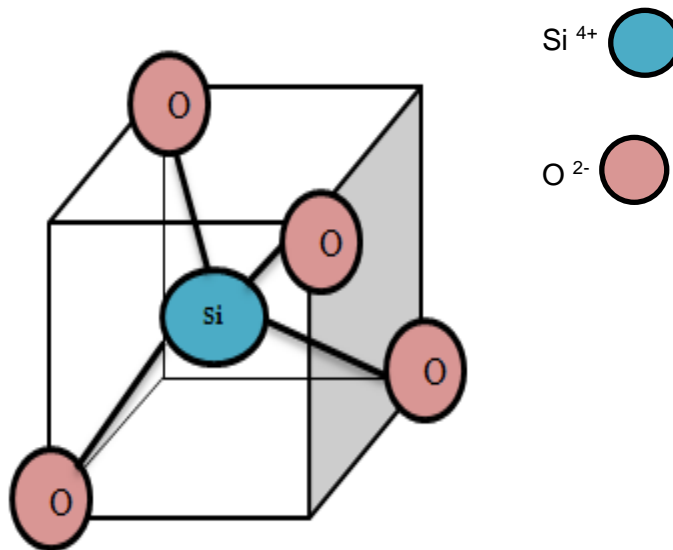


Figura 2. Representación esquemática de la estructura del  $\text{SiO}_2$ .

## 2.5 Métodos de depósito de material nanocompuesto

De manera general, existen diferentes métodos tanto físicos como químicos para lograr recubrimientos como son: moldeo por centrifugación, deposición química de vapor, recubrimientos por inmersión, litografía de interferencia, deposición electroforética, entre otros. En el presente trabajo de tesis se usó el moldeo por centrifugación (spin coating).

### 2.5.1 Método de moldeo por centrifugación

El moldeo por centrifugación es uno de los métodos estándar para la deposición de nanocompuestos o de recubrimientos de polímero sobre substratos planos. La técnica de moldeo por centrifugación o spin-coating consiste en depositar una cantidad del material de interés sobre el substrato; posteriormente, se hace girar a altas velocidades (1200rpm, 1250rpm y 1350rpm, según sea el caso) para lograr

la distribución uniforme del material sobre el mismo, gracias a la acción de la fuerza centrífuga.

Esta técnica es utilizada para la fabricación de recubrimientos altamente reproducibles de películas delgadas con alta uniformidad estructural. Esta técnica se aplica a soluciones tanto orgánicas como inorgánicas y sus mezclas, es uno de los métodos más usados, ya que se pueden usar tamaños de muestras muy pequeñas, lo que es accesible y atractivo para investigación.

El moldeo por centrifugación se utiliza en diversas aplicaciones tales como el recubrimiento de obleas de silicio fotorresistentes, pintura, filtros ópticos y membranas. Los recubrimientos protectores son ampliamente utilizados en aplicaciones industriales, por ejemplo contra la corrosión, la luz ultravioleta, humedad y el rayado. El área de los recubrimientos ópticos es versátil y contiene muchas aplicaciones donde el moldeo por centrifugación desempeña un rol importante [23].

## **2.6 Técnica de Curado por UV**

Los nanocompuestos curados por radiación UV combinan las ventajas de los procesos de curados por UV y la nanotecnología, de aquí que presenten propiedades únicas, así como potencial aplicación en campo de recubrimientos [24].

La demanda de materiales compuestos curables por radiación UV ha crecido en varios campos científicos e industriales, esto debido a que la tecnología de curado por UV ofrece varias ventajas como son reducción o ausencia de solventes, bajo consumo de energía, procesamiento en corto tiempo, entre otras.

La luz UV induce la polimerización y permite una transformación rápida del monómero líquido en una película sólida con ciertas propiedades físico-químicas y mecánicas.

La preparación y caracterización de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>/resina para propiedades mecánicas se ha estudiado de manera más profunda últimamente. Se estudiaron las fórmulas de curado UV con un alto contenido de partículas de nanosílica para preparar un recubrimiento con una mejor resistencia a la abrasión y el rayado [25]. En dicho estudio se injertaron moléculas de tri-alcoxilano en la superficie de las nanopartículas conformadas durante la dispersión de la matriz. Esta modificación permitió una mejor incorporación y mejoró la compatibilidad de las nanopartículas dentro de la resina de acrilato para el curado mediante radiación UV.

Después del curado UV, los compuestos de acrilato revelaron una resistencia al rayado y abrasión mucho más alta, así mismo mejoraron las propiedades de abrasión comparada con las películas de acrilato finas [26].

## **2.7 Técnicas de caracterización**

Las técnicas utilizadas para el estudio de las películas delgadas permiten conocer sus propiedades físicas. En nuestro caso para estudiar las películas se usaron técnicas de caracterización ópticas como la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopía infrarrojo (IR) y técnicas morfológicas como el microscopio electrónico de barrido (MEB). La información que se obtiene de las técnicas de caracterización es complementaria, como la espectroscopía UV-Vis nos permite conocer entre otras cosas, la energía de la banda prohibida del material y la dependencia con la energía de la transmitancia en la región de ventana óptica. La espectroscopía infrarroja, permite detectar la presencia de compuestos inorgánicos en los materiales incluyendo en películas delgadas. Con la técnica de la caracterización morfológica, la información que se obtiene es referente a su distribución y morfología de las nanopartículas en la matriz. Finalmente la información de UV-Vis permite un conocimiento del material para su posible aplicación como filtros ópticos. En el Anexo 1 se describen los principios y detalles de las técnicas de caracterización empleadas.

## **2.8 Propiedades ópticas de los materiales seleccionados.**

### **2.8.1 Radiación Electromagnética**

El espectro electromagnético abarca desde las radiaciones de los rayos gamma ( $\gamma$ ) emitidos por materiales radioactivos y longitudes de ondas de  $10^{-12}$  m ( $10^{-3}$ nm), hasta las ondas de radiofrecuencia con longitudes de onda de  $10^{-5}$  m pasando por rayos X, ultravioleta, visibles e infrarrojos [27], (ver Figura 3).

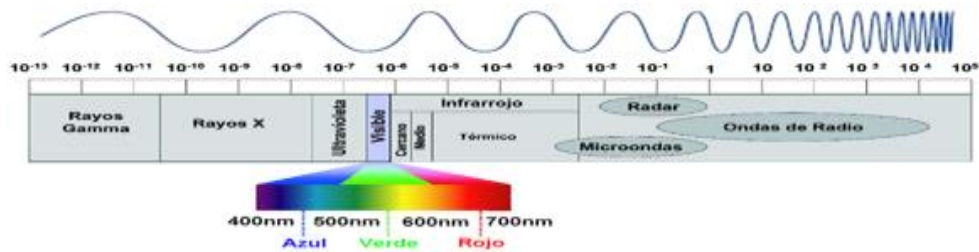


Figura 3. Espectro de radiación electromagnética.

## 2.8.2 Radiación solar

La radiación solar es el flujo de energía que recibimos en forma de ondas electromagnéticas de diferentes frecuencias como: luz visible, que estimula la retina; infrarroja, responsable de la sensación de calor y la ultravioleta (es una radiación no ionizante, que abarca el intervalo de longitudes de onda de 100 a 400 nm), esta última se subdivide en tres bandas:

- *Radiación ultravioleta A*

Representa cerca del 95% de la radiación UV que llega a la superficie terrestre. Se encuentra dentro del rango de longitud de onda entre 315 y 400 nm.

- *Radiación ultravioleta B*

Representa solo un 0.25% de toda la radiación UV, se encuentra dentro del rango longitud de onda entre 280 y 315 nm.

- *Radiación ultravioleta C*

Se encuentra entre el rango de longitud de onda dentro de los 100 a los 280 nm.

Para ciertas aplicaciones en recubrimientos absorbentes de UV (UVA) son necesarios algunos UVAs orgánicos, los cuales tienen ciertos picos de absorción en rangos estrechos del UV, mientras que los UVAs inorgánicos tienen regiones de absorción relativamente amplias. El  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{CeO}_2$  resultan ser de los UVAs inorgánicos más importantes. Además de que los tamaños nanométricos de las partículas no tienen un efecto en detrimento de la transparencia. Si se



consideran el band gap y los límites de absorción, solamente del  $\text{CeO}_2$  es un absorbedor UV-B.

El control espectral con sistemas híbridos de nanopartículas en polímeros junto con otros mecanismos de absorción resulta bastante atractivo. El objetivo es tener la combinación de absorción en el espectro dando un desempeño optimizado a través del espectro solar para una aplicación dada.

## **2.9 Aplicaciones como filtros ópticos.**

Los recubrimientos de películas delgadas dieléctricas son muy utilizados en la óptica como por ejemplo los recubrimientos para eliminar reflexiones indeseables en las diferentes superficies, desde cristales de aparadores hasta lentes de cámara de alta calidad.

Otra de las aplicaciones de los este tipo de recubrimientos es en celdas solares, como suministro selectivo de energía. Pueden realizarse películas de banda ancha o angosta de multicapas, los cuales transmiten solamente en un rango espectral específico cubriendo la región infrarrojo hasta la ultravioleta [28].

Existen estudios en el campo de preparación y desarrollo de recubrimientos orgánicos con nanopartículas de óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de estaño, entre otras. Dichas partículas han sido incorporadas en matrices poliméricas para entender su influencia en dureza, resistencia a la abrasión, resistencia al rayado o para otorgarles cierta funcionalidad como bloqueo UV, antibacterial y propiedades de conductividad eléctrica.

A continuación se ejemplifican algunos de las nanopartículas más utilizadas y reportadas en la literatura.

El óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ) es un material tecnológicamente importante ya que produce eficiente luminescencia azul-verde y excitación laser en el UV a temperatura ambiente. Estas cualidades hacen de los materiales compuestos

ZnO/polímero potencialmente interesante para aplicaciones fotónicas en la región UV del espectro [29].

Así mismo, el ZnO es usado en diodos UV electroluminosos, recubrimientos transparentes con protección UV, dispositivos luminescentes, celdas solares, dispositivos piezoeléctricos, etc. Además, las nanopartículas inorgánicas de ZnO tienen una densidad más alta que la de ciertos monómeros orgánicos, de manera tal que, una densidad de gradiente de nanopartículas puede formarse en el nanocompuesto durante procesos de curado largo dando como resultado nanocompuestos no ópticamente homogéneos. Con la finalidad de evitar tales problemas, se hace uso de la tecnología de curado por UV lo cual permite una polimerización rápida de sistemas NP's/prepolímero.

El óxido de estaño dopado con indio (ITO) presenta importantes propiedades ópticas como son alta transparencia en el rango de luz visible, alta reflectancia en la región del IR, alta absorbancia en la región del UV, además de poseer alta conductividad, etc [30]. Es ampliamente utilizado en recubrimientos funcionales, celdas solares, dispositivos optoelectrónicos, sensores de gas, protectores UV, entre otros. Sin embargo, los recubrimientos nanocompuestos que contienen nanopartículas de ITO, especialmente aquellos con polímeros fotocurables son escasamente reportados, aun cuando los recubrimientos funcionales curados mediante UV se están convirtiendo en un área que crece rápidamente.

En el 2005, Fushen li *et al.*, estudiaron el efecto del método de preparación sobre la microestructura y propiedades de los recubrimientos de nanocompuestos que contienen SiO<sub>2</sub> curados por radiación UV. Las rutas que utilizaron para la preparación del nanocompuesto fueron el método de solución y el método *in situ*, demostrando que el método de solución es el mejor para las propiedades ópticas [31].

Nikolay M. Ushakov *et al.*, sintetizaron y estudiaron las propiedades un nanocompuesto basado en nanopartículas de óxido de cerio y una matriz de

polietileno. En este trabajo sintetizaron el nanocompuesto mediante vía termólisis y estudiaron sus propiedades ópticas y dieléctricas [32].

