

ISSN: 2395-9711

Revista Digital

www.congresoinvestigacion.com

Vol. 5, No.1, Noviembre de 2017.

Memorias Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria

Sección Materiales

MEMORIAS CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINARIA, Año 5, No. 1, Enero – Diciembre 2017, es una publicación anual editada por el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, 64849 Monterrey, N.L. México, Tel (614) 439-5084, www.congresoinvestigacion.com, investigacion.chi@itesm.mx. Editor Responsable: Elías Solís Rivera. Reserva de Derechos uso exclusivo No. 04-2015-052207545900-203, ISSN 2395-9711, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, calle Puebla 143, Col Roma, Delegación Cuauhtémoc. C.P. 06700. Responsable de la última Actualización de este número, Departamento de Investigación del Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua, Ing. Elías Solís Rivera, Calle H. Colegio Militar, 4700, Col. Nombre de Dios, Chihuahua, Chih. C.P. 31300, fecha de última modificación 4 de Diciembre del 2017. El editor no necesariamente comparte el contenido de los artículos, ya que son responsabilidad exclusiva de los autores. Se prohíbe la reproducción total o parcial del contenido, ilustraciones y textos publicados en este número sin la previa autorización que por escrito emita el editor.

El Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey es un sistema universitario que tiene como misión formar personas íntegras, éticas, con visión humanística y competitivas internacionalmente en su campo profesional, que al mismo tiempo sean ciudadanos comprometidos con el desarrollo económico, político, social y cultural de su comunidad y con el uso sostenible de los recursos naturales. La misión incluye programas de investigación y desarrollo.

Consejo Editorial

Director del Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua
Dr. Rodolfo Julio Castelló Zetina

Director de la Escuela de Negocios y Humanidades
Ing. Ivone Juárez Barco

Director de la Escuela de Ingeniería
Dr. Alberto Aguilar González

Director Editorial y del Área de Investigación
MCP. Elías Solís Rivera
MA. María Cristina Torres Espinosa

Revista semestral publicada por:

Tecnológico de Monterrey Campus Chihuahua
Heróico Colegio Militar 4700 Col. Nombre de Dios C.P. 31300
Chihuahua, Chih., México
Teléfono: (614) 439-5000 Ext. 5525
<http://www.chi.itesm.mx>
investigacion.chi@itesm.mx

Índice

38	SISTEMA DE AMPLIFICACIÓN PARA TRANSDUCTOR ELECTRÓNICO VOLTAJE – ESFUERZO MECÁNICO POR MEDIO DE GALGAS EXTENSIOMÉTRICAS	5
86	EL MODELADO MOLECULAR, LA QUÍMICA COMPUTACIONAL Y SUS APLICACIONES	14
239	EFEECTO DEL DOPANTE EN LA MORFOLOGÍA, TAMAÑO DE CRISTAL Y FASES PRESENTES EN NANOFIBRAS DE BATIO3	26
340	VISCOELASTICIDAD Y EFECTOS DE ASIMETRÍA EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DEL POLICARBONATO	38
388	ESTUDIO DE PROPIEDADES DEL PLA Y ANÁLISIS DE ELEMENTO FINITO PARA APLICACIONES EN ORTOPEDIA	50
393	ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE LIGNOSULFONATO EN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y ESTABILIDAD TÉRMICA DE POLIANILINA	57
395	SENSOR COLORIMÉTRICO PARA EL MONITOREO DEL DETERIORO DEL PESCADO	62
403	SENSOR ELÉCTRICO DE VOLÁTILES ÁCIDOS Y BÁSICOS BASADO EN POLIANILINA	73
406	MEZCLAS DE POLIANILINAS DOPADAS CON ÁCIDO CLORHÍDRICO Y DODECILSULFATO PARA SU APLICACIÓN EN SUPERCAPACITORES	79
415	ANÁLISIS DE SALIDA TÉRMICA EN GALGAS EXTENSIOMÉTRICAS	85
441	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS PARA LA ABSORCIÓN DE LUZ VISIBLE	94
442	ERRORES EN LAS MEDICIONES DE DEFORMACIONES CON ROSETAS	105
499	EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA EN FUNDIDO EN MEZCLAS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD- POLI(ISOBUTILENO)	117

500	EFEECTO DEL AGENTE COMPATIBILIZANTE TOH7 SOBRE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DEL HDPE	123
505	EMPLEO DE CENIZAS VOLANTES PARA LA ELABORACIÓN DE GEOPOLÍMEROS	128
507	USO DE CELULOSA RECUPERADA PARA EL MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL POLIPROPILENO.	134
508	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS EFECTOS DE LA ADICIÓN DE LIGNINA COMERCIAL Y LIGNINA DE LIRIO ACUÁTICO EN LAS PROPIEDADES DE UNA MATRIZ DE PLA	139
515	PELÍCULAS DELGADAS DE PMMA-B-PS ALTAMENTE SULFONADO PARA MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE.	149
567	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS A BASE DE ALMIDÓN DE TRITICALE (TRITICOSECALE)	154
580	OBTENCIÓN DE UN SUBSTRATO PARA MEDICIÓN SERS	165

Sistema de amplificación para traductor electrónico voltaje – esfuerzo mecánico por medio de galgas extensiométricas

Autores participantes en el ICM:

José Juan Hernández Sánchez; jose.jhernandez.11@gmail.com

Jorge Dena Navarro; dnageorge0@gmail.com

Alejandro Magdaleno Rodarte Mendoza; alejandrorodarte1@gmail.com

Estudiantes de 6to semestre de Ingeniería en Mecatrónica
ITESM Campus Ciudad Juárez

Ave. Tomás Fernández Campos 8945. Parque Industrial Bermúdez. C. P. 32470
Correos electrónicos (en el orden de los nombres):

Resumen:

El artículo presenta el desarrollo de un sistema de amplificación electrónico para la traducción de una señal de voltaje a esfuerzo mecánico, la cual proviene de galgas extensiométricas. Se pretende que el sistema mencionado de soporte, en un futuro, a una serie de prácticas de laboratorio para la materia “Mecánica de Materiales” impartida hacia los alumnos de 5to semestre de la carrera de Ingeniería en Mecatrónica en el ITESM Campus Ciudad Juárez. El nuevo producto mecánico – electrónico permite a los estudiantes comprender, a través de un sistema muy simple, identificar y comprender el esfuerzo mecánico que sufren los materiales internamente cuando se les aplica una fuerza unidireccional.

Palabras clave: *Sistema de Amplificación, Galgas Extensiométricas, Mecánica de Materiales, Esfuerzo Mecánico.*

Abstract:

The article presents the development of an amplification system which aids in the conversion of a voltage signal into a mechanical stress value that comes from a set of strain gauges. It is desired that the mentioned system supports, in the near future, a series of laboratory practices for the “Mechanics of Materials” subject given to the engineering college students coursing their fifth semester in ITESM Campus Ciudad Juárez. The new mechanical – electronic product will allow students, through a very simple system, identify and comprehend how mechanical stress occurs internally in materials when a uni – direccional force is applied into them.

Keywords: *Amplification System, Strain Gauges, Mechanics of Materials, Mechanical Stress.*

I. Introducción y Justificación

La Mecánica de Materiales es la rama de la ingeniería mecánica encargada del estudio del sólido deformable, analizando mediante modelos simplificados, la resistencia que presentan los materiales frente a esfuerzos internos producidos por diversas cargas externas. Dicha materia, impartida dentro del instituto, representa una de las asignaturas clave para que el estudiante de Ingeniería en Mecatrónica continúe adecuadamente con su preparación en el área de la mecánica, especialmente para las relacionadas con la teoría de diseño y desarrollo de máquinas.

El Dr. Sergio Alfredo Marrero Osorio es un docente invitado cada año al instituto para impartir asignaturas enfocadas en el área de mecánica, y ha percibido que, mientras la mayoría de los estudiantes mecatrónicos presentan una sólida preparación en las ramas de electrónica, software y control, muchos carecen de las competencias esperadas en la rama mecánica. El Plan de Estudios para el estudiante de Ingeniería en Mecatrónica, vigente desde el año 2011, contempla a 9 materias destinadas para el diseño y desarrollo de sistemas mecánicos [1], y la Mecánica de los Materiales es base para la comprensión y entendimiento de cursos con mayor nivel de complejidad.

Lo argumentado por el Dr. Marrero concedió la formulación de una propuesta que pretendiera implementar un sencillo proyecto que permita, a los futuros estudiantes, comprender la esencia de la Mecánica de los Materiales: Analizar los esfuerzos internos que sufren los materiales cuando se les aplica una carga externa.

La descripción del proyecto consiste en utilizar una prensa chica encontrada en el laboratorio de mecánica del instituto, la cual mide, en kgF, la fuerza aplicada al material a analizar, el cual tendrá encima un sistema de galgas extensiométricas que entregan un voltaje variable en dependencia de la misma fuerza. Sin embargo, como la señal en voltaje entregada es muy chica (en el orden de los microvoltios), se requiere de un sistema de amplificación que permita apreciar la salida en mayor magnitud. Finalmente, la señal amplificada la debe recibir un microcontrolador que despliegue de forma sencilla, mediante una fórmula de conversión, el esfuerzo entregado al material a través del tiempo.

II. Diseño mecánico y electrónico del proyecto

Anteriormente, se hizo mención del uso de galgas extensiométricas, las cuales son resistencias que, al sufrir algún tipo de estiramiento o compresión, varían su valor de tal forma que se obtiene una relación entre las variaciones resistivas y los esfuerzos aplicados. La forma más común y eficiente para medir los cambios pequeños en resistencia es por medio de un puente de Wheatstone, y el tipo de puente que se utilizó se le denomina como **puente completo**, donde todas las resistencias varían para un cambio de voltaje completo en el puente [2].

El sistema final consta de un ensayo de **flexión** para cualquier material, donde dos galgas miden la parte traccionada del material, y las otras dos la parte comprimida del material.

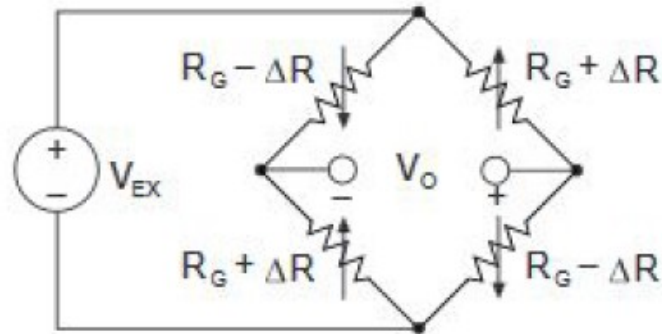


Figura 1. Puente completo con 4 galgas extensiométricas.

La fórmula regida por el puente, y que entrega el esfuerzo aplicado de forma directa, es la siguiente [2]:

$$\sigma = \frac{V_O \cdot E}{-GF \cdot V_{EX}}$$

Fórmula 1. Conversión directa voltaje – esfuerzo mecánico.

Donde V_O es el voltaje diferencial entregado por el puente, V_{EX} el voltaje de alimentación del puente (usualmente 1 V) [3], GF el Factor de Galga (donde $GF = 2$ es un valor típico para estas pruebas) [4], E el Módulo de Young del material, y σ el esfuerzo producido por flexión, resultado final del sistema completo.

Para el fundamento electrónico del amplificador, se decidió por el modelo del **amplificador de instrumentación** con una ganancia en voltaje de 1000. La ventaja de dicho modelo es su capacidad para obtener grandes ganancias estables [5]. Además, se compraron amplificadores especializados para la realización de la tarea:

- Amplificador OPA27GP de ultra-bajo ruido, diseñado para aplicaciones que requieren precisión [6]. Usado para la etapa de pre-amplificación del modelo.
- Amplificador de diferencias unitario INA105 con un error máximo del 0.01% a la salida [7].

Mediante cálculos vistos en clases de electrónica, se diseñó y simuló el amplificador en *MultiSim*, entregando resultados favorables.

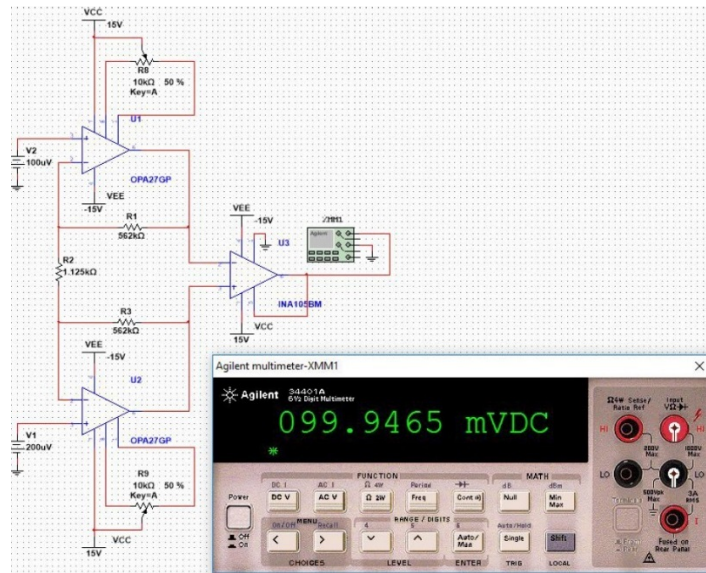


Figura 2. Simulación del diseño teórico del amplificador.

Finalmente, para el fundamento del microcontrolador que recibirá los datos de entrada, se usó al Atmega328 en configuración mínima para el proyecto [8]. Dicho microcontrolador es el mismo que usa el Arduino®. Dentro de la programación se incluyó la recepción y manipulación del dato de entrada, su filtrado por medio de un filtro pasa-bajas RC con frecuencia de corte de 3 Hz [9], y su conversión final a esfuerzo mecánico, donde los resultados son desplegados en una pantalla LCD [10].

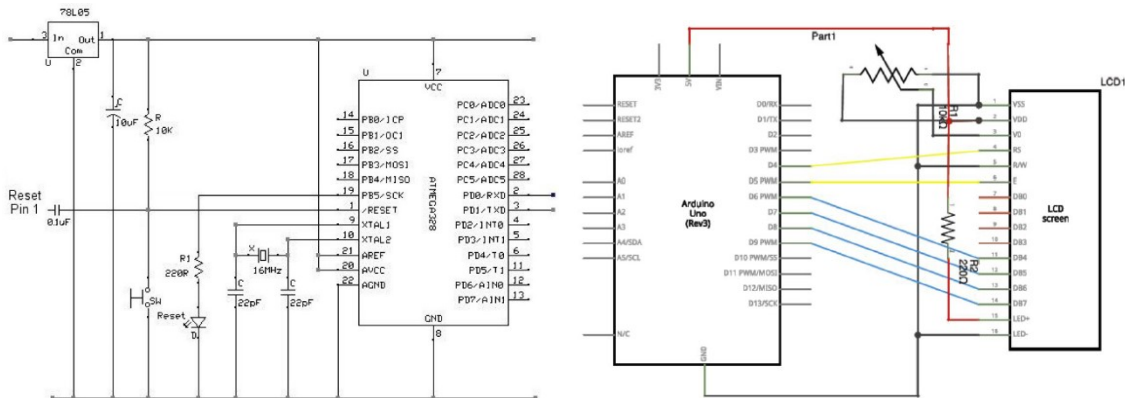


Figura 3. Configuración mínima y conexión a pantalla LCD.

III. Modelado y fabricación del proyecto

El esquema general de la conexión tanto del puente, amplificador, y microcontrolador, es el siguiente:

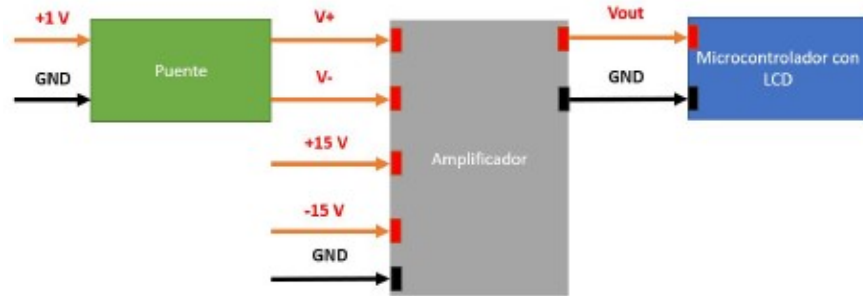


Figura 4. Esquema de conexión para los componentes del sistema para el proyecto.

Describiendo de forma sencilla la Figura 4:

- El puente completo debe ser alimentado con 1 V, y entregará a su salida un voltaje diferencial (V+ y V-).
- El sistema de amplificación requiere su alimentación bipolar de +15V y -15V, además de recibir el voltaje diferencial del puente completo. A la salida se contempla el voltaje amplificado (Vout).
- El microcontrolador con pantalla LCD recibe el voltaje amplificado, y se encarga de filtrar el resultado y desplegar el valor obtenido mediante la fórmula de conversión.

Tanto las componentes del amplificador como de la configuración mínima para el microcontrolador fueron soldados en tablilla y cubiertos con un *housing* diseñado en SolidWorks® y fabricado en impresoras 3D de la institución.

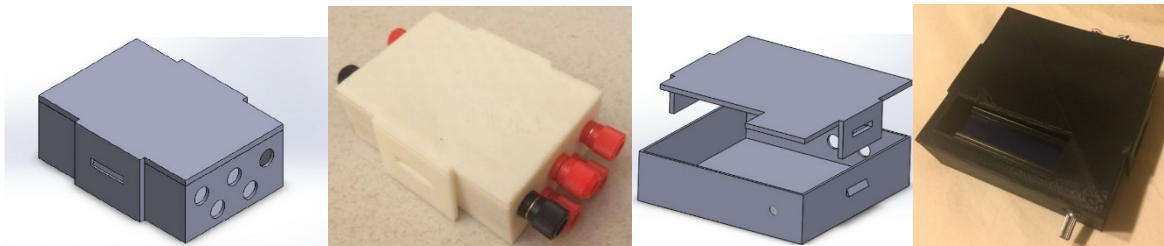


Figura 5. *Housing* del amplificador y sistema mínimo junto con su fabricación final.

Las terminales de cada elemento fueron etiquetadas, además de que se fabricó el cableado necesario (etiquetado de igual forma) para las conexiones pertinentes del proyecto.



Figura 6. Visión final del sistema.

IV. Resultados finales

El proyecto se validó con la comparación de los valores entregados por el sistema con los obtenidos mediante formulaciones contenidas en la teoría de la Mecánica de Materiales. Se utilizó a un bloque de aluminio como material a analizar (visto en la Figura 6), aplicando fuerza con diferentes valores para kgF: 0, 10, 20, 30, 40 y 50.

Como se mencionó previamente, el ensayo producido por la prensa es de flexión, y la fórmula teórica para la obtención del esfuerzo debido a un momento flector es la siguiente [11]:

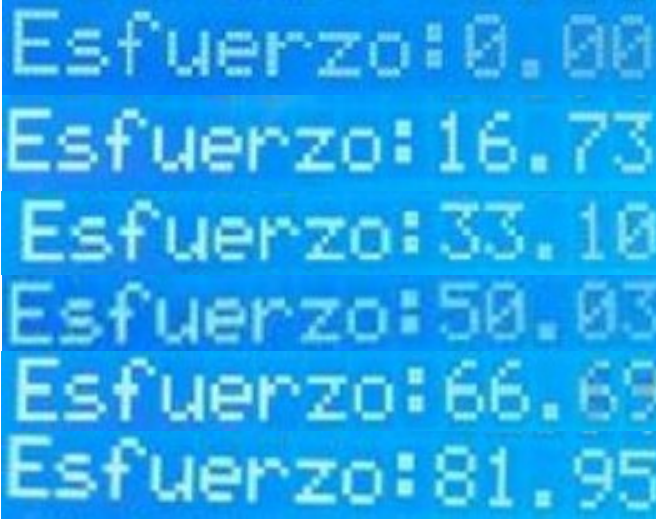
$$\sigma = \frac{Mc}{I}$$

Fórmula 2. Esfuerzo producido por un momento flector.

Donde M es el momento flector aplicado, c la distancia del centroide del área transversal del material al punto más alejado, e I el momento de inercia del área transversal. Mediciones al material a analizar fueron realizadas para el cálculo teórico del esfuerzo aplicado a distintos valores de kgF.

$$\begin{aligned} M &= P \cdot (27 \text{ mm}) \\ P &= (\# \text{ de kgF}) \cdot (9.81) \text{ N} \\ c &= 3.985 \text{ mm} \\ I &= \frac{1}{12} bh^3 = 630.71 \text{ mm}^4 \\ b &= 14.95 \text{ mm} \\ h &= 7.97 \text{ mm} \end{aligned}$$

Las mediciones a distintas fuerzas fueron aplicadas al material con el sistema en operación, donde el valor desplegado se encuentra en el orden de los MPa.



KgF	Esfuerzo teórico σ (MPa)	Esfuerzo práctico σ (MPa)	% de Error
0	0	0	-
10	16.74	16.73	0.06%
20	33.47	33.1	1.12%
30	50.21	50.03	0.36%
40	66.94	66.69	0.37%
50	83.68	81.95	2.11%

Figura 7. Resultados empíricos a 0, 10, 20, 30, 40 y 50 kgF y comparación con resultados teóricos.

Los resultados indican una exactitud promedio del 1% respecto a los cálculos teóricos, donde los diversos factores que lo generan son la no idealidad de todos los componentes usados, además de que la maquinaria (prensa y galgas) requieren de una calibración por su longevidad y uso constante dentro de la institución. Aun así, los resultados rebasaron las expectativas de todos los participantes del proyecto, cumpliendo satisfactoriamente con los requisitos exigidos al inicio del mismo.

Finalmente, se contempló anexas una medición adicional en la pantalla LCD que informe sobre la fuerza aplicada al material en Newtons debido a la no familiaridad de los estudiantes hacia las unidades kgF encontradas en la prensa. Para realizar lo mencionado, se recurrió a un método numérico de regresión lineal usando *MATLAB*®, donde se recolectaron datos del voltaje recibido y filtrado por el microcontrolador a distintos valores de kgF (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 y 60 kgF), obteniendo una relación lineal entre dichas variables.

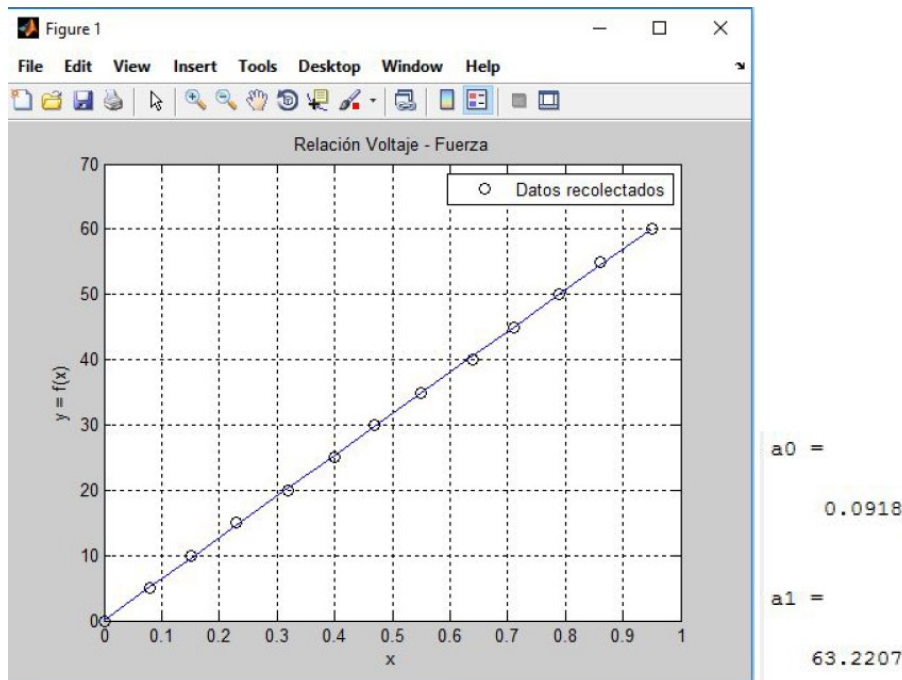


Figura 8. Regresión lineal para relación voltaje – fuerza.

Los resultados indican que la recta encontrada por la regresión es equivalente a:

$$F = (9.81) \cdot (0.0918 + 63.2207 \cdot V)$$

Se pretende implementar posteriormente la fórmula a la configuración mínima y presentarla junto con el valor del esfuerzo aplicado para cuando se utilice el sistema por los estudiantes.

V. Conclusiones

El encargo de la fabricación del sistema fue un proyecto final para la clase de “Electrónica Aplicada” llevada durante el semestre Enero-Mayo/2017, sin embargo, además de conocimientos en electrónica, se requirió del conocimiento en otras áreas: Mecánica de Materiales, Métodos Numéricos, Microcontroladores, Programación y Dibujo Computarizado. Lo mencionado hace llegar a la conclusión de que se fabricó un proyecto integrador que contempla distintas ramas que se han estudiado a lo largo de la carrera de Ingeniería en Mecatrónica.

Los resultados obtenidos son simples de apreciar y analizar, obteniendo errores bastante bajos respecto a los valores teóricos, confirmando que el sistema puede ser usado, en el futuro, para la implementación de una serie de prácticas de laboratorio que permitan a los estudiantes de Mecánica de Materiales comprender con mayor facilidad la manera en que los materiales sufren esfuerzos internos cuando se les aplica una fuerza de determinada magnitud, un concepto vital para la formación profesional del mecatrónico en la rama de Ingeniería Mecánica para el diseño y desarrollo de máquinas.

Referencias bibliográficas

1. Tecnológico de Monterrey. (2011). Planes de Estudio de Profesional: Ingeniero en Mecatrónica. *Vicerrectoría de Normatividad Académica*. Recuperado de: <http://serviciosva.itesm.mx/PlanesEstudio/Consultas/Planes/ConsultaPlanEstudio.aspx?form=PLANESTUDIO&contenido=caratula&modovista=area&Idioma=ESP&claveprograma=IMT11&UnaCol=&VerReq=&VerEqui=>
2. National Instruments. (1998, Agosto). Strain Gauge Measurement – A Tutorial. *National Instruments Corporation*. Recuperado de: http://elektron.pol.lublin.pl/users/ELEKP/ap_notes/NI_AN078_Strain_Gauge_Meas.pdf
3. HBM. (s.f.). Determining Strain Excitation Voltage. *HBM*. Recuperado de: <https://www.hbm.com/en/4206/tips-and-tricks-strain-gauge-excitation-voltage/>
4. Información proveída por el Dr. Sergio Alfredo Marrero Osorio.
5. Boylestad, R. (2009). Aplicaciones del amplificador operacional. *Electrónica: Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos* (pp. 653-654). México: Prentice Hall.
6. Burr-Brown Products. (2005, Agosto). OPA27: Ultra-Low Noise, Precision OPERATIONAL AMPLIFIERS. *Texas Instruments*. Recuperado de: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/opa27.pdf>
7. Burr-Brown Products. (1993, Agosto). INA105: Precision Unity Gain: DIFFERENTIAL AMPLIFIER. *Texas Instruments*. Recuperado de: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/opa27.pdf>
8. Arduino en Protoboard: Montando tu propio circuito con procesador ATMEGA328. (2016). Recuperado de: <http://www.prometec.net/arduino-en-protoboard/>
9. A realtime digital signal processing (DSP) library for Arduino. (s.f.). Recuperado de: <https://playground.arduino.cc/Code/Filters>
10. Liquid Crystal: “Hello World!”. (2005, Agosto). Recuperado de: <https://www.arduino.cc/en/Tutorial/HelloWorld>
11. Hibbeler, R. (2006). Flexión. *Mecánica de Materiales* (pp. 295-297). México: Prentice Hall.

El Modelado Molecular, la Química Computacional y sus aplicaciones

Norma Flores-Holguin

Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C
norma.flores@cimav.edu.mx

Linda-Lucila Landeros-Martínez

Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C
linda.landeros@cimav.edu.mx

Daniel Glossman-Mitnik

Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C
daniel.glossman@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

La industria dedica gran parte de sus esfuerzos en diseñar materiales con propiedades específicas, las cuales dependen del uso para el cual está siendo diseñado el material. Equipos de científicos pasan gran parte de su tiempo tratando de encontrar los arreglos moleculares que confieran esas características a los materiales. El modelado molecular y la química computacional conforman importantes herramientas de predicción que permite estudiar las propiedades que presentará un arreglo atómico determinado antes de realizar la síntesis de los mismos. En este trabajo se presenta una breve descripción de los conceptos de modelado molecular y de química computacional, así como los análisis que se pueden llevar a cabo en diferentes tipos de material y finalmente una breve descripción de varios casos de éxito de simulaciones realizadas por los autores.

Palabras clave: Modelado Molecular, Química computacional, Estructura electrónica, DFT, Acoplamiento molecular.

Key words: Molecular Modeling, Computational Chemistry, Electronic Structure, DFT, Molecular Docking

Introducción

Un modelo se puede definir como una descripción de un sistema o un proceso (Simpson, 1989). Se trata de un bosquejo que representa un conjunto real con cierto grado de precisión y en la forma más completa posible. Son utilizados para describir, explicar o comprender mejor la realidad, cuando es imposible trabajar directamente con los materiales. El Modelado Molecular es por definición la representación de la estructura y propiedades de las moléculas a partir de las cuales se pueden desarrollar cálculos con el fin de predecir su comportamiento y características. Y es de gran utilidad cuando no podemos trabajar con los sistemas de forma directa. Es por sí misma una disciplina que nos permite manipular las estructuras y conocer las propiedades que dependen de la estructura en tres dimensiones. Las técnicas de modelado son invariablemente asociadas con el modelado por computadora, esto

no quiere decir que no se pueda llevar a cabo utilizando simplemente lápiz y papel y una calculadora. Sin embargo, las computadoras han extendido ampliamente el rango de modelos que pueden ser considerados y los sistemas en los cuales pueda aplicarse esta disciplina (Leach, 2001).

Por su parte la Química Computacional, es una parte de la química a través de la cual se busca la solución a problemas químicos, mediante cálculos realizados en una computadora. Estos cálculos pueden ser llevados a cabo por diferentes métodos (Lewars, 2003):

- Mecánica Molecular
- Cálculos *Ab initio* o de primeros principios
- Métodos semiempíricos
- Cálculos de Funcionales de la Densidad, también llamados de Teoría de Funcionales de la Densidad o DFT por sus siglas en inglés.
- Dinámica Molecular

Cada uno de estos métodos calcula de forma diferente los valores de la energía en relación a las posiciones atómicas, utilizando diferentes teoremas y leyes. Algunos basados en la mecánica cuántica, otros en la mecánica clásica. La determinación de cual método utilizar depende del tamaño el sistema y de la precisión requerida, así como de la información que está buscando.

El procedimiento para utilizar técnicas de química computacional consiste en simular estructuras químicas numéricamente para poder realizar cálculos en una computadora. Estos cálculos están basados en las ecuaciones que describen matemáticamente el comportamiento de los átomos o los electrones. La ventaja de utilizar estas técnicas es que un experimento se puede repetir varias veces y no se utilizan reactivos ni se genera basura o desechos químicos. Esto se traduce en un ahorro de insumos y energía, mientras se cuida el medio ambiente. Aun cuando los modelos computacionales no son perfectos, son suficientemente buenos como para descartar el 90% de los posibles compuestos que no son adecuados para el uso pretendido (Young, 2001)

Trabajar con modelado molecular y química computacional permite a los investigadores la evaluación de materiales completamente novedosos y la exploración de los efectos que causa en un material conocido, la modificación de su estructura o sustitución de alguno de sus componentes. Además se puede trabajar con sistemas moleculares que no son estables experimentalmente como para poder realizar en ellos análisis experimentales.

En este trabajo se presenta un panorama general de los análisis que pueden llevarse a cabo en diferentes sistemas moleculares, con el fin de mostrar la ventaja del uso de técnicas de modelado molecular y de química computacional. Se agrega también una lista de algunas simulaciones llevadas a cabo por los autores.

Desarrollo

Las técnicas de modelado molecular y química computacional permiten conocer la relación entre la estructura molecular y las propiedades de los materiales, beneficiando así a investigadores de un amplio tipo de industrias. Al sector farmacéutico, a la industria de los plásticos, de metales y aleaciones así como a las industrias involucradas con sistemas biológicos, biotecnología, industria agrícola y de alimentos.

Los cálculos que permiten conocer las propiedades moleculares se pueden llevar a cabo en computadoras de escritorio así como en complejos sistemas de cómputo de alto

desempeño. Existen un gran número de programas tanto de uso libre, así como licencias

Nombre del programa	Tipo de licencia	Empresa/Responsable	Referencia
Gaussian 09/ Gauss View 5.0	Comercial	Gaussian Inc.	(M.J. Frisch, 2009)
Materials Studio 7.0	Comercial	Accelrys Software Inc	(Accelrys Software Inc, 2013)
Autodock 4.2.6	Pública	Scripps Research Institute and Olson Laboratory.	(Morris, y otros, 2009)
Spartan 16	Comercial/Académica	Wavefunction Inc.	(Wavefunction Inc., 2017)
Abinit 8.4	Pública	ABINIT group	(X.Gonze, 2016)
HyperChem 8.0	Comercial	Hypercube, Inc	(Hypercube Inc., 2017)
NWChem	Académica	Pacific Northwest National Laboratory	(M. Valiev, 2010)

académicas y programas comerciales que permiten desde la construcción de los sistemas moleculares, el cálculo y el apoyo visual para la interpretación de los resultados. Los programas de cálculo de propiedades moleculares permiten obtener información de sistemas a nivel atómico, meso escala, cristales y realizar análisis estadísticos. Algunos incluso pueden simular el crecimiento de cristales.

En la Tabla 1 se presentan algunos de los programas que existen para realizar cálculos de química computacional.

Tabla 1. Algunos programas de modelado molecular y química computacional

Modelado Molecular de Sistemas Orgánicos

Los cálculos para sistemas orgánicos van desde la obtención de propiedades espectroscópicas de pequeños fragmentos, oligómeros, polímeros e incluso moléculas biológicas con miles de átomos. En la Figura 1 se muestran algunos de estos sistemas orgánicos que pueden ser modelados y cuyas propiedades pueden ser calculadas en los programas de química computacional.

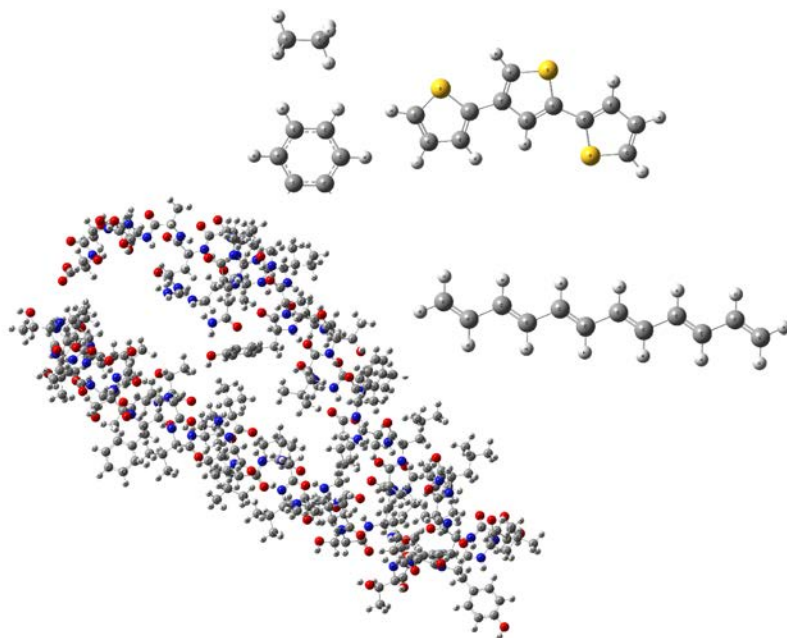


Figura 1. Sistemas moleculares de diferentes dimensiones

Se pueden obtener propiedades de estos sistemas moleculares tales como su estructura de mínima energía, espectros Infrarrojo, Raman y de absorción y emisión. La simulación puede llevarse a cabo en fase gas o fase solvente y se puede obtener la energía de solvatación para saber previamente en que solventes será soluble el sistema estudiado, así como localizar sitios preferentes de reacción. La Figura 2 muestra ejemplos de los diferentes espectros que pueden ser calculados con técnicas de química computacional.

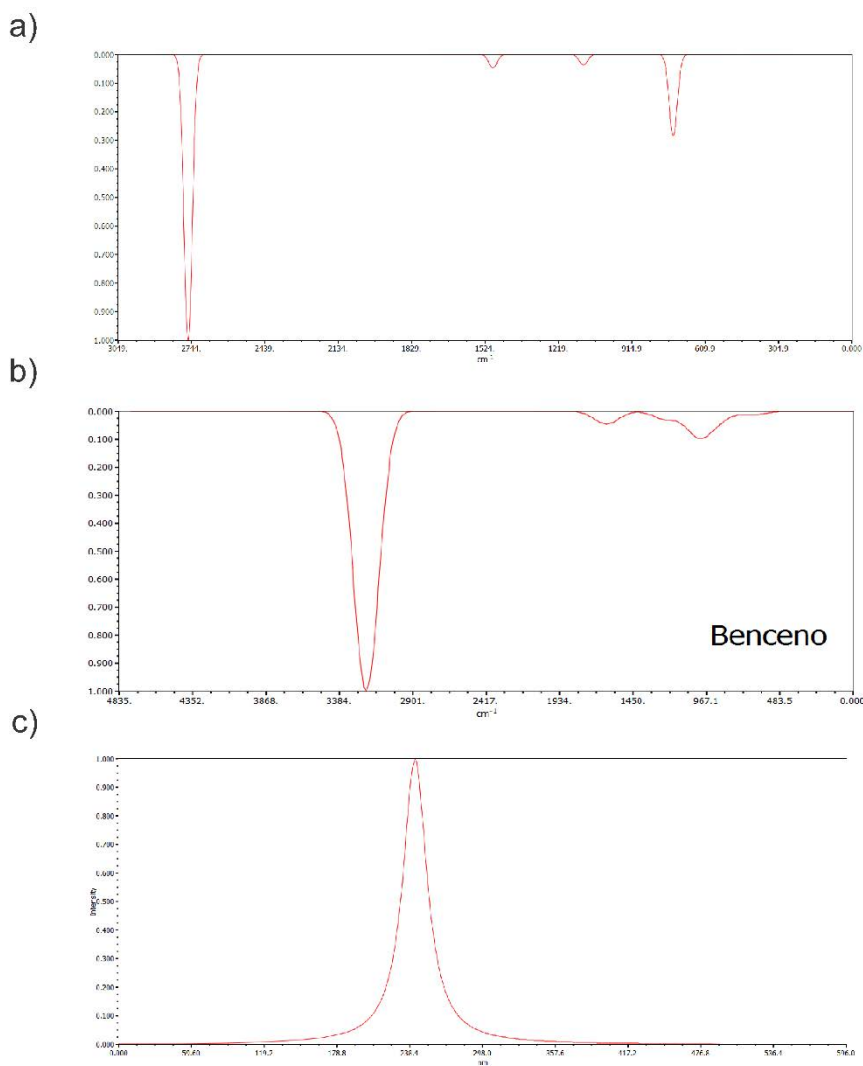


Figura 2. Espectros a) IR, b) Raman y c) absorción de la molécula de benceno

Algunas aplicaciones de la obtención de propiedades espectroscópicas son: la obtención del rango de absorción máxima de un sistema, la validación de la formación de puentes de hidrógeno, la identificación de grupos funcionales, composición química y estructural de algunos sistemas. Se pueden predecir estados de transición que permiten calcular energías de activación, energía libre de reacción y otras propiedades termodinámicas como entalpía y entropía, capacidad calorífica y energía libre de formación. Algunos de los programas permiten la obtención de esta información de manera directa, mientras que otros reportan datos con los cuales después de algunas operaciones aritméticas se pueden obtener estas propiedades.

Para sistemas poliméricos puede calcularse además de las propiedades termodinámicas, propiedades mecánicas y de transporte tanto en polímeros amorfos como en homo polímeros y co polímeros (Bicerano, 2002). Pueden calcularse las propiedades de nanopartículas de diversos tamaños e incluso con grupos funcionales o sistemas completos adicionados. Un ejemplo es el uso de estos sistemas como acarreadores de fármacos que hacen más eficiente al medicamento mientras evitan los efectos secundarios (Landeros-

Martinez, Chavez-Flores, Orrantia-Borunda, & Flores-Holguin, 2016). La Figura 3 muestra el complejo Nanodiamante-Tamoxifeno que se diseñó con métodos de modelado molecular y cuyas propiedades fueron obtenidas con cálculos de química computacional.

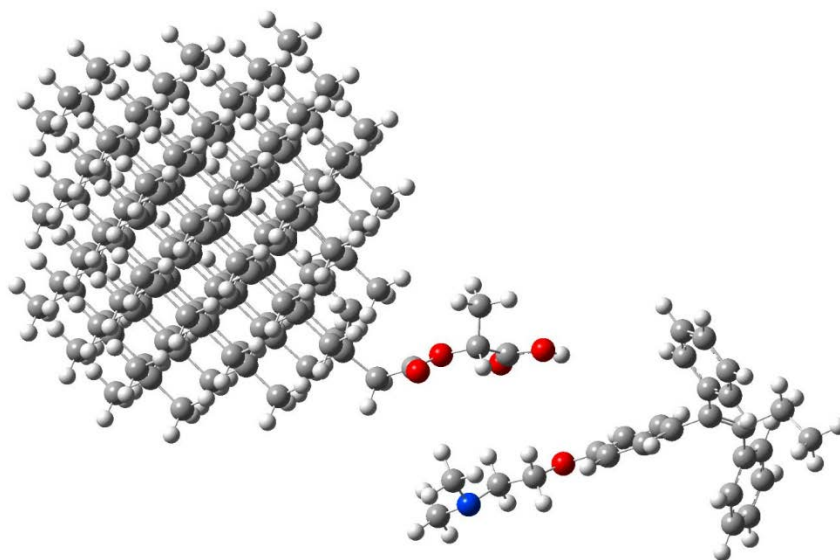


Figura 3. Complejo Nanodiamante.Tamoxifeno

En el diseño de fármacos, el modelado molecular se ha vuelto muy popular, tanto que al químico computacional se le considera una parte fundamental del equipo de diseño de drogas (Bultinck, De Winter, Langenaeker, & Tollenare, 2003). Una técnica muy utilizada en diseño de fármacos asistido por computadoras es el acoplamiento molecular, un método que predice la orientación favorita de una molécula cuando se va a unir a otra para formar un complejo estable (Lengauer T, 1996). La Figura 4 muestra el sitio activo del receptor de estrógeno encontrado después de realizar un acoplamiento molecular con el fármaco Tamoxifeno.

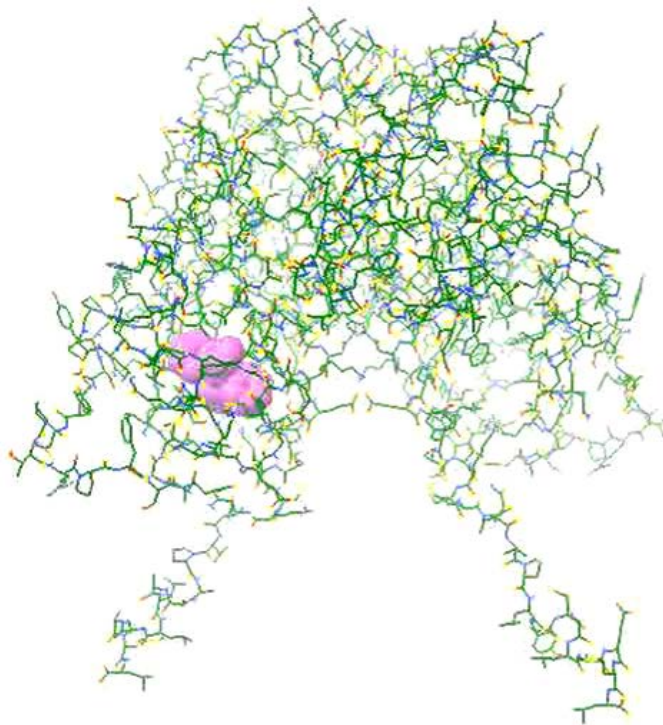


Figura 4. Acoplamiento molecular entre receptor de estrógeno y el Tamoxifeno

Los sistemas biológicos que pueden ser modelados son muy variados, y dependiendo del tamaño y las propiedades buscadas pueden modelarse con métodos de estructura electrónica o de mecánica molecular. Se puede simular desde un aminoácido, un péptido, hasta una proteína o incluso una membrana celular. La utilidad de este tipo de modelado va encaminada no solamente al diseño de fármacos sino también para obtener alineamiento de secuencias, predicción de sitios activos de enzimas, búsqueda de homólogos y matrices de probabilidad de mutaciones.

Debido a la complejidad que pueden tener los sistemas orgánicos y particularmente los biológicos, además de su gran tamaño, el modelado molecular de ellos no es una tarea sencilla, sin embargo, conocer sus propiedades y limitaciones, permite un diseño más eficiente y un máximo aprovechamiento de los mismos.

Modelado Molecular de sistemas inorgánicos

Al igual que en los sistemas orgánicos, los cálculos de sistemas inorgánicos pueden llevarse a cabo utilizando métodos de estructura electrónica o métodos de basados en la mecánica clásica. Los sistemas periódicos, particularmente los sistemas cristalinos pueden ser más demandantes en requerimientos computacionales como memoria RAM, sin embargo, los cálculos de estos sistemas son importantes ya que pueden ser suficientemente precisos para conocer las limitaciones del material y realizar diseños con base en las necesidades particulares para las cuales se requieren esos materiales.

En modelado molecular se pueden crear los sistemas cristalinos y calcular propiedades que tienen que ver con su disposición atómica o con su estructura electrónica. Entre las propiedades que se pueden calcular están la configuración de baja energía, densidad de estados, propiedades ópticas, polarizabilidad, espectros IR, Raman, estructura de bandas,

sitios de reacción y propiedades termodinámicas. Algunos programas pueden simular y analizar datos de difracción de Rayos X, es decir, se puede identificar cualitativamente la composición de una muestra cristalina en virtud de que la manera en que la radiación es dispersada depende de la posición de los átomos en el espacio. De esta manera se puede conocer el espectro de Rayos X de materiales que aún no han sido sintetizados. También es posible localizar sitios preferentes de adsorción de un adsorbato sobre una estructura periódica tridimensional de un adsorbente, de acuerdo a la forma y tamaño de los poros de la superficie donde será adsorbido. En la Figura 5 se muestra el campo de densidad de metano adsorbido sobre una superficie de zeolita altamente sílica. (A.V.Kiselev, Lopat, & Shulga, 1985).

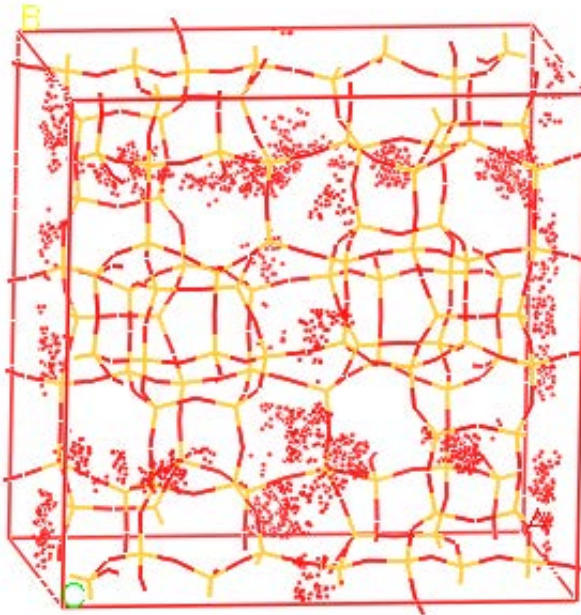


Figura 5. Distribución de densidad de CH₄ sobre una zeolita

Las estructuras de estado sólido pueden construirse con base en el grupo espacial y las dimensiones de la celda unitaria y a partir de ella confeccionar nano estructuras como nano hilos, nano clúster de diferentes geometrías, nanotubos y mesoestructuras y superficies. Se pueden simular electrodos para calcular las propiedades de transporte de electrones tales como transmisión y corriente. La Figura 6 muestra la celda unitaria del Rutilo (TiO₂) con estructura cristalina tetragonal y grupo espacial 136 P42/MNM (Michael & Burns, 1990).

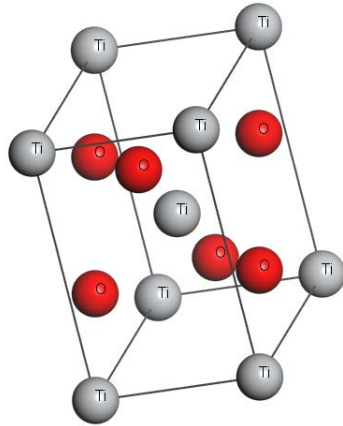


Figura 6. Celda unitaria del Rutilo (TiO_2)

Otros cálculos

Además de los cálculos mencionados en las secciones anteriores, existen otros tipos de cálculos que se pueden llevar a cabo con los programas de simulación mencionados previamente.

Es posible obtener las propiedades de mezclado, enlace y coordinación entre pares de moléculas específicas en una muestra binaria, conocer su compatibilidad, obtener diagramas de fase, energías libres de mezclado, identificación de enlaces favorables entre pares moleculares, superficies, líquidos y cristales. Algunos módulos permiten simular los procesos químicos o físicos que se llevan a cabo sobre superficies cristalinas y conocer velocidades de reacción bajo diferentes condiciones externas. Se pueden realizar análisis estadísticos de datos generados que permitan crear modelos predictivos. Toda esta información puede ser obtenida con suficiente precisión, de modo que el uso de los recursos sea más eficiente y se optimicen los procesos.

En la Figura 7 se muestran dos gráficas. La primera obtenida del cálculo de energías de mezclado con el módulo Blends y la segunda contiene la velocidad de la reacción de monóxido de carbono con oxígeno, obtenida con el módulo Kinetix. Ambos módulos incluidos en Materials Studio (Accelrys Software Inc, 2013).

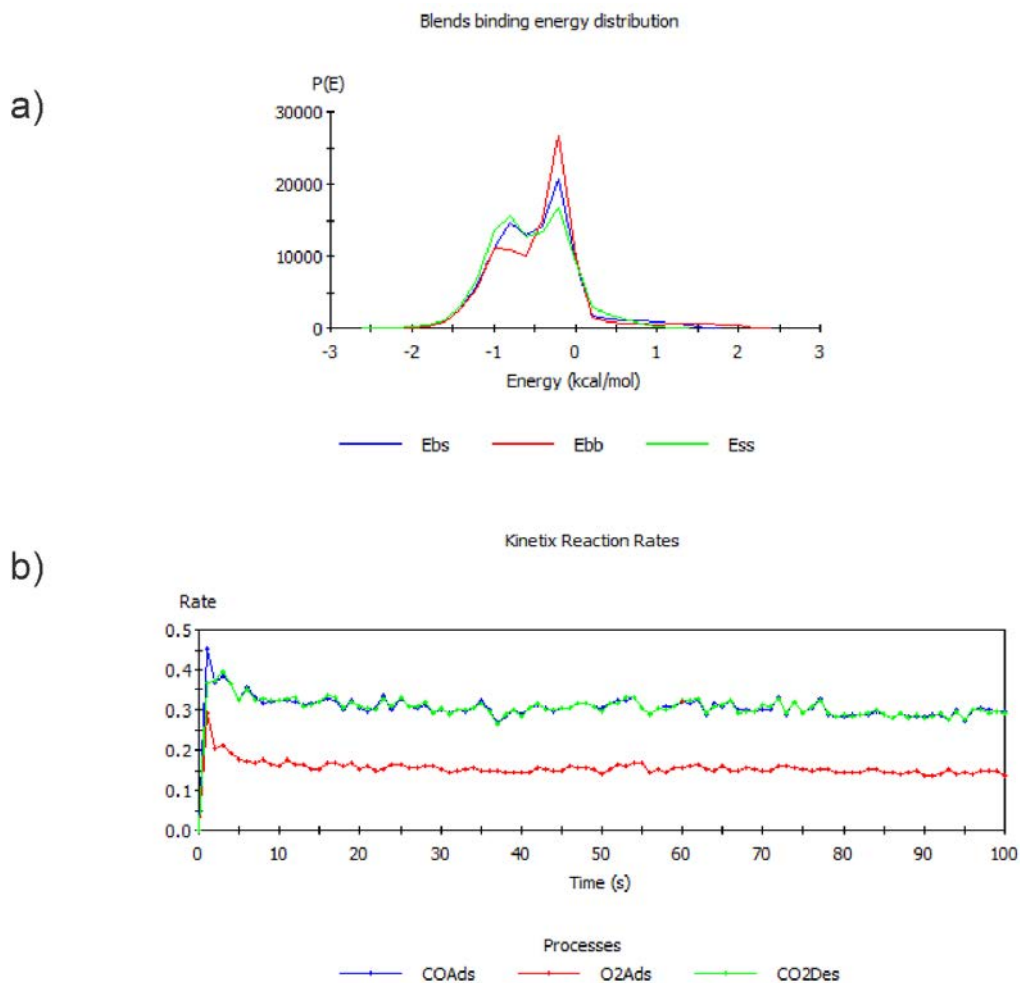


Figura 7. a) Distribución de energías de enlace de mezclado obtenido con Blends b) Velocidad de reacción de CO + O₂ obtenida con Kinetix

Algunas simulaciones exitosas

El área de catálisis del centro de Investigación en materiales Avanzados S.C. requería hacer más eficiente el uso de catalizadores en una reacción de producción de canfeno a partir del precursor: alfa pineno. Se conocía bien el patrón de reacción del precursor pero de forma experimental no se puede trabajar con cationes por lo que se recurrió a la simulación en donde se calculó la energía de formación de los carbocationes que forman el primer paso del patrón de reacción del alfa pineno. Esta energía se calculó a diferentes temperaturas y haciendo variaciones en el solvente. Se encontró que disminuyendo la temperatura de reacción, se promovía la formación del catión que era precursor directo del canfeno. Así que la recomendación que se generó al área de catálisis fue la de mantener el mismo solvente pero disminuir la temperatura de la reacción. (Flores-Holguin, Aguilar-Elguezabal, Rodríguez-Valdez, & Glossman-Mitnik, 2008)

Se buscó la relación entre compuestos orgánicos como el 1,3,4-tiadiazol y una superficie metálica con el fin de conocer la reactividad de estos compuestos orgánicos con una superficie metálica, ya que actúan como anticorrosivos.

El análisis a nivel atómico del comportamiento de los compuestos orgánicos como el 1,3,4-tiadiazol, facilita la comprensión del proceso de inhibición de la corrosión. (Rodríguez-Valdez, Martínez-Villafañe, & Glossman-Mitnik, 2005).

El uso de la plata en la eliminación de bacterias es muy común, sin embargo, existe muy poca información acerca del proceso a través del cual este metal actúa sobre las bacterias produciendo su apoptosis. Se realizó el modelado molecular de biomoléculas representativas de los diferentes componentes de la estructura celular de una bacteria: proteínas, carbohidratos, lípidos y bases de ADN. Se estudió la reactividad química de cada una de las moléculas en presencia del ion de plata. El análisis de los resultados, particularmente la transferencia electrónica, muestra que el efecto oxidativo sobre la estructura celular inicia en las bases de ADN. (Landeros-Martinez, Orrantia-Borunda, & Flores-Holguin, 2015)

Como se mencionó en secciones anteriores, el modelado molecular y la química computacional tienen gran aplicación en el diseño de fármacos. Recientemente se diseñó el procedimiento para la construcción de un complejo formado por un nanodiamante y el fármaco Tamoxifeno, el cual es un medicamento para el tratamiento del cáncer de mama. El nanodiamante actúa como acarreador del fármaco y permite la entrega del mismo en los sitios específicos. Esto permite la eliminación de efectos secundarios y la optimización de la acción farmacológica. (Landeros-Martinez, Chavez-Flores, Orrantia-Borunda, & Flores-Holguin, 2016)

Conclusiones

La simulación es una herramienta esencial con la cual a partir de un modelo y realizando un cálculo en un programa especialmente diseñado, se pueden predecir las propiedades y el comportamiento de un sistema cristalino, una reacción química o un sistema molecular. Su uso se traduce de manera directa en optimización de los procesos, ahorro de insumos y la desaparición de la generación de basura o desechos. Además, una vez realizada la inversión inicial de equipos de cómputo y programas, pueden realizarse cálculos por un largo periodo de tiempo, teniendo como único costo, la energía eléctrica y actualizaciones de programas de licencia comercial.

Referencias

- A.V.Kiselev, Lopat, A., & Shulga, A. (1985). Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite. *Zeolites*, 5(4), 261-267.
- Accelrys Software Inc. (2013). *Materials Studio Release Notes, Release 7.0*. Retrieved from <http://accelrys.com>
- Bicerano, J. (2002). *Prediction of Polymer Properties, Third Edition*. New York: Marcel Dekker Inc.

- Bultinck, P., De Winter, H., Langenaeker, W., & Tollenare, J. (2003). *Computational medicinal chemistry for drug discovery*. CRC Press.
- Flores-Holguin, N., Aguilar-Elguezabal, A., Rodriguez-Valdez, L.-M., & Glossman-Mitnik, D. (2008). Theoretical study of chemical reactivity of the main species. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 854, 81–88.
- Hypercube Inc. (2017). *Hypercube Inc.* Retrieved from <http://www.hyper.com/>
- Landeros-Martinez, L.-L., Chavez-Flores, D., Orrantia-Borunda, E., & Flores-Holguin, N. (2016). Construction of a Nanodiamond–Tamoxifen Complex as a Breast Cancer Drug Delivery Vehicle. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2682105. doi:10.1155/2016/2682105
- Landeros-Martinez, L.-L., Orrantia-Borunda, E., & Flores-Holguin, N. (2015). DFT Chemical Reactivity Analysis of Biological Molecules in the Presence. *Organic Chemistry*, 4(4), 1000153.
- Leach, A. R. (2001). *Molecular Modeling, Principles and applications*. United Kingdom: Dorset Press.
- Lengauer T, R. M. (1996, jun). Computational methods for biomolecular docking". *Current Opinion in Structural Biology. Current Opinion in Structural Biology*, 6(3), 402-406. doi:doi:10.1016/S0959-440X(96)80061-3
- Lewars, E. (2003). *Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Peterborough, Ontario: Kluwer Academic Publishers.
- M. Valiev, E. B. (2010). "NChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 181(9), 1477-1489.
- M.J. Frisch, G. T. (2009). Gaussian 09 [computer program]. Wallingford, USA, CT, USA.
- Materials Studio 7.0 . (2013). *Accelrys Software Inc.* San Diego, California, USA: Accelrys Software Inc.
- Michael, G., & Burns, G. (1990). *Space Groups for Solid State Scientists*. New York: Academic Press .
- Morris, G., Huey, R., Lindstrom, W., Sanner, M., Belew, R., Goodsell, D., & Olson, A. (2009). Software news and updates AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility. *Journal of Computational Chemistry*, 30, 2785-91.
- Rodriguez-Valdez, L., Martínez-Villafañe, A., & Glossman-Mitnik, D. (2005). Computational simulation of the molecular structure and properties of heterocyclic organic compounds with possible corrosion inhibition properties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Volume 713(1-3), 65-70.
- Simpson, J. A. (1989). *The Oxford English Dictionary*. Oxford: Oxford: E. S. C., & Oxford University Press.
- Wafefunction Inc. (2017). *Wavefunction*. Retrieved from <https://www.wavefun.com>
- X.Gonze, F. F.-M. (2016). Recent developments in the ABINIT software package. *Computer Physics Communications* 205, 106 (2016)., 205, 106-131.
- Young, d. (2001). *Computational Chemistry, A practical guide for Applying Techniques to Real World Problems*. New York. U.S.A.: Wiley-Interscience.

Efecto del Dopante en la Morfología, Tamaño de Cristal y Fases Presentes en Nanofibras de BaTiO₃

María Cristina Maldonado Orozco

Facultad de Ingeniería, UACH

cmaldona@uach.mx

Claudia Georgina Nava Dino

Facultad de Ingeniería, UACH

cmaldona@uach.mx

Roberto Narro García

Facultad de Ingeniería, UACH

rnarro@uach.mx

Juan Pablo Flores de los Ríos

Instituto Tecnológico de Chihuahua

jpgloresr@itch.edu.mx

Martha Teresita Ocha Lara

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

martha.ochoa@cimav.edu.mx

Francisco Espinosa Magaña

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

francisco.espinosa@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se desarrolla la síntesis y caracterización de nanofibras Titanato de Bario puras y dopadas con Manganeso, elaboradas mediante la técnica de electrospinning. Se sintetizaron nanofibras puras y dopadas con concentraciones de 5 y 10% mol de Mn, lográndose diferentes tipos de morfologías, diámetros y longitudes.

La caracterización de las nanofibras obtenidas fue llevada a cabo por las técnicas de: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (modo transmisión MET, modo barrido SMET).

Palabras clave: Nanofibras, Síntesis, Caracterización, BaTiO₃ y Electrospinning.

Abstract

In the present research developed on the synthesis and characterization of nanofibers Barium Titanate pures and doped with transition metals, prepared by the technique of electrospinning; Pure nanofibers were synthesized and doped with different concentrations of Mn, achieving different types of morphologies, diameters and lengths.

The characterization of the material obtained was carried out by the analytical techniques: X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) Transmission Electron Microscopy (transmission mode TEM and scanning mode STEM).

Key words: Nanofibers, Synthesis, Characterization, BaTiO₃ and Electrospinning.

Introducción

Los cerámicos son materiales sólidos inorgánicos formados por elementos metálicos y no metálicos producidos mediante tratamientos térmicos, presentan distintas características como alta dureza y punto de fusión, son aislantes eléctricos y térmicos ofreciendo una buena estabilidad química y resistencia a la compresión, no combustibles y no sufren oxidación; son estas características que permiten a los materiales cerámicos desempeñar distintas funciones y por ende, ofrecen una amplia gama de aplicaciones, tal es el caso que los podemos encontrar en tecnologías relacionadas con la electrónica, el magnetismo, la óptica, la industria automotriz, la biomédica, la construcción, la química, la industria aeroespacial, la automatización, la energía, etc.

Actualmente se puede clasificar a los materiales cerámicos en dos grandes categorías: tradicionales y avanzados; en los primeros se encuentran los refractarios para procesamiento de metales, construcción de hornos para tratamientos térmicos, tuberías de drenaje y alcantarillado, pavimentos, revestimientos, sanitarios, vajillas, refractarios y porcelanas entre otros. En los avanzados se habla de su presencia en las tarjetas de crédito, losetas para transbordadores espaciales, motores, aviones, sensores, vidrios seguros en energía, imagen médica, fibras ópticas que permiten la comunicación, huesos, dientes, materiales de implante, lentes, circuitos integrados, aislantes, amplificadores laser, vidrios seguros y eficientes en energía, por mencionar algunas aplicaciones. Donald Askeland et al.

Para la fabricación de los materiales cerámicos tradicionales se requiere de las siguientes etapas: Montado y mezclado, conformación, moldeo, secado y sinterizado; en el caso de los cerámicos avanzados, hablando de nanoestructuras, los procedimientos de fabricación pueden variar, entre las técnicas usadas se pueden mencionar principalmente deposición por vapor químico, sputtering, ablación laser y Electrospinning.

Los materiales cerámicos comparados con los materiales plásticos y los metales ofrecen una mayor dureza, son anticorrosivos, resisten altas temperaturas y se encuentran presentes en nuestro día a día; se pueden encontrar en diferentes presentaciones como: sólidos, polvos, películas, fibras entre otros.

Actualmente, en el 2017 se está investigando por Selvarajan et al., películas de nanopartículas de BaTiO₃ como biosensores autosustentables; Wei et al., investigó en 2016 las propiedades dieléctricas de películas de BaTiO₃ como dieléctricos según su orientación cristalográfica. También en 2016 Romain Epherre et al., investigó las propiedades dieléctricas ajustables del BaTiO₃ con MgO bajo la técnica de sinterizado con Plasma.

Para el BaTiO₃ en estos últimos años, la investigación, en su mayoría, se ha enfocado en estudiar este compuesto en películas ya sea como sensores, recubrimientos, dieléctricos, etc. enfocándose en estudiar las propiedades dieléctricas, electroópticas, magnéticas, efectos fotocatalíticos, como guías de onda, su textura, estructura y morfología.

Muy pocas investigaciones se han realizado sobre nanofibras de BaTiO₃ dopado, Heping Li en el 2014 presentó una investigación sobre la preparación y propiedades magnéticas de nanofibras dopadas con Cobalto en la búsqueda de encontrar nuevos materiales multiferróicos. En el 2015 Yongyong Shuang et al. desarrolló una investigación con el objetivo de incrementar la piezoelectricidad y elasticidad de nanofibras dopadas con Cerio, es su trabajo muestra la metodología lo cual es muy similar a la que se utilizó en el presente trabajo.

Desarrollo

El equipo típico de electrospinning consiste en un tubo capilar o aguja, a través del cual el líquido es sometido a un campo eléctrico, producido por un alto voltaje con polaridad positiva o negativa y un colector conectado a tierra. El esquema de electrospinning se muestra en la Fig. 1.

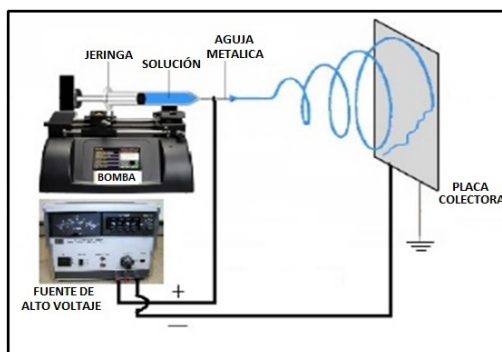


Fig. 1 Diagrama del funcionamiento del equipo de electrospinning

Principio Básico del Proceso de Electrospinning.

De la solución precursora se toman aproximadamente 10 ml con una jeringa plástica de 22 mm de diámetro. A la jeringa se le acopla una aguja de acero inoxidable de 32 mm de largo, la cual se acopla a una bomba de infusión que permite controlar el flujo de salida de la solución y se aplica un alto voltaje entre la aguja y la placa colectora, formada por hojas de aluminio de alta pureza de 10x10 cm. La distancia entre la punta de la aguja y el colector, así como la velocidad del flujo son parámetros a manipular durante la formación de las fibras y dependen de los materiales utilizados, como se mencionó anteriormente.

Durante el transcurso de la investigación, se realizaron varias síntesis de soluciones en la búsqueda para alcanzar el mejor resultado. Después de considerar las variables ambientales como temperatura y humedad, se obtuvo que bajo las siguientes cantidades se logra la síntesis de nanofibras de BaTiO₃ puras y dopadas con éxito.

La preparación de cada solución para el BaTiO₃ se explica a continuación utilizando como guía la Tabla 1 en donde, conservando la estequiometría del compuesto, se calcularon las cantidades con base en el porcentaje de dopado que se desea estudiar.

SOL	NOMBRE	X= 0 %mol	X= 2.5 %mol	X= 5 %mol	X= 10 %mol
1	Acetato de Bario	1.275 gr	1.275 gr	1.275 gr	1.275 gr
	Isopropóxido de Titanio	1.47 ml	1.44 ml	1.40 ml	1.33 ml
	Ácido acético	7.72 ml	7.72 ml	7.72 ml	7.72 ml
	Agua Tridestilada	0.36 ml	0.36 ml	0.36 ml	0.36 ml
2	PVP	0.255 gr	0.255 gr	0.255 gr	0.255 gr
	Étilico absoluto	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml
	Acetato de Mn	0.0 gr	0.031 gr	0.061 gr	0.122 gr

Tabla 1. Relación de precursores y solventes para la fabricación de nanofibras de BaTiO₃ puras y dopadas.

El procedimiento para sintetizar nanofibras de BaTiO₃ puras, respetando la composición molar, queda definida de la siguiente forma:
 $Ba(C_2H_3O_2)_2 : Ti[OCH(CH_3)_2]_4 : PVP : CH_3COOH : H_2O :$
 $C_2H_5OH = 1 : 1 : 0.5 : 27 : 4 : 5$

1. Solución A

- Disolver 0.255 gr de PVP en 1.44 ml de etanol, se coloca en parrilla de agitación a 600 RPM con temperatura de 25°C.
- 10 minutos después se agregan 5.14 ml de ácido acético.
- 30 minutos de haber realizado el b), se gotean 1.475 ml de isopropóxido de titanio.

2. Solución B

- Disolver 0.36 ml de agua en 2.573 ml de ácido acético. Colocar la solución en la misma parrilla en que se encuentra la solución A, Fig. 2.



Fig. 2 Solución A y B

- b) Agregar 1.275 g de acetato de bario.
- 3. Solución C
 - a) Una vez que se haya disuelto la solución B (aproximadamente 2 horas con 30 minutos), se gotea en la solución A.
 - b) Dejar la solución agitándose por 1 hora con 30 minutos, Fig. 3.



Fig. 3 Solución C.

- 4. Se vacía la solución C en una jeringa de 10 ml (Fig. 4), la cual se coloca en el panel de control de flujo del equipo Nabond para iniciar con el procedimiento de electrospinning, ver Fig. 5.



Fig. 4 Jeringa con solución C



Fig. 5 Jeringa colocada en el panel de control

- 5. Las condiciones óptimas de operación del equipo Nabond que se lograron a través de varias pruebas fueron:
 - a) 0.3 ml/hr.
 - b) 15 KV.
 - c) 15 cm de distancia entre la punta de la aguja y el colector.
- 6. El equipo de electrospinning opera alrededor de 30 horas (Fig. 6) y se debe supervisar periódicamente para limpiar la punta de la aguja evitando goteos o bloqueos, asegurando así la recolección exitosa de la mayor cantidad del compuesto (Fig. 7 y Fig. 8).



Fig. 6 Nabond en operación por 30 hrs.



Fig. 7 Compósito recolectado.



Fig. 8 Compósito después de 30 hrs.

Para llevar a cabo la síntesis de nanofibras de BaTiO_3 dopadas con Mn (Tabla 1), la composición molar queda definida por $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2:\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4:\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2): \text{PVP}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:x:0.5:27:4:5$, donde $x = 2.5, 5$ y 10% mol.

Caracterización

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido Emisión de Campo (Field-emission scanning electron microscopy (FESEM)) se utilizó para obtener imágenes de las nanofibras poliméricas y calcinadas, para ello se utilizó el JEOL JSM-7401F, con un voltaje acelerador de 2, 5 y 10 KV.

En la fabricación de las nanofibras puras, se observa que la superficie es lisa y continua, lo que muestra una morfología regular, sin cambios de diámetro o secciones dañadas a lo largo de una misma fibra. En la Figura 9 se observa un rango de diámetro de 57 a 453 nm.

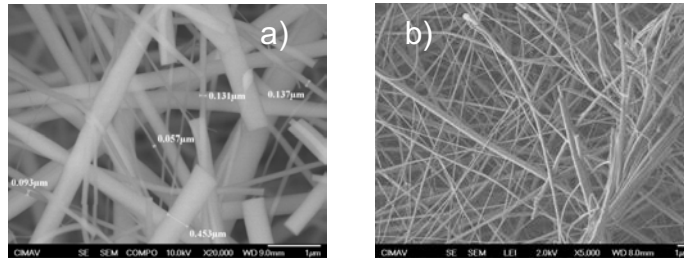


Fig. 9 Imagen MEB de nanofibras del compuesto $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2:\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4:\text{PVP}$. a) Diámetros, b) Mayor ampliación.

En las fibras poliméricas de BaTiO_3 dopadas al 5% mol con Mn, se observa que el diámetro se encuentra entre los 25 y 150 nm; su morfología es uniforme (Fig. 10a) y no se observa la presencia de burbujas en el tapete de nanofibras (Fig. 10b).

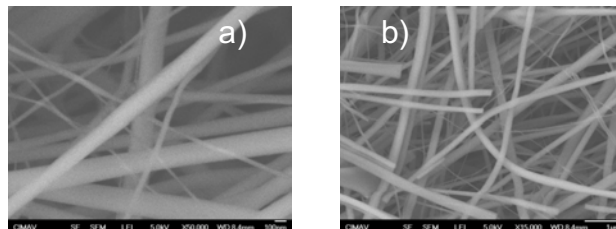


Fig. 10 Imagen MEB de nanofibras del compuesto $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 \cdot \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) : \text{PVP}$ (Mn: 5 %mol). a) Diámetros, b) Mayor ampliación.

La morfología de las nanofibras poliméricas dopadas al 10% mol con Mn, se observan definidas y lisas, los diámetros que se obtuvieron van desde los 48 a 120 nm (Fig. 11a), por otro lado, se observa un porcentaje mínimo de burbujas en las nanofibras de la Figura 11b.

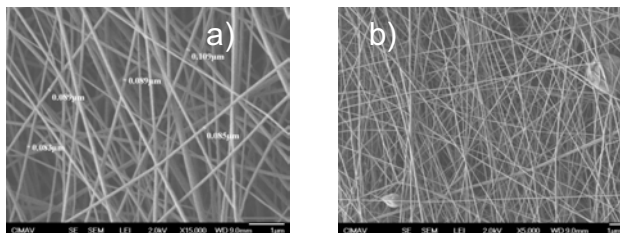


Fig. 11 Imagen MEB de nanofibras del compuesto $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 \cdot \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) : \text{PVP}$ (Mn: 10 %mol). a) Diámetros, b) Mayor ampliación.

En el caso de las fibras de BaTiO_3 puras y dopadas, el periodo de calcinación fue de 2 hrs a 850°C . En las nanofibras puras, se observa la formación de nanofibras con apariencia de collar (Fig. 12a y 12b), se pierde el aspecto cilíndrico de la nanofibras debido a que en el proceso de calcinación se eliminaron los solventes, elementos orgánicos y las estructuras poliméricas. Ahora el diámetro va de 100 a 200 nm.

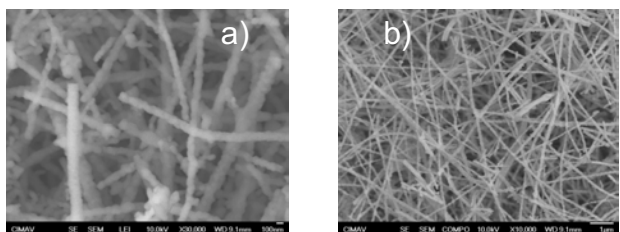


Fig. 12. Imagen MEB de nanofibras de BaTiO_3 calcinadas. a) Morfología de collar, b) Mayor ampliación.