La literatura muestra que por curado UV no se ha obtenido nanocompuesto de  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico,  $\text{SiO}_2$ /poliacrílico,  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico. Existen pocos trabajos relacionados con nanocompuestos de  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico,  $\text{SiO}_2$ /poliacrílico, sin embargo hasta nuestro mejor conocimiento no se reportan investigaciones de  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico para su aplicación como filtro óptico.

## **CAPÍTULO III**

### **JUSTIFICACIÓN**

En la actualidad la investigación en el área de la nanotecnología es fundamental para la incorporación de nuevos materiales, que debido a sus estructuras y propiedades físicas, químicas, eléctricas, térmicas y ópticas permiten extender el campo de aplicación tecnológica.

Como una alternativa ante la necesidad de materiales novedosos y funcionales, se desarrollaron nanocompuestos poliméricos por medio de la incorporación de nanopartículas de óxidos metálicos, en particular  $\text{CeO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , que permiten mejorar las características de absorción de rayos ultravioleta, a través de la incorporación de una matriz polimérica de ácido acrílico, para mejorar su interfase y bloquear la mayor cantidad de radiación UV. A la fecha el estudio o investigaciones de sistemas binarios  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico son nulos, por lo cual el presente trabajo aporta conocimiento al entendimiento y potencial aplicación de los mismos.

# **CAPÍTULO IV**

## **HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### **4.1 Hipótesis**

La incorporación de nanopartículas semiconductoras inorgánicas a bajas concentraciones tales como  $\text{CeO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  en una matriz poliacrítica, permitirá la obtención de un recubrimiento nanocompuesto con propiedades ópticas con potencial aplicación como filtro óptico que bloquee en la región del UV con alta transmitancia en la región visible.

### **4.2 Objetivo general**

Obtener depósitos de nanocompuestos poliméricos mediante la incorporación de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , en una matriz de ácido acrílico curada por radiación UV, para lograr una mejor funcionalidad del recubrimiento en aplicaciones como filtros ópticos.

#### **4.2.1 Objetivos particulares**

1. Preparar formulaciones de nanocompuestos mediante la incorporación de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  y su la mezcla de  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  en una matriz de ácido acrílico.
2. Caracterizar y analizar las dispersiones obtenidas por DLS y Potencial Z.
3. Depositar los nanocompuestos desarrollados en sustratos de vidrio mediante la técnica de moldeo por centrifugación y realizar el curado por radiación UV.
4. Caracterizar y analizar su comportamiento y morfología de los nanocompuestos por MEB, así como evaluar sus propiedades ópticas por medio de la espectroscopía UV-Vis.

# CAPÍTULO V

## MATERIALES Y EQUIPOS

### 5.1 Reactivos

Las materias primas utilizadas para obtener los nanocompuestos de CeO<sub>2</sub>/poliacrílico, SiO<sub>2</sub>/poliacrílico, CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/poliacrílico fueron los siguientes:

- CeO<sub>2</sub> (VP AdNano Ceria 50)
- Degussa, SiO<sub>2</sub> (AEROSIL 200V) Degussa tamaño de partícula 12 nm
- Ácido acrílico (SIGMA Aldrich) 99%
- Ciclohexanona J.T. Baker 100%
- Cloroformo J.T. Baker 99.99%
- Acetona BDH 99.7%
- Isopropanol CTR 99.80%
- Agua desionizada 18.2MΩ
- Etanol Hycel 96%
- Portaobjetos de vidrio Corning espesor 0.8-1.1mm

### 5.2 Equipos

Los equipos que se utilizaron fueron:

- Balanza analítica SHIMADZU ATX224
- Sonda ultrasónica UP400S HIELSCHER
- Baño Ultrasónico (BRANSONIC ULTRASONIC CLEANER 2510R-DTH)
- Microscopio óptico (MEIJI MT5310L)
- Spin coater (SPING COATER CHEMAT TECHNOLOGY KW-4A)
- Cámara de fotocurado UV (CL-1000 ULTRAVIOLET CROSSLINKER UVP)
- DLS modelo Zetasizer Nanoseries y Potencial Z mpt-z, Malvern
- FTIR, modelo Thermo Nicolet, modelo is50 FTIR
- UV-vis-NIR Cary 5000 modelo Varian
- Microscopio electrónico de barrido de Emisión de Campo, Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI.

# CAPITULO VI

## METODOLOGÍA

### 6.1 Metodología general

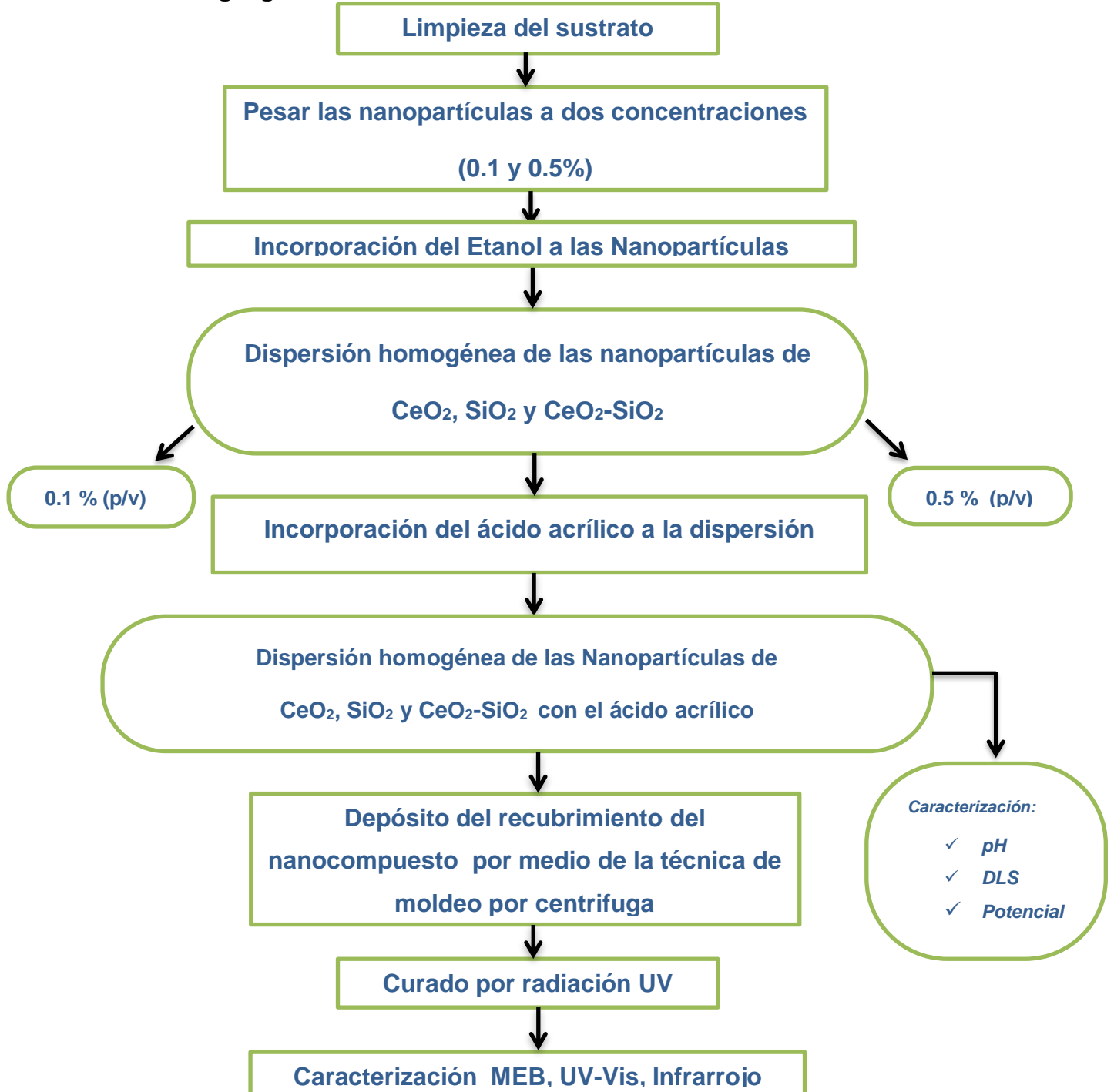


Figura 4. Procedimiento general para la obtención de recubrimientos de  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico,  $\text{SiO}_2$ /poliacrílico,  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ /poliacrílico.

## 6.2 Preparación de sustrato

Para el presente trabajo se utilizaron como sustratos portaobjetos de vidrio. Se efectuó el corte de 2.5 x 2.5 cm y se lavaron con detergente, para evitar que la superficie del recubrimiento se encuentre libre de grasa o cualquier impureza que impida una película uniforme. El procedimiento para limpieza de los sustratos de vidrio fue como se describe a continuación. Se llenaron vasos de precipitado con los siguientes solventes: ciclohexanona (40 ml), cloroformo (40ml), acetona (40ml), isopropanol (40ml) y agua desionizada (40ml).

Los sustratos se llevaron a una limpieza por solventes en donde se colocaron en el vaso precipitado con su solvente respectivo, se realizó el tratamiento del baño ultrasonico durante 7 min. Para cada uno de los solventes de manera secuencial como se puede ver en la Figura 5.

Al finalizar la limpieza con los cinco solventes, se utilizó una pistola de aire caliente para secar completamente el sustrato. Enseguida se inspeccionó visualmente la limpieza. En caso de que el sustrato presentara alguna mancha, polvo o cualquier otro contaminante que pudiera interferir en las propiedades del recubrimiento, se repetía el tratamiento de limpieza pero solo con los últimos tres solventes, en caso de que la suciedad permaneciera se haría la limpieza nuevamente desde el primer paso.

Una vez terminado la limpieza y secado del sustrato se coloca en una caja Petri para su almacenamiento y posterior uso.



Figura 5. Fotografía del baño ultrasonico 2510 BRANSON.



### 6.3 Preparación de dispersiones de NP's.

Inicialmente se realizó la limpieza de los viales para lo cual se lavaron con detergente, después se enjuagaron con agua destilada y desionizada y finalmente con acetona. Los viales se secaron con una pistola de aire caliente, se colocaron en una superficie plana y limpia para su secado. Una vez secos, se realizó el siguiente procedimiento de dispersión: se taran los viales y a cada uno se agregan con una espátula, los nanomateriales correspondientes en las cantidades necesarias de SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

Una vez pesadas las nanopartículas, se realizó la preparación de la dispersión agregándole con una pipeta 10mL de etanol. Posteriormente, dicha solución se colocó en la sonda ultrasónica con un suministro de 59,400 W•s, con una amplitud de 100% y concentración de pulsaciones del 50% (Figura 6), con la finalidad de dispersar las nanopartículas. La dispersión se analizó en el microscopio óptico, para corroborar el estado de dispersión a nivel microscópico.

Las dispersiones de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y la mezcla de CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (referido en lo sucesivo como sistema binario) se prepararon utilizando dos concentraciones de 0.5 % (p/v) y de 0.10 % (p/v).

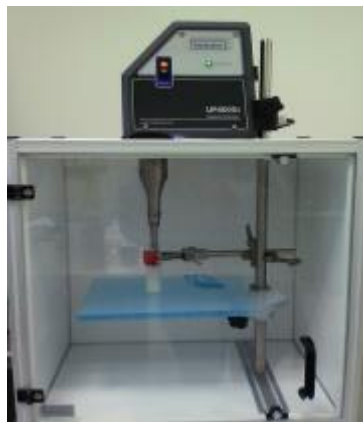


Figura 6. Fotografía de la sonda ultrasónica empleada.

#### 6.4 Incorporación de las NPs en la matriz polimérica poliacrítica

Se incorporó el monómero a las soluciones dispersadas, agregando por medio de una pipeta, 10mL de ácido acrílico. Posteriormente a cada una de las soluciones con ácido acrílico se dispersa en la sonda ultrasónica por pulsos usando los mismos parámetros que en la dispersiones anteriores.

#### 6.5 Depósito del nanocompuesto: obtención del recubrimiento.

El método utilizado para el depósito del recubrimiento del nanocompuesto fue el moldeo por centrifugado (Figura7). Primero se coloca el sustrato vidrio (2.5x2.5 cm) en la ventosa, después se depositan las soluciones de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  una por una sobre el sustrato. En seguida se activa hasta alcanzar una velocidad de 2000 rpm por 12 segundos y después se llegó a una velocidad de 2500 rpm por 20 segundos, al detenerse se retira el sustrato. Una vez realizados los recubrimientos se secaron en una plancha a  $70^\circ\text{C}$ , para su posterior curado por radiación UV.



Figura 7. Fotografía del equipo de moldeo por centrifugación.

## 6.6 Curado por ultravioleta (UV).

Al obtener los sustratos con su recubrimiento se colocaron en el equipo UV visible (Figura 8). Se consideró el tratamiento de la muestra con un período de 15 min, con una potencia 80 W y una longitud de onda de 254 nm.

Posteriormente las muestras obtenidas se llevaron a caracterizar por MEB.



Figura 8. Fotografía del equipo UV visible CL-1000.

## 6.7 Técnicas de Caracterización

Las dispersiones de las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  en etanol y ácido acrílico, se caracterizaron mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) para analizar el tamaño y distribución de partículas en suspensión, así mismo con el equipo Malvern modelo Zetasizer Nanoseries (Figura 9), se midió el potencial Z para conocer la estabilidad del sistema a través de cargas.



Figura 9. Fotografía del equipo Zeta sizer/MPT-Z.

Al cumplir con las condiciones de la limpieza de los sustratos, depósito y curado UV, los recubrimientos obtenidos resultaron sin fractura, homogéneos y transparentes.

Para el estudio y caracterización de las propiedades ópticas y morfológicas del depósito de los nanocompuestos poliméricos obtenidos, se realizaron empleando diferentes técnicas experimentales, las cuales se describen a continuación:

La caracterización óptica es una parte relevante de la presente tesis. Dentro de la caracterización óptica de los recubrimientos se determinaron las propiedades de transmitancia y absorbancia de los sistemas obtenidos. En la caracterización óptica se utilizó la espectroscopía ultravioleta visible.

Para la absorción ultravioleta-visible, se usó un espectrofotómetro de doble haz Varían modelo UV-Vis-NIR Cary 5000 (Figura 10). Se colocó el sustrato blanco y las muestras a analizar, para medir la absorción y registrar las longitudes de onda de cada una. Se midió la transmitancia en intervalos de 200 a 900 nm.



**Figura 10. Fotografía del equipo UV-Vis-NIR Cary 5000 (Varian).**

Los espectros en el infrarrojo se obtuvieron en el espectrofotómetro Nicolet, modelo is50 FTIR (Figura 11) y se trabajó en un rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 11. Fotografía del equipo is50FT-IR (Nicolet).**

La técnica de microscopía electrónica de barrido fue utilizada para observar dispersión, morfología y otras características que se encontraban presentes en las muestras de los nanocompuestos.

# CAPÍTULO VII

## RESULTADOS

### 7.1 Morfología de las nanopartículas de $\text{CeO}_2$ y $\text{SiO}_2$ .

En la Figura 12 se muestran las micrografías para las muestras de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . En el caso de las nanopartículas de óxido de cerio se observa una morfología de partículas muy pequeñas aglomeradas de manera amorfa (Figura 12 a y b). Para las nanopartículas de óxido de silicio la morfología es similar con un tamaño ligeramente mayor comparadas a las de  $\text{CeO}_2$ .

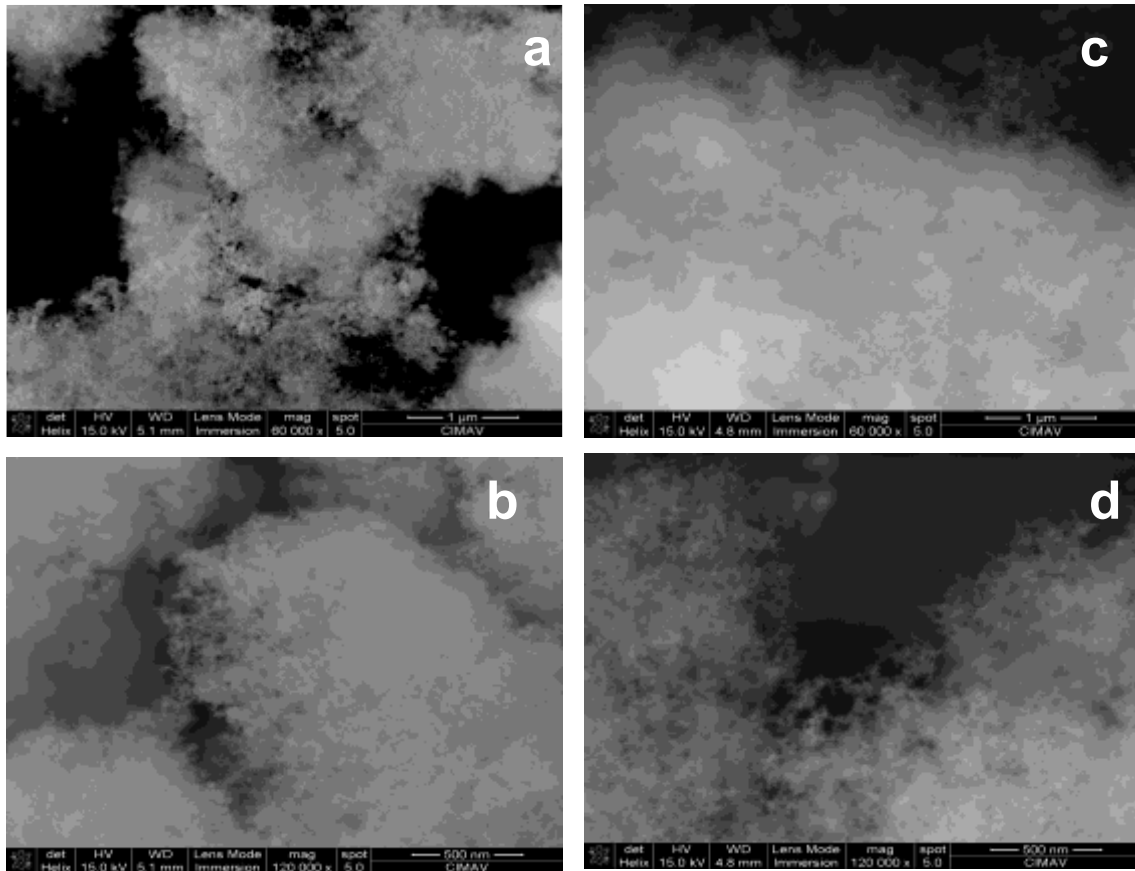


Figura 12. Micrografías obtenidas por SEM a diferentes magnificaciones para las muestras de a) y b)  $\text{CeO}_2$ , c) y d)  $\text{SiO}_2$

## 7.2 Dispersiones de Nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

Las dispersiones con nanopartículas a concentraciones de 0.1% y 0.5% (p/v) fueron realizadas mediante tratamiento por ultrasonido. Por medio de un análisis visual se evaluó la dispersión de las nanopartículas en el solvente, para lo cual se tomaron en cuenta los siguientes criterios:

- Transparencia de la solución
- Cambios de coloración
- Precipitación de las nanopartículas
- Afinidad del solvente respecto al ácido acrílico, esto se tomó en base a las propiedades de éste último

Los solventes que tuvieron el mejor comportamiento fueron etanol, agua y acetona. Después de hacer las dispersiones de las nanopartículas en los mejores solventes, en frascos de vidrio, se observa claramente que éstas no presentaban color y precipitados.

El uso de microscopía óptica permitió una evaluación rápida del estado de microdispersión, permitiendo observar la presencia de aglomeraciones. Las muestras con mejores características visuales fueron observadas en microscopio óptico.

En las dispersiones con la concentración de 0.05 % p/v, se utilizaron tiempos con 20 min y 25 min, en donde aún se mostraban aglomeraciones, al llegar a los 30 min la dispersión fue la óptima como se muestra en la Figura 13.

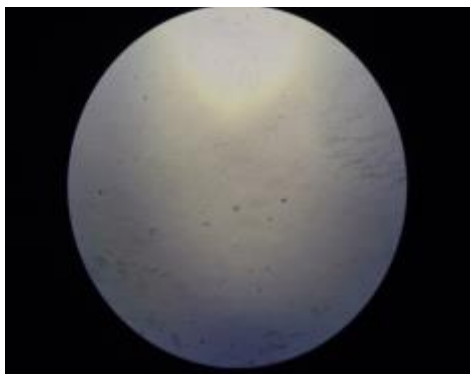


Figura 13. Fotografía mediante microscopía óptica a 10x de la dispersión de 0.05 % p/v de CeO<sub>2</sub>.

En la dispersión de la concentración de 0.1% p/v, se utilizaron tiempos de 30 min, 35 min, 40 min, se encontró la dispersión óptima a los 45 min como se muestra en la Figura 14.

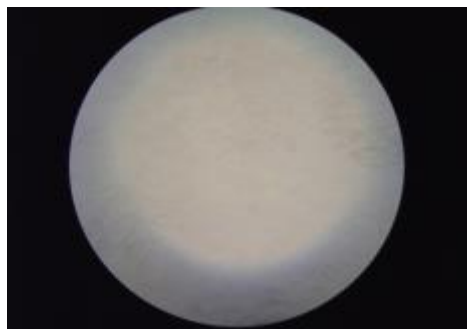


Figura 14. Fotografía mediante microscopía óptica a 10x de la dispersión de 0.10 % p/v de CeO<sub>2</sub>

De acuerdo a los resultados observados y evaluados se encontró que el tiempo de la dispersión óptima para cada uno de los concentrados son los que se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Tiempos óptimos a diferentes concentraciones de NPs en agua desionizada.

CONCENTRADO DEL 0.05% p/v	
DISPERSIÓN	TIEMPO (min)
CeO <sub>2</sub>	30
SiO <sub>2</sub>	30
CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	30

CONCENTRADO DEL 0.10% p/v	
DISPERSIÓN	TIEMPO (min)
CeO <sub>2</sub>	45
SiO <sub>2</sub>	45
CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	45



Las dispersiones de las nanopartículas dispersadas en etanol y ácido acrílico, se observaron homogéneas y transparentes como se ve en la Figura 15. Las dispersiones fueron estables a pH alrededor de 1, teniendo una estabilización electrostática.

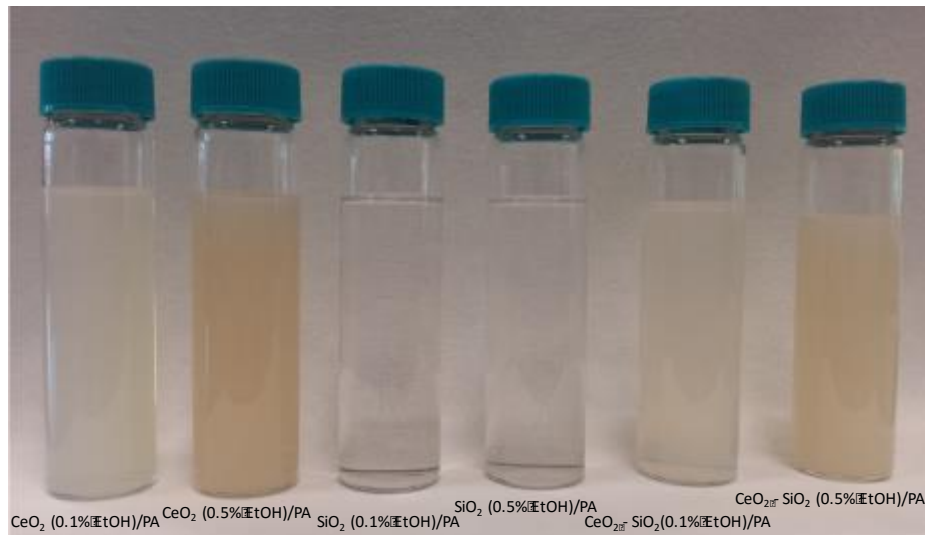


Figura 15. Dispersión de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  a diferentes concentraciones en etanol/poliacrílico.