La identificación de las reflexiones de difracción de las muestras tanto puras como dopadas, se realizó a través de la base de datos ICDD, International Centre for Diffraction Data por sus siglas en inglés, versión 2010 con número de carta 00-079-2263 y 00-031-0174.

La muestra referencia es el BaTiO_3 comercial Fig. 13, el **patrón de difracción de Rayos X**, muestra una fase cristalina del compuesto; las reflexiones son angostas y definidas.

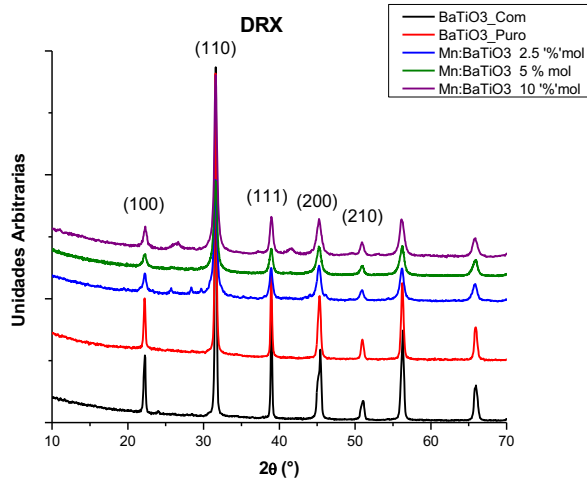
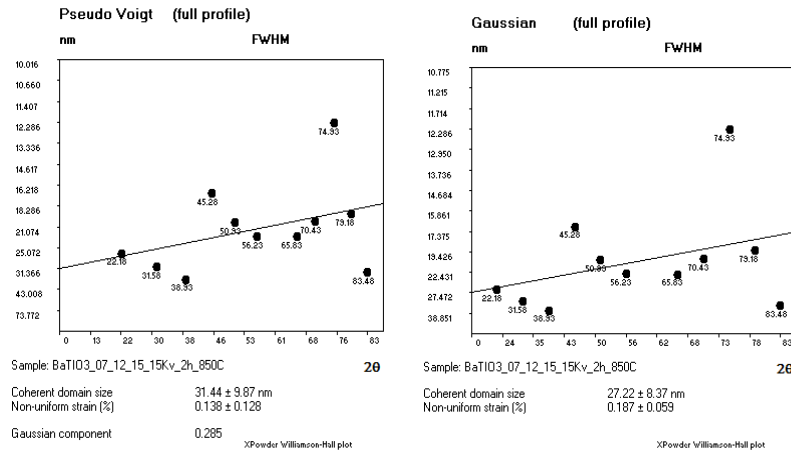


Fig. 13 Patrones de DRX de las cinco muestras de BaTiO₃, tanto puras como dopadas.

En el caso de DRX de las nanofibras de BaTiO₃ puro observamos que la muestra es cristalina, las reflexiones son intensas, definidas y angostas, por lo que se establece que se logró obtener la fase, la cual coincide con la muestra comercial.

Para el BaTiO₃ puro se observa en la Fig. 14 que el tamaño de cristal para el modelo Pseudo Voigt es de 31.44 ± 9.87 nm, para Gaussian es de 27.22 ± 8.37 nm y para Lorentzian es de 34.74 ± 11.00 nm. El mecanismo de selección se basó en eliminar el mayor y el menor, eligiendo en el caso del BaTiO₃ puro al modelo Pseudo Voigt para establecer el tamaño de cristal del compuesto.



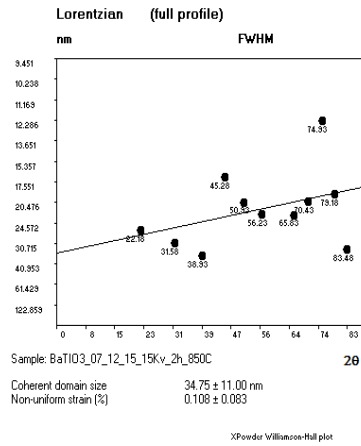


Fig. 14 Análisis de Williamson-Hall usando tres modelos: Pseudo Voigt, Gaussianos y Lorentzianos para calcular el tamaño de cristal de las nanofibras de BaTiO₃ puras.

En el BaTiO₃ dopado al 5 %mol, se observa en la Fig. 15 que el tamaño de cristal para el modelo Pseudo Voigt es de 19.55 ± 1.89 nm, para Gaussian es de 18.04 ± 1.58 nm y para Lorentzian es de 19.60 ± 1.90 nm. En este caso el valor medio es el modelo Pseudo Voigt.

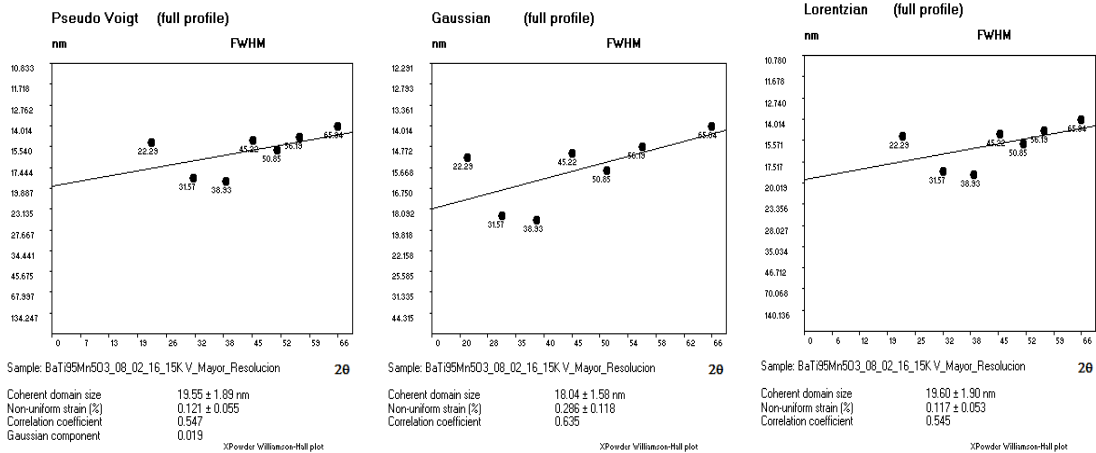


Fig. 15 Análisis de Williamson-Hall usando tres modelos: Pseudo Voigt, Gaussianos y Lorentzianos para calcular el tamaño de cristal de las nanofibras de Mn:BaTiO₃ 5% mol.

En el BaTiO₃ dopado al 10% mol, se observa en la Fig. 16 que el tamaño de cristal para el modelo Pseudo Voigt es de 18.18 ± 3.90 nm, para Gaussian es de 16.70 ± 3.21 nm y para Lorentzian es de 18.61 ± 4.07 nm. El valor intermedio es el calculado por el modelo Pseudo Voigt.

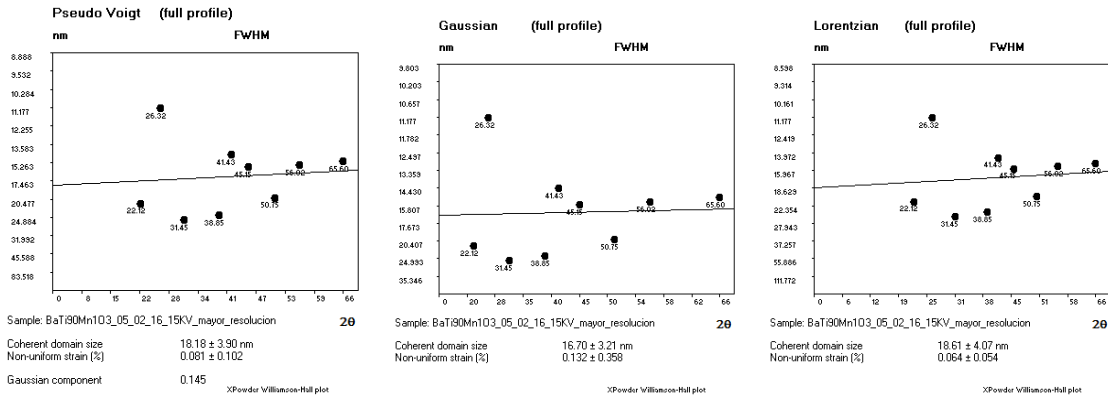


Fig. 16 Análisis de Williamson-Hall usando tres modelos: Pseudo Voigt, Gaussianos y Lorentzianos para calcular el tamaño de cristal de las nanofibras de Mn:BaTiO₃ 10% mol.

Microscopía electrónica de transmisión.

Las imágenes de alta resolución se obtuvieron a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)), usando un microscopio JEOL JEM-2200FS, con un voltaje acelerador de 200 kV. Cada una de las muestras fueron dispersadas en isopropanol por 120 min.

La forma irregular de las nanofibras de BaTiO₃ puras, se observa en las Fig. 17a y Fig. 17b; el tamaño de partícula varía a lo largo de una misma nanofibras, su apariencia continua siendo de collar y presentan una longitud mayor de 3 μm.

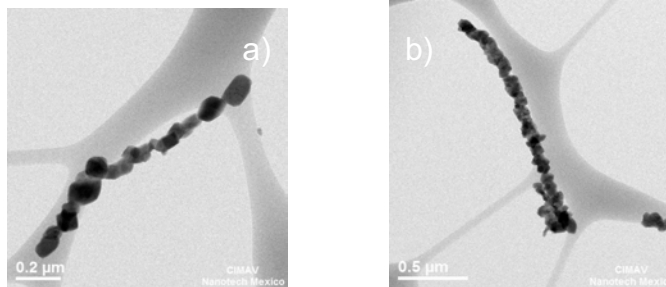


Fig. 17 Imagen de campo claro MET nanofibras de BaTiO₃. a) Tamaño de partícula y morfología, b) Longitud de la nanofibra

Hablando ahora de las características morfológicas de las dopadas al 5 %mol, Fig. 18a y Fig. 18b, se puede observar que están formadas por pequeños cristales del orden de 20 nm. La longitud de las nanofibras disminuye a un promedio de 1.5 micras aproximadamente.

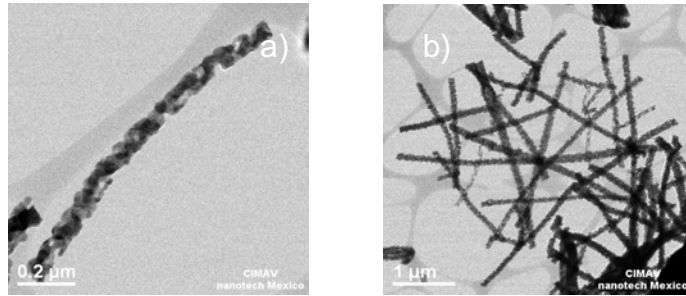


Fig. 18 Imagen MET nanofibras de Mn:BaTiO₃ 5% mol. a) Tamaño de partícula y morfología, b) Longitudes de las nanofibras

Al doparlas con Mn al 10% mol, observamos que el tamaño de cristal se conserva en aproximadamente 20 nm pero la longitud se ve reducida a un promedio de 1 μm, ver Fig. 19a y Fig. 19b.

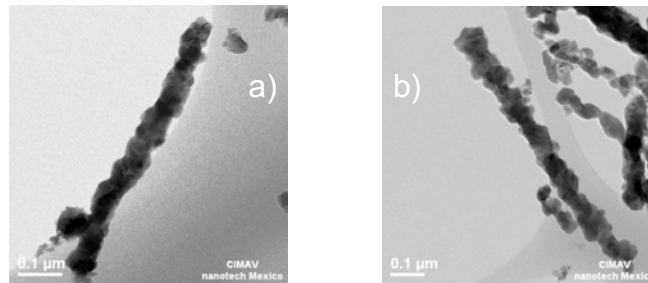


Fig. 19. Imagen MET nanofibras de Mn:BaTiO₃ 10% mol. a) Tamaño de partícula y morfología, b) Longitudes de las nanofibras

Conclusiones

Resumiendo la información mostrada en las gráficas anteriores, se tiene que las nanofibras puras están formadas por un tamaño de cristal alrededor de los 31.44 nm, sin embargo las fibras con dopajes muestran un tamaño de cristal menor en un 40%. Esta reducción de cristal corrobora la existencia de nanocristales lo que explica el porqué del ensanchamiento de las reflexiones en el DRX, ver Tabla 2.

COMPUESTO	TAMAÑO DE CRISTAL (nm)
BaTiO ₃ Puro	31.44 ± 9.87
Mn: BaTiO ₃ 2.5% mol	19.34 ± 3.53
Mn: BaTiO ₃ 5% mol	19.55 ± 1.89
Mn: BaTiO ₃ 10% mol	18.18 ± 3.90

Tabla 2. Compuesto VS Tamaño de cristal para el BaTiO₃ puro y dopado.

- ✓ Fueron sintetizadas las nanofibras puras y dopadas con Mn de titanato de bario, mediante la técnica de Electrospinning.

- ✓ Los estudios por difracción de rayos X permitieron comprobar la obtención de las estructuras, la presencia de los dopados. Así como, el caso de una fase extra.
- ✓ Los estudios de MEB mostraron fibras poliméricas de buena calidad del BaTiO₃
- ✓ Nuestros resultados sugieren que el porcentaje de dopado está relacionado con la longitud y diámetro de las nanofibras.

Referencias

- Barrietos-Hernández, F. R., Arena-Flores, A., & Cardoso-Legorreta, E. (2010). Síntesis y caracterización de BaTiO₃ dopado con Nb⁵⁺ mediante el mecanismo BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O₃. *Superficies y Vacíos* 23, 10-14.
- Chen, C., Li, J., Sheng, P., Luo, J., Yang, Y., Pan, F., . . . Jiang, Z. (2011). Strong d-d electron interaction inducing ferromagnetism in Mn-doped LiNbO₃. *Thin Solid Films*, 764-768.
- Chen-Yang, L. (2008). Fabrication and optical characteristics of silicon-based two-dimensional photonic crystal Mach-Zehnder interferometers. *PHISICA E*, 2800-2804.
- Daquan, Y., Huiping, T., & Yuefeng, J. (2011). The study of electro-optical sensor based on slotted photonic crystal waveguide. *Optics Communications*, 4986-4990.
- De Jong, W. (1967). *Cristalografía General*. España: Aguilar S.A de C.V. Ediciones.
- Duque Sánchez, L. M., Rodríguez, L., & López, M. (2013). ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS. *Iberoamericana de Polímeros*, 10-27.
- Heping, L., Lihong, X., & Youwei, Y. (2014). Preparation and magnetic properties of electrospun Co/BaTiO₃ heterostructured nanofibers. *J. Alloys Compds*, 38-42.
- Heping, L., Yao, S., & Wei, Z. (2010). Preparation of heterostructured Ag/BaTiO₃ nanofibers via electrospinning. *J. Alloys Compds*, 536-539.
- Hernández Mireles, H., & Soriano Mena, K. L. (Octubre de 2010). Caracterización de Materiales Ferroeléctricos para Dispositivos Electrónicos. Zacatecas, Zacatecas.
- Yuh, J., Perez, L., Sigmund, W. M., & Nino, J. C. (2006). Electrospinning of complex oxide nanofibers. *Physica E*, 254-259.

Viscoelasticidad y efectos de asimetría en el comportamiento mecánico del policarbonato

Alfredo Alán Rey Calderón.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.
alfredo.rey@cimav.edu.mx

Dr. Alberto Díaz Díaz.

Departamento de Metalurgia e Integridad Estructural.
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.
alberto.diaz@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales.

Resumen.

Para garantizar el correcto funcionamiento de las diversas aplicaciones de los materiales se requiere poseer un conocimiento preciso del comportamiento del material utilizado. En los polímeros no es sencillo obtener modelos representativos, pues su comportamiento mecánico depende de la velocidad de deformación y de la temperatura a la cual se encuentran sometidos. Este trabajo de investigación se enfoca en la realización de pruebas mecánicas a temperatura ambiente al policarbonato comercial Makrolon GP. Se realizan pruebas monotónicas y de fluencia sometidas a esfuerzos de tensión y compresión. Se varía la velocidad de deformación en pruebas monotónicas. El material se ensaya en dos estados: uno como fue entregado por el proveedor, y otro en el que se le da un tratamiento térmico de rejuvenecimiento. Se observa el fenómeno de efecto de asimetría para el policarbonato, que ha sido poco estudiado. Se muestran evidencias del efecto que tiene el envejecimiento físico de polímeros en su comportamiento mecánico.

Palabras clave. Comportamiento mecánico, policarbonato, Makrolon GP, viscoelasticidad, efecto de asimetría, envejecimiento físico, rejuvenecimiento.

Abstract.

To ensure the correct operation of the various applications of the materials requires a precise knowledge of the behavior of the material used. In the polymers it is not easy to obtain representative models, since their mechanical behavior depends on the deformation speed and the temperature to which they are subjected. This research work focuses on the performance of mechanical tests at room temperature to commercial polycarbonate Makrolon GP. Monotonic and creep tests are performed under tension and compression stress. The

strain rate is varied in monotonic tests. The material is tested in two states: one as delivered by the supplier, and the other in which a heat treatment of rejuvenation is given. The phenomenon of asymmetry effect for polycarbonate, which has been little studied, is observed. Evidence of the effect of the physical aging of polymers on their mechanical behavior is shown.

Keywords. Mechanical behavior, polycarbonate, Makrolon GP, viscoelasticity, asymmetry effect, physical aging, rejuvenation.

Introducción.

En los últimos años se ha desarrollado la ciencia y tecnología de los polímeros, lo que ha facilitado nuestras vidas. Las aplicaciones de estos materiales se han extendido a distintas áreas de la industria, tales como textil, biomédica, deportiva, aeroespacial, automotriz, entre otras. Los polímeros están teniendo mayor auge en las dos últimas industrias, pues los diseñadores requieren materiales capaces de sustituir a los metales para reducir el peso final de la estructura de tal manera que se reduzcan los costos involucrados.

Para garantizar el buen funcionamiento de estas aplicaciones se requiere tener un conocimiento claro del comportamiento del material para ejecutar diseños más óptimos, seguros y confiables; por esta razón se han desarrollado en años recientes estudios teóricos y experimentales enfocados en el comportamiento no lineal de polímeros. Algunos de estos trabajos se realizan a temperatura ambiente (Pap, Kästner, Müller, & Jansen, 2013) (Drozdov, 2010) (Estrada-Royval & Díaz-Díaz, 2015) (Elkoun, G'Sell, Cangemi, & Meimon, 2002), mientras que otros investigadores ya indagan en el efecto que tiene la temperatura sobre el comportamiento de polímeros (Cognard, Badulescu, Maurice, Créac'hcadec, Carrère, & Vedrine, 2014) (Mahnken, Shaban, Potente, & Wilke, 2008) (Poulain, Benzerga, & Goldberg, 2014). De éstos y otros estudios se sabe que el comportamiento de polímeros es complejo, ya que es dependiente de la velocidad de deformación y de la temperatura. Además, la mayoría de los modelos existentes es unidimensional.

Dentro de los polímeros más utilizados se encuentra el policarbonato (PC). Este material posee diversas prestaciones al ofrecer versatilidad, resistencia al calor, resistencia a la fragmentación, ligereza, claridad y durabilidad. Estas propiedades han permitido su uso en diversas aplicaciones, tales como: medios ópticos, techos, partes de automóvil como faros y parachoques, equipos de protección como lentes y cascos, tarjetas, equipos deportivos, y muchos más.

Debido a sus diversas aplicaciones, el policarbonato ha sido ampliamente investigado (Spathis & Kontou, 1999), (Spathis & Kontou, 2001), (van Breemen, Klompen, Govaert, & Meijer, 2011), (Cao, Ma, Zhang, Wang, & Wang, 2010), (Jazouli, Luo, Brémand, & Vu-Khanh, 2006). Sus propiedades viscoelásticas han sido extensamente reportadas por diversos autores. Sin embargo presenta un fenómeno escasamente reportado y estudiado (Mahnken &

Shaban, 2013), (Shaban, Mahnken, Wilke, Potente, & Ridder, 2007) conocido como *efecto SD* (*strength-difference effect*) o también como *efectos de asimetría*. Este efecto consiste en una diferencia del comportamiento mecánico que depende del tipo de esfuerzo aplicado de tensión o compresión. Este fenómeno no sólo se presenta en polímeros, sino que también se ha observado en metales (Rauch & Leslie, 1972).

Otro aspecto significativo y poco estudiado en los polímeros es el fenómeno conocido como *envejecimiento físico*. En dicho fenómeno se experimentan cambios en las propiedades físicas del material debido al descenso desde altas temperaturas hasta una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea (Tg). Existen pocos trabajos que presentan informes al respecto. Por ejemplo, Odegaard y Bandyopadhyay (Odegaard & Bandyopadhyay, 2011) exponen que es posible revertir el envejecimiento físico mediante un tratamiento térmico por arriba de la Tg, tal y como se ha hecho en esta investigación. Cuando el polímero es calentado por arriba de su Tg durante un tiempo considerable, la historia del envejecimiento físico es borrada y la vida del material se reinicia; dicho proceso se conoce como *rejuvenecimiento* del material.

Esta investigación tiene por objetivo conocer el comportamiento mecánico del policarbonato comercial Makrolon GP para en un futuro desarrollar ecuaciones constitutivas que predigan este comportamiento. Aunque la experimentación y el desarrollo del modelo se enfocarán en un sólo material, se espera que éste sea aplicable a otros materiales poliméricos al determinar constantes inherentes al polímero deseado. Se tiene la expectativa de extrapolar el modelo a otros polímeros ya que las ecuaciones que se lleguen a desarrollar dependerán de dichas constantes.

El presente artículo se desglosa en cuatro secciones. La primera sección, *material y experimentación*, detalla aspectos referentes a la experimentación realizada, tanto del material como de las pruebas efectuadas a él. La segunda sección, *caracterización térmica*, presenta las técnicas termoanalíticas empleadas para validar cierto tratamiento térmico con el fin de rejuvenecerlo físicamente. La tercera sección, *comportamiento mecánico*, detalla resultados obtenidos de pruebas mecánicas monotónicas y de fluencia en tensión y en compresión mostrando los aspectos mencionados anteriormente. Por último, la cuarta sección *conclusiones*, presenta deducciones concebidas en base a los datos recabados de la experimentación.

Material y experimentación.

El material utilizado para la investigación es policarbonato sólido, un producto de Bayer, con nombre comercial Makrolon GP (Covestro), en color transparente, con superficie lisa y grado de uso general.

Las dimensiones de las probetas están basadas en normas ASTM (American Society for Testing and Materials); la probeta *a* (ver Figura 1.a) se elabora en base a la norma ASTM

D638-14 (ASTM D638-14) para realizar pruebas en tensión a materiales plásticos, el espesor es de 3 mm y las medidas del área de interés dentro de la sección estrechada son de 13.5 mm por 50 mm; mientras que la probeta *b* (ver Figura 1.b) se dimensionó en base a la norma ASTM D695-15 (ASTM D695-15) para el caso de pruebas en compresión. Todas las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) en una máquina de ensayos universal Instron 3382.

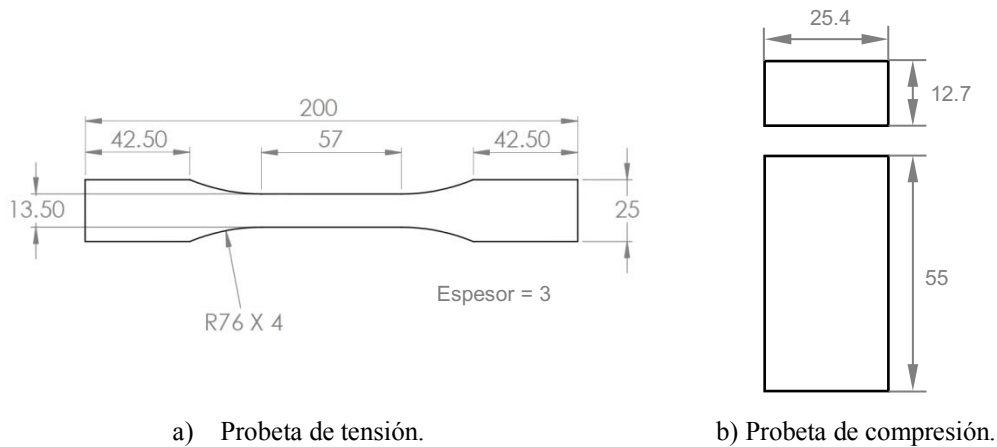


Figura 1. Dimensiones de probetas; acotación en mm.

Para observar los efectos del envejecimiento físico del material se dio un tratamiento térmico al policarbonato sugerido por Struik (Struik, 1977) para rejuvenecerlo. Este tratamiento consiste en calentar al policarbonato a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas y después calentarlo a $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ (valor por arriba de la temperatura de transición vítrea) durante 24 horas.

Con la ayuda de análisis térmicos se validó el tratamiento de rejuvenecimiento anteriormente mencionado. Estos estudios son técnicas analíticas que miden cambios de propiedades físicas en función de la temperatura. En la transición vítrea el polímero manifiesta cambios pronunciados en su volumen, en la expansión, en el flujo de calor y en la capacidad calorífica. Estos cambios se perciben como un cambio de pendiente o como un pico máximo en la gráfica de una propiedad en función de la temperatura.

La caracterización térmica se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA), análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termomecánico (TMA) y análisis mecánico dinámico (DMA). Para todos los casos se utilizó una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; para el TMA se aplicó una fuerza de compresión constante de 0.1 KN a la probeta.

En este artículo se hará distinción entre policarbonato *envejecido* (material tal cual como fue entregado por el proveedor) y policarbonato *rejuvenecido* (material con tratamiento térmico).

Caracterización térmica.

El tratamiento de rejuvenecimiento del material requiere que se eleve la temperatura a una cantidad mayor a la temperatura de transición vítrea (T_g). Esta temperatura es aquella a la cual se inicia el movimiento coordinado de los largos segmentos de las moléculas del polímero. Los medios para medir esta temperatura fueron los análisis DSC, TMA y DMA. Los resultados de estos análisis se muestran en las figuras Figura 2, Figura 3, Figura 4 y Figura 5. Las T_g obtenidas de estos análisis se presentan en la Tabla 1.

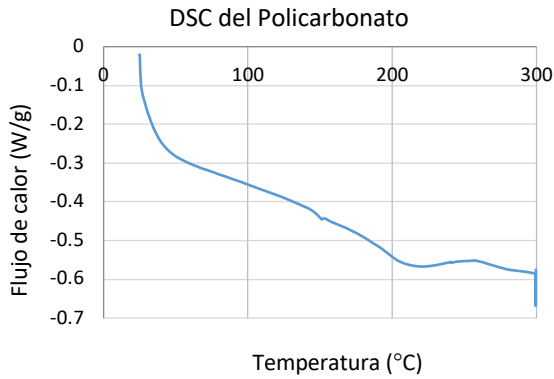


Figura 2. DSC del policarbonato.

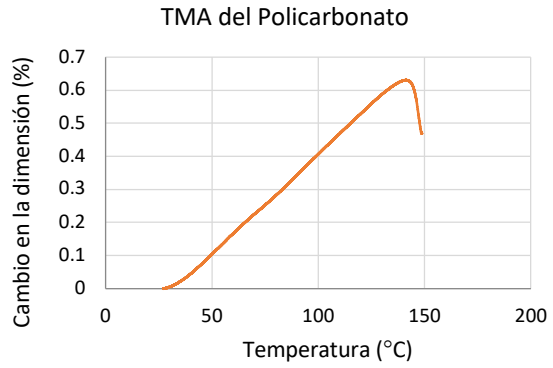


Figura 3. TMA del policarbonato.

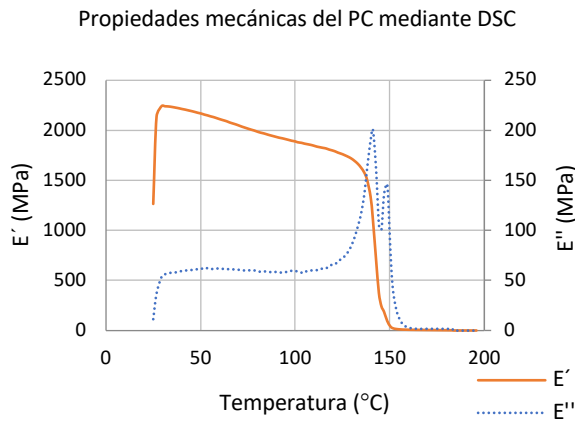


Figura 4. Módulo elástico y módulo viscoso del policarbonato.

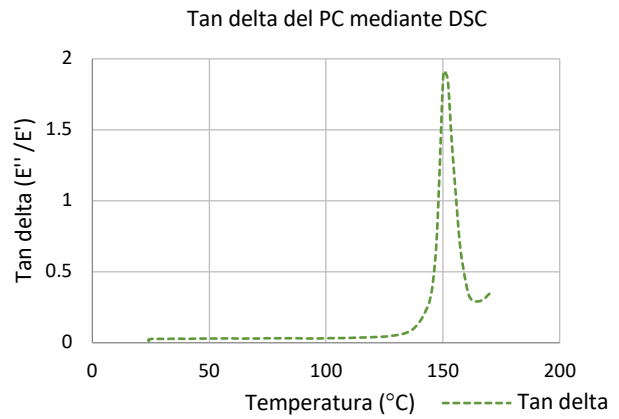


Figura 5. Tan delta del policarbonato.

Análisis	Tg (°C)
DSC	143
TMA	141
DMA (E')	137
DMA (E'')	140
DMA (Tan delta)	150

Tabla 1. Resumen de Tg obtenidas.

Se observa que el valor de Tg calculado varía según la técnica empleada, pero en general la Tg se encuentra entre 140 °C y 150 °C, por lo que la temperatura de 155 °C empleada en el tratamiento de rejuvenecimiento es buena opción. Sin embargo se debe verificar que esta temperatura no cause la degradación del policarbonato utilizado. Para esto se recurrió al TGA, el cual registra continuamente la masa de una muestra de material en función de la temperatura. El termograma del policarbonato se muestra en la Figura 6; esta curva confirma que la temperatura de 155 °C usada para el tratamiento térmico no causará la degradación del material.

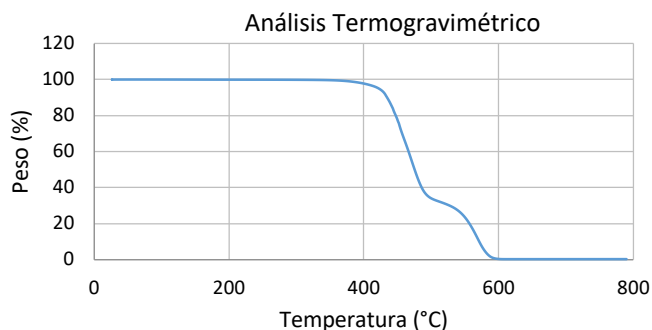


Figura 6. Análisis TGA del policarbonato.

Comportamiento mecánico.

Se realizaron pruebas mecánicas monotónicas variando las velocidades de deformación; también se realizaron ensayos de fluencia. Se consideró esfuerzos a tensión y a compresión. Todos estos ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$).

Pruebas monotónicas.

En el caso de ensayos a tensión se emplearon cinco velocidades de aplicación de esfuerzos: 0.01 MPa/min, 0.1 MPa/min, 1 MPa/min, 10 MPa/min y 100 MPa/min; en el caso de ensayos a compresión se aplicaron tres distintas velocidades de carga: 0.1 MPa/min, 1 MPa/min y 10 MPa/min. En la Figura 7 se muestra el comportamiento del policarbonato envejecido sometido a esfuerzo de tensión; se observa su comportamiento viscoelástico. El comportamiento de esfuerzo contra deformación axial es dependiente de la velocidad a la cual se aplica el esfuerzo en el material; entre más rápido se aplique el esfuerzo, el material soporta más esfuerzo ante cierta deformación provocada. Lo mismo ocurre en ensayos a compresión.

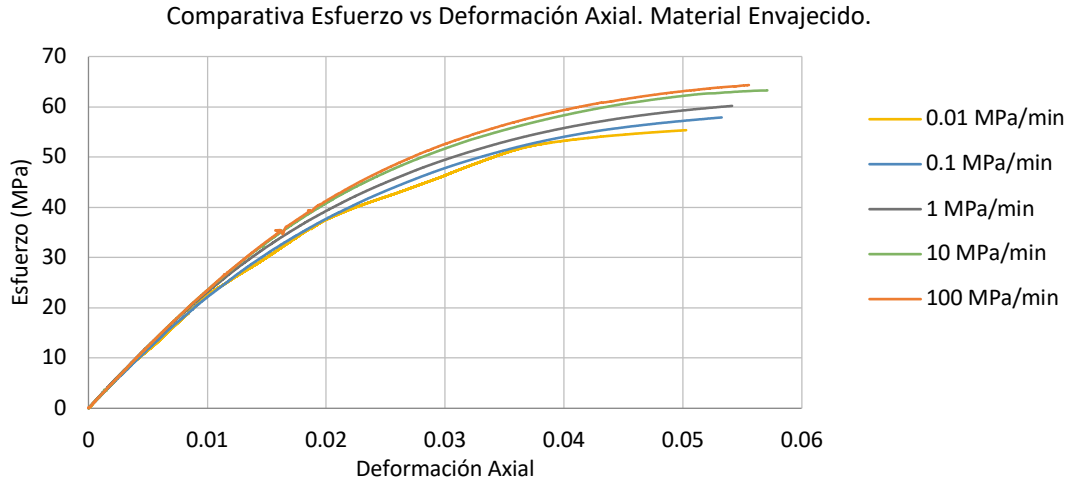


Figura 7. Viscoelasticidad del policarbonato en tensión.

El aspecto interesante es que se observan efectos de asimetría en el policarbonato. En la Figura 8 se exhiben estos efectos al hacer una comparativa entre pruebas a tensión y compresión; la velocidad de aplicación de esfuerzos es de 1 MPa/min; se muestra tanto el material envejecido como el rejuvenecido. De este gráfico se discuten dos cuestiones importantes. El comportamiento mecánico del policarbonato depende del tipo de esfuerzo aplicado, ya sea tensión o compresión. El envejecimiento físico es real y afecta considerablemente las propiedades de los polímeros.

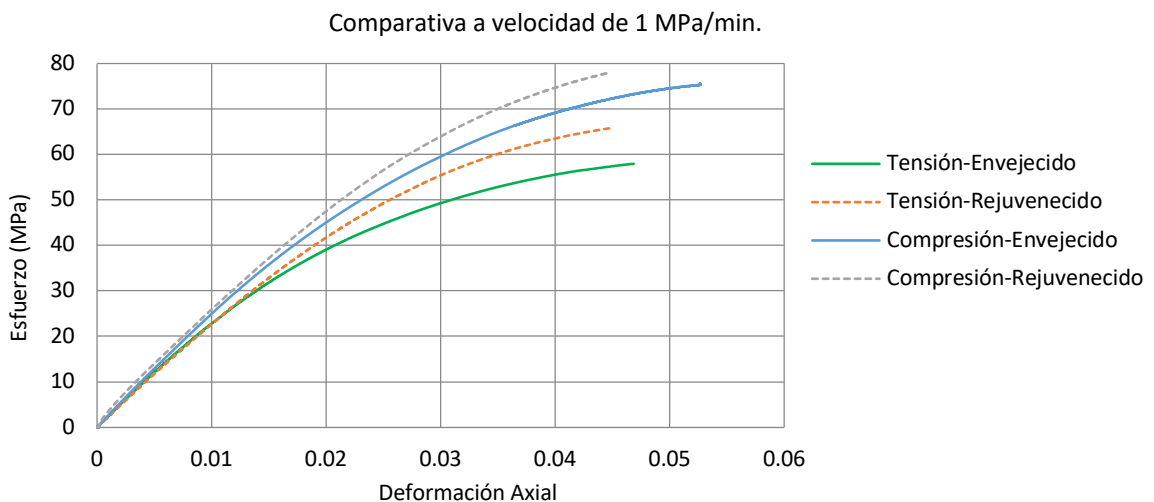


Figura 8. Efectos de asimetría.

Asimismo se realizó una comparativa de pruebas de compresión a una misma velocidad de deformación pero con dos diferentes probetas; una de ellas con un espesor de 1/2 de pulgada y la otra con un espesor de 1/8 de pulgada. Los resultados se muestran en la Figura 9. Esta imagen muestra que el comportamiento es el mismo para ambas probetas. Esta comparación pone en evidencia que el efecto de asimetría es real y que la diferencia de comportamiento no se debió al hecho de que las probetas de tensión y compresión provinieran de distintas placas de policarbonato.