### 7.3 Preparación de nanocompuestos: incorporación de NP's en la matriz polimérica.

Como matriz polimérica se utilizó el ácido acrílico, se evaluaron los tiempos óptimos de dispersión a diferentes concentraciones, en el cual se obtuvieron los nanocompuestos, ver Tabla 4.

Tabla 4. Tiempos óptimos para cada sistema a diferentes concentraciones de nanopartículas en la matriz polimérica.

CONCENTRACIÓN DEL 0.05% P/V	
DISPERSIÓN EN ÁCIDO ACRÍLICO	TIEMPO (min)
<b>CeO<sub>2</sub></b>	35
<b>SiO<sub>2</sub></b>	35
<b>CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	35

CONCENTRADO DEL 0.10% P/V	
SOLUCIÓN CON ÁCIDO POLI ACRÍLICO	TIEMPO (min)
<b>CeO<sub>2</sub></b>	45
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45
<b>CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub></b>	45

### 7.3.1 Potencial de hidrogeno (pH)

Como parte de la caracterización de las dispersiones de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> en ácido acrílico a concentraciones de 0.1% y 0.5 % p/v se midió el pH. ver la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos, en donde se puede apreciar que los valores son de pH ácido alrededor de 1 para todos los sistemas independientemente del tipo de nanopartículas o concentración. Los resultados son predecibles dado que no se realizó modificación superficial en las nanopartículas y en todos los sistemas el medio fue etanol/ácido acrílico.

Tabla 5. pH de las dispersiones de NPs en ácido acrílico a distintas concentraciones

SISTEMA	CONCENTRACIÓN % P/V	pH
<b>CeO<sub>2</sub></b>	0.1	0.8
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.1	1.1
<b>CeO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub></b>	0.1	1.3

SISTEMA	CONCENTRACIÓN % P/V	pH
CeO <sub>2</sub>	0.5%	1.0
SiO <sub>2</sub>	0.5%	0.9
CeO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	0.5%	0.89

### 7.3.2 Caracterización de las dispersiones por medio de dispersión dinámica de luz dinámica de luz (DLS)

Con el objetivo de determinar el tamaño promedio de los aglomerados que se forman en los nanocompositos cuando se encuentran dispersos en un medio, se desarrollaron las dispersiones y se les analizó por medio de la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), a partir de un analizador de tamaño de partícula Zetasizer NanoZS. Se formularon los nanocompositos en sistemas CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, en etanol/acrílico como medio de dispersión a concentraciones de 0.1% y 0.5% p/v.

A continuación en la Tabla 6 se muestran los resultados promedio obtenidos de la caracterización por DLS. En el Anexo 2, se incluyen los resultados en extenso de cada medición.

Tabla 6. Resultados de DLS para las dispersiones a diferentes concentraciones.

		0.1% p/v	0.5% p/v
SISTEMA	MEDIO DISPERSION	Z-PROMEDIO (nm)	Z-PROMEDIO (nm)
CeO <sub>2</sub>	etanol/PA	167.8	161.5
SiO <sub>2</sub>	etanol/PA	213.6	219.3
CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	etanol/PA	265.4	400.9

Los resultados que se presentan en la Tabla 6 detalla el comportamiento de los distintos sistemas de nanopartículas. Se observa que aún cuando las dispersiones muestran valores no diversos, presentan ciertas tendencias a formar un determinado tamaño de aglomerado dependiendo de la concentración. Esta información es importante ya que ayuda a conocer mejor los diferentes tipos de sistemas y poder determinar cuál de estos sistemas podría proporcionar mejor propiedades y características al momento de la aplicación y desarrollo del recubrimiento.

### 7.3.3 Caracterización de las dispersiones por determinación de potencial Zeta

Se realizaron caracterizaciones para determinar la estabilidad de dispersiones de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ , en etanol/acrílico como medio de dispersión a concentraciones de 0.1% y 0.5% p/v. En la Tabla 7, se recopilan los valores promedio de potencial Z, en el Anexo 3 se incluyen los resultados en extenso de cada medición.

De los resultados se puede corroborar que las dispersiones de  $\text{SiO}_2$  (etanol)/PA presentan potenciales menores a 1 mV, lo que demuestra la baja estabilidad de este tipo de dispersiones; mientras que las dispersiones  $\text{CeO}_2$  (etanol)/PA muestran valores superiores a 60 mV. Las dispersiones de los sistemas  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  (etanol)/PA más estables presentaron valores alrededor de 28 mV.

Tabla 7. Recopilación de potenciales Z promedio para las dispersiones a diferentes concentraciones.

	0.1% p/v	0.5 % p/v
Sistema	<b>Potencial Z promedio (mV)</b>	<b>Potencial Z promedio (mV)</b>
<b><math>\text{CeO}_2</math> (etanol)/PA</b>	+60.8	+60.9
<b><math>\text{SiO}_2</math> (etanol)/PA</b>	-1.44	-0.096
<b><math>\text{CeO}_2\text{-SiO}_2</math> (etanol)/PA</b>	+27.3	+28.5

#### 7.4 Características Visuales de los Recubrimiento Desarrollados

Los recubrimientos de los nanocompuesto preparados y depositados sobre sustratos de vidrio mediante spin coating resultaron transparentes y homogéneos independientemente de la concentración de nanopartículas incorporadas e incluso de la mezcla de las mismas, como se muestra en la Figura 16.

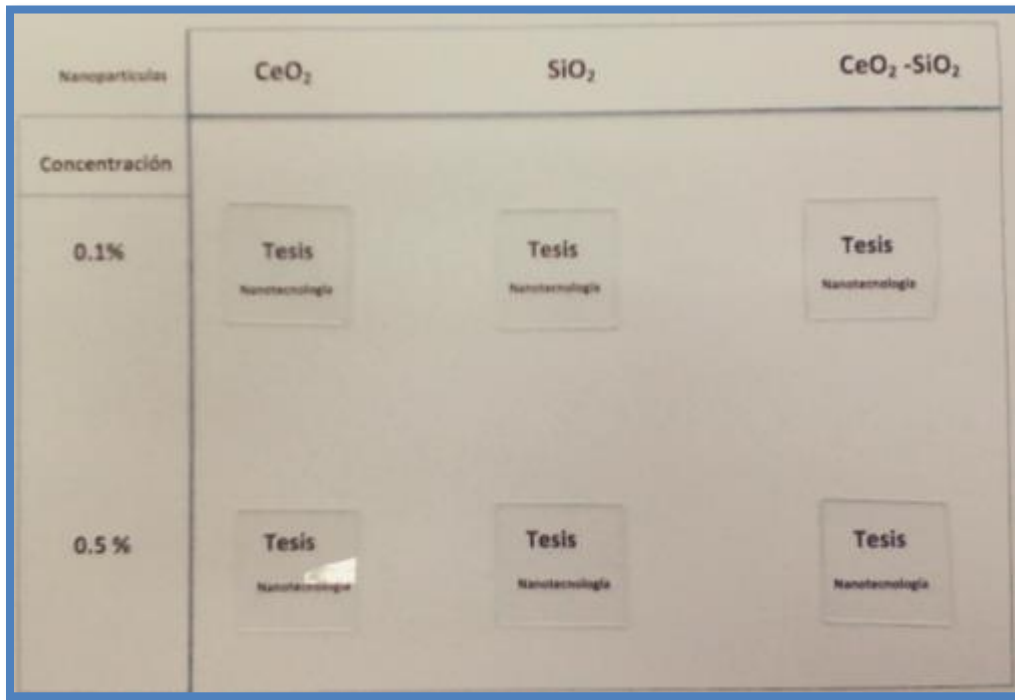
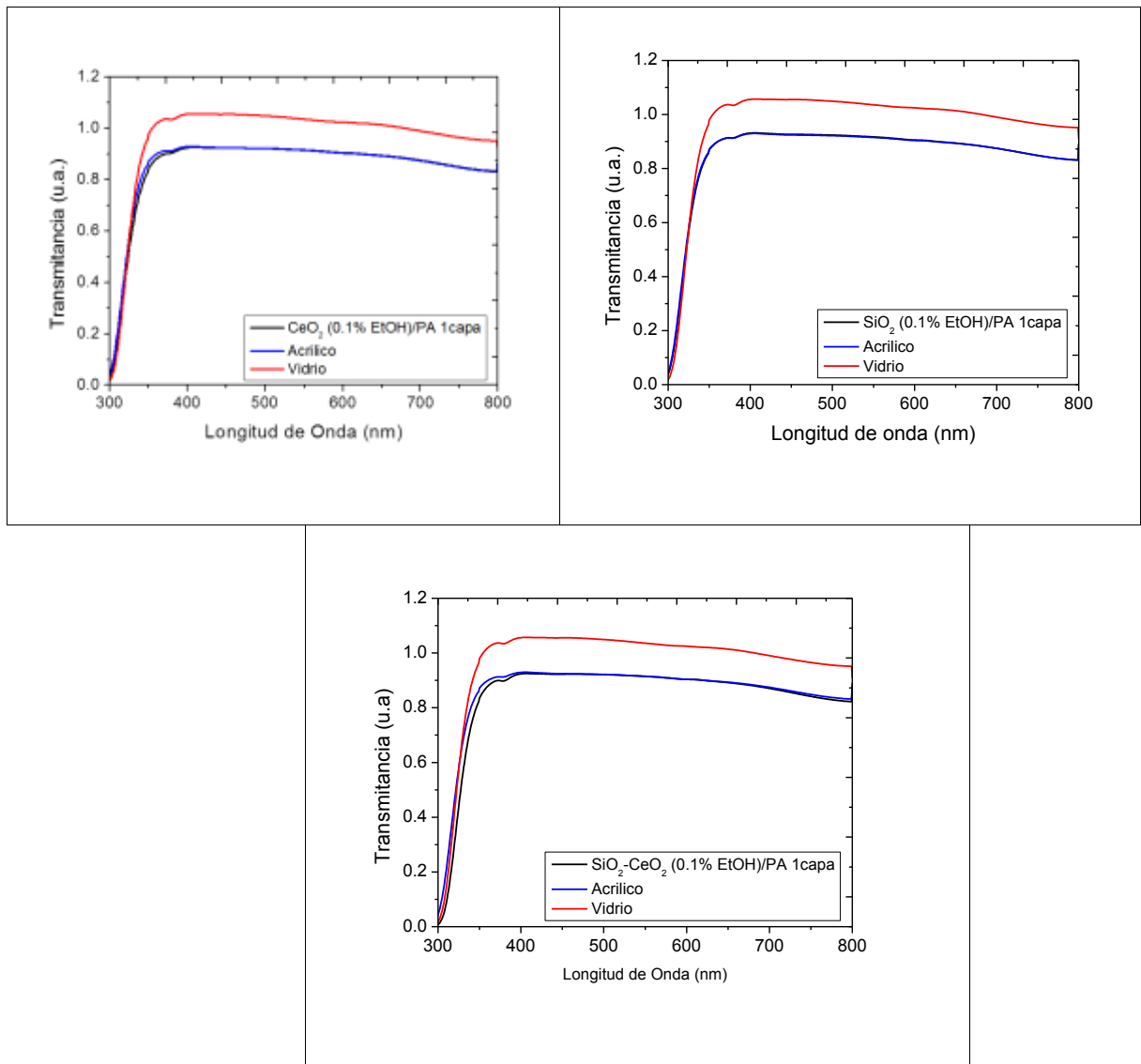


Figura 16. Fotografía de los recubrimientos desarrollado por la técnica de spin coating.

#### 7.5 Caracterización óptica de los recubrimientos mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Se caracterizaron los recubrimientos mediante transmitancia y absorbancia por UV-Vis. Para el análisis de los recubrimientos se depositaron sistemas con 1 y 3 capas de recubrimiento.

La Figura 17 muestra los espectros de transmitancia para los sistemas de 1 capa de las muestras  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico,  $\text{SiO}_2$ /poliacrílico,  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico a 0.1 %p/v de concentración de NP's.