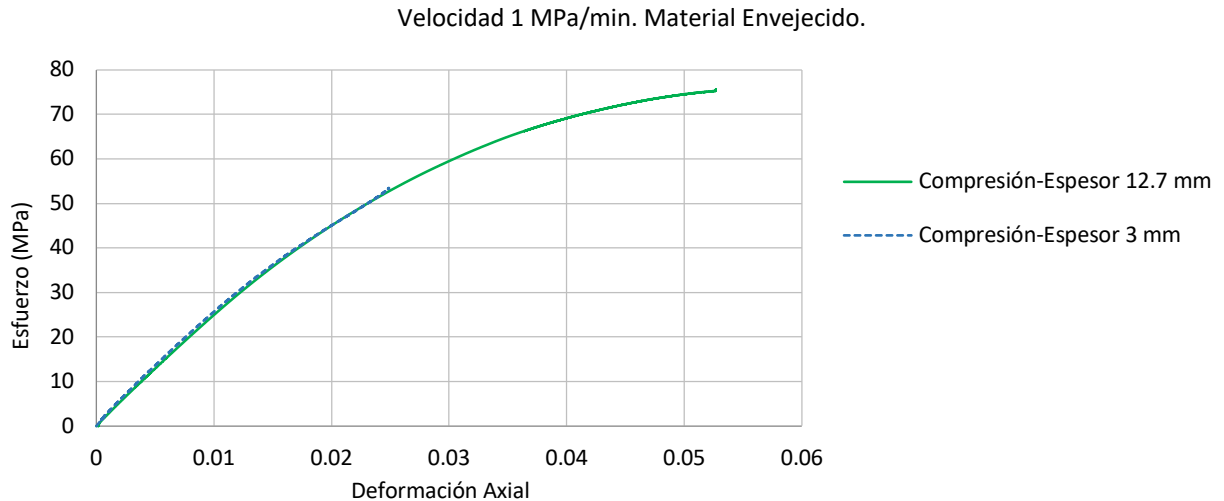


Figura 9. Comparativa del comportamiento en compresión para dos probetas de distinta dimensión.

Pruebas de fluencia.

Se realizaron pruebas de fluencia en tensión y compresión a distintos niveles de carga: 30 MPa, 35 MPa, 40 MPa, 45 MPa, 50 MPa, 55 MPa y 60 MPa. Los esfuerzos se sostuvieron durante dos horas. El material fue rejuvenecido antes de realizar los ensayos. En la Figura 10 se muestra la evolución de la deformación axial en una comparativa entre fluencia a tensión y fluencia a compresión sosteniendo un nivel de esfuerzo de 50 MPa. En este gráfico se aprecia nuevamente el efecto de asimetría al obtener distintos niveles de deformación entre un esfuerzo a tensión y otro a compresión. También se observa la característica viscoelástica del policarbonato al experimentar un aumento de la deformación en función del tiempo.

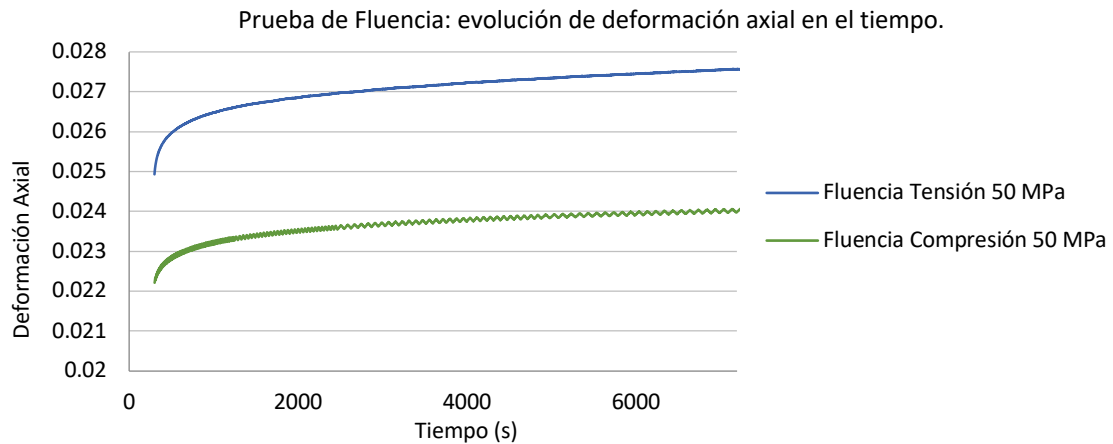


Figura 10. Evolución de deformación axial en una prueba de fluencia a 50 MPa.

Conclusiones.

Se observó que el fenómeno conocido como envejecimiento físico es un aspecto importante que se debe de considerar en el comportamiento de polímeros. En dicho fenómeno se experimentan cambios en las propiedades físicas del material. Esta peculiaridad ha sido poco estudiada en el comportamiento mecánico del policarbonato. El rejuvenecimiento dado al material mediante el tratamiento térmico tuvo la finalidad de borrar la historia previa de éste y restablecer sus propiedades mecánicas iniciales al momento de su procesamiento. Aunque no se tiene conocimiento del tiempo de envejecimiento que tuvo el policarbonato desde su producción hasta el día en que fue entregado por el proveedor, se observa que hay diferencias con el material rejuvenecido. El proceso de rejuvenecimiento también sirve como pauta para tener un control sobre el tiempo de envejecimiento del material. En esta investigación todos los ensayos mecánicos se realizaron inmediatamente después de dar el rejuvenecimiento.

También se verificó la característica viscoelástica del policarbonato mediante pruebas monotónicas y de fluencia. Se confirmó el efecto de asimetría, una diferencia de comportamiento del material debido al tipo de esfuerzo aplicado, ya sea tensión o compresión. Estos aspectos se deben de considerar al momento de diseñar alguna aplicación, pues su función final se verá afectada por el tipo de esfuerzo al que será sometido, por la duración y la manera en que sea aplicado.

Este trabajo únicamente abarca una parte experimental del policarbonato necesaria para comprender el comportamiento mecánico de éste. Con esta información recabada se planea a futuro desarrollar ecuaciones constitutivas que predigan de forma fiel el comportamiento mecánico de este policarbonato utilizado considerando no sólo los aspectos presentados en este trabajo, sino que también se prevé incorporar los efectos térmicos sobre el material. La

idea es que este modelo pueda ser aplicado a otros polímeros al identificar ciertas constantes, inherentes al material, que intervendrán en dicho modelo.

Bibliografía

- ASTM D638-14. (s.f.). *ASTM Compass*. Recuperado el Agosto de 2016, de <https://compass.astm.org/download/D638.39258.pdf>
- ASTM D695-15. (s.f.). *ASTM Compass*. Recuperado el Agosto de 2016, de Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics: <https://compass.astm.org/download/D695.3083.pdf>
- Cao, K., Ma, X., Zhang, B., Wang, Y., & Wang, Y. (2010). Tensile behavior of polycarbonate over a wide range of strain rates. *Material Science and Engineering*, 527, 4056-4061.
- Cognard, J. C., Badulescu, C., Maurice, J., Créac'hcadec, R., Carrère, N., & Vedrine, P. (2014). On modelling the behaviour of a ductile adhesive under low temperatures. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48, 119–129. Francia.
- Covestro. (s.f.). *Product Center Sheets*. Covestro. Recuperado el 30 de septiembre de 2016, de <http://www.sheets.covestro.com/Products/Americas/Makrolon/Makrolon-GP/Product-List.aspx?pid=73A35A72E65043EA9B5D0095BC652DAF®ion=8AFF11D2344143BCA7C2817A7A923E33>
- Drozdo, A. D. (2010). Creep rupture and viscoelastoplasticity of polypropylene. *Engineering Fracture Mechanics*, 77, 2277–2293.
- Elkoun, S., G'Sell, C., Cangemi, L., & Meimon, Y. (2002). Characterization of volume strain of poly(vinylidene fluoride) under creep test. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 40, 1754-1759.
- Estrada-Royval, I. A., & Díaz-Díaz, A. (2015). Post-curing process and visco-elasto-plastic behavior of two structural adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 61, 99–111.
- Jazouli, S., Luo, W., Brémand, F., & Vu-Khanh, T. (2006). Nonlinear creep behavior of viscoelastic polycarbonate. *Journal of Materials Science*, 41, 531-536.
- Mahnken, R., & Shaban, A. (2013). Finite elasto-viscoplastic modeling including asymmetric effects. *Archive of Applied Mechanics*, 83, 53-57.
- Mahnken, R., Shaban, A., Potente, H., & Wilke, L. (2008). Thermoviscoplastic modelling of asymmetric effects for polymers at large strains. *International Journal of Solids and Structures*, 45, 4615–4628. Alemania.

- Odergard, G. M., & Bandyopadhyay, A. (2011). Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites.
- Pap, J. S., Kästner, M., Müller, S., & Jansen, I. (2013). Experimental characterization and simulation of the mechanical behavior of an epoxy adhesive. *Procedia Materials Science*, 2, 234 – 242. Alemania.
- Poulain, X., Benzerga, A. A., & Goldberg, R. K. (2014). Finite-strain elasto-viscoplastic behavior of an epoxy resin: Experiments and modeling in the glassy regime. *International Journal of Plasticity*, 62, 138–161. USA.
- Rauch, G. C., & Leslie, W. C. (1972). The extent and nature of the strength-differential effect in steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3, 377-389.
- Shaban, A., Mahnken, R., Wilke, L., Potente, H., & Ridder, H. (2007). Simulation of rate dependent plasticity for polymers with asymmetric effects. *International Journal of Solids and Structures*, 44, 6148-6162.
- Spathis, G., & Kontou, E. (2001). Nonlinear viscoelastic and viscoplastic response of glassy polymers. *Polymer Engineering and Science*, 41(8).
- Spathis, G., & Kontou, E. (1999). An experimental and analytical study of the large strain response of glassy polymers with a noncontact laser extensometer. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Struik, L. C. (1977). *Physical aging in amorphous polymers and other materials*.
- van Breemen, L., Klompen, E., Govaert, L., & Meijer, H. (2011). Extending the EGP constitutive model for polymer glasses to multiple relaxation times. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59, 2191-2207.

Estudio de propiedades del PLA y análisis de elemento finito para aplicaciones en ortopedia

Solorio Rodríguez Luis Enrique

Centro de investigación en materiales avanzados S.C.

luis.solorio@cimav.edu.mx

Vega Rios Alejandro

Centro de investigación en materiales avanzados S.C.

alejandro.vega@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

Recientemente existe una evolución de materiales no originados a partir de combustible fósil, presentando en su mayor contribución propiedades como biodegradación y biocompatibilidad con sistemas vivos. El área ortopédica es un campo cuyo desarrollo de materiales y diseño es novedoso en México, dando oportunidad al estudio y desarrollo de materiales poliméricos. En el área de ortopedia actualmente se importan la mayoría de implantes, cuyos en mayoría son materiales polímeros. Diversos fabricantes de diseños de implantes buscan mejorar las propiedades y optimizarlas para solucionar las patologías presentadas en casos clínicos. El presente trabajo cuantifica y expone propiedades térmicas, reológicas y mecánicas de un polímero muy utilizado en el área ortopédica (PLA), y se incluye la simulación del material bajo aplicación de cargas; dando una explicación detallada y justificando el uso de este material. Industrialmente el PLA no sólo tiene aplicaciones en esta área, sino que su utilidad se extiende y que, en un futuro inmediato en México, el conocimiento sobre el procesamiento de este polímero facilitará su adecuado procesamiento y manufactura para otorgar productos con alta calidad.

Palabras clave: PLA, biopolímeros, implantes, Ortopedia

Abstract

An evolution of materials not originated from fossil fuel has recently been developed, presenting in their major contribution biodegradation and biocompatibility properties in living systems. Orthopedics, a field whose materials and design development is new in Mexico, gives new opportunities to the study and development of polymer materials. Mostly importation in orthopedic implants is carried out, almost all being precisely polymers. Manufacturers seek for the improving and optimizing of properties to solve pathologies presented in clinical cases. The presented work exposes and quantifies mechanical, thermal, and rheological properties of a wide used polymer in orthopedics (PLA). Also, it includes finite element simulation under loads, by explaining and justifying its use. Industrially, the PLA is not only addressed to implants, it's applications are wider, and nearly in Mexico, the

good processing and manufacturing knowledge of this polymer will increase the quality of finish products.

Keywords: Orthopedics, PLA, biopolymers, implants

Introducción

El PLA es un polímero cuya demanda hacia el 2020 se espera sea de 6000 Kt, su adecuada biocompatibilidad se encuentra reportada en literatura, así como su biodegradación, habilidad para fomentar crecimiento celular y proliferación, presenta adecuadas propiedades mecánicas como anteriormente se ha mencionado (Murariu y Dubois, 2016). El uso de PLA en suturas ha sido aprobado por la FDA (Food and drug administration) y también se ha utilizado en ortopedia (Farah, Anderson, & Langer, 2016). Siendo el PLA amorfo quien presenta el menor tiempo de degradación del material (12-16 meses) en el cuerpo humano (Chun & Liu, 2008) Es importante mencionar que cuando se requieren propiedades mecánicas menores de debe de usar el PLA amorfo (Farah et al., 2016).

La hidroxiapatita con PLA tiene como finalidad fomentar el crecimiento de hueso intervertebral, sin embargo, no se debe añadir alto contenido de HA, dado que su módulo de Young tiende a incrementarse y acercarse al hueso cortical vertebral, mientras que el objetivo del trabajo es acercar el valor del módulo de Young al hueso Cancellous, que tiene un menor módulo de Young (Figura 1). PLA con HA, se observa incremento del módulo de Young acercándose al hueso cortical (Russias y col, 2006) (Figura 2).

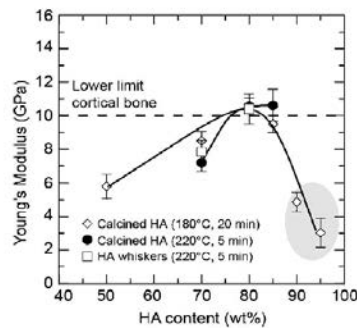


Figura 11. Módulo de Young del PLA con HA (Russias y Col. 2006)

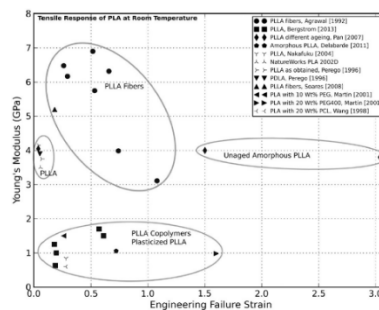


Figura 12. Módulo de Young de PLA en biocompositos (Farah y col, 2016)

Objetivo

Desarrollar y estudiar un material compuesto a partir de biomateriales, reforzado con hidroxiapatita con propiedades intrínsecas adecuadas para aplicación en ortopedia

Hipótesis

Se puede desarrollar un material compuesto biocompatible empleando un reforzante mineral como la hidroxiapatita con propiedades únicas y aplicación en ortopedia

Metodología

Los materiales para preparar los compositos son PLA de nature works® e hidroxiapatita de BINTIS S.A de C.V. Se utiliza una cámara mezcladora Brabender®, 2200, E.U; con capacidad de 60 cm³, los compositos son producidos a iguales condiciones de procesamiento (Tabla 1). Posteriormente, se preparan probetas en una prensa de mesa Craver®, E.U., para su análisis en un equipo de análisis mecánico dinámico, TS, E.U., y se obtiene su curva esuferzo-deformación.

Tabla 2. Diseño de experimentos de compositos

Nombre mezcla	Temperatura	Velocidad angular(rpm)	HA contenido (masa de muestra=50g)	Tiempo (min)
PLA	180°C	50	0	10
1.5HA/PLA HP	180°C	50	3% (1.5g)	10
2.5HA/PLA	180°C	50	5%(2.5g)	10
1.5HA/PLA	180°C	50	3%(1.5g)	10

Resultados

Caracterización térmica (Análisis termogravimétrico)

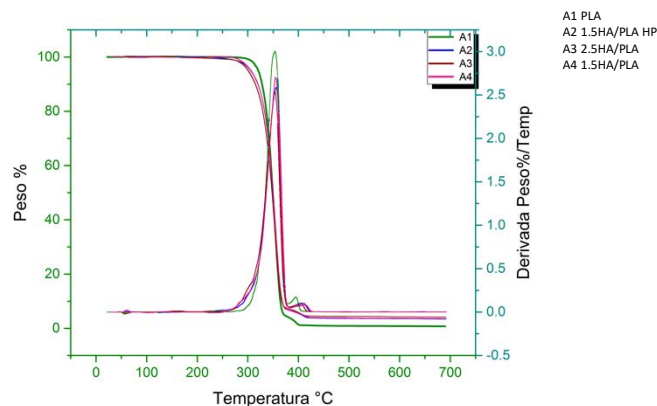


Figura 13. Termograma de compositos

La temperatura de degradación no es alcanzada en la aplicación y tampoco en la producción de los composites (Figura 3), lo que indica que para cuestiones industriales las temperaturas de proceso pueden ser alcanzadas en equipos convencionales. Si es importante considerar que la fricción del polímero puede contribuir con su degradación, por lo que la velocidad es un factor importante.

Caracterización térmica (Calorimetría diferencial de barrido)

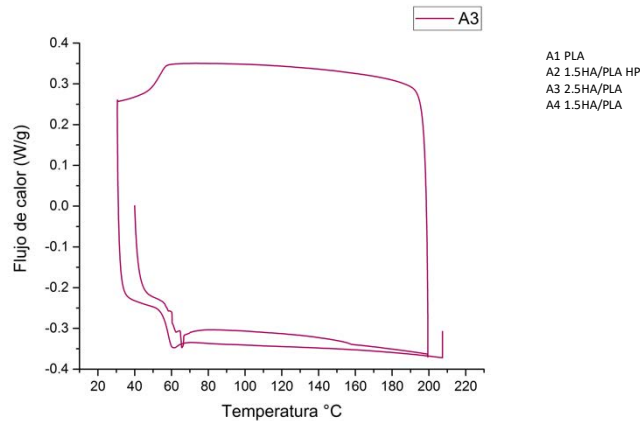


Figura 14. Termograma de un compuesto con 3% de HA

En el termograma se observa la temperatura de transición vítrea para el compuesto 1.5HA/PLA, siendo el termograma del resto de los composites muy parecido, variando por 1°C. No hay dentro de esta técnica algún argumento para deducir que la hidroxiapatita está causando un efecto de reforzamiento, y únicamente restan los ensayos mecánicos para confirmar dicha hipótesis (Figura 4).

Caracterización reológica (curva flujo viscosidad)

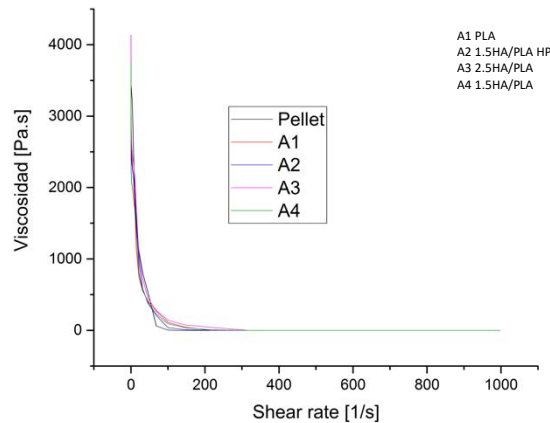


Figura 15. Viscosidad de composites HA/PLA

La viscosidad en los composites permanece semejante, lo que indica que durante las condiciones de procesamiento la viscosidad de los materiales permanecerá constante para todos los composites (Figura 5).

Caracterización mecánica (Análisis mecánico dinámico)

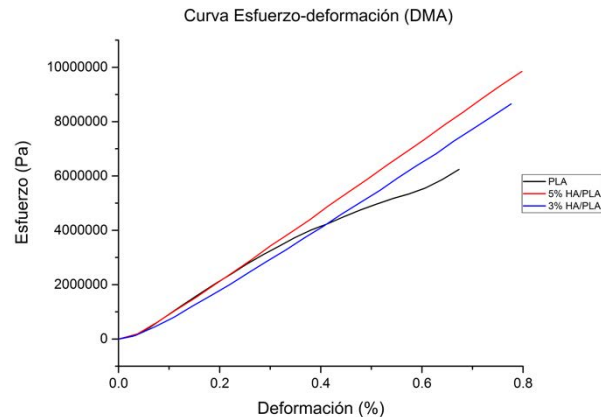


Figura 16. Curva esfuerzo-deformación composites

Al incrementar el contenido de HA en la matriz de PLA, se observa un incremento en el módulo de Young. El módulo de Young del PLA sin HA, es de 1 GPa, mientras que el composite con 5% de HA presenta un módulo de 1.2 GPa (Figura 6).

Simulación

Se construye un modelo bajo la concepción de dos piezas, una placa de PLA con orificios con las propiedades obtenidas en ensayos mecánicos, y un bloque receptor de dicha placa en material hueso (Figura 7). Las dimensiones de la placa son de 12X5X0.5 mm, y el bloque consta de otra semejante con cilindros conectando con la placa de 1 mm de radio. Se aplica una fuerza cortante en una de las caras de la placa. La fuerza máxima permisible fue de 15 N, presentando esfuerzos Von Mises de 15 MPa, y desplazamientos de 0.16 mm sobre la placa de PLA (Figuras 8 y 9).

Si analizamos el borde de la placa de PLA podemos observar su desplazamiento a lo largo de la longitud de la placa, la simulación nos permite visualizar este tipo de comportamiento y en ocasiones es de gran utilidad (Figura 10).

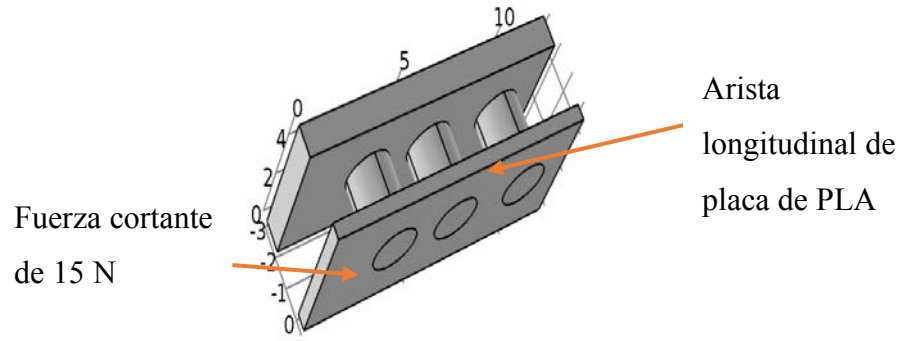


Figura 17. Modelo para elemento finito

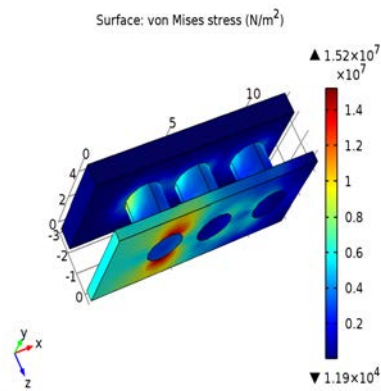


Figura 18. Esfuerzos von Mises en placa de PLA

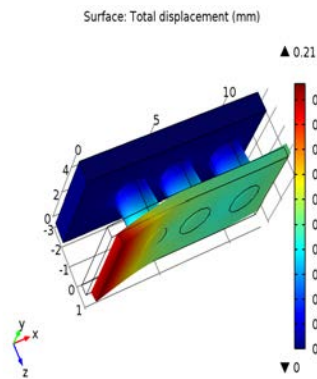


Figura 19. Desplazamiento de material en la placa

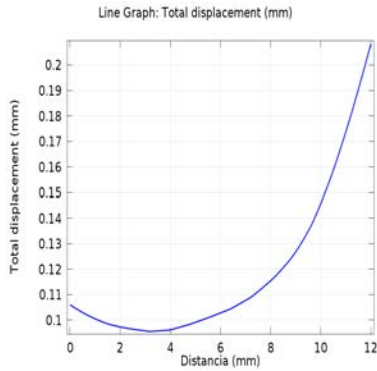


Figura 20. Comportamiento no lineal de una arista longitudinal de la placa

Conclusiones

La Hidroxiapatita refuerza 1 centésima de módulo de Young por cada 2% de Hidroxiapatita agregada a la matriz de PLA. Para objeto macroscópico no hay un reforzamiento significativo, es decir, la simulación presenta valores similares en esfuerzo, variando el módulo entre 1-1.2 GPa. Las viscosidades y temperaturas de degradación son semejantes para los todos los composites. El desplazamiento máximo del material es de 0.20 mm, lo que indica que bajo las cargas en aplicación la placa provee estabilidad. Los esfuerzos se encuentran por debajo del límite de cedencia del material (alrededor de 15 MPa), siempre y cuando no se exceda la carga cortante.

Referencias

- Chun, P., & Liu, X. (2008). *Biomaterials and fabrication processing*. Florida: Taylor and Francis group, LLC.
- Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*. <http://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- Murariu, M., & Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*. <http://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>
- Russias, J., Saiz, E., Nalla, R. K., Gryn, K., Ritchie, R. O., & Tomsia, a. P. (2006). Fabrication and mechanical properties of PLA/HA composites: A study of in vitro degradation. *Materials Science and Engineering: C*, 26(8), 1289–1295. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2005.08.004>

Efecto del lignosulfonato en la conductividad eléctrica y estabilidad térmica de polianilina

José Luis Espinoza Acosta

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Jose.espinoza@cimav.edu.mx

Alejandro Vega Rios

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Alejandro.vega@cimav.edu.mx

Armando Zaragoza Contreras

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

El objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto de la incorporación de pequeñas cantidades de lignosulfonato (LS) en las propiedades electroquímicas y la estabilidad térmica de polianilina (PANI). La PANI se sintetizó utilizando polimerización oxidativa en presencia y ausencia de LS. Los materiales compuestos a base de PANI y LS (PLS) fueron caracterizados utilizando espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA) y mediciones de conductividad eléctrica. La presencia del LS fue confirmado por la aparición de una banda $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ la cual indica el estiramiento del azufre doble enlace oxígeno (S=O). Comparado con PANI, los materiales PANI-LS presentaron mayor conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica de PANI-LS incrementó al disminuir la concentración de LS. La mayor conductividad eléctrica fue obtenida en presencia de 15% de LS. Finalmente, los materiales PLS4 y PLS5 presentaron menor degradación térmica comparada con la pura PANI.

Palabras clave: Polianilina, lignosulfonato, dopante renovable, conductividad eléctrica

Abstract

The objective of this work was to study the effect of the incorporation of lignosulfonate (LS) on the electrochemical and thermal properties of polyaniline (PANI). PANI was synthesized *via* oxidative polymerization in presence and absence of LS. The resulting composite PANI-LS were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), and electrical conductivity measurements. The presence of LS was confirmed for a band at $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$. Compared to pure PANI, PANI-LS composites showed much higher electrical conductivity. The electrical conductivity of P-LS composites increased as the LS concentration decreased. The highest electrical conductivity (2.59 S cm^{-1}) was obtained in

the presence of 1.5 wt% LS. Finally, the incorporation of LS reduced slightly the thermal degradation of PANI.

Key words: Polyaniline, lignosulfonate, renewable dopant, electric conductivity

Introducción

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores más estudiados actualmente debido a que es relativamente barato, fácil de sintetizar y presenta gran estabilidad química bajo una amplia variedad de condiciones experimentales (Anand, 1998). La PANI existe en diversas formas que difieren en propiedades físicas y químicas. En su forma protonada (sal de emeraldina), la PANI presenta una conductividad eléctrica en el orden de los semiconductores 100 S cm^{-1} varios ordenes de magnitud más que otros polímeros conductores (Stejskal & Gilbert, 2002). Debido a estas características la polianilina está siendo explorada para el desarrollo de electrodos para baterías de ion-litio (Tien, Xu, & Liu, 2010), electrodos para supercapacitadores (Mi, Zhang, Ye, & Yang, 2008), sensores (Bai, Chen, Li, Lu, & Shi, 2007) y diodos de emisión de luz (Amrithesh, Aravind, Jayalekshmi, & Jayasree, 2008). Sin embargo, la polianilina presenta ciertas desventajas como por ejemplo su limitada procesabilidad, limitada solubilidad y su conductividad se ve reducida en gran medida a temperaturas altas (Shao et al., 2009). Para resolver este problema varias investigaciones se han enfocado en desarrollar metodologías para la síntesis de PANI que permitan aumentar sus propiedades eléctricas y su procesabilidad.

En este sentido, se han reportado materiales compuestos a base de PANI y polímeros naturales tales como la celulosa (Mo, Zhao, Chen, Niu, & Shi, 2009) y polisacáridos como la iota-carragenina (Vega-Rios, Olmedo-Martinez, Farias-Mancilla, Hernandez-Escobar, & Zaragoza-Contreras, 2014).

Por otro lado, la lignina ha sido investigada como alternativa natural y renovable que permita disminuir los problemas que presenta la PANI. Rodríguez et al. investigaron la morfología, el comportamiento electroquímico y las propiedades térmicas de mezclas de PANI con lignina kraft (Rodrigues et al., 2002; Rodrigues et al., 2001). Los resultados de su investigación demostraron que la incorporación de lignina kraft mejoró la estabilidad térmica de la PANI, así como su conductividad eléctrica debido a interacciones de la PANI y la lignina a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos amina de la PANI y los grupos carbonilos presentes en la lignina. Sin embargo, las investigaciones reportadas por Rodríguez et al. se limitaron sólo a conocer los efectos de la adición de lignina kraft en algunas propiedades de la PANI sin llegar a investigar las propiedades electroquímicas de los materiales compuestos a base de PANI y lignina kraft.

Los lignosulfonato son un subproducto barato que se obtiene en grandes cantidades de la industria de procesamiento de pulpa de celulosa y se compone de unidades de fenilpropano funcionalizadas conectadas mediante enlaces de alquilo y aril-éter. El LS contiene cantidades considerables de azufre (2-7%) en forma de grupos sulfonatos y son altamente solubles en agua (Shao et al., 2009). Estos grupos sulfonato actúan como dopante de la PANI debido a que estabilizan las cargas de la cadena de la PANI. Además, el LS interacciona con la PANI a través de los grupos imina de la PANI y los grupos hidroxilo presentes en el LS, cambiando ciertas propiedades como por ejemplo la estabilidad térmica.

Por lo antes mencionado esta investigación explora el uso de bajas concentraciones de LS como un dopante de origen natural, renovable y barato para disminuir las desventajas que presenta la PANI.

Desarrollo

Síntesis de PANI and P-LS

La síntesis de polianilina se realizó utilizando polimerización oxidativa según lo reportado por Shao et al. (2009). La relación de anilina, HCl y persulfato de amonio (APS) fue 1:1:1.25. La PANI que contenía LS se preparó de la misma manera ya mencionada, la única diferencia fue la adición de 25 a 1.5% en peso de LS en relación al peso de la anilina. La polimerización comenzó al colocar los materiales sintetizados a una temperatura de 2°C durante 48 h. Terminado el tiempo de polimerización la PANI y PANI-LS se purificaron y se llevaron a sequedad durante 24 h a 30°C. Finalmente se molieron y guardaron en viales de vidrio para su posterior análisis.

Caracterización de PANI and P-LS

La PANI y PANI-LS fueron caracterizados utilizando espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA), mediciones de conductividad eléctrica utilizando la prueba de cuatro puntas y voltametría cíclica (VC).

Conductividad eléctrica

Los resultados de la conductividad eléctrica de la PANI y PANI-LS se muestran en la Tabla 1. La conductividad eléctrica de la PANI pura fue de 1.29 S cm⁻¹, este resultado concuerda con los resultados reportados anteriormente. Los materiales obtenidos con concentraciones de LS menores al 12% presentaron conductividad eléctrica más altas que la obtenida en la PANI pura. Los resultados de conductividad presentaron una tendencia, la conductividad eléctrica aumentó a medida que la concentración del LS disminuyó. Esto puede explicarse de la siguiente manera; cantidades mayores al 20% en peso de LS son un exceso y esto produce un desorden en la cadena de la PANI mientras que bajas concentraciones sirven como dopante y como plantilla para un mejor crecimiento de la cadena de PANI.

Tabla 1. Conductividad eléctrica de PANI y PLS.

	LS (%)	Conductividad (S cm⁻¹)
PANI	0	1.29
PLS4	12	1.33
PLS5	6	1.75
PLS6	3	1.90
PLS7	1.5	2.59

Estabilidad térmica

El estudio de la estabilidad térmica se basa en el análisis de la pérdida de peso de los materiales en función de la temperatura. Los termogramas de la PANI y los materiales compuestos PLS se muestran en la Figura 1. La primera pérdida de peso de aproximadamente 7% se presentó a 100°C la cual fue atribuida a la pérdida de compuestos

volátiles presentes en todas las muestras analizadas. La PANI pura presentó una pérdida de alrededor de 20% de su peso a temperatura cercana a los 400°C, mientras que PLS6 y PLS7 presentaron pérdidas de peso por encima del 20% a esta temperatura. Aunque PLS6 y PLS7 presentaron la mayor conductividad eléctrica la incorporación de concentraciones tan bajas de LS no mejora la estabilidad térmica de la PANI. Sin embargo, PLS4 y PLS5 además de presentar conductividad eléctrica mayor que la PANI, presentaron un ligero incremento en su estabilidad térmica, específicamente a temperaturas por encima de 600°C lo cual ofrece ventajas de procesamiento.

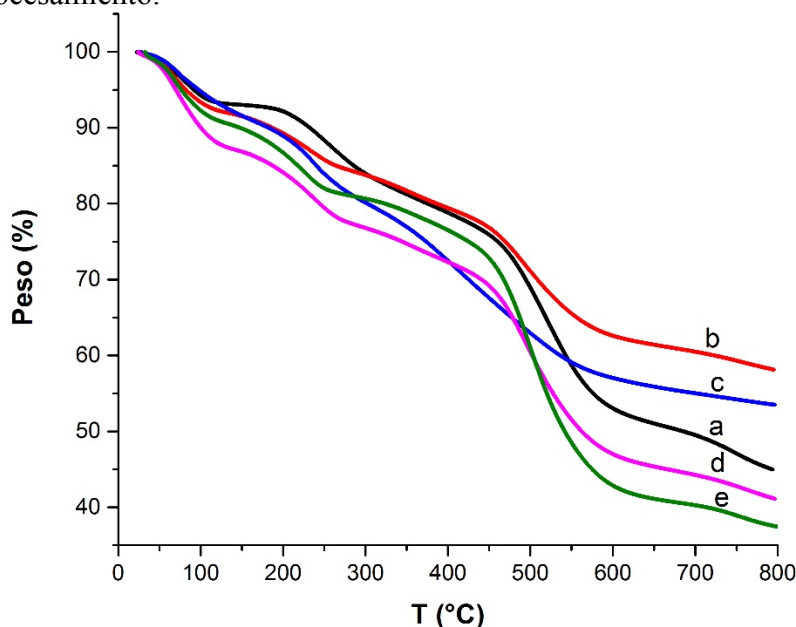


Figura 1. Termograma de Pani y PLS. (a) PANI, (b) PLS4 12%LS, (c) PLS5 6%LS, (d) PLS6 3%LS y (e) PLS7 1.5%LS

Conclusiones

La incorporación de pequeñas cantidades de LS en PANI produce cambios importantes en sus propiedades electroquímicas y su estabilidad térmica. La conductividad eléctrica de la PANI incrementó al doble con la incorporación de 15% de LS. Porcentajes mayores al 15% de LS reducen la conductividad eléctrica de la PANI, sin embargo, mejora significativamente su estabilidad térmica. LS son una fuente renovable y barata, que en muy bajas cantidades puede mejorar las propiedades de polímeros conductores como la PANI.

Referencias

- Amrithesh, M., Aravind, S., Jayalekshmi, S., & Jayasree, R. S. (2008). Enhanced luminescence observed in polyaniline–polymethylmethacrylate composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 449(1–2), 176-179. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.096>
- Anand, J., Palaniappan, S., Sathyanarayana, D. (1998). Conducting polyaniline blends and composites. *Progress in Polymer Science*, 23, 993-1018.
- Bai, H., Chen, Q., Li, C., Lu, C., & Shi, G. (2007). Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications

- for ammonia gas sensing. *Polymer*, 48(14), 4015-4020. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.033>
- Mi, H., Zhang, X., Ye, X., & Yang, S. (2008). Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole/polyaniline composite electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 176(1), 403-409. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.070>
- Mo, Z.-l., Zhao, Z.-l., Chen, H., Niu, G.-p., & Shi, H.-f. (2009). Heterogeneous preparation of cellulose-polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. *Carbohydrate Polymers*, 75(4), 660-664. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.010>
- Rodrigues, P. C., Cantão, M. c. P., Janissek, P., Scarpa, P. C. N., Mathias, A. L., Ramos, L. P., & Gomes, M. A. B. (2002). Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. *European Polymer Journal*, 38(11), 2213-2217. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00114-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00114-3)
- Rodrigues, P. C., Muraro, M., Garcia, C. M., Souza, G. P., Abbate, M., Schreiner, W. H., & Gomes, M. A. B. (2001). Polyaniline/lignin blends: thermal analysis and XPS. *European Polymer Journal*, 37(11), 2217-2223. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00104-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00104-5)
- Shao, L., Qiu, J. H., Feng, H. X., Liu, M. Z., Zhang, G. H., An, J. B., . . . Liu, H. L. (2009). Structural investigation of lignosulfonate doped polyaniline. *Synthetic Metals*, 159(17-18), 1761-1766.
- Stejskal, J., & Gilbert, R. G. (2002). Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 857-867.
- Tien, B., Xu, M., & Liu, J. (2010). Synthesis and electrochemical characterization of carbon spheres as anode material for lithium-ion battery. *Materials Letters*, 64(13), 1465-1467. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.03.061>
- Vega-Rios, A., Olmedo-Martinez, J. L., Farias-Mancilla, B., Hernandez-Escobar, C. A., & Zaragoza-Contreras, E. A. (2014). Synthesis and electrical properties of polyaniline/iota-carrageenan biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 110, 78-86.