**Figura 17. Espectros de transmisión ultravioleta-visible de recubrimientos a 0.1% de a)  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico, b)  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico y c)  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico para sistemas de 1 capa.**

La Figura 18 muestra los espectros de transmitancia para los sistemas de 1 capa de las muestras  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico,  $\text{SiO}_2$ /poliacrílico,  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ /poliacrílico a 0.5% p/v de concentración de NP's.

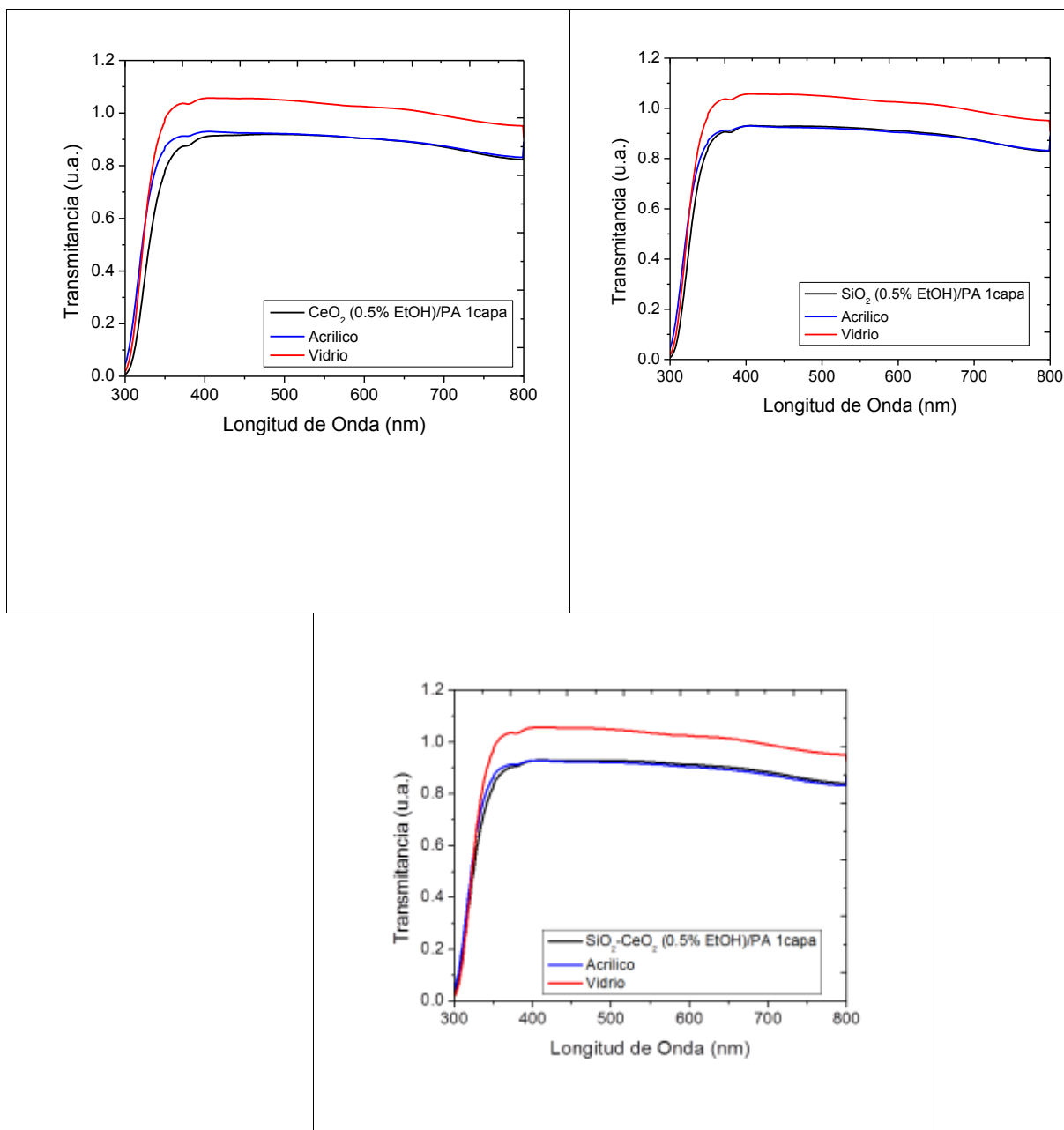
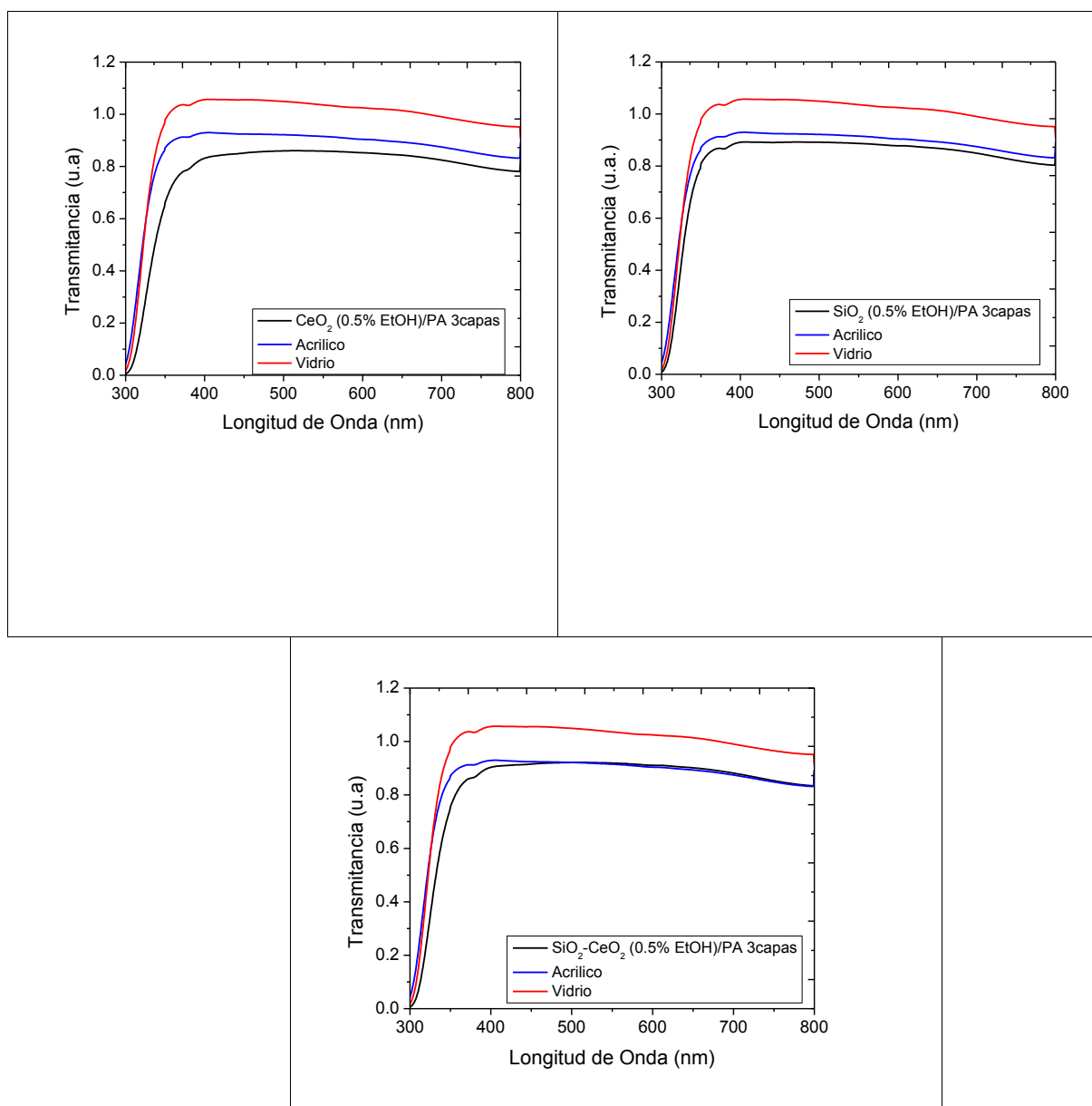


Figura 18. Espectros de transmisión ultravioleta-visible de recubrimientos a 0.5% p/v de a)  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico, b)  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ /poliacrílico y c)  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ /poliacrílico para sistemas de 1 capa.

Para el caso de los sistemas nanocompuestos con 3 capas de las muestras  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico,  $\text{SiO}_2$ /poliacrílico,  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico a 0.5% p/v de concentración de NP's, la Figura 19 muestra el comportamiento en sus propiedades ópticas, mostrando características similares a los composites con 0.5% p/v con una ligera menor transmitancia en el caso de  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico.



**Figura 19. Espectros de transmisión ultravioleta-visible de recubrimientos a 0.5% p/v de a)  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico, b)  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico y c)  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico para sistemas de 3 capas.**



## 7.6 Morfología de los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido

Después de observar mediante microscopía óptica los sistemas en donde se dispersaron mejor las nanopartículas, se analizaron dichas muestras por medio de MEB para obtener información más detallada respecto a su morfología y tamaño, así como dispersión.

Los resultados mediante MEB de los recubrimientos de los nanocompuestos se muestran en la Figuras 20. Las micrografías fueron adquiridas en diferentes zonas y con diferentes amplitudes. El objetivo fue comprobar que se habían obtenido efectivamente la dispersión homogénea, así como su morfología.

Las micrografías obtenidas para los recubrimientos de  $\text{CeO}_2$ /poliacrílico,  $\text{SiO}_2$ /poliacrílico y  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ /poliacrílico, muestran una distribución mayoritariamente homogénea, con presencia de algunos aglomerados. Para el caso de las muestras con mezcla de óxidos, se presenta una mejor distribución del material en comparación a los recubrimientos con nanopartículas de óxidos por separado.

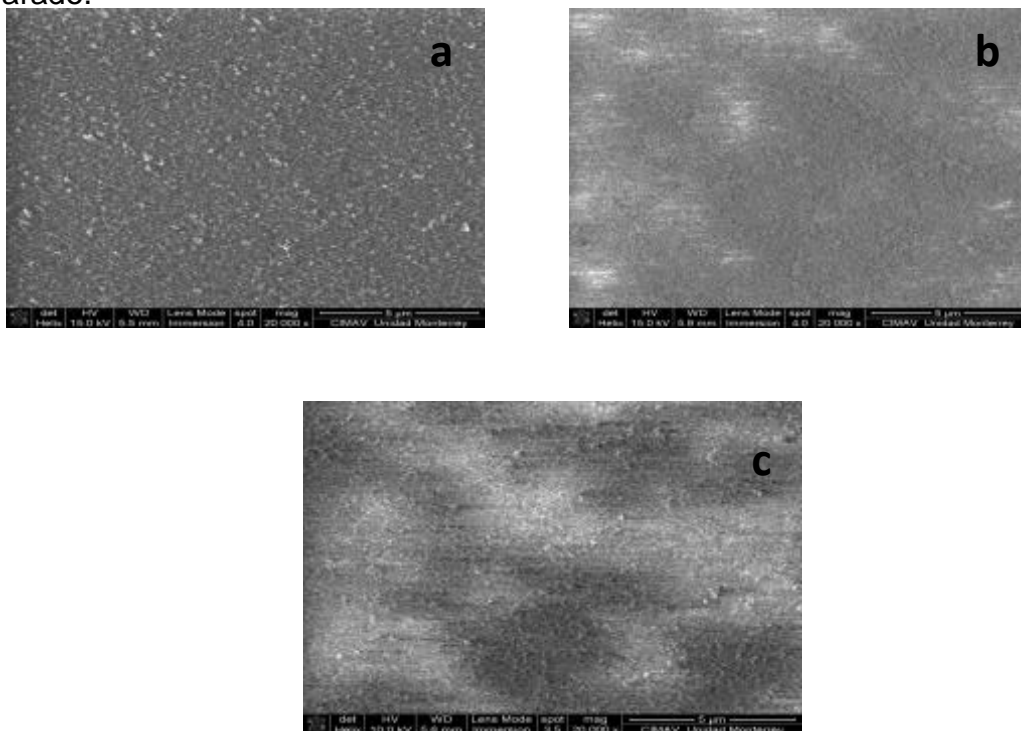


Figura 20. a) Micrografía del nanocompuesto de  $\text{CeO}_2$ , b) Micrografía del nanocompuesto de  $\text{SiO}_2$ , c) Micrografía del nanocompuesto de  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  a una concentración de 0.5%.