Sensor colorimétrico para el monitoreo del deterioro del pescado

Angélica Domínguez Aragón

Centro de investigación en Materiales Avanzados
angelica.dominguez @cimav.edu.mx

Jorge Luis Olmedo Martínez

Centro de investigación en Materiales Avanzados
Jorge.olmedo@cimav.edu.mx

Claudia Alejandra Hernández Escobar

Centro de investigación en Materiales Avanzados
Jorge.olmedo@cimav.edu.mx

Erasto Armando Zaragoza Contreras

Centro de investigación en Materiales Avanzados
armando.zaragoza @cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

Se desarrolló un método colorimétrico basado un copolímero de *orto*-fenilendiamina-*co*-anilina para su aplicación en un sensor óptico que detecte la presencia de la variedad de aminas volátiles (bases volátiles nitrogenadas totales (NBVT)) que son producidas durante el proceso de deterioro del pescado (mojarra tilapia), con el propósito de poder indicar su grado de frescura. Este copolímero fue sintetizado por medio de polimerización vía oxidativa. Se utilizó un enfoque cinético para correlacionar la respuesta al amoníaco, dimetilamina y trimetilamina del copolímero con el del deterioro del pescado. Los niveles de NBVT y patrones de crecimiento microbiano (*Pseudomonas spp*) en filetes de pescado (tilapia) en proceso de deterioro correlacionaron bien con los cambios de color del sensor. Estas respuestas permitieron monitorear en tiempo real el proceso de deterioro en condiciones de refrigerador (10°C). Por lo que el copolímero *orto*-fenilendiamina-*co*-anilina es un apropiado material funcional para ser utilizado como un sensor químico colorimétrico para determinar en tiempo real la frescura del pescado (tilapia) y determinar si tiene la frescura adecuada para ser consumido.

Palabras clave: Aminas volátiles, sensor de la frescura del pescado, *orto*-fenilendiamina-*co*-anilina

Abstract

A colorimetric sensor based on a copolymer of *ortho*-phenylenediamine-*co*-aniline to detect volatile amines (total volatile basic nitrogen, TVBN) was developed. The amines are produced during the fish spoilage process of tilapia; thus, the sensor's propose is to indicate the freshness. The copolymer was synthesized by oxidative pathway. The levels of T-VBN and microbial growth patterns (*Pseudomonas spp*) in tilapia fillets in spoilage process correlated well with the copolymer color change. These responses allowed to monitor in real time the tilapia spoilage process in refrigerated conditions (10°C). So that, *ortho*-phenylenediamine-*co*-aniline is appropriate as functional material to be used as a colorimetric chemical sensor to determine in real time the fish freshness (tilapia) and thus, determine if the fish has the enough freshness for be consumed.

Keywords: Volatile amines, fish freshness sensor, orto-Phenylenediamine-*co*-aniline

Introducción

La calidad y el control de la frescura son fundamentales para la industria alimentaria, ya que estos atributos determinan en gran medida la aceptación del consumidor. La frescura del pescado es fundamental para su calidad; ésta depende de varios factores como: temperatura, tiempo de anaquel, tipo de muerte y procesamiento. La frescura y calidad del producto final son dependientes de diferentes cambios que ocurren después de la muerte del pescado, tales como físicos, químicos, bioquímicos y microbiológicos (Bremner and Sakaguchi, 2000)

En los productos marinos, el número de microorganismos en la superficie de la piel y las branquias, conocidos como organismos de deterioro específicos (SSO), aumentan gradualmente después de la muerte y se extienden dentro de los diversos tejidos (Hamada-Sato et al., 2005). Estos microorganismos son generalmente *Pseudomonas spp* (Gram and Huss, 1996), las cuales se han utilizado con éxito para la predicción de la vida de pescado fresco almacenado aeróbicamente (Taoukis et al., 1999). Las aminas volátiles tales como trimetilamina (TMA), dimetilamina (DMA) y NH₃ (amoníaco) son productos de la degradación microbiana, y la combinación de éstas se conoce como bases volátiles nitrogenadas totales (NBVT), estos son los responsables del olor y sabor característico en el pescado después de haber pasado la fase inicial de frescura.

Por lo tanto, los niveles de NBVT son un indicador potencial del deterioro del pescado (Pacquit et al., 2006) debido a que estos compuestos volátiles son básicos (pH > 6). Un índice de calidad y de gran importancia es el pH, ya que éste indica el inicio de las actividades propias de la degradación. Para la determinación del NBVT, tradicionalmente se utilizan métodos basados en la microdifusión o en la destilación, sin embargo, estos métodos pueden ser costosos, y consumen tiempo.

Entre los polímeros conductores, la polianilina (PAni), ha recibido un gran interés debido a su alta conductividad, buena reversibilidad redox, reversibilidad de dopaje ácido/dedopaje básico, propiedades opto-electrónicas y estabilidad en el medio ambiente

(Bhadra et al., 2009). Estas propiedades son favorables para diversas aplicaciones, tales como supercapacitores, celdas solares, sensores y recubrimientos anticorrosivos (I. Iwuoha, 2012).

En el presente trabajo se reporta el sensado de la frescura del pescado, usando por primera vez, un sensor basado en *orto*-fenilendiamina-*co*-anilina. La especie estudiada fue Tilapia (*Cichlidae family*). El funcionamiento del sensor se basa en el cambio de color del copolímero (de rojo a Amarillo) causado por la absorción de las aminas generadas (trimetilamina, dimetilamina y amoniaco) durante el proceso del deterioro del pescado refrigerado a 10°C. El cambio de color está relacionado con el proceso de protonación-deprotonación del copolímero y fue corroborado por espectroscopia de UV-Vis.

Desarrollo

Síntesis de *o*-fenilendiamina-*co*-anilina

El copolímero de *o*-fenilendiamina-*co*-anilina se sintetizó en solución utilizando como agente oxidante persulfato de amonio (APS), se utilizó una relación molar 1:1 de los monómeros y como dopante ácido clorhídrico 1:1 con respecto a la anilina y 2:1 con respecto a la *o*-fenilendiamina, y el persulfato de amonio (APS) en una relación molar 1:1.25 con respecto a los monómeros.

En un vaso (vaso 1) se mezcló 0.01 moles (1 g) de anilina con 0.01 moles de HCl (1.08 g), en otro vaso (vaso 2) se mezcló 0.01 moles (1.16 g) de *o*-fenilendiamina con 0.02 moles (2.16g) de HCl. En un vaso de precipitado (250 mL), provisto con agitación magnética se colocaron 90 mL de agua destilada, y la sal de anilinio (vaso 1), así como la sal de *o*-fenilendiamina (vaso 2), se agitó por 10 min a temperatura ambiente; posteriormente se agregó 0.026 moles (6.11g) de APS, disuelto en 10 mL de agua destilada y se polimerizó por 24 h a una temperatura de 4°C. El producto se purificó por medio de lavados con una solución de ácido clorhídrico (0.1 M).

Aplicación de las películas sobre sustrato de acetato

Se utilizó como sustrato una hoja de acetato de 1 x 0.5 cm². Se aplicó una capa del copolímero previamente sintetizado sobre el sustrato por medio de “spray coating” tratando que quedara de manera uniforme, tal y como se muestra en la *Figura 21*.



Figura 21. Sensor de *o*-fenilendiamina-*co*-anilina

Respuesta colorimétrica al pH

Para conocer el efecto del pH en el comportamiento óptico de la polianilina y C-C se realizó un estudio variando el pH de 1 a 13.

Se dispersó 0.5 g de polímero sintetizado en 10 mL de N-metil pirrolidona, después se agregó una gota de solución preparada en 5 mL de solución acuosa ácida o básica pH específico (1-13) y por último se midió la absorbancia de cada solución con un espectrofotómetro en una longitud de onda de 200 a 1100 nm.

Respuesta colorimétrica al vapor de aminas (NH_3 , DMA, TMA)

Preparación de las soluciones de aminas:

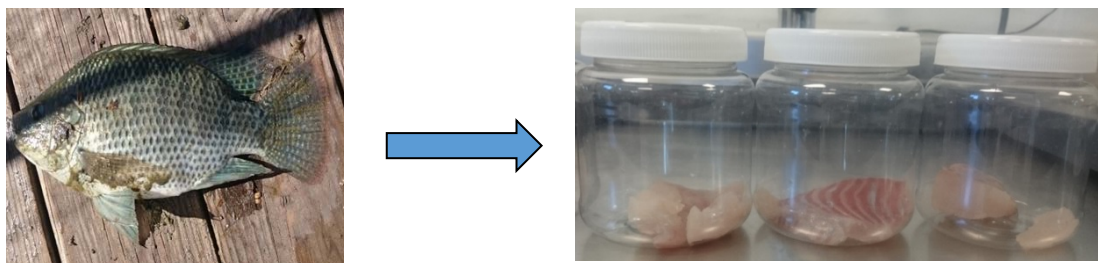
Se preparó una solución de cloruro de amonio 1 M, y se añadió hidróxido de sodio 0.4 M para generar vapor de amoníaco, se ajustó el pH de la solución con el hidróxido de sodio y se prepararon 3 soluciones de pH 8, 9 y 10. Se repitió el procedimiento con el clorhidrato de dimetilamina y clorhidrato de trimetilamina para obtener vapor de dimetilamina y trimetilamina, ajustando el pH de las soluciones a 8, 9 y 10.

La respuesta del copolímero a las aminas volátiles en términos de su cambio de color se realizó usando mediciones de absorbancia. Se colocó la película del polímero 1 cm encima de 20 mL de la solución de amina previamente preparada por 5 min y se midió la absorbancia con un espectrofotómetro en un rango de longitud de onda de 200 a 1100 nm. Se repitió el procedimiento con tiempos de 15, 30, 45 y 60 min con el fin de conocer el tiempo de respuesta colorimétrica a la exposición de los diferentes vapores de aminas con diferentes concentraciones.

Prueba del deterioro del pescado

Se obtuvo un pescado recién capturado (mojarra tilapia) de una granja acuícola ubicada en Ciudad Aldama, Chihuahua, fue fileteado y dividido en 5 partes. Cada parte (20 g) de muestra fue metida asépticamente en un contenedor esterilizado de 250 mL. Un sensor fue pegado en la tapa del recipiente, a 5 cm encima de la muestra de pescado. Todas las muestras fueron almacenadas en un refrigerador a 10 °C, el color del sensor de la primera muestra fue analizado después de 24 h, la segunda después de 48 h y así sucesivamente hasta 96 h.

La respuesta de los sensores a las aminas volátiles generadas por el proceso de descomposición del pescado en términos de su cambio de color se realizó usando mediciones de absorbancia en un espectrofotómetro en el intervalo de 200 a 1100 nm.



Simultáneamente a la prueba del deterioro del pescado el nivel de nitrógeno básico volátil total (NBVT) fue medido por el método de destilación y también se realizó un análisis microbiológico del crecimiento de *Pseudomonas spp* con respecto al tiempo.

Resultados

Respuesta colorimétrica al pH

En el espectro electromagnético de absorción a pH de 1, se observan 3 pequeñas bandas alrededor de 420, 450 y 490 nm (rojo). De pH 2 a 4 la banda de 490 nm se desplaza a 480 nm, conservando las bandas de 420 y 450 nm (naranja). En pH 5 desaparecen las dos bandas de 450 y 480 nm, dejando sólo una banda alrededor de 430 nm (naranja), y en el intervalo de pH de 6 a 13 es observado un corrimiento de esta única banda de absorción de 434 nm a 415 nm (amarillo) (Figura 22).

Las tres bandas de absorción apreciadas en pH de 1-4 fueron adscritas a: La primera (420 nm) es la existencia de unidades iminas en el anillo quinoide, la segunda (450 nm) a la transición $n-\pi^*$ de los anillos de fenazina conjugados, y la última (480-490 nm) debido a una transición de transferencia de carga en el anillo quinoide (Stejskal, 2015).

Los espectros de absorción de C-C en estado dedopado a pH de 5 a 13 muestran una única banda de absorción alrededor entre 415 y 430 nm, la cual fue atribuida a la excitación polarónica de anillo benzoide al quinoide (Al-Hussaini et al., 2017).

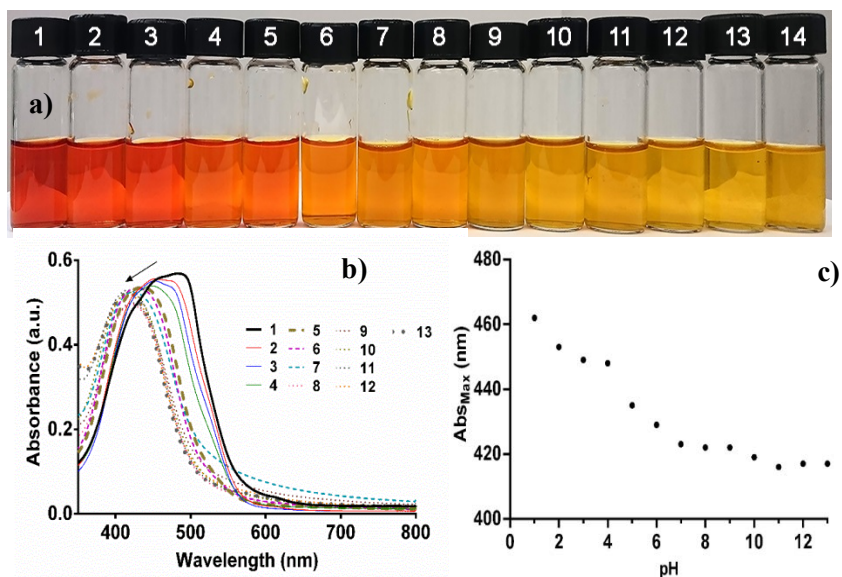


Figura 22. a) Colores de C-C de pH 1-13, b) espectros de UV-vis de C-C de pH 1-13, c) longitud de onda del pico máximo de los espectros de UV-vis de C-C de pH 1-13

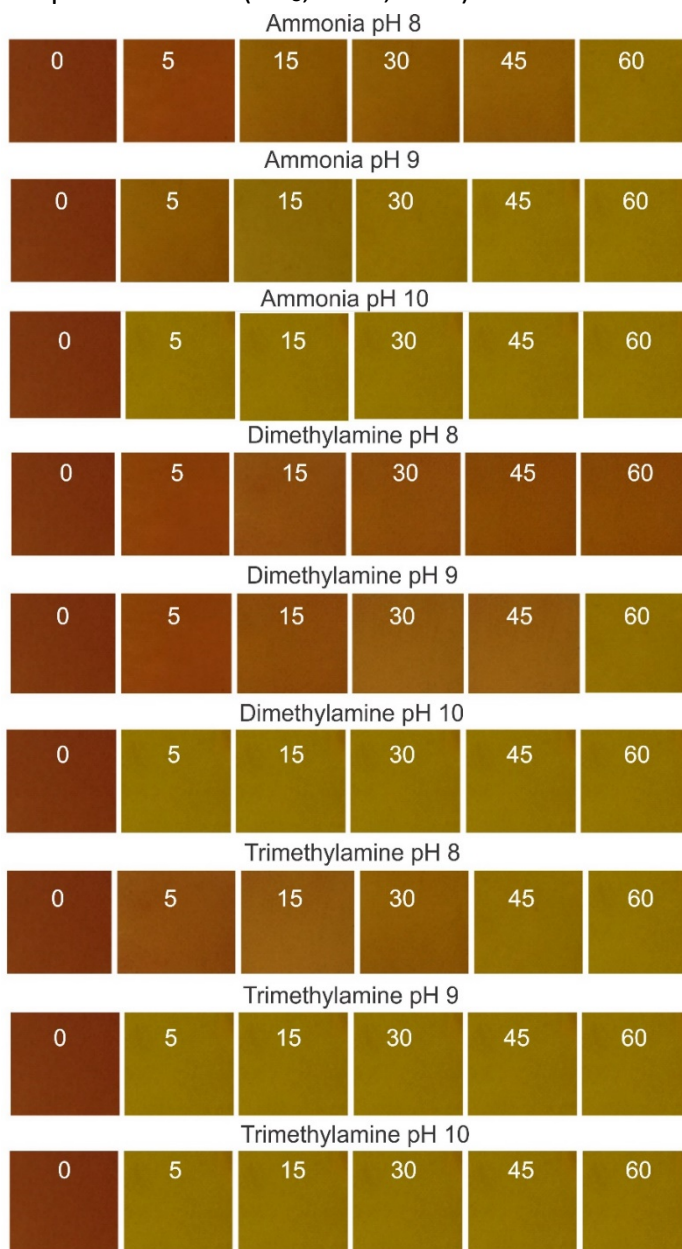
Respuesta colorimetrica al vapor de aminas (NH_3 , DMA, TMA)

Figura 23. Respuesta colorimétrica de C-C al vapor de aminas con respecto al tiempo

En la Figura 23 se muestra la respuesta colorimétrica de C-C de los diferentes vapores de aminas con respecto al tiempo. El pH de los vapores de aminas fue suficiente para generar un pH en el medio suficiente para desprotonar al copolímero y obtener C-C base y así, de esta manera, observar el cambio de rojo a amarillo, por ejemplo, las moléculas de amoníaco toman protones del copolímero protonado, formando amonio energéticamente favorable (NH_4^+). Esto provoca la transición del copolímero en su forma dopada (rojo) a su forma dedopada (amarillo) (Figura 24).

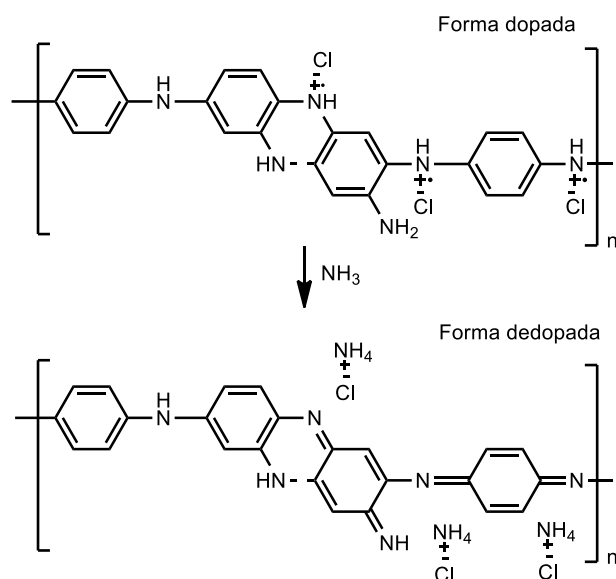


Figura 24. Representación esquemática de la reacción química de C-C con amoniaco

También se observa que las tonalidades entre rojo-amarillo variaron dependiendo de la amina, así como el tiempo de exposición.

Prueba del deterioro del pescado

Los niveles de NBVT y UFC/g (*Pseudomonas spp*) fueron usados como indicadores para determinar la frescura del pescado, y correlacionar estos niveles con la respuesta óptica de los sensores.

En la *Figura 25* se muestra que el valor de inicial de NBVT del pescado fresco fue de 8.25 mg/100 g y luego aumentó hasta 54.54 mg/100 g al 4° día de almacenamiento.

De acuerdo con la unión europea (Comision decision 1995-95/149/EEC) el límite de consumo de NBVT es 25-35 mg/100 g. Este nivel es alcanzado a las 53 h de almacenamiento, tal y como se muestra en la *Figura 5*. Esto implica que, de acuerdo con este análisis, la muestra de tilapia pasa al nivel de rechazo pasando el segundo día de almacenamiento.

Con respecto al análisis microbiológico, se observó un crecimiento exponencial con respecto al tiempo (*Figura 5*) el valor inicial del pescado fresco fue de 3.1×10^3 UFC/g, aumentando hasta 1.58×10^{15} UFC/g en el 4° día de almacenamiento. Según estudios realizados (Koutsoumanis, 2001), el nivel de rechazo es alcanzado en valores de 107 UFC/g de *Pseudomonas spp*, en el presente estudio este nivel fue alcanzado pasando las 48 h de almacenamiento, al igual que el límite de NBVT (25 mg/100g), esto se debe al hecho de que la generación de bases volátiles está relacionada directamente con el aumento de la población microbiana. Por lo tanto, el análisis microbiológico confirma que el límite de aceptación es

dentro de las primeras 48 h de almacenamiento, pasando este periodo alcanza el nivel de rechazo, por lo tanto, no es apto para ser consumido.

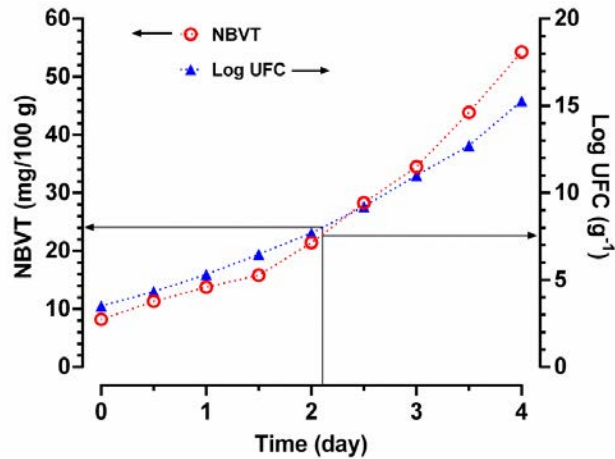


Figura 25. Cambios de valores de UFC de *Pseudomonas* spp, NBVT de tilapia con respecto al tiempo de almacenamiento a 10°C.

Con respecto a las mediciones del cambio de color del sensor, dentro de las primeras 48 h de exposición se mantiene en tonalidad rojo-naranja, a las 72 h se observa un cambio de color a amarillo, esto se ve claramente reflejado en los espectros de UV-vis (*Figura 26*) donde se puede observar que desaparecen las bandas de 470 y 450 nm dejando sólo una banda a 430 nm. Cabe destacar que cuando en los espectros sólo se observa la banda de 430 nm implica que ocurrió un dedopaje en el copolímero por el incremento de NBVT, tal y como se mencionó en la sección de sensado de aminas.

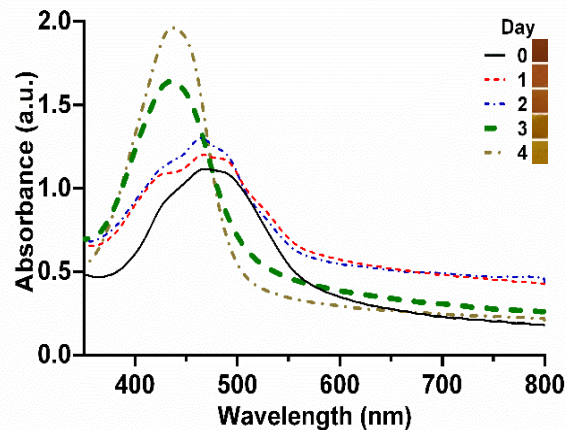


Figura 26. Espectros de C-C en diferentes tiempos de exposición (días)

Se hizo una correlación del nivel NBVT con la respuesta del sensor (*Figura 26*), como ya se mencionó anteriormente, de acuerdo con lo analizado, al tercer día de almacenamiento pasa al nivel de rechazo.

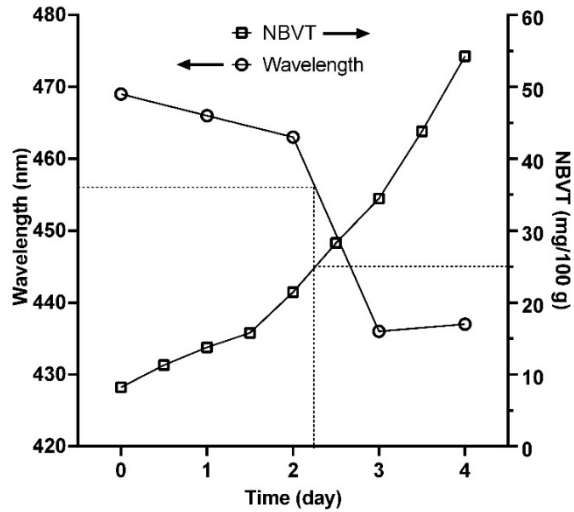


Figura 27. Correlación del nivel de NBVT con la respuesta del sensor de C-C con respecto al tiempo

El sensor presentó un cambio en sus espectros del segundo al tercer día, ya que la banda máxima cambió de posición, debido a esto, se puede decir que éste sensor sí respondió a las aminas generadas por el proceso de descomposición del pescado, y se ve claramente que los cambios de color indicaron cuándo el pescado está fresco y cuándo no (*Figura 28*), por lo que puede funcionar como un sensor óptico indicador de frescura.

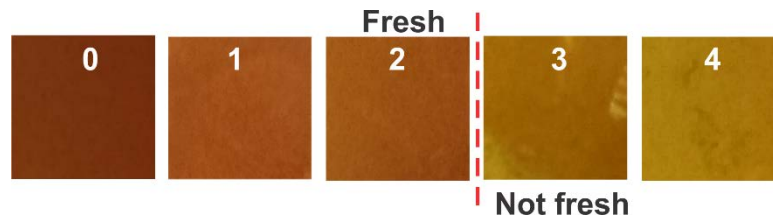


Figura 28. Respuesta colorimétrica de C-C con respecto al tiempo (días)

Así, el copolímero respondió con precisión al incrementar la concentración de bases volátiles, ya que el cambio de color está relacionado con los niveles más altos de población microbiana en la muestra de pescado.

Además, los cambios visuales de color son indicadores útiles de una aproximada población microbiana, y por lo tanto, indicadores del deterioro de las muestras de pescado. Claramente, este enfoque puede usarse para indicar la presencia de altas poblaciones microbianas en muestras de pescado e identificar si no es apto para consumirse.

Conclusiones

Las películas de o-fenilendiamina-co-anilina fueron sensibles a las aminas volátiles, con una respuesta lineal a los vapores de amoníaco, dimetilamina y trimetilamina. La respuesta de o-fenilendiamina-co-anilina correlacionó bien con el crecimiento bacteriano de *Pseudomonas* spp y producción de aminas volátiles (NBVT), es decir, hubo respuesta clara durante y después de pasar los niveles de aceptación de estos indicadores, por lo que películas de este copolímero pueden ser empleadas para monitoreo, en tiempo real, del deterioro de la tilapia. Sensores desarrollados a partir de o-fenilendiamina-co-anilina pueden ser una herramienta muy útil para monitorear el estado del pescado y, de esta manera, prevenir consumirlo cuando ya no tiene el grado de frescura adecuado.

Referencias

- Al-Hussaini, A. S., A. M. Elias, and M. A. Abd El-Ghaffar, 2017, New Poly(aniline-co-o-phenylenediamine)/Kaolinite Microcomposites for Water Decontamination: *Journal of Polymers and the Environment*, v. 25, p. 35-45.
- Bhadra, S., D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, 2009, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline: *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 783-810.
- Bremner, H. A., and M. Sakaguchi, 2000, A Critical Look at Whether 'Freshness' Can Be Determined: *Journal of Aquatic Food Product Technology*, v. 9, p. 5-25.
- Gram, L., and H. H. Huss, 1996, Microbiological spoilage of fish and fish products: *International Journal of Food Microbiology*, v. 33, p. 121-137.
- Hamada-Sato, N., K. Usui, T. Kobayashi, C. Imada, and E. Watanabe, 2005, Quality assurance of raw fish based on HACCP concept: *Food Control*, v. 16, p. 301-307.
- I. Iwuoha, K. M. M. a. P. M. N. a. R. F. A. a. G. M. a. S. M. M. a. N. N. a. M. M. a. P. B. a. E., 2012, Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline: *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, p. 1189-11875.
- Koutsoumanis, K., 2001, Predictive Modeling of the Shelf Life of Fish under Nonisothermal Conditions: *Applied and Environmental Microbiology*, v. 67, p. 1821-1829.
- Pacquit, A., K. T. Lau, H. McLaughlin, J. Frisby, B. Quilty, and D. Diamond, 2006, Development of a volatile amine sensor for the monitoring of fish spoilage: *Talanta*, v. 69, p. 515-520.
- Stejskal, J., 2015, Polymers of phenylenediamines: *Progress in Polymer Science*, v. 41, p. 1-31.

Taoukis, P. S., K. Koutsoumanis, and G. J. E. Nychas, 1999, Use of time-temperature integrators and predictive modelling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions: *International Journal of Food Microbiology*, v. 53, p. 21-31.

Sensor eléctrico de volátiles ácidos y básicos basado en polianilina

D. Alemán-Hernández

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV). Miguel de Cervantes
120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih. México. CP 31136
Instituto Tecnológico de Chihuahua (ITCH). Ave. Tecnológico #2909, Chihuahua, Chih.
México. CP 31310.*

david.alemaan@hotmail.com

C. A. Hernández-Escobar

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV). Miguel de Cervantes
120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih. México. CP 31136*

claudia.hernandez@cimav.edu.mx

A. Domínguez-Aragón

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV)

angelica.dominguez@cimav.edu.mx

E. A. Zaragoza-Contreras

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV)

armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

En el presente trabajo, se desarrolló y evaluó un sensor eléctrico polimérico basado en polianilina (PAni) dopada con dodecilsulfato de sodio, que tiene la capacidad de detectar la presencia de volátiles ácido o básico. Este efecto es debido a los procesos reversibles de protonación/deprotonación de la PAni por efecto del cambio de pH. Dicho material tiene una respuesta rápida de detección de los volátiles.

Palabras clave: polianilina, síntesis, sensor, aplicación

Abstract

In this work, a polymeric electrical sensor based on polyaniline (PAni) doped with dodecylsulfate of sodium was developed and evaluated, which has the capacity to detect the presence of acid or basic volatiles. This effect is due to the reversible processes of protonation / deprotonation of PAni by the effect of pH change. This material has a rapid volatile detection response.

Keywords: polyaniline, synthesis, sensor, application

1. Introducción

A nivel industrial se manejan sustancias volátiles que pueden presentar un alto riesgo para la salud o al medio ambiente, por lo cual, se ha planteado el objetivo de diseñar un sensor de vapores ácidos o básicos a partir de polianilina (PAni) dopada y dedopada, basado en sus cambios de conductividad provocados por reacciones de protonación/deprotonación para la detección de ciertos volátiles.

La PAni tiene un sistema heterogéneo que consiste en una región cristalina (ordenada) y una amorfa (desordenada) (Bhadra, Khastgir, Singha, & Lee, 2009). La PAni es un polímero conductor con gran estabilidad química y alta conductividad. (Eigner, Jones, Koprucki, & Massari, 2011) En su forma de sal de emeraldina (dopada) presenta conductividad, mientras que en su forma de emeraldina base (dedopada) es aislante eléctrico (Figura 1). (Trivedi, 1997) (Stejskal & Gilbert, 2002)

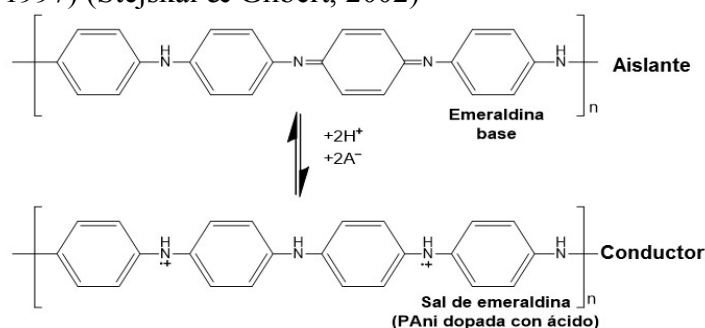


Figura 1. Estructuras de la PAni dopada y dedopada.

La PAni se puede aplicar en diferentes áreas como electricidad, electrónica, termoeléctrica, electroquímica, electromagnética, electromecánica, electroreológicas, químicas, membranas, sensores, etc., debido a sus propiedades especiales tales como el hecho de que es conductor por naturaleza, el aumento de su viscosidad en solución cuando se expone a un campo eléctrico, su cambio de conductividad eléctrica o color cuando se expone a vapores ácidos/básicos/neutros, su fácil variación de los estados de oxidación, sus altos valores en capacitancia, etc. (Bhadra, Khastgir, Singha, & Lee, 2009)

2. Desarrollo

2.1 Materiales

Anilina (J.T Baker), ácido clorhídrico (Fischer Scientific), persulfato de amonio (J.T. Baker), dodecilsulfato de sodio (Acros Organic), agua destilada, sustratos de cobre, hidróxido de sodio (Golden Bell).

2.2 Metodología experimental

Para tener un alto grado de pureza el persulfato de amonio (APS), se debe recrystallizar el APS, para eso, se disuelven 100 g de APS en 700 mL de agua destilada mediante agitación magnética aplicando calor para lograr una mezcla sobresaturada. Después, una vez

sobresaturada, se deja enfriar hasta formar cristales de APS. Por último, se realiza un filtrado por vacío para remover humedad de los cristales.

Para la síntesis del monómero (dodecil sulfato de anilino, P1) se preparó una relación 1:1 (anilina / dodecil sulfato de sodio). Primero en un vaso 1: se agregan 30 g de SDS y 100 mL de agua, calentar hasta 50°C hasta disolver y dejar enfriar a temperatura ambiente. Luego, en un vaso 2: colocar 10 mL de H₂O y 10 mL de HCl al37%. A continuación en un vaso 3: añadir 10 mL de H₂O y mezclar con 9.69 g de anilina. Posteriormente, en el vaso 4: mezclar con agitación magnética el vaso 2 y 3, con una bureta, gotear el contenido del vaso 1 con una velocidad lenta en el vaso 4. Se filtra al vacío el P1 obtenido del paso anterior. Se repite el filtrado 4 veces para remover residuos, se deja enfriar con hielo. Y finalmente se recuperan solamente los cristales.

La síntesis de la PANi se realizó por medio de polimerización vía oxidativa, la cual tiene una relación 1:1.2 (APS/P1). En primer lugar, se disolvió el P1 en 20 mL de agua destilada mediante agitación magnética aplicando calor. Después se disolvió el APS en 10 mL de agua destilada. Luego, se añadió el APS al P1 por un goteo lento por las paredes del recipiente, se debe esperar a que el recipiente se enfrié a temperatura ambiente para poderlo refrigerar durante 24 h. Finalmente, se realizaron lavados para eliminar residuos remanentes. La PANi obtenida se colocó en partes iguales en dos recipientes, a la cual una fue utilizada en su manera dopada, y la otra parte fue mezclada con peróxido de sodio para ser dedopada.

Se realizaron caracterizaciones por medio de voltametría cíclica y UV-Vis de la PANi dopada y la PANi dedopada para comprobar que la síntesis se haya dado de manera correcta.

Mediante Spray Coating se colocó la PANi en varios sustratos. Por otra parte se hizo lo mismo con la PANi dedopada en otros sustratos. De estas maneras fue como se realizaron varios sensores para posteriormente realizar varias pruebas de sensado.

Se elaboró una pequeña cámara, la cual por inyección de aire, se arrastra el vapor que queremos analizar hacia el sensor conectado a un voltímetro digital, el cual sirve para ir registrando mediante la utilización de una computadora, los cambios de resistencia eléctrica de nuestro sensor. Los sensores de manera individual, se evaluaron en términos de resistencia eléctrica en diferentes vapores (dimetilamina, trimetilamina, amónico y ácido acético).

2.3 Resultados y discusión

A simple vista la PANi dopada tiene un color verde y la PANi dedopada un color azul, lo cual es característico según la literatura (Ćirić-Marjanović, 2013). La polimerización se llevó a cabo de manera correcta, ya que los resultados de la PANi dopada y la PANi dedopada del UV-Vis (Figura 2) corresponden a bandas características que ya han sido previamente

reportadas, en PANi dopada la banda de 400 corresponde a la transición de π - π^* del anillo benzoide y la banda de 800 a la transferencia de carga del anillo quinoide y formación de polaron, por otra parte, en la PANi dedopada, la banda de 600 corresponde a la banda exótica en su forma de emeraldina base. (Rannou, Pron, & Nechtschein, 1999) (Kuswandi, Jaysus, Abdullah, Heng, & Ahmad, 2012)

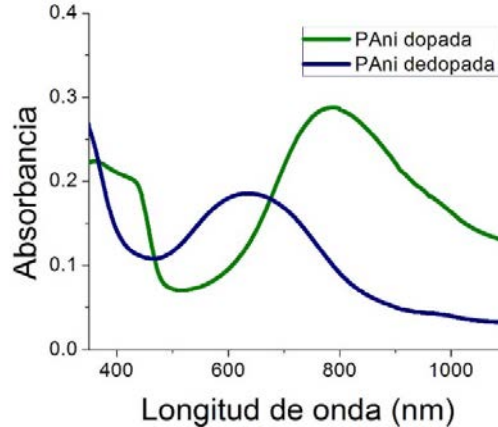


Figura 2. Espectros de UV-Vis de la PANi dopada y dedopada

La voltametría cíclica (Figura 3), los picos de arriba corresponden a los cambios de oxidación de leucoemeraldina a emeraldina y de emeraldina a pernigranilina, y los picos de abajo son cambios inversos corresponden a los de reducción.

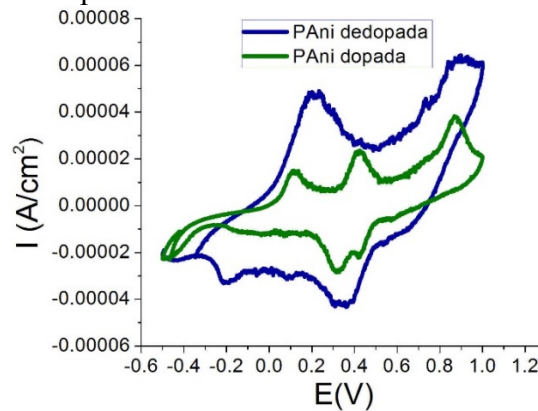


Figura 3. Ensayo de voltametría de la PANi dopada y dedopada.

El sensado de cada volátil (Figura 4) se ve que el proceso de reversibilidad de la PANi, de cómo en términos de resistencia eléctrica cambia de ser un material conductor a uno aislante, y en el caso de la PANi dedopada es lo inverso.

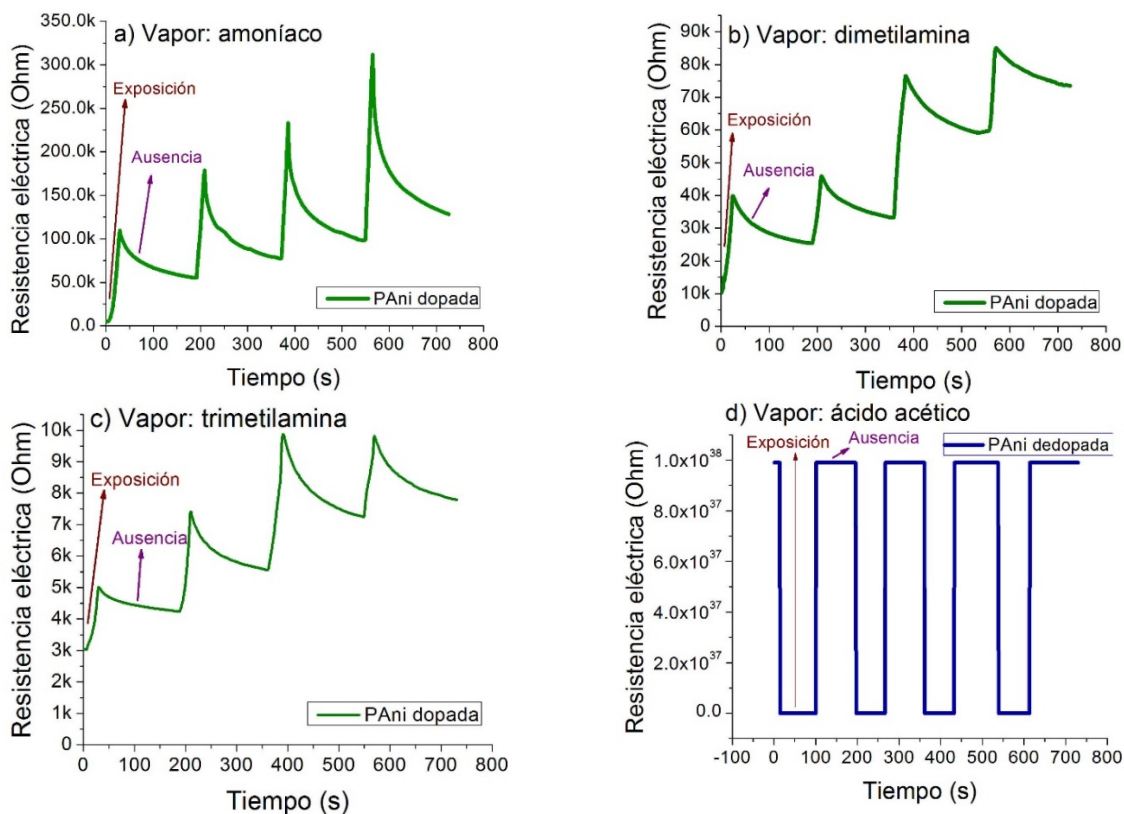


Figura 4. Comportamiento de la PANi sometido a vapores de aminas y ácido:
 a) amoníaco, b) dimetilamina, c) trimetilamina d) ácido acético

3. Conclusiones

Las películas de PANi dopadas/dedopadas realizadas en esta investigación, tienen la capacidad de sensor reversiblemente vapores ácidos o básicos debido a procesos de protonación/deprotonación dando así una respuesta eléctrica en términos de cambio de resistencia; por tanto, son materiales adecuados para el diseño y construcción de sensores prácticos y económicos para la detección de compuestos volátiles.

Agradecimientos

Se agradece al CIMAV, al ITCH, a los compañeros del Laboratorio de Química de Polímeros, a Luis De la Torre, a Pedro Piza, a Martha T. Ochoa y a Wilber Antunez.

Referencias

Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., & Lee, J. H. (2009). Progress in prepaton, processing and applications of polyaniline. Progress in polymer science, 34, 783-810.

- Ćirić-Marjanović, G. (2013). Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*, 177, 1-47.
- Eigner, A., Jones, B., Koprucki, B., & Massari, A. (2011). *Journal of Physical Chemistry B*, 115.
- Kuswandi, B., Jaysus, R. A., Abdullah, A., Heng, L. Y., & Ahmad, M. (2012). A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. *Food control*, 25, 184-189.
- Rannou, P., Pron, A., & Nechtschein, M. (1999). UV-vis-NIR Studies of new PANI/dopant/solvent associations with metallic-like behaviour. *Synthetic Metals* 101, 827-828.
- Stejskal, J., & Gilbert, R. (2002). Polyaniline: preparation of a conducting polymer. *Pure Appl Chem*, 74, 857-867.
- Trivedi, D. (1997). *Handbook of organic conductive molecules and polymers*. 2, 505-572.

Mezclas de polianilinas dopadas con ácido clorhídrico y dodecilsulfato para su aplicación en supercapacitores

A. Moya-Quevedo*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.,
Avenida Miguel de Cervantes Saavedra 120,
Complejo Industrial Chihuahua, 31136 Chihuahua, Chih.
Instituto Tecnológico de Chihuahua, Av. Tecnológico 2909, Magisterial,
Col de las Madres, 31200 Chihuahua, Chih.

E-mail: armando_10ncg@hotmail.com

C. Hernández-Escobar

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

E-mail: claudia.hernandez@cimav.edu.mx

J. Olmedo-Martínez

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

E-mail: jorge.olmedo@cimav.edu.mx

S. Flores-Gallardo

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

E-mail: sergio.flores@cimav.edu.mx

A. Zaragoza-Contreras

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

E-mail: armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

Polianilinas dopadas con ácido clorhídrico (HCl) y dodecilsulfato (DS) fueron sintetizadas utilizando un mecanismo de polimerización oxidativa utilizando persulfato de amonio (APS) como oxidante. Estos polímeros fueron sometidos a espectroscopia de impedancia electroquímica, conductividad eléctrica por el método de cuatro puntas y pruebas de carga y descarga galvanoestática para evaluar el material para aplicación como electrodos para supercapacitores.

Palabras clave: Polianilina, Dopaje de HCl, Dopaje de DS, Polimerización oxidativa.

Abstract

Polyanilines doped with hydrochloric acid (HCL) and dodecyl sulfate (DS) were synthesized via oxidative polymerization using ammonium persulfate (APS) as oxidant agent. This polymers were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy, four-probe

electrical conductivity measurement and galvanostatic charge/discharge cycles to evaluate the material for application as supercapacitors electrodes.

Key words: Polyaniline, HCl doping, DS doping, Oxidative polymerization.

1. Introducción

Debido a las preocupaciones por la quema de combustibles fósiles y el calentamiento global, la producción de energías renovables ha estado creciendo a un ritmo acelerado en todo el mundo como el mercado de las celdas solares el cual ha crecido un 33% cada año desde 1997 (Hoffmann, 2006), por lo que innovadores sistemas para el almacenamiento de energía son necesarios desarrollar para satisfacer esta creciente demanda. La polianilina es uno de los polímeros electroconductores (PCE) más estudiados hasta la fecha debido a su bajo costo, facilidad de síntesis y estabilidad (Rodrigues et al., 2002). La alta movilidad de los electrones por los enlaces conjugados dentro de las macromoléculas es responsable por la elevada conductividad (Lota, Khomenko, & Frackowiak, 2004), por la cual los PCE son candidatos para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía como supercapacitores. Existen tres tipos de supercapacitores, los electroquímicos de doble capa, los pseudocapacitores y los híbridos que son una combinación de los primeros dos (Vangari, Pryor, & Jiang, 2012), los electrodos de estos dispositivos es esencial que sean de, alta ciclabilidad, estabilidad a largo plazo, superficie extensa y resistencia a la oxidación/reducción (Shukla, Sampath, & Vijayamohan, 2000). Du Pasquier y col. realizaron un estudio comparativo donde fueron puestos a prueba diversos tipos de dispositivos de almacenamiento de energía entre ellos baterías de ion litio y supercapacitores de carbono, el cual mostró que los supercapacitores exhibieron rapidez de carga y potencia superior a las pilas (Du Pasquier, Plitz, Menocal, & Amatucci, 2003), lo que les da la característica de ser utilizados en sistemas que trabajen con potencias mayores que las baterías como el freno regenerativo y la nivelación de carga en automóviles (Miller & Simon, 2008). Los supercapacitores de polímero conductor debido a su almacenamiento por reacciones redox reversibles, presentan superioridad los de carbono en cuanto a capacitancia específica (Zhao & Zheng, 2015) por lo que la construcción de electrodos de polianilina para supercapacitores es un tema atractivo de estudio.

2. Desarrollo

2.1 Materiales

Anilina (J.T. Baker), ácido clorhídrico (Fischer Scientific), ácido sulfúrico (J.T. Baker), persulfato de amonio (APS) (J.T. Baker), dodecilsulfato de sodio (SDS) (Acros Organic), agua destilada.

2.2. Síntesis de las muestras

Se sintetizó P1 (dodecil sulfato de anilinio) mezclando en un vaso de precipitado ácido clorhídrico y anilina en solución de agua destilada posteriormente se goteó lentamente SDS disuelto en agua destilada para completar el proceso. Para las síntesis de los blancos y las mezclas se utilizó la misma ruta por medio de polimerización vía oxidativa, la cual consistió en añadir anilina en un vaso de precipitado como monómero y ácido clorhídrico como dopante para el caso del blanco dopado con este último reactivo y para el sintetizado con dopaje de surfactante solamente P1 y llevando a cabo la polimerización en ambos casos con APS como agente oxidante. Las mezclas de las diferentes polianilinas fueron sintetizadas de la misma manera colocando en el vaso de reacción los reactantes en proporciones molares específicas, siendo estas 1-1, 1-2, 1-3 y 1-4 de manera que el 1 fue la anilina dopada con DS en todas las polimerizaciones.

2.3. Caracterización

Se evaluó la conductividad de las seis muestras con un multímetro digital (Agilent Technologies 34401A) mediante la prueba de conductividad de las cuatro puntas sobre pastillas del material analizado, la resistencia a la transferencia de carga fue evaluada por medio de un analizador de impedancias (Solartron SI 1260 impedance/gain-phase analyzer) correlacionando con estas dos últimas pruebas conductividad con el inverso de la impedancia para validar los datos y a partir de ellos se discriminaron las dos mezclas menos conductivas para llevar a cabo las pruebas de capacitancia donde un galvanostato potenciostato (SI 1287 Electrochemical interface) fue empleado para llevar a cabo pruebas de carga y descarga galvanostática utilizando un rango de potencial de 0 a 0.8V e intensidades de descarga variables en cada ensayo.

2.4. Resultados

En la evaluación del material, las impedancias se muestran en la Figura 1 donde las mezclas COP 1-2 y COP 1-3 resultaron tener mayor impedancia y las menos conductivas en la prueba de las cuatro puntas obteniendo conductividades menores al 0.0015 S cm^{-1} como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de conductividad obtenidos

Muestra	Conductividad (S cm^{-1})
PAni-P1	0.1694
PAni-HCl	0.512
1-1	.2468
1-2	.001487
1-3	.0006433
1-4	.5998

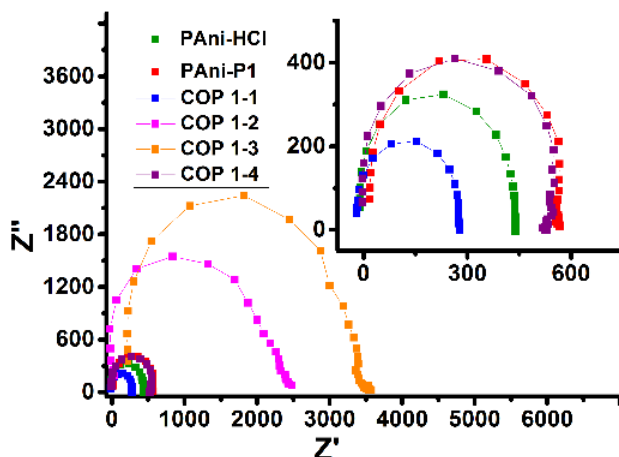


Figura 1. Diagramas de Nyquist para la impedancia de las mezclas

Las pruebas de carga y descarga realizadas mostraron que la polianilina con mayor valor de impedancia fue el blanco dopado con HCl, mientras que el menor valor lo obtuvo el blanco sintetizado con P1 de tal manera que las mezclas resultaron tener valores intermedios siendo su capacitancia más alta a mayores cantidades de dopante de HCl como se muestra en la Tabla 2, todos los valores de capacitancia fueron calculados tomando el tiempo de descarga siendo este directamente proporcional a la capacitancia, como se muestra en la Figura 2, los tiempos de descarga del blanco con dopaje de HCl fueron los mayores, para los cálculos se utilizó un tiempo promedio prorrateando los tiempos de descarga de todos los ciclos realizados.

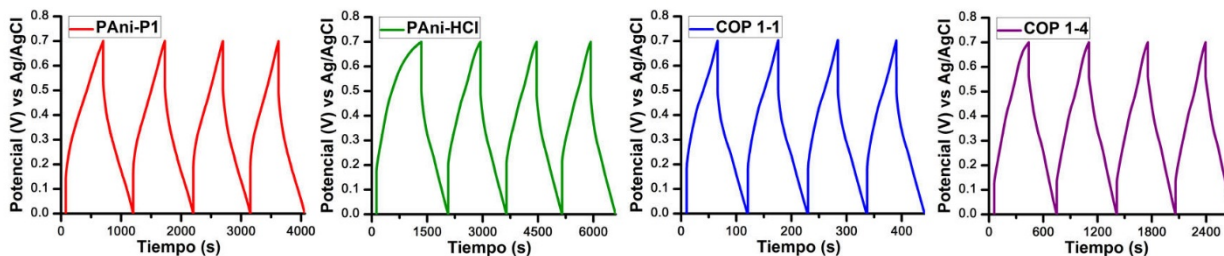


Figura 2. Graficas de las cargas y descargas de cuatro diferentes muestras

Tabla 2. Valores de capacitancia específica obtenidos

Muestra	Capacitancia específica ($S\text{ cm}^{-1}$)
PAni-P1	25.73
PAni-HCl	111.45
1-1	54.89
1-4	96.16

3. Conclusiones

Los supercapacitores representan una parte importante de la solución al problema ambiental y energético por lo que se debe proseguir el estudio de este campo y la investigación de nuevos materiales para la fabricación de sus componentes entre ellos los polímeros conductores como la polianilina, el cual es un polímero que presenta un potencial de investigación que puede ser explotado por poseer tiene diversas características que pueden variarse, tales como el dopaje, debido a que es un atributo que se necesita profundizar por la capacidad de desarrollar mezclas con diferentes dopajes en el mismo polímero que con determinada relación presenten un efecto sinérgico en la capacitancia específica del material o aportar distintas ventajas tales como procesabilidad del material, conductividad o mayor resistencia mecánica, cabe resaltar que con esta investigación se logró observar lo que ocurre al realizar una mezcla de dopantes donde a pesar de no lograr un efecto sinérgico en la capacitancia se logró que el material adquiriera otras características, el DS aportando procesabilidad y el HCl conductividad y capacitancia, es crucial proseguir este estudio para poder descubrir otras características o encontrar una mezcla donde se observe este efecto sinérgico en las propiedades del material.

Agradecimientos

Agradezco a CIMAV, ITCH, a mis compañeros de Laboratorio de Química de Polímeros, a Rodolfo Villarreal, a la M.C Angélica Domínguez, a la Dra. M.T. Ochoa, al Dr. José L. Espinoza y al Ing. Luis De La Torre por su valiosa colaboración a este trabajo.

Referencias

- Du Pasquier, A., Plitz, I., Menocal, S., & Amatucci, G. (2003). A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *Journal of Power Sources*, 115(1), 171-178.
- Hoffmann, W. (2006). PV solar electricity industry: Market growth and perspective. *Solar energy materials and solar cells*, 90(18), 3285-3311.
- Lota, K., Khomenko, V., & Frackowiak, E. (2004). Capacitance properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2), 295-301.
- Miller, J. R., & Simon, P. (2008). Electrochemical capacitors for energy management. *Science Magazine*, 321(5889), 651-652.
- Rodrigues, P. C., Cantão, M. c. P., Janissek, P., Scarpa, P. C., Mathias, A. L., Ramos, L. P., & Gomes, M. A. (2002). Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. *European Polymer Journal*, 38(11), 2213-2217.

- Shukla, A., Sampath, S., & Vijayamohanan, K. (2000). Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries. *Current science*, 79(12), 1656-1661.
- Vangari, M., Pryor, T., & Jiang, L. (2012). Supercapacitors: review of materials and fabrication methods. *Journal of Energy Engineering*, 139(2), 72-79.
- Zhao, C., & Zheng, W. (2015). A review for aqueous electrochemical supercapacitors. *Frontiers in Energy Research*, 3, 23.

Corrección de salida térmica en galgas extensiométricas.

Ixchel Monroy Sánchez

Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo
Blvd. Acceso Tolcayuca #1009 Ex Hacienda de San Javier, Tolcayuca Hgo.
ixchel.monroysz@gmail.com

Dr. Alberto Díaz Díaz

Departamento de Metalurgia e Integridad Estructural.
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.
alberto.diaz@cimav.edu.mx

Alfredo Alán Rey Calderón.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.
alfredo.rey@cimav.edu.mx

M.S.C Rubén Castañeda Balderas

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.
ruben.castaneda@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales.

Resumen

Las galgas extensiométricas son uno de los instrumentos mayormente utilizados en la medición de deformaciones en materiales. Los mayores errores de medición ocurren al realizar las pruebas a temperaturas diferentes de la temperatura ambiental. Las galgas cuentan con un polinomio de corrección propio dado por el fabricante. Sin embargo, este polinomio solo es eficiente para rangos de temperatura muy alta. En este documento se analizará la salida térmica, proponiendo un método de corrección para las mediciones en un rango de temperatura específico.

Palabras clave: Galgas extensiométricas, salida térmica, pruebas termo mecánicas, coeficiente de dilatación, factor de galga.

Abstract

The strain gauges are one of the tools mostly used in the measurement of deformations in materials. The largest measurement errors occur when testing at temperatures different than the environmental temperature. The gauges come with a self-correction polynomial given by the manufacturer. However, this polynomial is only efficient for very high temperature ranges. In this paper we will analyze the thermal output, proposing a correction method for measurements in a specific temperature range.

Keywords: Strain gages, thermal output, mechanical tests, thermal expansion coefficient, strain gage factor.

Introducción

En el estudio de materiales las mediciones forman parte fundamental, uno de los instrumentos mayormente ocupados son las galgas extensiométricas. Éstas son sensores de contacto directo capaces de medir la deformación de un material por medio de un cambio de resistencia eléctrica. El cambio es medido a través de un puente de Wheatstone. El cambio de resistencia se puede dar por diversos factores, como una carga mecánica externa que provoca una deformación en el material de prueba, la cual es el objeto de medición de la galga. También el cambio puede ser ocasionado por una variación de temperatura. Se conoce como salida térmica la respuesta a una variación de temperatura de una galga extensiométrica aislada. El no tomar en cuenta los cambios de temperatura puede provocar errores que pueden ser más grades a medida que la temperatura se aleja de la temperatura ambiente o de la temperatura a la que se calibraron las galgas. Este error también depende del material con el que esté hecho el filamento. Los cambios de resistencia no son forzosamente lineales en función del cambio de la temperatura puesto que con la variación de temperatura:

- La resistencia del filamento cambia.
- El factor de galga está sujeto a variación.
- La resistencia eléctrica de la rejilla de la galga extensiométrica varía por el tipo de material con el que está hecha y del cambio de temperatura.
- La diferencia de coeficientes de dilatación entre el material de prueba al cual está pegada la galga y el conductor en la rejilla de la galga, al estar en contacto con un cambio de temperatura, el material se expande o se contrae por lo que la galga se somete a compresión o tensión.

La salida térmica se puede observar en la gráfica de la figura 1 para una ventana de 300°C. En la gráfica se aproxima la salida por medio de una regresión utilizando un polinomio de grado 4. Este polinomio es proporcionado por el fabricante. Para una ventana menor de temperatura, si se sigue utilizando el mismo polinomio, se puede incurrir en errores. Estos errores se analizarán en este trabajo y se propondrá un método para corregir la salida térmica

para temperaturas en un rango de 20 a 70°C. El método de corrección utilizado en este trabajo se ajusta con mediciones sobre un aluminio y se valida con mediciones sobre cobre y hierro.

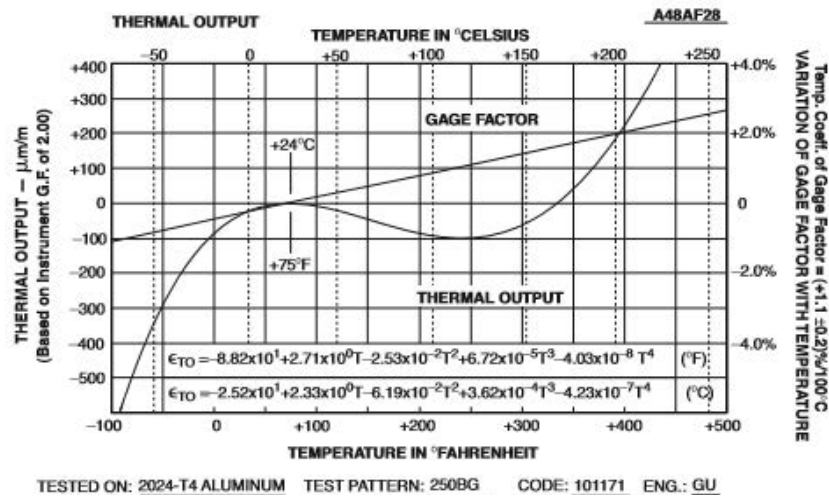


Figura 29 Variación del factor de galga y salida térmica respecto a la temperatura. Strain Gage Thermal Output and Gage Factor Variation with Temperature. (2014). Micro-Measurements, Tech Note TN-505. p.6.

Materiales y métodos.

Las galgas analizadas pertenecen a la serie EA-13-060LZ- 120/E, lo cual se refiere que tiene una aleación en el filamento de constantán, con una resistencia de 120Ω. El primer material de prueba será aluminio, el cual se someterá a un incremento de temperatura de 28°C a 70°C en un horno, dicha temperatura se corroborará mediante el uso de un termopar. También se utilizará hierro y cobre para validar las correcciones de la salida térmica de las galgas. Para el método de corrección proporcionado por el fabricante y el método propuesto en este trabajo, es necesario comenzar obteniendo el coeficiente de dilatación del material de prueba mediante pruebas en un TMA. Esto es para tener un valor de referencia que servirá para comparar la predicción de coeficiente de dilatación térmica.

Método proporcionado por el fabricante

La corrección de las lecturas de deformación proporcionada por el fabricante consiste en un polinomio de salida térmica (deformación que debe ser restada a la lectura de deformación cuando no se trabaja a temperatura ambiente):

$$\epsilon_{T/O} = a_0 + a_1(T) + a_2(T)^2 + a_3(T)^3 + a_4(T)^4 \quad (1)$$

Donde a_N son los coeficientes de cada serie y T es la temperatura de prueba. Las correcciones de las lecturas de deformación vienen dadas por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon'_{Real} = \varepsilon_{Lectura} - \varepsilon_{T/O} \quad (2)$$

Donde

$\varepsilon_{lectura}$ = Deformación proporcionada por las galgas extensiométricas.

ε'_{real} = Deformación parcialmente corregida del material.

$\varepsilon_{T/O}$ = Salida térmica.

La deformación es parcialmente corregida ya que es necesario realizar un ajuste al factor de galga por el cambio de temperatura. Para realizar la corrección de las lecturas con un cambio de factor sólo es necesaria la siguiente relación:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 \left(\frac{F_1}{F_2} \right) \quad (3)$$

Donde

ε_2 = Salida térmica a temperatura inicial y corregida con el factor de galga.

ε_1 = Salida térmica a temperatura inicial.

F_2 = Factor de galga corregido.

F_1 = Factor de galga a temperatura ambiente.

El factor de galga corregido se calcula con la siguiente fórmula

$$F_2 = F_1 + \left(\frac{T_2 - T_1}{100} \right) \left(\frac{\Delta F * F_1}{100} \right) \quad (4)$$

Donde

T_1 = Temperatura de referencia (dada por el fabricante).

T_2 = Temperatura de prueba.

ΔF = Porcentaje de cambio del factor de galga proporcionado por el fabricante.

Método alternativo

Se propone un método alternativo para encontrar un polinomio más exacto a la salida térmica $\varepsilon_{T/O}$ en un rango de temperatura reducido. En este método se necesita conocer de antemano el coeficiente de dilatación térmica α de un material de referencia. En este artículo se escogió un aluminio y se midió su coeficiente de dilatación térmica con un TMA.

Posteriormente, se instrumentan 3 probetas de material de referencia con 2 galgas cada una y se somete a un incremento de temperatura ($0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en un horno y durante el cual se censan la temperatura de la probeta y las deformaciones en bruto $\epsilon_{lectura}$ obtenidas por las galgas. Se grafica luego la salida térmica

$$\epsilon_{T/O} = \epsilon_{lectura} - \Delta T * \alpha \quad (5)$$

contra el incremento de temperatura ($\Delta T = T_{inicial} - T_{final}$). Se realiza después una regresión polinomial de los datos obtenidos. Esta regresión permite predecir la salida térmica de las galgas para cualquier prueba termomecánica (dentro del rango de temperatura reducido) no sólo cuando la galga está pegada sobre el material de referencia, sino cuando está sobre cualquier otro material.

Desarrollo y Discusiones.

Se realizaron 3 pruebas en el TMA para obtener el coeficiente de dilatación del material de referencia (en este caso, el aluminio). Se obtuvieron las gráficas de la figura 2 y se determinó un promedio de coeficiente de dilatación de $\alpha = 23.5 \mu\epsilon/\text{K}$

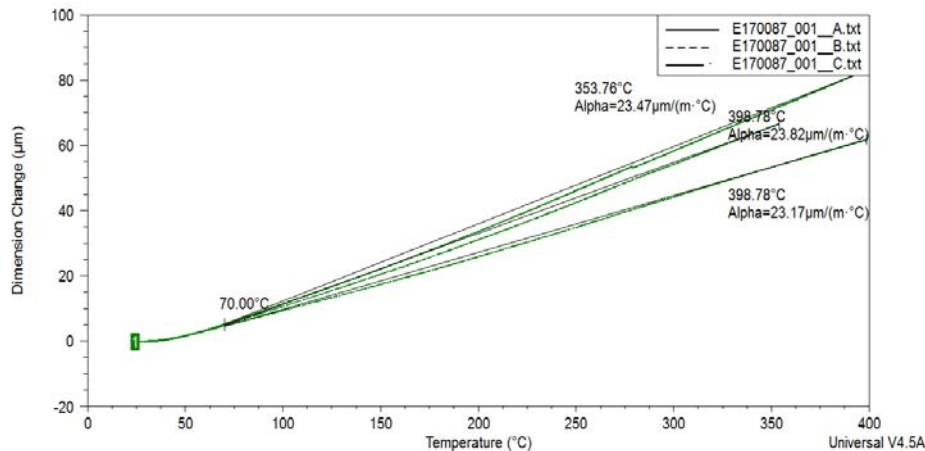


Figura 30 Cambio de dimensión de aluminio contra temperatura.

En un horno el material de prueba se sometió a un incremento desde temperatura ambiente hasta 72°C . Se obtuvieron las lecturas de deformación en bruto para cada temperatura mostradas en la figura 3.

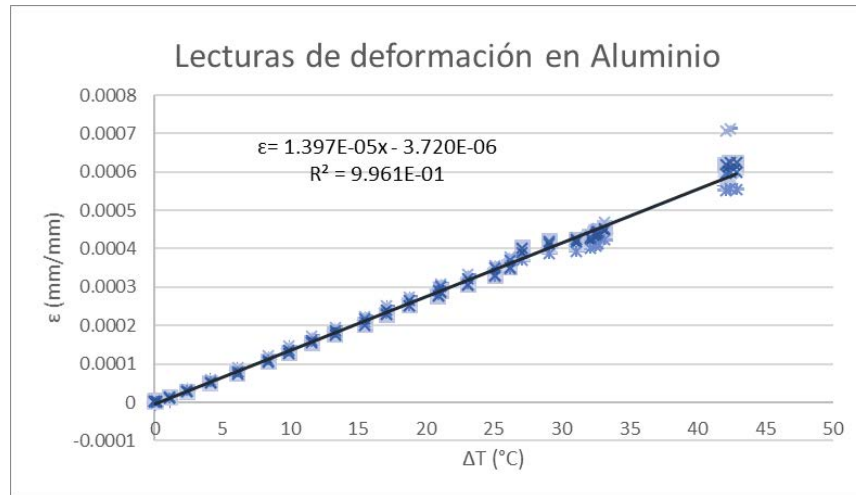


Figura 31 Gráfica de lecturas sin corrección de deformación contra temperatura en el aluminio.

Con los datos anteriores si se hace una regresión lineal y si se extrae la pendiente de la recta ($13.97\mu\epsilon/^\circ\text{C}$), se puede pensar que se obtiene el coeficiente de dilatación térmica del material pero en realidad no es así, se encuentra un error significativo de un 40% por causa de la no consideración de la salida térmica de la galga. Se prosigue a la corrección de los datos usando el polinomio y coeficientes proporcionados por el fabricante, así como la corrección del factor de galga y se obtuvieron gráficas de deformación corregida por el método del fabricante contra la temperatura (ver figura 4). La regresión lineal de esta gráfica permite obtener el coeficiente de dilatación térmica deducido por el método del fabricante. Se obtuvo un promedio de $14\mu\epsilon/^\circ\text{C}$, en lugar de $23.5\mu\epsilon/^\circ\text{C}$, por lo que para el rango de temperaturas anterior se detectó un error de 34.7%

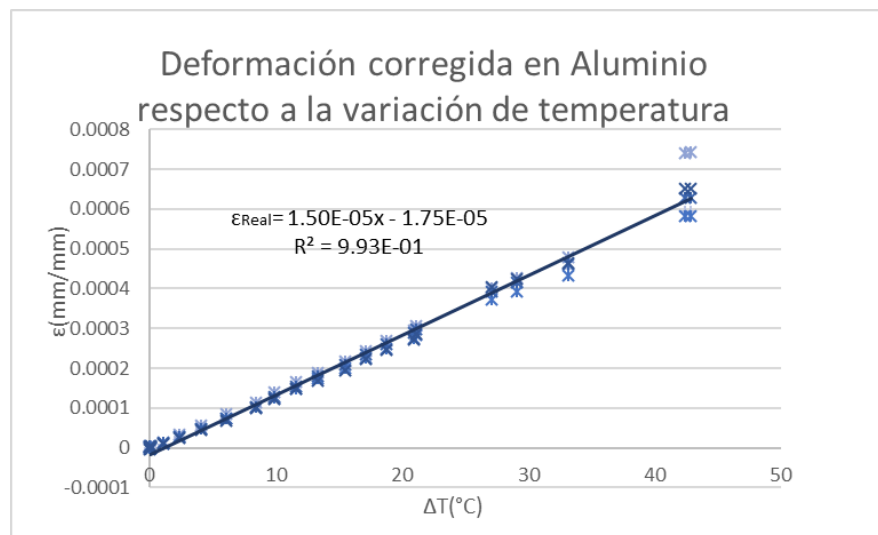


Figura 32. Deformación corregida en el Aluminio respecto a la variación de temperatura.

Método propuesto

Considerando que la salida térmica $\varepsilon_{T/O} = \varepsilon_{lectura} - \Delta T * \alpha$, se graficó la salida térmica en función de la variación de temperatura (ver figura 5) para el aluminio ensayado. Al observar la linealidad de los resultados se optó por una regresión lineal de los datos. En la figura 5, se muestran el polinomio de la regresión y el coeficiente de correlación, este último (de 0.995) indica que la regresión es de excelente calidad. La salida térmica es:

$$\varepsilon_{T/O} = a1 + a2(\Delta T) \quad (6)$$

Donde:

$$a1 = -5.5487E - 6$$

$$a2 = -9.5291E - 6$$

$\Delta T =$ Variación de temperatura.

Estos coeficientes son únicamente válidos para el rango de temperatura de 28°C a 72°C.

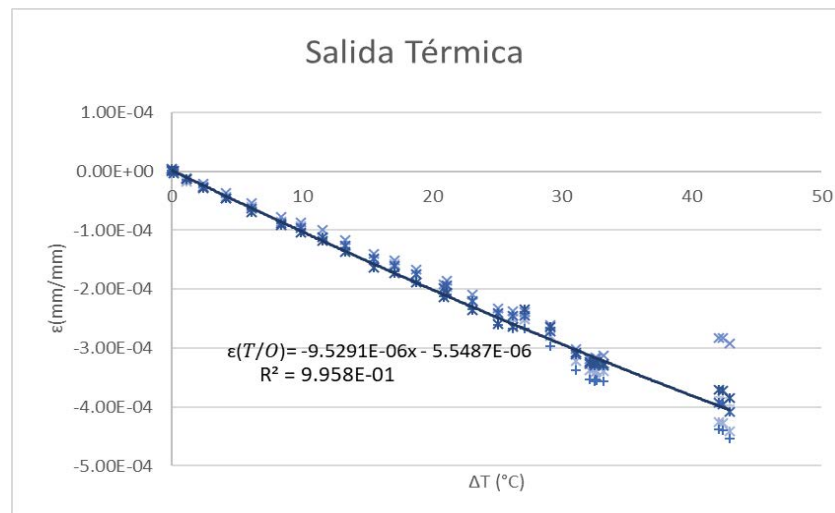


Figura 33 Salida térmica con el método propuesto.

Validación de coeficientes.

Los coeficientes anteriormente obtenidos se validaron con pruebas térmicas en materiales al igual que el aluminio, isotrópicos, en cobre y en acero en temperaturas similares a las que se realizó el balance y comparando con sus pruebas termo mecánicas su coeficiente de dilatación obtenido ($11\mu\varepsilon/^{\circ}C$ para el acero y $17\mu\varepsilon/^{\circ}C$ para el cobre medidos en el TMA). En la figura 6, se muestran las deformaciones en bruto y corregidas con el método propuesto (restando a la deformación en bruto la salida térmica) en función de la variación de

temperatura para el acero ensayado. La regresión lineal de estas gráficas arroja en la pendiente de regresión el coeficiente de dilatación térmica del material. Sin corrección se prevé un valor de $19.97\mu\epsilon/^\circ C$ mientras que con la corrección se prevé un valor de $11.5\mu\epsilon/^\circ C$. El error sin corrección es de 81.54% y con corrección es de 4.5% para el acero. Esto muestra que el método propuesto es preciso e idóneo. Para el cobre, se obtuvo un valor sin corrección de $6.95\mu\epsilon/^\circ C$, mientras que al realizar la corrección propuesta se prevé un valor de $11.5\mu\epsilon/^\circ C$ (Ver figura 7). Con los valores anteriores el error sin corrección presente en el cobre es de 36.81%, mientras que con corrección el error es de 4.54%. Al tener nuevamente un porcentaje de error menor por el método propuesto se puede observar que es eficiente y preciso el uso del mismo para la ventana de temperatura mostrada.

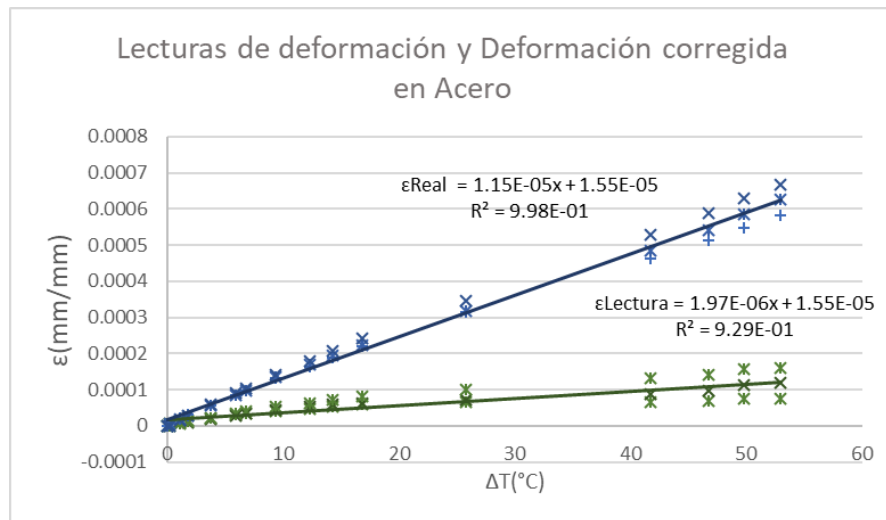


Figura 6 Lecturas de deformación y deformación corregida en Acero respecto a la temperatura.