## **CAPÍTULO VIII**

### **CONCLUSIONES**

Los resultados obtenidos mediante la preparación de los materiales nanocompuestos poliméricos, el depósito de recubrimientos mediante moldeo por centrifugación y curado por UV, así como la caracterización de los mismos dieron lugar al cumplimiento de los objetivos del trabajo de tesis.

El agua y etanol resultaron ser solventes adecuados para dispersar las nanopartículas después de haberse analizado las dispersiones por MO y SEM.

En la investigación realizada se logró depositar el nanocompuesto a base de nanopartículas de óxido de cerio y óxido de silicio/ácido acrílico, así como la mezcla de los mismos obteniéndose recubrimientos de alta calidad, homogéneos y transparentes.

Mediante el análisis de los espectros obtenidos por UV- Vis se puede observar que los espectros empiezan a transmitir en la zona correspondiente al visible, bloqueando la mayor parte del espectro UVA y UVB, siendo éste el más energético y dañino. Sin embargo tomando en cuenta la transmitancia en visible se puede ver que el efecto del composito correspondiente al sistema binario  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ /poliacrílico, presenta mejores características tanto para 1 como para 3 capas.

Las características de los materiales desarrollados marcan el camino para la potencial aplicación de los depósitos obtenidos como filtros ópticos, ya que absorben el espectro en la región del UV.

# **CAPÍTULO IX**

## **RECOMENDACIONES**

Con base en el desarrollo de este proyecto de investigación se pueden hacer las siguientes recomendaciones:

- Realizar una funcionalización de las nanopartículas, en búsqueda de una mejor dispersión de las mismas en la matriz, así como una adecuada interface.
- Estudiar el efecto de las propiedades ópticas de los recubrimientos a diferentes espesores.
- Ampliar el estudio mediante técnicas de caracterización (TEM, XPS, reflectancia) que permitan el entendimiento de los nanocompuestos para dar lugar a su aplicación.

## REFERENCIAS

- [1] M. Sujana, K. Chattopadhyay, S Anand. Characterization and optical properties of nanoceria synthesized by surfactant mediated precipitation technique in mixed solvent system. *Applied Surface Science*. 254 (2008) 7405-09.
- [2] T. Georgelin, B Moreau, N. Bar, D. Villemin, V. Cabuil, O. Horner. Functionalization of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles through the grafting of an organophosphorous ligand. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 134 (2008) 451-54.
- [3][4] G.L. Smay. Interactions of organic coatings with metal oxide coatings and glass surfaces. *Glass Technology* (1985).
- [5] M. Kumiko, I. Nazrul. Nanotechnology systems of innovation—An analysis of industry and academia research activities. *Technovation* 27 (2007) 661–675.
- [6] C. Sanchez, J. P. Belleville, M. Popall. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*.
- [7] Edgar A. Franco Urquiza, et al. “Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos”. (2009). Universidad Politécnica (UPC).
- [8] Okada et al., 1987, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*
- [9] Y. Kojima, et al. One-pot synthesis of nylon-6 clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polym Chem*.
- [10] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J. Boilot. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Advanced Materials*.
- [11] Juan José Viladoms Weber, "Análisis de las propiedades de los materiales compuestos sometidos a tensión o reflexión", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Mecánica, UDLAP, (2003).
- [12] Covarrubias et al. Nanocompuestos a base de polímeros dispersos y nanofibras de carbono. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 14 (2013) 3.
- [13] Cristina Fernández-Barranco et al., Técnicas de análisis para el estudio de nanocompuestos de matriz polimérica. *Iniciación a la Investigación* (2011).

- [14] W. E. Driver. "Química y Tecnología de los Plásticos", Compañía Editorial Continental, Mexico, 1982.
- [15] F. W. Smith. "Fundamentos de la ciencia e Ingeniería de Materiales", 3ª ed., Mc Graw Hill Interamericana , España, 1998.
- [16] Santiago Poveda Martínez, "Lecturas Complementarias: Materiales Compuestos", Ingeniería Gráfica: Metodologías de Diseño para Proyectos, Universidad Politécnica de Madrid.
- [17] BASF Corporation Celanese, Ltd. Elf Atochem North America, Inc. Rohm & Haas Company Union Carbide Corporation Ácido acrílico resumen de seguridad y manejo 3ª Edición
- [18] Ö. Tunusoglu, R. Muñoz, Ü. Akbey, M. Demir. Surfactant-assisted formation of organophilic CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 395 (2011) 10-17.
- [19] A. Bumajad, J. Eastoe, A. Mathew. Cerium oxide prepared in self-assembled system. *Advances in Colloid and Interface Science*. 147 (2008) 56-66.
- [20] S. Logothetidis, P. Patsalas, E. Evangelou, N. Konofaos, I. Tsiaoussis, N. Frangis. Dielectric properties and electronic transitions of porous and nanostructured cerium oxide films. *Materials Science & Engineering*. 109 (2004) 69-73.
- [21] K. Lin. Synthesis, characterization, and application of 1-d cerium oxide nanomaterials: a review. *International Journal of Molecular Science*. 11 (2010) 3226-51.
- [22] Luis Fernando Arenas Martínez. El Elemento Cerio en la nanotecnología. *Cienciacierta No.28 Octubre-Diciembre 2011*
- [23] K. Norrman, A. Ghanbari, N. Larsen. Studies of spin-coated polymers films. *Journal of Royal Society of Chemistry*. 101 (2005) 174-201.
- [24] A. Wenning. Tailor made UV-curable powder clear coatings for metal applications. *Macromolecular Symposia*. 187 (2002) 597-604.
- [25] H. Bach, D. Krause. *Thin Films on Glass* Berlin, Heidelberg: Springer; 1997
- [26] F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H.J. Gläsel, H. Langguth, et al. Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by

monomer grafting onto nanoparticles, 1FTIR and multi-nuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting. *Macromolecular Chemistry and Physics* (2000).

[27] W. D. Callister, Jr, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los Materiales*, Editorial Reverté, S.A., capítulo 22.

[28] H. Zajac. *Optica*. Editorial Educativo Interamericano, S.A.

[29] M. Abdullah, et al. In situ synthesis of polymer nanocomposite electrolytes emitting a high luminescence with a tunable wavelength. *The Journal of Physical Chemistry B*. 107 (2003) 1957-1961.

[30] C.G. Granqvist. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91 ( 2007)1529-1598.

[31] F. Li, S. Zhou, L. Wu. Effects of preparation method on microstructure and properties of uv-curable nanocomposite coatings containing silica. *Journal of Applied Polymer Science*. 98 (2005) 1119–24.

[32] N. Ushakov, G. Yurkov, L. Gorobinskii, O. Popkov, I. Kosobudskii. Nanocomposites based on the cerium oxide nanoparticles and polyethylene matrix: syntheses and properties. *Acta Materialia*. 56 (2008) 2336-43.

[33] N.B. Colthup et al. *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*. 3<sup>a</sup> ed., Academic Press Inc., San Diego, CA. (1990), 1-15.

[34] H.H. Willard et al. *Métodos Instrumentales de Análisis*. Grupo Editorial Iberoamerica, S.A. de C.V., México (1991) 279-280

[35] J.I. Pankove. *Optical Processes in semiconductors*. Dover Publications, Inc. New York. (1975) 34-46

[36] R.M. Silvestein et al. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5a ed. John Wiley & Sons. United States of America. (1991) 91-92.

# ANEXO 1

## A1.1 Técnicas de caracterización óptica

La energía de un material consiste de una parte translacional, otra rotacional, otra vibracional y otra electrónica. En una primera aproximación, estas contribuciones de energía se pueden considerar por separado. En el proceso de absorción electrónica, normalmente presentan una pendiente en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. La rotación pura incrementa la absorción en la región de las microondas o en el infrarrojo lejano. Las vibraciones moleculares dan una pendiente en las bandas de absorción en casi toda la región infrarroja del espectro [33].

Una gráfica de absorción contra longitud de onda (o frecuencia) se llama espectro de absorción de esa especie molecular y sirve como “huella digital” para su identificación [34]. Las moléculas, incluso las diatómicas exhiben un espectro que es mucho más complicado que uno atómico. La complejidad adicional se debe a que la energía molecular se forma de componentes cuantizadas asociadas con la rotación y vibración de la molécula, además de las transiciones electrónicas observadas en los átomos.

La radiación electromagnética está caracterizada por su longitud de onda,  $\lambda$ , su frecuencia,  $\nu$ , (el número de vibraciones por unidad de tiempo), o su número de onda,  $\tilde{\nu}$ . El número de onda expresada en  $\text{cm}^{-1}$  es el número de ondas en un cm de longitud de la trayectoria de la onda [33].

## A1.2 Ultravioleta-Visible

El método más directo, y quizá más simple, para probar la estructura de banda de un óxido semiconductor, es medir su espectro de absorción en la región ultravioleta-visible (UV-VIS). En el proceso de absorción un fotón de energía conocida excita un electrón de un estado menor (banda de valencia) a uno de

mayor energía (banda de conducción). Así, al insertar una película de un semiconductor en la salida de un monocromador y estudiar sus cambios en la radiación transmitida se pueden conocer las transiciones posibles que puede hacer un electrón. Dichas transiciones pueden ser: banda a banda, excitónica, entre sub-bandas, banda-impureza, transiciones por cargas libres dentro de una banda, y también las resonancias debidas a estados vibracionales de la red y las impurezas [35].

La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción,  $\alpha(h\nu)$ , que es definido como la razón del decremento de intensidad de la luz,  $L(h\nu)$ , a lo largo de su trayectoria de propagación:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx}$$

La absorción fundamental se refiere a la transición banda a banda, esto es, la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. La absorción fundamental, la cual se manifiesta como una caída rápida en la absorción, puede ser usada para determinar la energía del gap de un óxido. Sin embargo, como las transiciones están sujetas a ciertas reglas de selección (conservación de energía y momento), la estimación de la energía del gap a partir del “borde de absorción” no es directa.

Para una determinada energía del fotón,  $h\nu$ , el coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$ , es proporcional a la probabilidad de transición,  $P_{if}$ , desde el estado inicial, “i”, al estado final, “f”, y a la densidad de electrones en el estado inicial,  $n_i$ , y también a la densidad de los estados finales disponibles (vacíos),  $n_f$ , y este proceso debe ser sumado para todas las transiciones posibles entre estados separados por una diferencia de energía igual a  $h\nu$ :

$$\alpha(h\nu) = A \sum_{if} P_{if} n_i n_f$$



### A1.3 Infrarrojo

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda, comprendidas entre 0.7 y 500  $\mu\text{m}$  o, en número de onda, entre 14000 y 20  $\text{cm}^{-1}$ . La región espectral más utilizada es la región del infrarrojo intermedio, que cubre frecuencias de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 a 50  $\mu$ ). La espectrometría de infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de ondas específicas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la misma [34].

La radiación infrarroja de frecuencias de menores de 100  $\text{cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por una molécula orgánica en energía molecular de rotación. Esta absorción es cuantizada, por eso, un espectro de rotación molecular consiste en líneas discretas.

La radiación infrarroja en el rango de 10000 -100  $\text{cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por una molécula orgánica en energía de vibración molecular. Esta absorción también esta cuantizada, pero el espectro vibracional aparece como bandas en vez de como líneas porque, un cambio simple en la energía vibracional, está acompañado por un numero de cambios de energía rotacional.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares: estiramiento y flexión. Una vibración de estiramiento es un movimiento rítmico a lo largo del eje de unión, de modo que la distancia interatómica se aumenta o disminuye. Una vibración de flexión consiste en el cambio en el ángulo de unión entre enlaces con un átomo en común o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula sin movimiento de los átomos del grupo con respecto a otro. Por ejemplo, las vibraciones de torsión y de oscilación involucran un cambio en los ángulos de

unión con frecuencia en un grupo de coordenadas arbitrariamente establecidas dentro de la molécula [36]

El espectro de infrarrojo de un compuesto es, esencialmente, la superposición de bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos, aunque las interacciones débiles con los átomos circundantes de la molécula le confieren un sello de individualidad al espectro de cada compuesto.