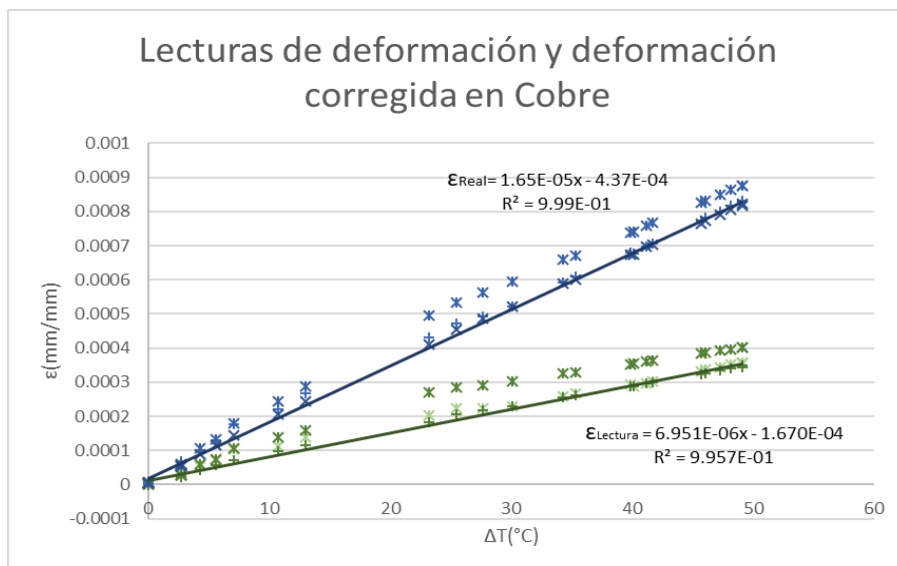


Figura 7 Lecturas de deformación y deformación corregida en Cobre respecto a la temperatura.**Conclusiones.**

Se encontró una corrección eficiente de los errores presentados por la salida térmica de las galgas extensiométricas para medir deformaciones en pruebas termomecánicas. Se ha descrito una solución sencilla que requiere una calibración previa con un material de coeficiente de dilatación térmica conocido. Se probó la precisión del método corrigiendo las lecturas de deformación durante el calentamiento de otros materiales y se demostró que las deformaciones corregidas dan con excelente precisión el valor del coeficiente de dilatación térmica del material ensayado.

La corrección realizada sólo es válida para el tipo de aleación del filamento que tienen auto compensación térmica, como lo son la aleación A que corresponde a constantán y la aleación K correspondiente a Karma. Los coeficientes encontrados para las galgas EA-13-060LZ-120/E son independientes del material de prueba y son válidos sólo en un rango de temperatura aproximadamente de 27°C a 80°C. El comportamiento de la salida térmica se consideró lineal. El cambio que existe en el factor de galga ocasionado por la temperatura es de 0.06% por lo que para este rango de temperaturas se desprecia.

Referencias

1. Precision Strain Gages and Sensors Databook. (2015). Raleigh,,: VPG. Brand.
2. Micro Measurements (2014). Strain Gage Thermal Output and Gage Factor Variation with Temperature., Tech Note TN-504-1(11054).
3. MICRO MEASUREMENTS (2014), Strain Gage Selection: Criteria, Procedures, Recommendations. Tech Note TN-505-4(Tech Note TN-505-4)
4. Murray, W. and Miller, W. (1992). The Bonded Electrical Resistance Strain Gage. New York: Oxford University Press.
5. Hannah, R. and Reed, S. (1994). Strain gage users' handbook. London: Chapman and Hall, pp.53-56.
6. Micro-Measurements, V. (2007). Measurement of Thermal Expansion Coefficient Using Strain Gages. Tech Note TN-513-1, pp.119-129.

Síntesis y caracterización de materiales híbridos para la absorción de luz visible.

Sofía Basurto-Cereceda

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

sofia.basurto@cimav.edu.mx

Francisco Paraguay-Delgado

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

francisco.paraguay@cimav.edu.mx

Erasto Armando Zaragoza-Contreras

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

La formación del compuesto poli(N-vinilcarbazol-co-butyl acrilato) - tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) permitió la obtención de un material con la procesabilidad de los polímeros y la eficiencia de los materiales inorgánicos para la absorción en la región visible del espectro electromagnético. El material se caracterizó usando las técnicas espectroscópicas de UV-Vis y reflectancia difusa, con las cuales se observaron las absorciones características de los polímeros en la región ultravioleta del espectro electromagnético (294 nm, 300 nm, 328 nm y 343 nm) y se obtuvo el band gap del óxido (2.85 eV). Además, por espectroscopía infrarroja se identificaron los grupos funcionales presentes en los polímeros y por difracción de rayos X la fase cristalina presente en el óxido (ortorrómbica con grupo espacial Pca21(29)). La calorimetría diferencial de barrido se utilizó para determinar la Tg de los copolímeros con diferentes proporciones de N-vinilcarbazol (N-VK) y acrilato de butilo (BuA) y finalmente, la morfología y tamaño de partícula de las partículas de Bi_2WO_6 se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión.

Palabras clave: Copolímeros, Tungstato de bismuto, Compósito.

Abstract

The formation of the poly(N-vinylcarbazole-co-butyl acrylate) - bismuth tungstate (Bi_2WO_6) composite allowed obtaining a material with the processability of the polymers and the efficiency of the inorganic materials for absorption in the visible region of the electromagnetic spectrum. The material was characterized using UV-Vis spectroscopy and diffuse reflectance, with which the characteristic absorptions of the polymers in the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum (294 nm, 300 nm, 328 nm and 343 nm) were observed and obtained the band gap of the oxide (2.85 eV). In addition, infrared spectroscopy allowed identifying the functional groups present in the polymers and X-ray diffraction of the crystalline phase present in the oxide (orthorhombic with space group Pca21(29)). The differential scanning calorimetry was used to determine the Tg of the copolymers

with different proportions of N-vinylcarbazole (N-VK) and butyl acrylate (BuA) and finally, the morphology and particle size of the Bi_2WO_6 particles were characterized by transmission electron microscopy.

Key words: Copolymer, Bismuth tungstate, Composite.

Introducción

Actualmente una de las principales problemáticas que preocupa a los gobiernos y a la población en general es la contaminación del medio ambiente, cuya principal causa es la actividad del ser humano (1). Centrándonos en la utilización de la energía eléctrica para la realización de nuestras actividades diarias, entre el período de 2004-2014, México ha incrementado su consumo a una tasa promedio de 2.9% anual (2); sin embargo, a lo largo de diez años, la generación mediante fuentes fósiles como el carbón, gas natural, combustóleo, entre otros, presentaron una reducción en la participación de generación bruta con tres puntos porcentuales, para concentrar el 82.1% del total, mientras que la generación mediante fuentes no fósiles fue de 17.9% (2) a diferencia de otros países de América del Norte, lo que hace necesario que se tomen medidas más serias para prevenir y contrarrestar los efectos de la misma. Una de las soluciones es la utilización de celdas solares para la producción eléctrica; sin embargo, es cierto que aún falta mucha investigación y desarrollo para lograr que esta tecnología tenga una buena relación costo-beneficio para ser aplicada a nivel industrial y habitacional (3).

para poder aprovechar la luz solar de manera eficiente, se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar materiales que absorban la luz visible, la cual es aproximadamente el 43% de la luz solar que incide sobre la tierra (4). Uno de los materiales que más ha llamado la atención es el Bi_2WO_6 (5), debido a que presenta un valor de band gap de 2.94 eV (6), menor que el del TiO_2 , y absorbe en la región visible. Recientemente, se ha encontrado que las monocapas de este material presentan un band gap de 2.7 eV y una mejorada actividad de fotocorriente, en comparación con los nanocristales del mismo (7). El poli(N-vinilcarbazol) es considerado un material fotoconductor; es decir, cuando no es expuesto a una fuente de luz con longitud de onda adecuada se trata típicamente de un polímero aislante, pero cuando es expuesto a radiación UV se convierte en un material conductor. La adición de aceptores de electrones y la sensibilización con tintes permite que la respuesta fotoconductiva se extienda hacia la región visible del espectro electromagnético; en general, dicha fotoconductividad depende de la habilidad del material para generar portadores de cargas libres (electrones-huecos) mediante la absorción de luz y la facilidad de mover esas cargas cuando una corriente es aplicada (8).

Esta fotoconductividad del material lo hace ideal para su aplicación en celdas solares, sin embargo, como una de las tendencias para la fabricación de estos dispositivos es el uso de materiales fáciles de producir, baratos y que se puedan usar en menor cantidad, por lo cual es deseable que el material elegido para la fabricación de estas celdas solares tenga la capacidad de formar películas delgadas y flexibles, dando como resultado que el dispositivo solar pueda ser aplicado en superficies con diferentes formas y tamaños como son ventanas, tejas o incluso sobre telas, lo cual hace que se tenga también una mayor portabilidad. Todas estas ventajas pueden ser alcanzadas usando polímeros para la fabricación de las celdas solares (9).

Una de las desventajas del poli(N-vinilcarbazol) es que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) que va de los 162°C a los 225 °C (10). Si se toma en cuenta que la T_g representa la temperatura de “congelación” de los materiales vítreos (11) esto quiere decir que a temperatura ambiente, este polímero es un sólido poco flexible que no es ideal para las aplicaciones antes mencionadas. Por tanto, es fácil ver la importancia de lograr una reducción significativa en la T_g de este material. Una de las estrategia a seguir para lograr este objetivo es la copolimerización del monómero N-vinilcarbazol con otro monómero cuyo polímero sea flexible, sin que la propiedad fotoconductoriva se vea afectada, para así obtener un copolímero flexible y fotoconductor.

Desarrollo experimental

Síntesis de poli(N-vinilcarbazol-co-acrilato de butilo)

La síntesis del copolímero poli(N-vinilcarbazol-co-acrilato de butilo) se llevó a cabo mediante polimerización en suspensión. Los reactivos utilizados fueron los siguientes: Agua destilada, 9-vinylcarbazole (N-VK), dodecilsulfato sódico (SDS), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), acrilato de butilo (BuA), y tolueno. Para llevar a cabo la polimerización radicalica se prepararon dos sistemas, cada uno con una mezcla de 2.7 mmol (0.7785 g) de SDS y 45 mL de agua destilada y se sometieron a sonicación por 10 min para disolver el surfactante. Después, se disolvieron las cantidades correspondientes de N-VK y BuA, Tabla 1, en 5 mL de tolueno y se agregó a uno de los matraces que contienen SDS. Posteriormente, se disolvió la cantidad correspondiente de AIBN en 5 mL de tolueno y se añadió al otro matraz que contiene SDS, una vez realizado esto, se sometieron ambos sistemas a ultrasonido por 20 min. Enseguida, se mezclaron los contenidos de ambos matraces y se sonicaron 5 min más. Posteriormente, se transfirió la mezcla a un matraz de 3 bocas precalentado a 85°C en baño de aceite y se mantuvo en agitación magnética por 7 h con un flujo de nitrógeno. Al término la polimerización, se filtró el polímero para su posterior purificación disolviéndolo con THF y precipitándolo con alcohol etílico.

<i>N-VK mmol</i>	<i>BA mmol</i>	<i>AIBN mmol</i>	<i>Acrónimo</i>
10.34	7.8	0.18	VK50
10.34	3.9	0.15	VK25
10.34	1.93	0.1369	VK12/5
10.34	0	0.12	VK
0	15.60	0.12	PBuA

Tabla 3. relación de cantidades de reactivos a utilizar.

Síntesis de Bi_2WO_6

El Bi_2WO_6 se sintetizó mediante una método hidrotermal asistido por microondas. Los reactivos utilizados fueron los siguientes: Ácido nítrico (HNO_3) (J.T. Baker), nitrato de bismuto penta hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich Co.), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) (Alfa Asesar), tungstato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich). La síntesis del Bi_2WO_6 se llevó a cabo de la siguiente manera: En un vaso de precipitado se disolvieron 2 mmol (0.9701 g) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0.137 mmol (0.05 g) de CTAB en 15 mL de agua tridestilada. Una vez disuelto el surfactante

se añadieron 5 mL de HNO_3 a 60°C hasta obtener una solución transparente. Una vez obtenida la solución transparente se añadió 1 mmol (0.3298 g) de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, previamente diluido en 15 mL de agua tridestilada y se mantuvo en agitación por 30 min para favorecer la precipitación. Se pasó la mezcla a los correspondientes viales de teflón para su síntesis en microondas, la cual se llevó a cabo a 200°C por 15 min en un horno de microondas (Multiwave PRO, Anton Par).

Compósito

El compósito se realizó disolviendo 5 mg de polímero en 0.5 mL de tolueno. En otro frasco se dispersaron 2.5 mg de Bi_2WO_6 en 0.5 mL de tolueno en baño ultrasónico durante 30 min, después se mezclaron ambos compuestos y se mantuvieron en agitación por 30 min más; al finalizar, el compósito se depositó en un sustrato de vidrio mediante la técnica de spin coating para su posterior análisis.

Resultados

Caracterización espectroscópica

Uv-vis

La Figura 2 muestra los espectros de absorción Uv-vis de los copolímeros sintetizados y disueltos en Tolueno así como de los compósitos previamente descritos. El PVK muestra tres máximos de absorción en 343 nm, 331 nm y 299 nm, que corresponden a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de la unidad del carbazol, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura (12,13), asimismo, esos máximos se conservan para los copolímeros que contienen 12.5%, 25% y 50% de PBUA, lo cual confirma, en conjunto con espectroscopía de infrarrojo, la presencia del PVK en todos los copolímeros formados. Por otro lado, el PBUA presenta un máximo de absorción a 295 nm, el cual, no es posible apreciar en los copolímeros, es por eso que se recurren a diferentes técnicas como son IR y DSC para confirmar la presencia de este polímero dentro de la estructura del copolímero.

La Figura 3 muestra los espectros de absorción de los compósitos obtenidos mediante la técnica antes descrita. No se logran ver cambios en la absorción de los copolímeros, sin embargo, tampoco se logra ver la contribución del óxido en la absorción de luz visible principalmente debido al fenómeno de dispersión Rayleigh, que se da cuando las partículas son relativamente más pequeñas que la longitud de onda incidente, por eso se procedió a obtener el espectro de reflectancia difusa del óxido.

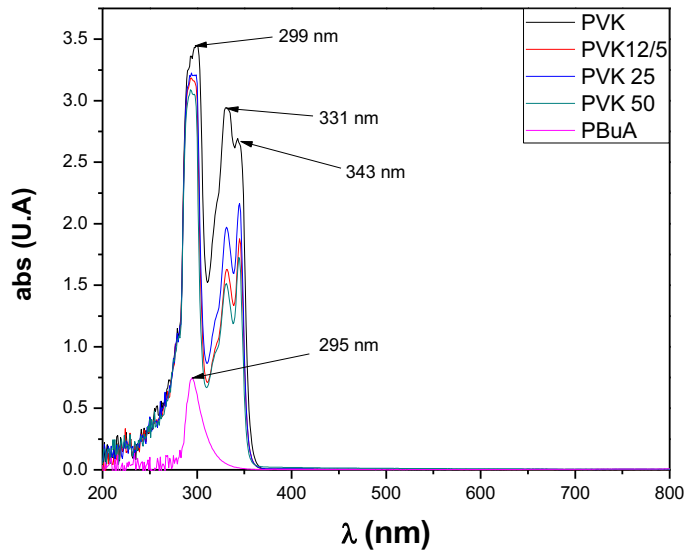


Figura 2. Espectro absorción de los copolímeros con distintas proporciones de PBuA

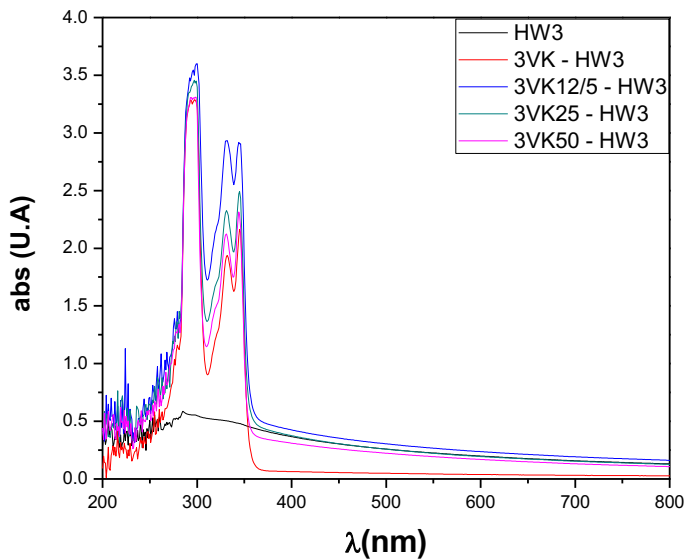


Figura 3. Espectros de absorción de los compósitos de poli(N-NK-co-PBuA)- Bi₂WO₆

Espectroscopía de reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa se utiliza para muestras en polvo que no permiten la transmisión de la luz. La Figura 4 muestra la gráfica de tauc-plot vs energía del óxido semiconductor Bi₂WO₆. Al hacer un ajuste de línea recta y obtener el punto de intersección con el eje de las energías se puede obtener el band gap del material, para el caso de tungstato de bismuto es de 2.85 eV. Los valores de band gap para este materiales han sido reportados

desde 3.13 eV (14) hasta 2.7 eV (15). En el inset se muestra es espectro de absorción para el material, el cual puede corroborar el band gap obtenido.

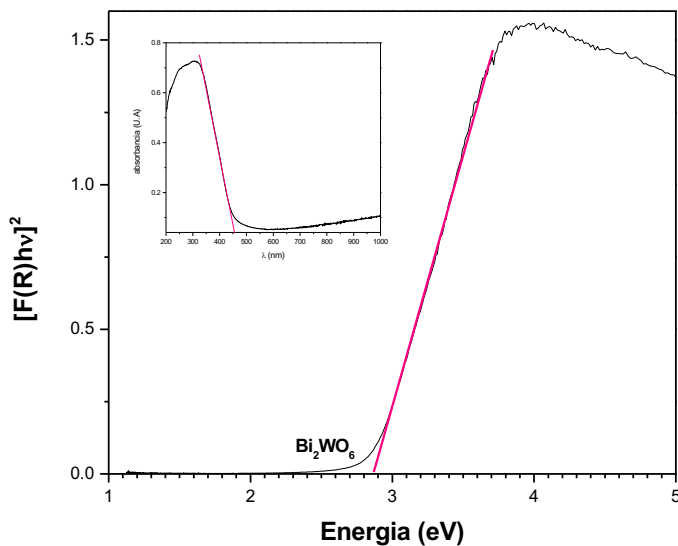


Figura 4. Espectro de reflectancia difusa del Bi_2WO_6

FTIR

Los espectros de infrarrojo, Figura 5, muestran las señales características de los modos vibracionales de los distintos grupos funcionales que se encuentran en los polímeros. El PVK (e) muestra las señales en 3051, 1598, 742, 1448, 1219, 1325 cm^{-1} asignadas, respectivamente, a los siguientes movimientos vibracionales: Estiramientos de grupo =C-H de los anillos bencénicos sustituidos en posiciones 1:2 (16),(17), vibraciones de los enlaces C-N (16),(17), deformaciones fuera del plano de los enlaces C-H de los bencenos disustituidos (16,17), estiramientos de los enlaces C=C del anillo aromático, flexiones en el plano del enlace C-N (16,18) y estiramientos del enlace C-N de la amina terciaria unida al grupo aromático (16). En el caso del PBuA (a) presenta señales en 2958, 2933, 2873, 1450, 1728 y 1379 cm^{-1} , asignados a las siguientes vibraciones: estiramientos asimétricos del enlace C-H de los CH_3 , estiramientos asimétricos de los enlaces C-H de los $-\text{CH}_2$, estiramientos simétricos de enlace C-H de los CH_3 , movimientos de tijera de los CH_2 , estiramientos del grupo carbonilo (C=O) y deformaciones simétricas de los enlaces C-H de los CH_3 respectivamente (16,19). Se puede apreciar que esas mismas bandas características aparecen en los sistemas PVK-co-PBuA (b, c, d), lo que indica la presencia de ambos polímeros en la estructura del copolímero.

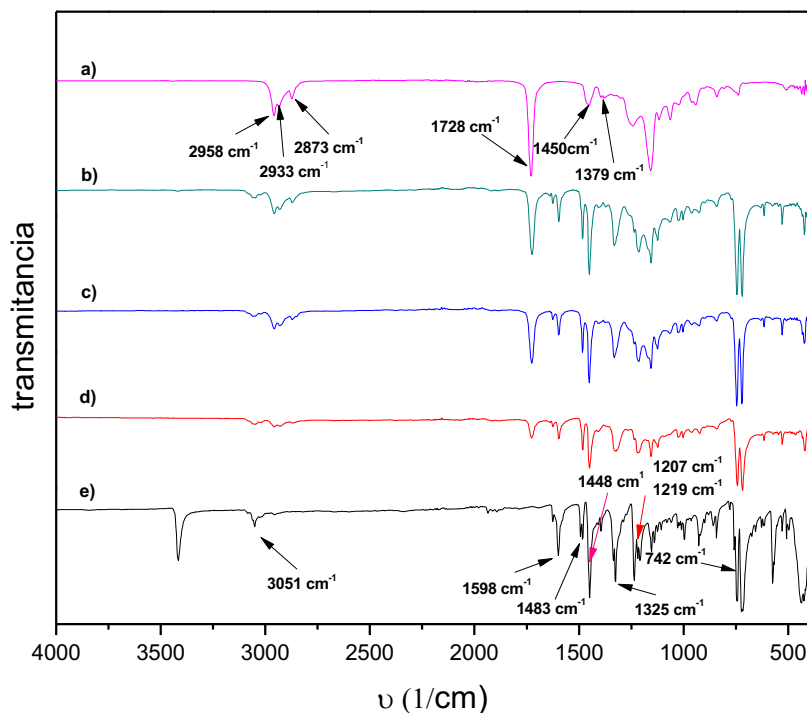


Figura 5. Espectro de infrarrojo de a) PBuA, b) VK50, c) VK25, d) VK 12.5 y e) PVK.

Calorimetría Diferencial de Barrido

Una de las capacidades de la calorimetría diferencial de barrido es que permite determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros. La Figura 6 muestra el desplazamiento en la T_g de de los copolímeros al ir aumentando el porcentaje de PBuA. Las T_g s para los tres copolímeros son: 64°C para el sistema con 50% de PBuA, 83°C para aquel con 25% de PBA y 90°C para 12.5%. El PVK (e) mostró una T_g de 209°C , la cual está de acuerdo con la literatura reportada (20). El hecho de haber obtenido este desplazamiento indica que la copolimerización que se llevó a cabo fue aquella en la que los monómeros se adicionan a la cadena polimérica de forma aleatoria. De haberse llevado a cabo una polimerización en bloque, el termograma presentaría los dos valores de T_g característicos para cada polímero (-49°C y 209°C).

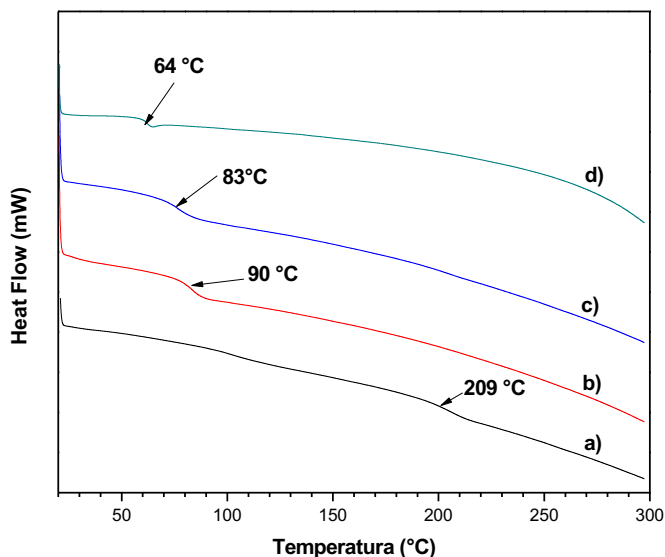


Figura 6. Espectro calorimetría diferencial de barrido de a) PVK, b) VK12/5, c) VK 25 y e) VK50. Velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ con flujo de Nitrógeno.

Difracción de rayos X

En la Figura 7 se presenta el patrón de difracción del tungstato de bismuto con sus respectivas familias de planos cristalinos representados entre paréntesis. El difractograma se pudo indexar con la tabla JCPDR: 00-079-2381 con una estructura ortorrómbica con parámetros de red $a=5.4373 \text{ \AA}$, $b=16.4302 \text{ \AA}$ y $c=5.4584 \text{ \AA}$ la cual presenta el grupo espacial $Pca2_1(29)$ previamente reportada. Se pueden observar patrones de difracción anchos, lo cual puede ser indicativo de tamaños de cristalitos pequeños.

Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 8 muestra imágenes de Microscopía electrónica de transmisión donde se pueden observar las dimensiones de las estructuras formadas por el Bi_2WO_6 . Se pueden identificar hojuelas con espesores de 7 a 11 nm y anchos de 30 a 60 nanómetros, lo que concuerda bien con los patrones de difracción relativamente anchos.

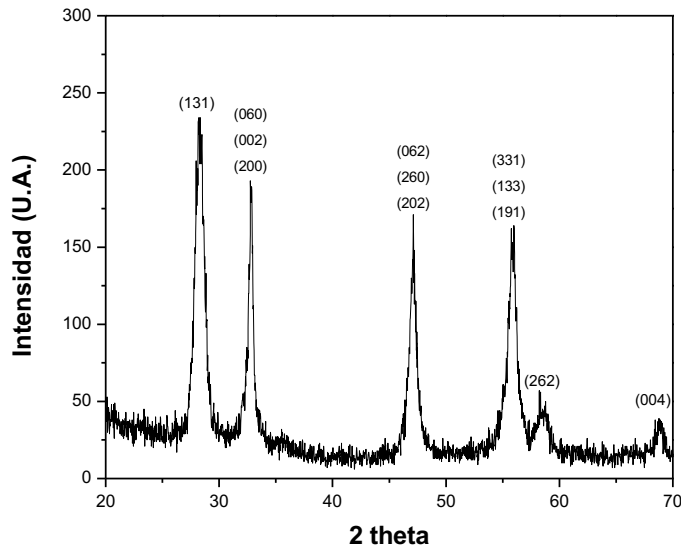


Figura 7. Patrón de difracción del Bi_2WO_6 .

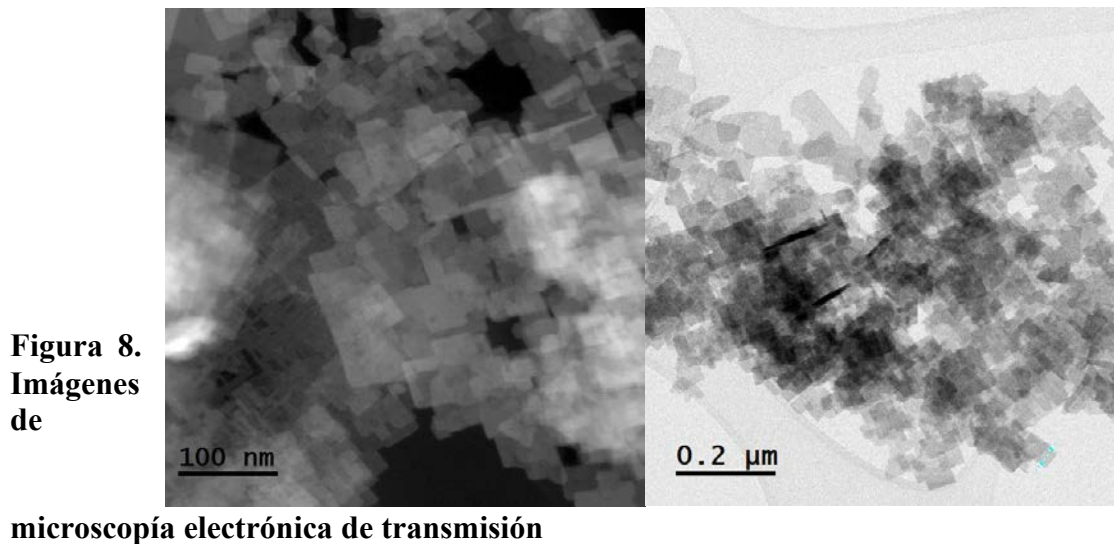


Figura 8. Imágenes de

microscopía electrónica de transmisión

Conclusiones

Se logró la obtención de un copolímero de PVK y PBUA con una T_g reducida, lo cual es ideal para su aplicación en tecnologías de película delgada en el área de desarrollo de las celdas solares. La importancia de este material radica en que el PVK es un polímero fotoconductor, es decir, que cuando incide sobre él luz UV (299 nm, 331 y 343 nm) el material se vuelve conductor; esta conducción se ve especialmente mejorada cuando se añaden compuestos capaces de aceptar electrones, como el Bi_2WO_6 , el cual además tiene la ventaja de absorber longitudes de onda correspondientes a la parte visible del espectro electromagnético. Con la

creación del compuesto el PVK se vuelve donador de electrones y transportador de huecos, lo que, aplicado en una celda solar, mejora de manera considerable la fotocorriente producida por esta, al disminuir el proceso de recombinación.

Agradecimientos

A los técnicos de CIMAV que por su gran esfuerzo este centro de investigación es lo que es.

Referencias

1. Doris Schiedek, Brita Sundelin, James W. Readman RWM. Interactions between climate change and contaminants.
2. SENER. Prospective of Electricity Sector 2015-2029. Mex Minist Energy [Internet]. 2015;237.
3. Ralph E.H. Sims H-HR, Ken Gregory. Carbon emission and mitigation cost comparisons between fossil fuel, nuclear and renewable energy resources for electricity generatio. Energy Policy [Internet]. 2003
4. Li Q, Guo B, Yu J, Ran J, Zhang B, Yan H, et al. Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. J Am Chem Soc [Internet]. 2011
5. Tang J, Zou Z, Ye J. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation. Catal Letters. 2004;92(January):53–6.
6. Zhou L, Yu M, Yang J, Wang Y, Yu C. Nanosheet-based Bi₂MoxW_{1-x}O₆ solid solutions with adjustable band gaps and enhanced visible-light-driven photocatalytic activities. J Phys Chem C
7. Zhou Y, Zhang Y, Lin M, Long J, Zhang Z, Lin H, et al. Monolayered Bi₂WO₆ nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis. Nat Commun
8. Carraher CE. Polymer Chemistry [Internet]. [cited 2017 Aug 23].
9. Christoph J. Brabec NSS and JCH. Plastic solar cells. Adv Funct Mater [Internet]. 2011 [cited 2017 Sep 6];11(1).
10. Bergfjord JA, Penwell RC, Stolka M. Glass-transition temperature–molecular-weight relation for poly(N-vinylcarbazole). J Polym Sci Polym Phys Ed [Internet]. 1979 Apr 1
11. Gutzow IS, Schmelzer JWP. States of Aggregation, Thermodynamic Phases, Phase Transformations, and the Vitreous State 2.1 The Vitreous State: First Attempts at a Classification. [cited 2017 Sep 6];
12. Gebler DD, Wang YZ, Fu DK, Swager TM, Epstein AJ. Exciplex emission from bilayers of poly(vinyl carbazole) and pyridine based conjugated copolymers. J Chem Phys. 1998;108(18):7842–8.
13. Choi S-S, Lee HS, Hwang SS, Choi DH, Baek K-Y. High photo- and electroluminescence efficiencies of ladder-like structured polysilsesquioxane with carbazole groups. J Mater
14. Wollmann P, Grothe J, Ziegler C, Kaskel S. Highly Transparent Bi₂MoO₆ and Bi₂WO₆ Polymer Nanocomposites. J Nanosci Nanotechnol
15. Zhang L, Wang H, Chen Z, Wong PK, Liu J. Bi₂WO₆ micro/nano-structures:

- Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications. *Appl Catal B Environ.* 2011;106(1-2):1-13.
16. Suchard SN. *Spectroscopic Data.* 1975.
 17. Zhong L, Wang YH, Lu YH. Synthesis, Characterization and Corrosion Protection Properties of Polyaniline/TiO₂ Nanocomposite [Internet]. Vols. 399-401, *Advanced Materials Research.* 2011. p. 2083-6.
 18. Annealing treatment and carbon nanotubes concentration effects on the optical.pdf.
 19. Liu F, Urban MW. Dual Temperature and pH Responsiveness of Colloidal Dispersions and Their Films. *Macromolecules.* 2008;41:6531-9.
 20. Bergfjord JA, Penwell RC, Stolka M. Glass transition temperature-molecular weight relation for poly(hexamethylene perchloroterephthalamide). *J Polym SCI.* 1979;17(8):487-90.
 21. Takahashi C, Moriya S, Fugono N, Lee HC, Sato H. Preparation and characterization of poly(4-alkyltriphenylamine) by chemical oxidative polymerization. *Synth Met.* 2002;129(2):123-8.

Errores en las mediciones de deformaciones con rosetas

Juan Manuel Coca González

Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo

juanmanuelcocag@gmail.com

Dr. Alberto Díaz Díaz

Departamento de Metalurgia e Integridad Estructural

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.

alberto.diaz@cimav.edu.mx

M.S.C. Rubén Castañeda Balderas

Departamento de Metalurgia e Integridad Estructural

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.

ruben.castaneda@cimav.edu.mx

Alfredo Alán Rey Calderón

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.

alfredo.rey@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

Las galgas extensiométricas son instrumentos que permiten medir con buena precisión las deformaciones en los materiales sometidos a cargas mecánicas. El presente es un trabajo de experimentación e investigación enfocado a evidenciar discrepancias en los resultados que arrojan las rosetas de deformación con respecto a las galgas de tipo uniaxial, las cuales son consideradas como referencia en pruebas de tensión uniaxial. También se hace un análisis de las posibles causas de estas discrepancias.

Palabras clave: Galgas extensiométricas, deformación, esfuerzo, discrepancias.

Abstract

The strain gauges are instruments that allow to measure with good precision the strain in the materials subjected to mechanical loads. The present work is an experiment and research focused on showing discrepancies in the results of the deformation rosettes with respect to uniaxial type gages, which are considered as a reference in tests of uniaxial tension. An analysis is also made of the possible causes of these discrepancies.

Keywords: Strain gauges, strain, stress, discrepancies.

Introducción

Existen varias pruebas y experimentos que sirven como base para poder predecir el comportamiento de materiales en diferentes condiciones de operación. Estas pruebas requieren de diversos dispositivos para obtener mejores resultados. Uno de estos dispositivos son las galgas extensiométricas, cuya función principal es medir deformaciones en puntos determinados de una pieza o probeta del material que se desea estudiar. En ocasiones existen ligeras fallas en la obtención de resultados en dichos sensores, tal es el caso de este trabajo, donde se aborda un problema detectado en la medición de deformaciones con rosetas de deformación (ver **Error! Reference source not found.**). Una galga individual permite medir la deformación longitudinal en una dirección (ver **Error! Reference source not found.**). La roseta considerada en este trabajo contiene tres galgas extensiométricas uniaxiales, cada una inclinada de 45 grados respecto a la otra. Un post tratamiento de los datos obtenidos con cada una de las galgas de la roseta permite deducir las deformaciones principales en el punto de medición.



Figura 1. Galgas tipo uniaxial

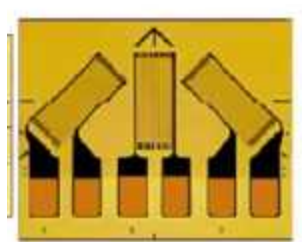


Figura 2. Galga tipo roseta

En este trabajo tiene dos objetivos principales. Primeramente se revelan discrepancias en las mediciones de deformaciones con galgas extensiométricas. También se busca encontrar la causa de esta diferencia.

Errores en mediciones

Actualmente en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) se realizan pruebas mecánicas (tensión y compresión) a polímeros, específicamente al policarbonato, para analizar su comportamiento en diferentes condiciones de operación. Estas pruebas son realizadas en una máquina de ensayos universales INSTRON 3382. Esta máquina es capaz de proporcionar resultados de deformación en la probeta (únicamente axial), pero dichos resultados distan un poco de las condiciones reales a las que se encuentra sometido el material durante el ensayo. Es por ello que se optó por la decisión de utilizar sensores de medición capaces de otorgar resultados más precisos; en este caso se utilizan galgas extensiométricas para medir deformaciones en un punto específico de la probeta ensayada. Se emplean dos tipos de galga: tipo uniaxial [EA-06-060LZ-120/E] y tipo roseta (rectangulares) [EA-06-060RZ-120/E], proporcionados por la compañía Vishay Micro

Measurements. Ambos dispositivos otorgan resultados de deformación en dos direcciones, axial y transversal, pero mediante diferentes métodos. Teóricamente deberían entregar los mismos resultados si es que son utilizadas en ensayos bajo las mismas condiciones de operación y colocadas en el mismo punto de la probeta. Pero en el caso de pruebas realizadas en policarbonato esto no ocurre, ya que se observan discrepancias muy notorias si se hace una comparación entre ambos tipos de galgas.

Las galgas uniaxiales se colocan sobre la dirección del eje donde se desea medir la deformación; de esta manera proporcionan resultados directos de deformación en ese punto y dirección. Sus resultados son directos; no se necesita la aplicación de alguna fórmula para interpretar las deformaciones.