Para el análisis cualitativo, uno de los mejores aspectos de un espectro de infrarrojo es que la absorción, o la no absorción, en regiones específicas de frecuencia pueden correlacionarse con movimientos específicos de estiramiento o flexión y en algunos casos, con la relación de estos grupos y el resto de la molécula. Entonces, cuando se interpreta un espectro, es posible establecer que ciertos grupos funcionales se encuentran presentes en el material en tanto que otros están ausentes [34].

En la absorción infrarroja, la molécula absorbe energía de radiación al incrementar su propia energía vibracional. En un espectrómetro, la molécula es irradiada con un rango completo de frecuencias infrarrojas, pero solo es capaz de absorber energía de radiación a ciertas frecuencias específicas, las cuales coinciden con las frecuencias vibracionales naturales de la molécula, esto ocurre en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Mientras la frecuencia de absorción depende de la frecuencia vibracional, la intensidad de absorción depende de que tan efectivamente la energía infrarroja del fotón puede ser transferida a la molécula, y esto depende del cambio en el momento dipolar que ocurre como resultado de la vibración molecular. El momento dipolar se define, en el caso de un dipolo simple, como la magnitud de una y otra carga del dipolo multiplicado por el espacio entre cargas. En una molécula compleja esto es cierto si la partícula positiva representa la carga positiva total de los protones concentrada al centro de la carga de protones, y la partícula negativa representa la carga negativa total de la carga de electrones concentrada en el centro de la carga de electrones. El centro de la carga de protones coincide con el centro de la gravedad de la carga de protones y el centro de la carga de electrones coincide con el centro de gravedad de electrones.

Como la longitud de onda de la radiación infrarroja es más grande que el tamaño de la mayoría de las moléculas, el campo eléctrico de fotón en la vecindad de una molécula se puede considerar uniforme sobre toda la molécula. El campo eléctrico del fotón ejerce fuerzas en las cargas moleculares y, por definición, las fuerzas en cargas opuestas serán ejercidas en direcciones opuestas. Entonces, el campo eléctrico oscilante del fotón, ejercerá fuerzas que tiendan a cambiar el espacio existente entre los centros de carga de los protones y los electrones, teniendo así, a inducir el momento dipolar de la molécula a oscilar a la frecuencia del fotón.

A ciertas frecuencias, una oscilación forzada del momento dipolar tenderá a activar una vibración molecular. Estas son frecuencias vibracionales moleculares, en donde la vibración molecular causa un cambio en el momento dipolar. Cuanto más cambia el momento dipolar durante la vibración, más fácilmente el cambio eléctrico del fotón puede activar dicha vibración. Si una vibración molecular no causa un cambio en el momento dipolar, entonces una oscilación forzada del momento dipolar no puede activar dicha vibración. Todo esto se resume en la regla de selección, que dice que al absorber radiación infrarroja, una vibración molecular causa un cambio en el momento dipolar de la molécula. Puede ser demostrado que la intensidad de una banda de absorción infrarroja es proporcional al cuadrado del cambio en el momento dipolar, con respecto al cambio en la coordenada normal,  $(\partial\mu/\partial Q)^2$ , de la vibración molecular, dando una elevación en la banda de absorción.

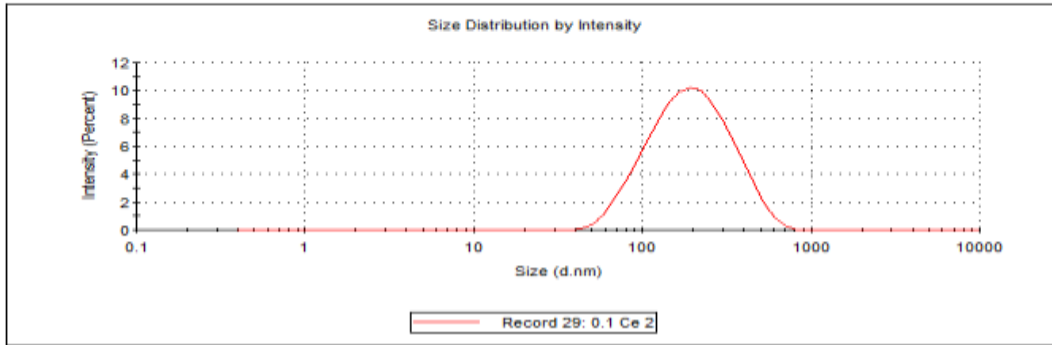
Si una molécula tiene un centro de simetría en equilibrio, las vibraciones durante las cuales el centro de simetría se retiene serán inactivas en el infrarrojo. Sin embargo, moléculas que no tienen un centro de simetría pueden tener también vibraciones inactivas en el infrarrojo si se presenta otro tipo de simetría como de planos o de ejes [33].

# ANEXO 2

## Sistema CeO<sub>2</sub> 0.1%

### DLS

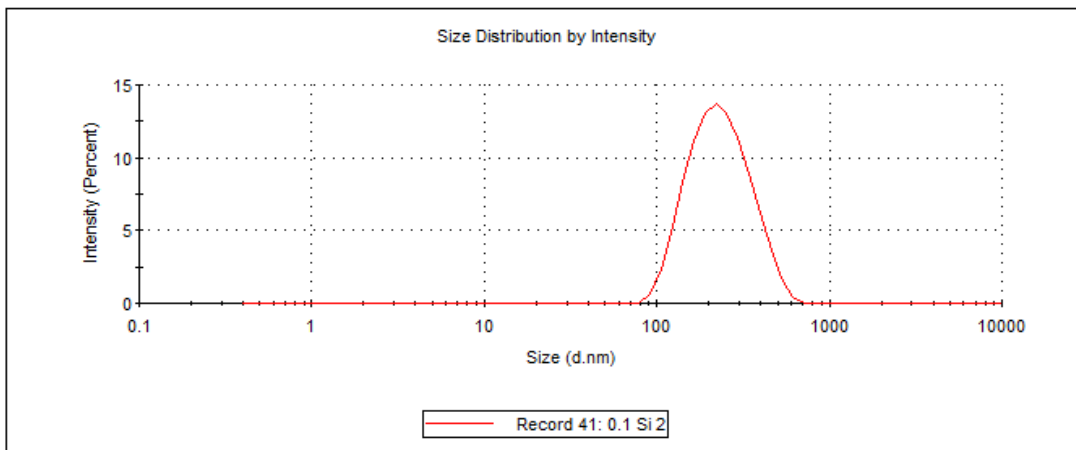
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 167.8	<b>Peak 1:</b> 216.6	100.0	116.2
<b>PdI:</b> 0.209	<b>Peak 2:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Intercept:</b> 0.924	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Result quality :</b> Good			



## Sistema SiO<sub>2</sub> 0.1%

### DLS:

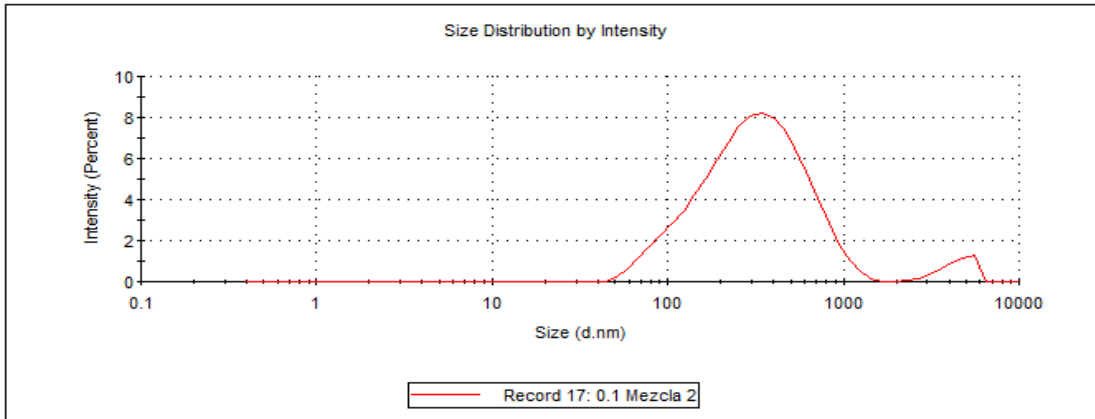
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 213.6	<b>Peak 1:</b> 245.7	100.0	98.72
<b>PdI:</b> 0.147	<b>Peak 2:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Intercept:</b> 0.967	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Result quality :</b> Good			



## Sistema CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 0.1%

## DLS:

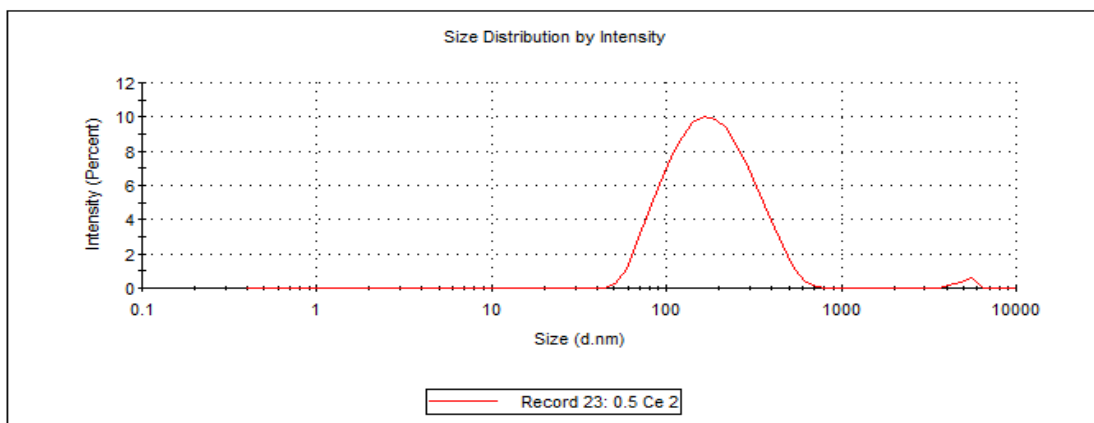
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 265.4	<b>Peak 1:</b> 360.3	95.4	230.3
<b>Pdl:</b> 0.365	<b>Peak 2:</b> 4463	4.6	899.2
<b>Intercept:</b> 0.943	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Result quality :</b> Good			



## Sistema CeO<sub>2</sub> 0.5%

## DLS:

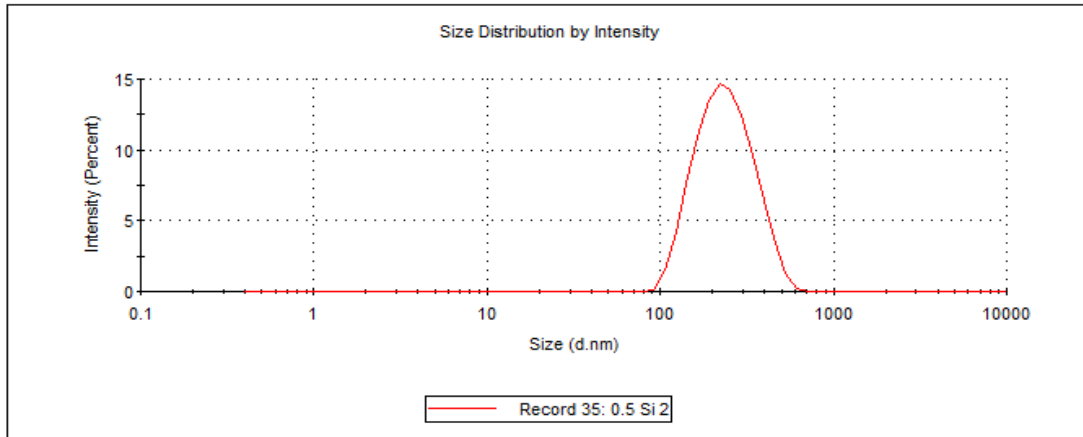
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 161.5	<b>Peak 1:</b> 199.7	98.8	107.1
<b>Pdl:</b> 0.233	<b>Peak 2:</b> 5102	1.2	545.5
<b>Intercept:</b> 0.933	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Result quality :</b> Good			



## Sistema SiO<sub>2</sub> 0.5%

### DLS:

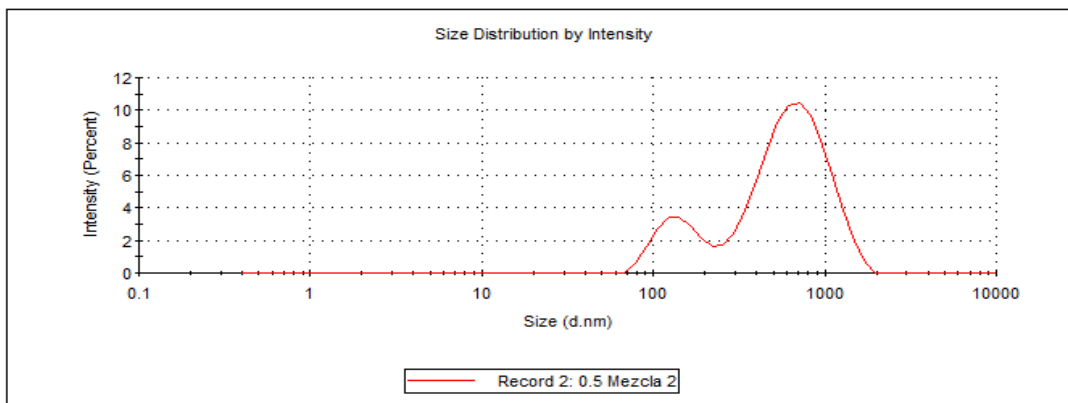
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 219.3	<b>Peak 1:</b> 248.5	100.0	92.43
<b>Pdl:</b> 0.127	<b>Peak 2:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Intercept:</b> 0.969	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Result quality :</b> Good			



## Sistema CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> a 0.5%

### DLS:

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 400.9	<b>Peak 1:</b> 704.5	81.9	305.2
<b>Pdl:</b> 0.327	<b>Peak 2:</b> 142.7	18.1	38.93
<b>Intercept:</b> 0.952	<b>Peak 3:</b> 0.000	0.0	0.000
<b>Result quality :</b> Good			



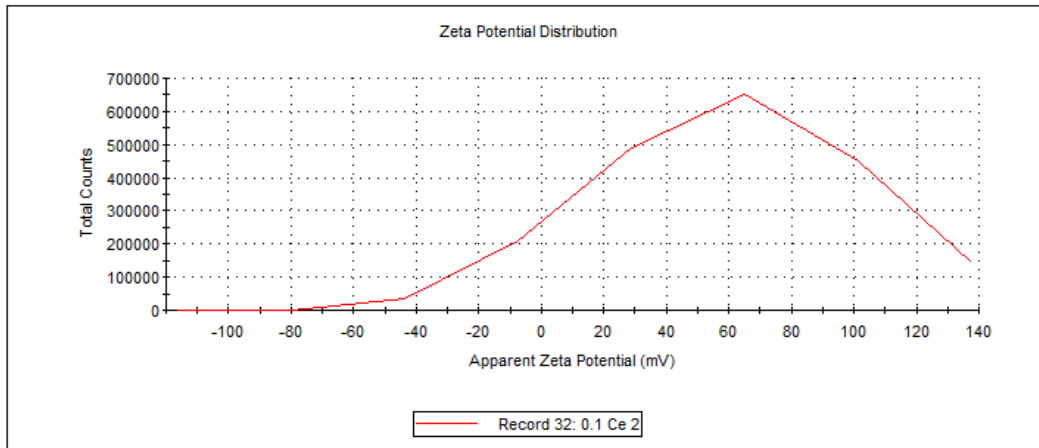
# ANEXO 3

## Sistema CeO<sub>2</sub> 0.1%

### POTENCIAL Z :

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): 60.8	Peak 1: 59.9	100.0	41.9
Zeta Deviation (mV): 42.9	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
Conductivity (mS/cm): 0.00334	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : **Good**

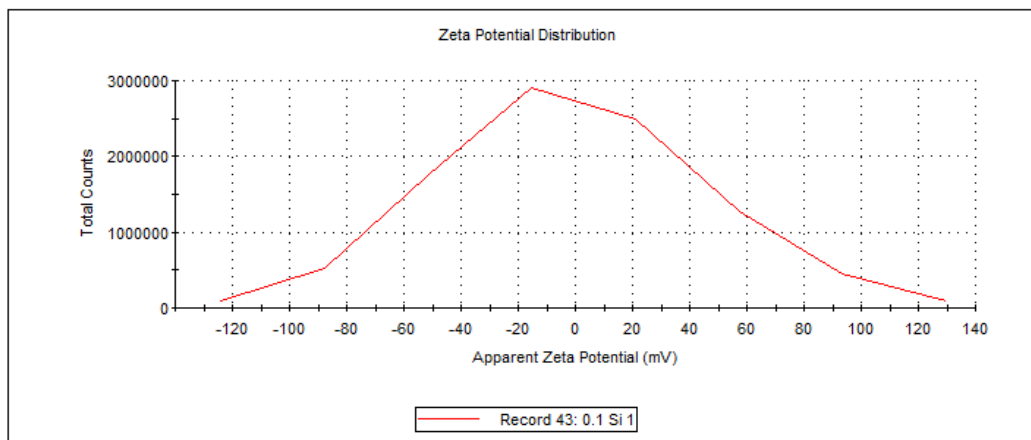


## Sistema SiO<sub>2</sub> 0.1%

### POTENCIAL Z:

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -1.44	Peak 1: -1.44	100.0	47.5
Zeta Deviation (mV): 47.5	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
Conductivity (mS/cm): 0.00221	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : **See result quality report**

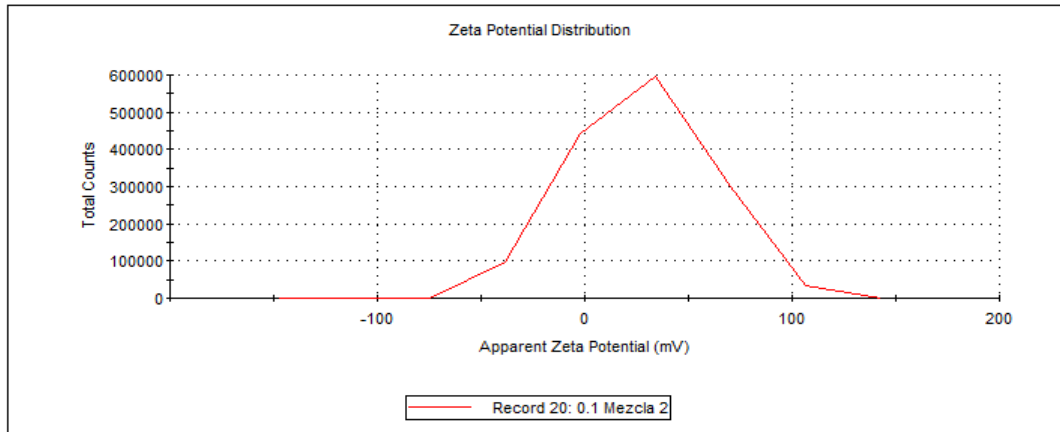


## Sistema CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 0.1%

### POTENCIAL Z:

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
<b>Zeta Potential (mV):</b> 27.3	Peak 1: 27.3	100.0	33.0
<b>Zeta Deviation (mV):</b> 33.0	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
<b>Conductivity (mS/cm):</b> 0.00289	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : **Good**

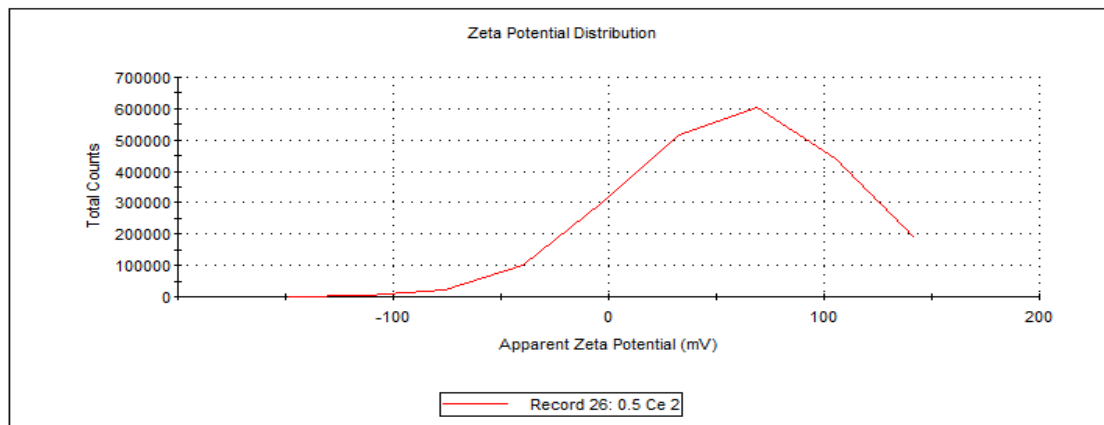


## Sistema CeO<sub>2</sub> 0.5%

### POTENCIAL Z:

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
<b>Zeta Potential (mV):</b> 60.9	Peak 1: 57.3	100.0	49.5
<b>Zeta Deviation (mV):</b> 53.1	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
<b>Conductivity (mS/cm):</b> 0.00454	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : **Good**



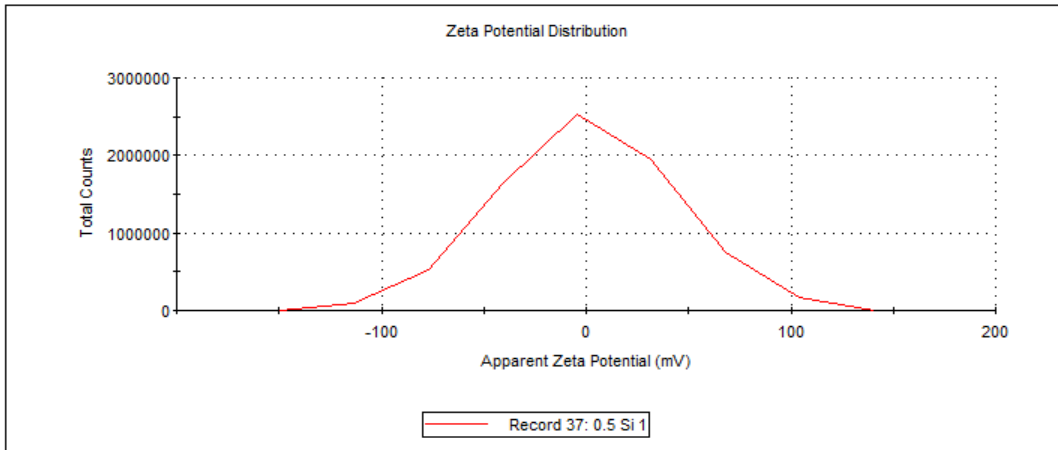


## Sistema SiO<sub>2</sub> 0.5%

### POTENCIAL Z:

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): 0.0964	Peak 1: 0.0964	100.0	43.2
Zeta Deviation (mV): 43.2	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
Conductivity (mS/cm): 0.00228	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : See result quality report



## Sistema CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> a 0.5%

### POTENCIAL Z:

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): 28.5	Peak 1: 28.5	100.0	35.4
Zeta Deviation (mV): 35.4	Peak 2: 0.00	0.0	0.00
Conductivity (mS/cm): 0.00415	Peak 3: 0.00	0.0	0.00

Result quality : Good