Las galgas de tipo roseta son colocadas sobre el punto de medición sin importar su orientación. Mediante fórmulas preestablecidas se obtienen las deformaciones principales. En este tipo de pruebas de tensión uniaxial, las deformaciones principales son las deformaciones en las direcciones longitudinal y transversal. Las galgas uniaxiales no requieren de alguna fórmula para obtener las deformaciones, pero las galgas tipo roseta emplean el siguiente método para obtener las deformaciones principales sobre los ejes deseados:

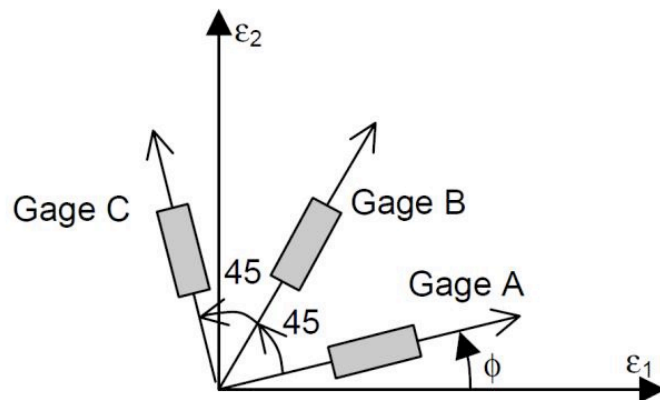


Figura 3. Dirección de las deformaciones en una galga extensiométrica tipo roseta.

Se coloca la galga indistintamente de los ejes longitudinales de la probeta y se obtienen las deformaciones principales mediante las siguientes formulas:

$$\epsilon_{1,2} = \frac{\epsilon_A + \epsilon_C}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\epsilon_A - \epsilon_B)^2 + (\epsilon_B - \epsilon_C)^2} \quad (2)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon A - 2\varepsilon B + \varepsilon C}{\varepsilon A - \varepsilon C} \right) \quad (3)$$

A continuación se muestran algunas gráficas para revelar estas diferencias de medición. Primeramente, en la Figura 4, se muestra una comparativa de Deformación Axial vs Deformación Transversal para distintos materiales, en este caso, Aluminio, Cobre y Acero. Se confrontan resultados obtenidos de galgas uniaxiales y de roseta. Se observa que, para materiales diferentes al policarbonato las deformaciones tienen tendencias muy parecidas que, a pesar de usar galgas uniaxiales o rosetas de deformación no se observan discrepancias muy notorias como ocurre con el policarbonato.

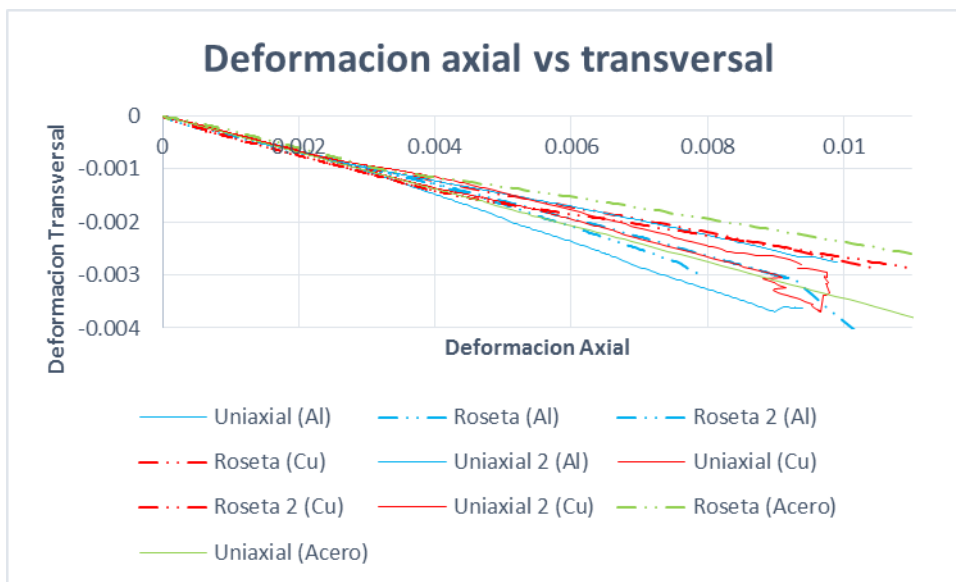


Figura 4. Gráfico de Deformación Axial vs Deformación Transversal para distintos materiales.

Sin embargo, la gráfica anterior no es la única que nos interesa analizar. También se pueden comparar gráficos de Esfuerzo vs Deformación Axial, como el mostrado en la Figura 5. De estos resultados se muestra que la única variación se debe al Módulo de Elasticidad del material, pero en términos generales, las deformaciones permanecen con una tendencia constante y tampoco se observan discrepancias muy notorias.

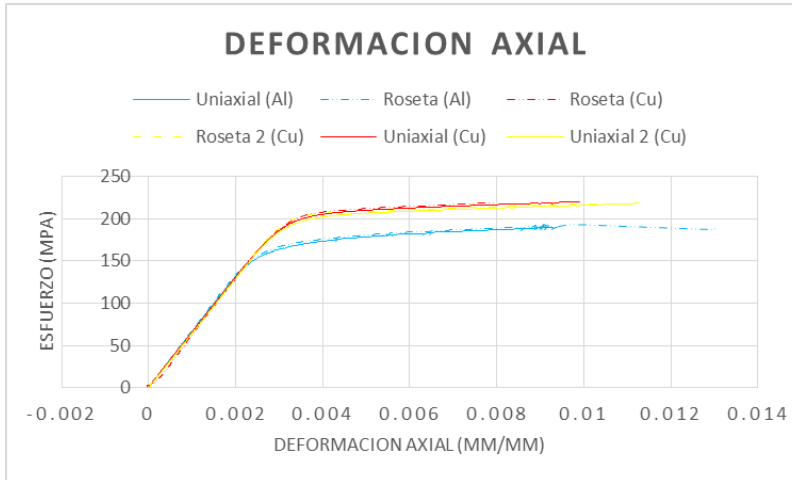


Figura 5. Gráfico de Esfuerzo vs Deformación Axial para distintos materiales.

En el caso de plasticidad presentan las siguientes definiciones para obtener nuevos gráficos de comparación.

Esfuerzo	σ
Módulo de Elasticidad	E
Coefficiente de Poisson	$\nu = \frac{\epsilon t}{\epsilon a}$
Deformación axial total	ϵa
Deformación transversal total	ϵt
Deformación volumétrica	$\epsilon v = \epsilon a + 2(\epsilon t)$
Deformación axial elástica	$\epsilon a e = \frac{\sigma}{E}$
Deformación axial inelástica	$\epsilon a i n = \epsilon a - \epsilon a e$
Deformación transversal elástica	$\epsilon t e = -\epsilon a e(\nu)$
Deformación transversal inelástica	$\epsilon t i n = \epsilon t - \epsilon t e$
Deformación volumétrica inelástica	$\epsilon v i n = \epsilon a i n + 2(\epsilon t i n)$
Deformación equivalente inelástica	$\epsilon q i n = \frac{2}{3} \epsilon a i n - \epsilon t i n $

Tabla 4. Definiciones usadas en plasticidad.

Utilizando los conceptos anteriores es posible obtener nuevos gráficos comparativos. En la Figura 6 se muestra una comparativa de la Deformación Equivalente Inelástica vs Deformación Volumétrica Inelástica. Se encuentra que, a pesar de ser diferentes materiales la comparación de las deformaciones inelásticas tiende a tener valores positivos desde el principio, se observan ligeras variaciones, causadas por las propiedades físicas de cada material, pero en general todos los resultados son parecidos entre si, sin discrepancias muy notorias.

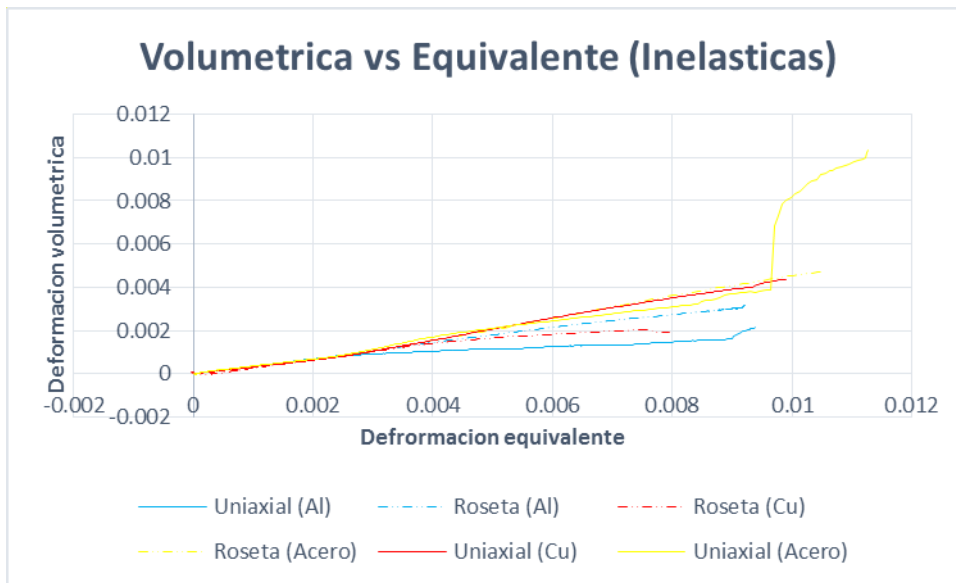


Figura 6. Gráfico de Deformación Equivalente Inelástica vs Deformación Volumétrica Inelástica.

En los siguientes gráficos se muestran los resultados obtenidos de pruebas mecánicas al policarbonato. Se aprecia que, independientemente de la velocidad a la que se ensaye el material, se presentan discrepancias. Incluso al principio de las pruebas las galgas tipo roseta arrojan deformaciones negativas. Se busca determinar cuál es el factor que está provocando estas lecturas de resultados. Cabe señalar que se grafican las deformaciones inelásticas, volumétrica y equivalente porque se busca entender el comportamiento del material en condiciones de plasticidad.

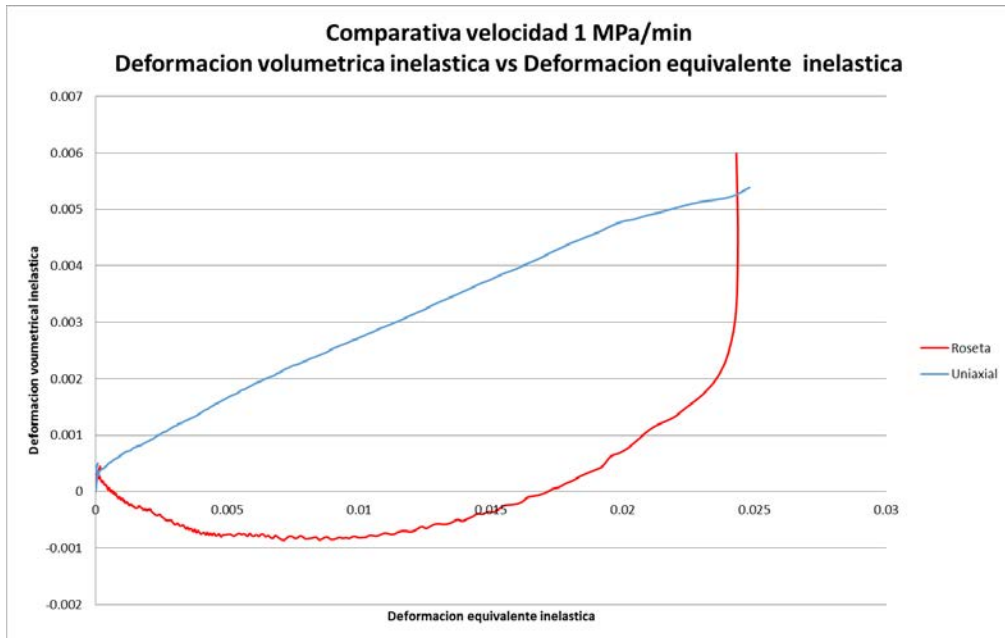


Figura 7. Comparativa entre galgas tipo roseta y uniaxiales.

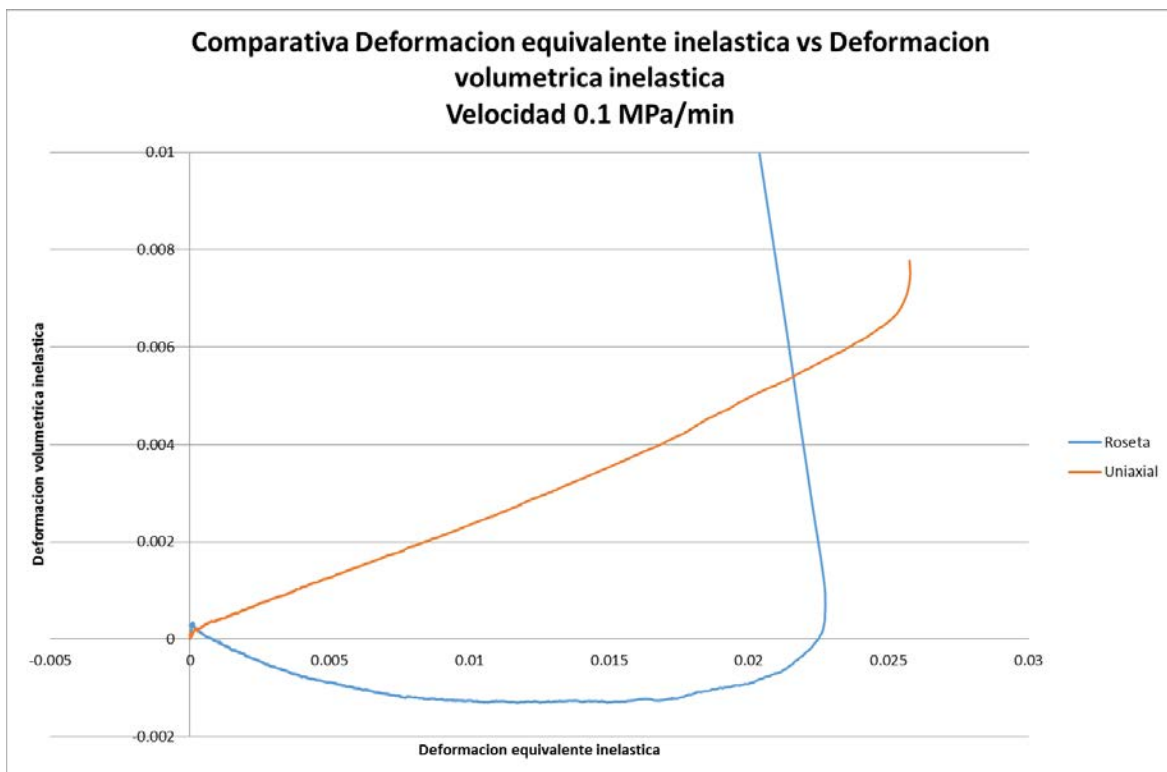
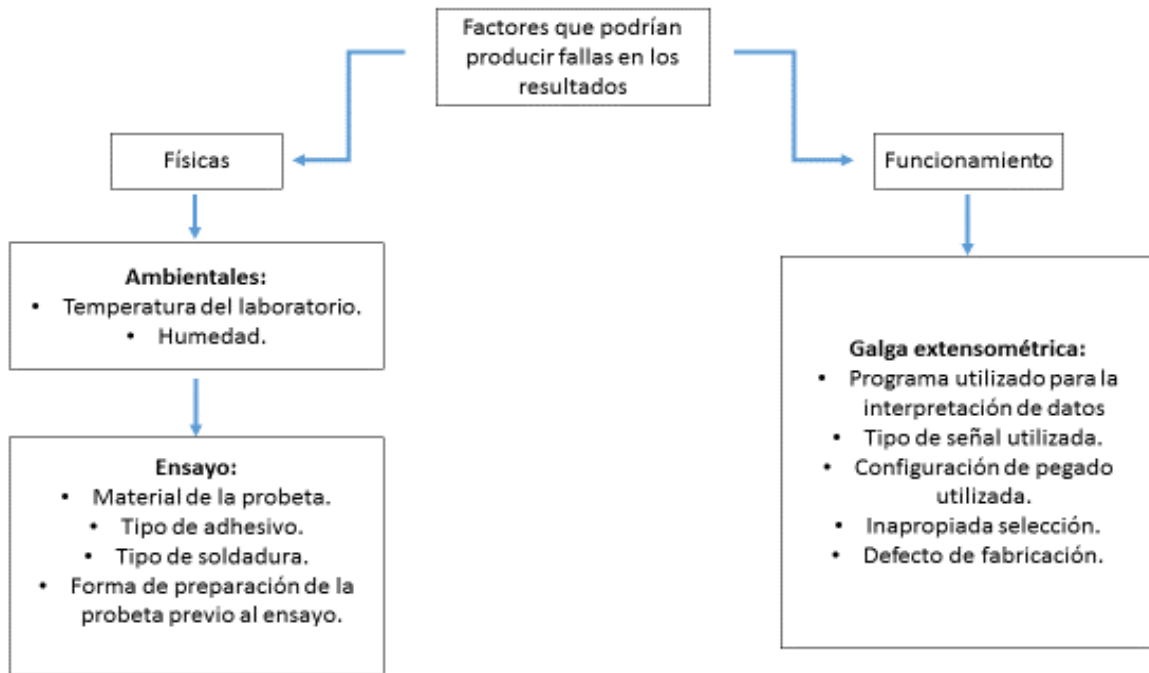


Figura 8. Comparativa entre galgas tipo roseta y uniaxiales.

Análisis de las posibles causas de error

En primera instancia se analizaron los efectos del medio ambiente sobre las galgas extensiométricas, los cuales fueron descartados completamente por el fabricante [3]. De tal forma que se teoriza que las posibles causas podrían ser:



Con todo lo anterior se realizaron pruebas en diferentes materiales, para determinar si la razón de las discrepancias se debía al mismo comportamiento del material. Se ensayan probetas de aluminio donde se colocan galgas uniaxiales y de roseta en ensayos iguales. Únicamente se varía la velocidad de desplazamiento, donde se obtienen los primeros resultados del experimento.

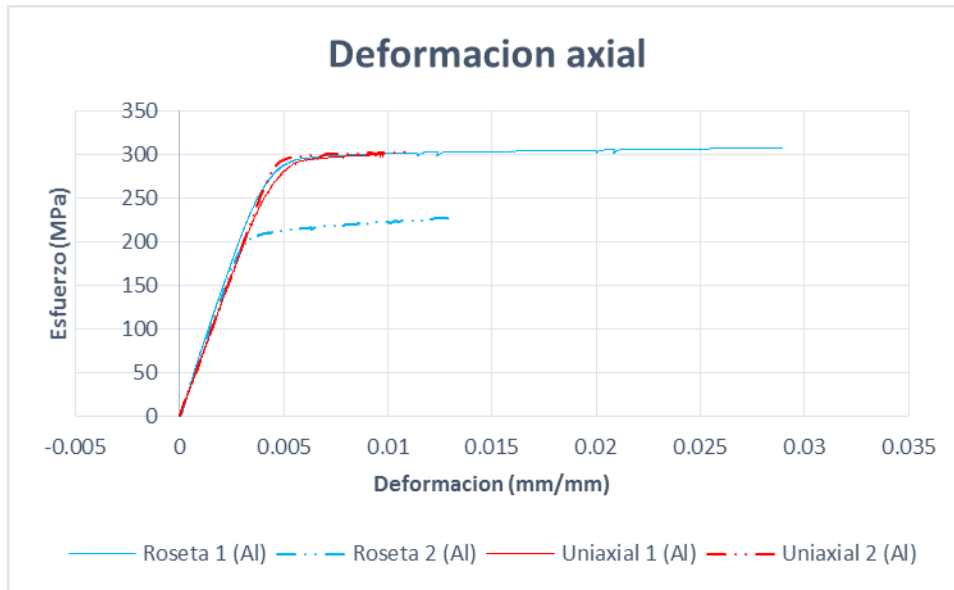


Figura 9. Deformación axial en probeta de aluminio.

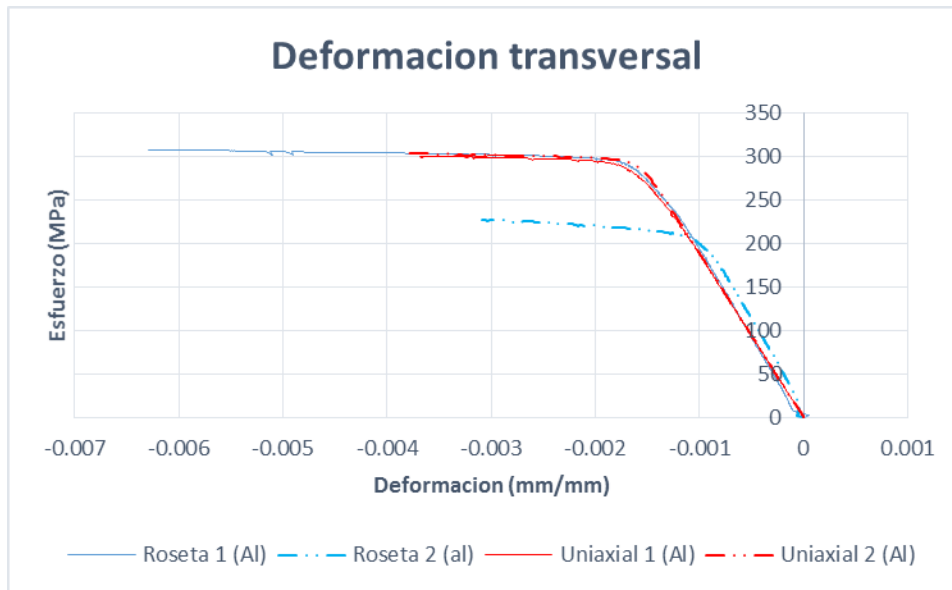


Figura 10. Deformación Transversal en probeta de aluminio.

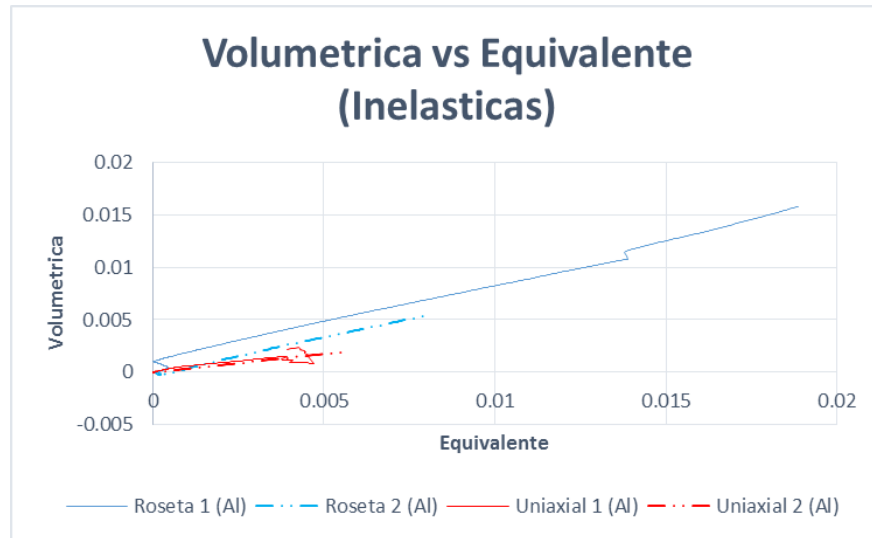


Figura 11. Comparación de deformaciones en probeta de aluminio.

Como se puede observar en los primeros experimentos, en estas gráficas no se detecta una variación significativa en las deformaciones. Aunque son diferentes entre sí, todas las curvas mantienen una tendencia, con lo que se da a suponer que el material ensayado puede influir en el comportamiento de las galgas. La importancia de graficar las deformaciones inelásticas radica en conocer el comportamiento del material al rebasar su zona elástica. Como se observa en esta primera aproximación, en ningún momento los resultados son negativos, como sucede con el policarbonato. Cabe señalar que en cada una de estas pruebas, la velocidad de ensayo fue la misma (0.5 mm/min.), y que solamente la prueba (Roseta 1 Al) concluyó antes debido a que la galga se desprendió de su posición original, es por ello que se nota esa variación en los gráficos.

Para el caso de experimentos en Aluminio, se colocaron galgas uniaxiales y de roseta en la misma probeta y en el mismo punto para tratar de obtener lecturas más parecidas.

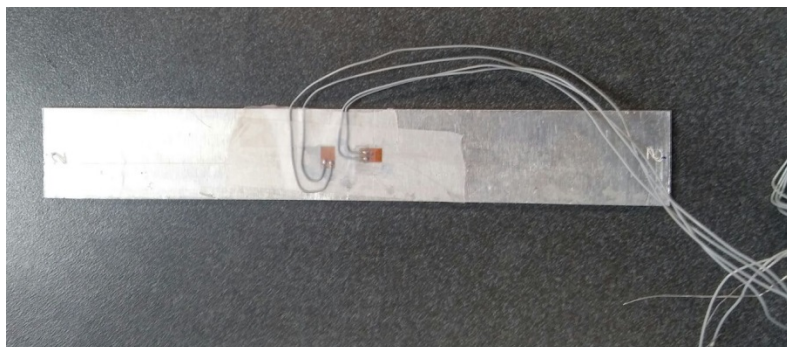


Fig. 12 Probetas de aluminio con galgas uniaxiales

De las posibles causas de la diferencia en las lecturas de deformación mencionadas anteriormente se han descartado algunas; como las de tipo ambiental, ya que el fabricante indica que no influyen en las mediciones [3]; el tipo de adhesivos, porque estos son proporcionados por el fabricante y no influyen directamente en las mediciones, además de que su uso es el indicado para este tipo de pruebas; la forma de preparación de la prueba también se ha descartado, ya que se han preparado probetas con variaciones en el método indicado por el fabricante y tampoco influyen en los resultado; y finalmente el programa utilizado para la interpretación de los datos hasta el momento no ha presentado fallas junto con la elección inicial de este conjunto de galgas extensiométricas, que fueron escogidas basándose en los parámetros y limitaciones de las pruebas a efectuarse, lo cual indica que su elección es la correcta.

Conclusiones y trabajos futuros

Hasta el momento se ha identificado una posible causa del fenómeno antes mencionado, el comportamiento del material, todavía no se puede asegurar que esta sea la razón principal de las variaciones en las mediciones ya que aún falta por descartar el resto de posibles causas involucradas en estas discrepancias de medición y validar las afirmaciones es por ello que se realizan más experimentos para determinarlas.

La investigación está enfocada a determinar la causa y corregirla para de alguna forma hacer que ambos tipos de galga extensométrica arrojen los mismos resultados o que su rango de error sea el mínimo posible, otra posible causa es que, al usar el tipo de galgas estudiantiles que en este experimento se estudian podría darse el caso de que no sean tan exactas como las utilizadas para la industria.

La opción más factible hasta el momento, es usar galgas de tipo uniaxial para los experimentos, ya que están arrojan resultados más directos, y en función de su colocación se obtienen los resultados sobre los ejes deseados, de tal manera que se recomienda usar este tipo de galgas hasta determinar de manera contundente cual es la razón causante de las discrepancias y encontrar una solución para ello.

Notas

- Las Figuras 7 y 8 son tomadas del trabajo de doctorado del M. en I. Alfredo Alán Rey Calderón

Referencias

1. Micro Measurements. (2017). Strain Gage Selection: Criteria, Procedures, Recommendations. 01/09/2017, de Vishay Micro Measurements Sitio web: <http://www.vishaypg.com/docs/11055/tn-505.pdf>
2. Micro Measurements. (2014). Strain Gage Rosettes: Selection, Application and Data Reduction. 01/09/2017, de Vishay Micro Measurements Sitio web: <http://www.vishaypg.com/docs/11065/tn-515.pdf>
3. Micro Measurements. (2017). Technical Notes. 01/09/2017, de Vishay Micro Measurements Sitio web: <http://www.vishaypg.com/micro-measurements/stress-analysis-strain-gages/technotes-list/>
4. J. Lemaitre and J.-L. Chaboche. (1985). Mechanics of solid materials. Paris, Francia: Cambridge University Press.

Evaluación de la Resistencia en Fundido en mezclas de Polietileno de Baja Densidad- Poli(isobutileno)

Brenda Daniela Román Heredia

Universidad Autónoma de Chihuahua

Brenda.romanh@gmail.com

Erika Ivonne López Martínez

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

erika.lopez@cimav.edu.mx

Sergio Gabriel Flores Gallardo

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

sergio.flores@cimav.edu.mx

Alejandro Vega Rios

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

alejandro.vega@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

En el presente trabajo se evaluó la resistencia en fundido de una mezcla de Polietileno de Baja Densidad (LDPE)/Poli(isobutileno) (PIB) al variar la temperatura y presión de sostenimiento durante el proceso de inyección. La mezcla polimérica fue caracterizada reológicamente mediante reometría rotacional. De los resultados obtenidos, se encontró que la resistencia en fundido se ve disminuida con el aumento de la temperatura y presión de sostenimiento en el perfil de inyección.

Palabras clave: LDPE, PIB, temperatura, presión de sostenimiento.

Abstract

In the present work was evaluated the melt strength of a Low Density Polyethylene (LDPE) / Poly (isobutylene) (PIB) blend by varying the temperature and holding pressure during the injection process. The polymer blend was characterized rheologically by rotational rheometry. From the results obtained, it was found that the melt strength is diminished with the increase of the temperature and the holding pressure in the injection profile.

Key words: LDPE, PIB, temperature, holding pressure.

Introducción

La reología es una rama de la ciencia de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. Por lo tanto, la reología de los polímeros se ocupa de las deformaciones y el flujo de los materiales poliméricos. El comportamiento al flujo de los polímeros en fundido es una de las características más importantes en el proceso y manufactura de estos materiales. Por lo que el desarrollo de una descripción cuantitativa de los fenómenos del flujo basados en las propiedades del material y los parámetros de procesamiento es indispensable. Las propiedades de las piezas moldeadas por inyección, dependen de los parámetros de procesamiento como: presión de inyección, presión de sostenimiento, temperatura, velocidad de inyección entre otras (Ozcelik y col. 2008).

En los últimos años, la resistencia en fundido o (“*melt strength*”) de un polímero ha sido reconocida como uno de los parámetros de procesamiento más importantes. En la industria este término es utilizado para describir el comportamiento del polímero en estado fundido en procesos donde la deformación predomina en cada una de las operaciones, es decir el estiramiento de la masa fundida que está relacionada con los entrelazamientos de las cadenas moleculares del polímero y su resistencia a desenredarse bajo tensión. Las propiedades que afectan la resistencia en fundido son el peso molecular, las ramificaciones y la distribución del tamaño de las cadenas que conforman el polímero. A medida que cada propiedad se incrementa la resistencia al fundido o “*melt strength*” mejora a bajas velocidades de corte.

Recientemente, se han desarrollado métodos para medir esta propiedad, un ejemplo es mediante el barrido de frecuencia por reómetro rotacional, donde las mediciones se realizan en un rango de frecuencias de oscilación a una amplitud y temperatura constante. Mediante esta prueba el cruce del módulo de pérdida (G'') y el módulo de almacenamiento (G') son útiles para estimar la “*melt strength*” del material (Gao y col. 2015).

Mezger establece que, si comparativamente el punto de cruce en la curva de las funciones G'' y G' se da a bajas frecuencias esto indica la presencia de cadenas más largas o más ramificadas y/o mayor peso molecular del material y, por lo tanto, mayor resistencia en fundido. Si el cruce se mueve a altas frecuencias esto indica la presencia de cadenas más cortas o menos ramificadas y/o pérdida de peso molecular y, por lo tanto, menor resistencia en fundido (Mezger. 2011).

A consecuencia de lo anterior, el objetivo de este estudio es evaluar el comportamiento reológico de la resistencia en fundido de una mezcla de LDPE/PIB ante un proceso de inyección cuando se utilizan distintas condiciones de procesamiento (presión de sostenimiento y temperatura).

2. Experimentación

2.1 Materiales

Los materiales utilizados fueron: polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) Riblene MV-10R marca Polimeri Europa, de índice de fluidez 65 g/10 min y Poli(isobutileno) Oppanol B10 SFN marca BASF, en una relación en peso de 29/71.

2.2 Moldeo por Inyección

En el presente estudio se utilizó una máquina de inyección Negri Bossi V40-150 obteniendo probetas de forma circular y plana. Las temperaturas empleadas en la inyección fueron variadas, así como la presión de sostenimiento. En la Tabla 1 se muestran los perfiles de inyección bajo estudio.

Perfil	Presión de sostenimiento (bar)	Temperatura en la boquilla (°C)
1	85	210
2	85	190
3	85	180
4	75	195
5	55	195
6	75	210
7	55	210

Tabla 1. Perfiles de inyección bajo estudio

2.3 Caracterización

Para evaluar la resistencia en fundido de la mezcla de Polietileno de Baja Densidad/ Poli(isobutileno) procesado a diferentes temperaturas y presión de sostenimiento, se utilizó un reómetro rotacional modelo Physica MCR501 True Gap de Anton Paar, con geometría de platos paralelos, en un rango de frecuencia desde 0.02Hz a 628 rad/s, una deformación constante de 0.1% y una temperatura de 220 °C.

3. Resultados

Cuando un polímero es sometido a procesos de moldeo puede experimentar cierta degradación ya que está sujeto a altas velocidades de corte y temperatura teniendo como consecuencia cierta pérdida de peso molecular. Al sufrir dicha degradación el material presentará una disminución en sus propiedades mecánicas, térmicas y de flujo debido a un acortamiento de cadenas poliméricas (Rahimi *y col.* 2014)

Como se ha mencionado anteriormente, la respuesta reológica a bajas frecuencias, está cercanamente relacionada a la estructura molecular de la mezcla. La resistencia en fundido está relacionada con la presencia de largas cadenas ramificadas y la tasa de desenredo de cadenas con relación a la velocidad de corte, así como con el peso molecular de las mismas. Estas participan en la formación de interacciones intermoleculares en la fusión durante la elongación, aumentando la resistencia a la deformación (Fiel *y col.* 1999, Hemphill *y col.* 2007).

De acuerdo con Mezger, si el punto de cruce en la curva de las funciones G'' y G' se da a bajas frecuencias esto indica mayor resistencia en fundido. Si el cruce se mueve a altas frecuencias esto indica la presencia, menor resistencia en fundido (Mezger. 2011).

En las Figuras 1 y 2 se observa como se mueve el punto de cruce de G' y G'' al variar la presión de sostenimiento cuando es empleada una temperatura de 210°C y 195°C , respectivamente.

Según los resultados obtenidos, cuando el material se procesa a menor presión (55 bar), independientemente de la temperatura de la boquilla empleada durante la inyección, el valor del cruce de los módulos G' y G'' tanto en el eje horizontal como en el vertical es menor. Esto sugiere que se cuenta con mayor peso molecular, una distribución de pesos moleculares más amplia y, por lo tanto, mayor resistencia en fundido que cuando el material es procesado a mayor presión (75 bar). Esto se debe a que, al inyectar a 55 bares, las cadenas en estado fundido se encuentran más entrelazadas; por el contrario, cuando aumenta la presión, el valor de la resistencia en fundido o “melt strength” es menor debido a que con el aumento de la presión las cadenas son forzadas a alinearse en mayor grado encontrándose menos entrelazadas, lo que les da mayor movilidad.

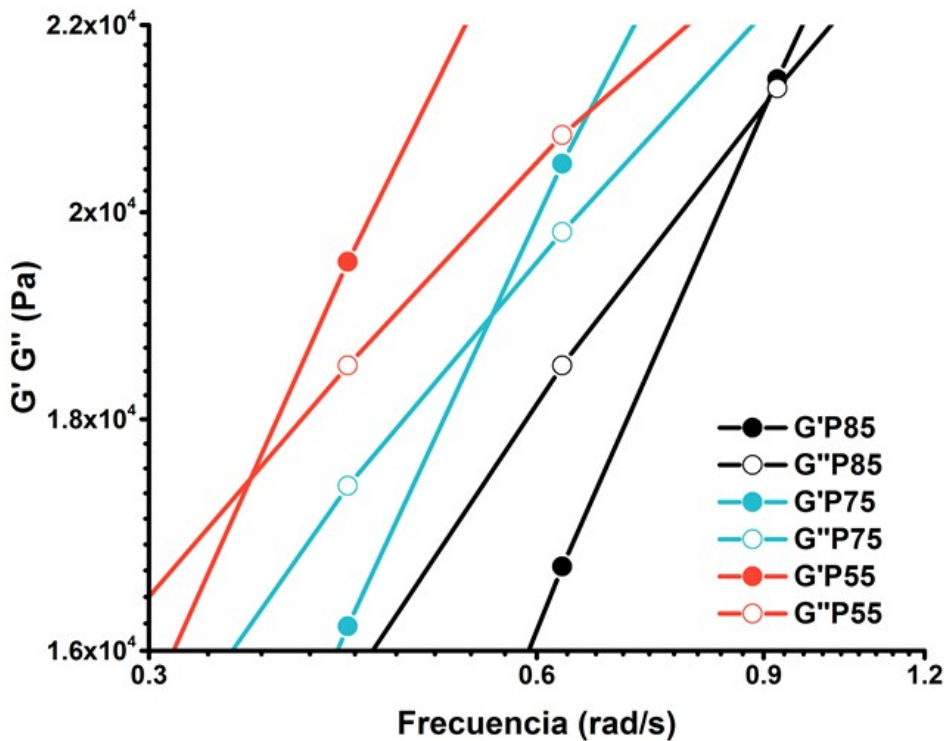


Figura 1. Barrido de Frecuencias de la mezcla de LDPE/PIB inyectada a 210°C y a distintas presiones de sostenimiento.

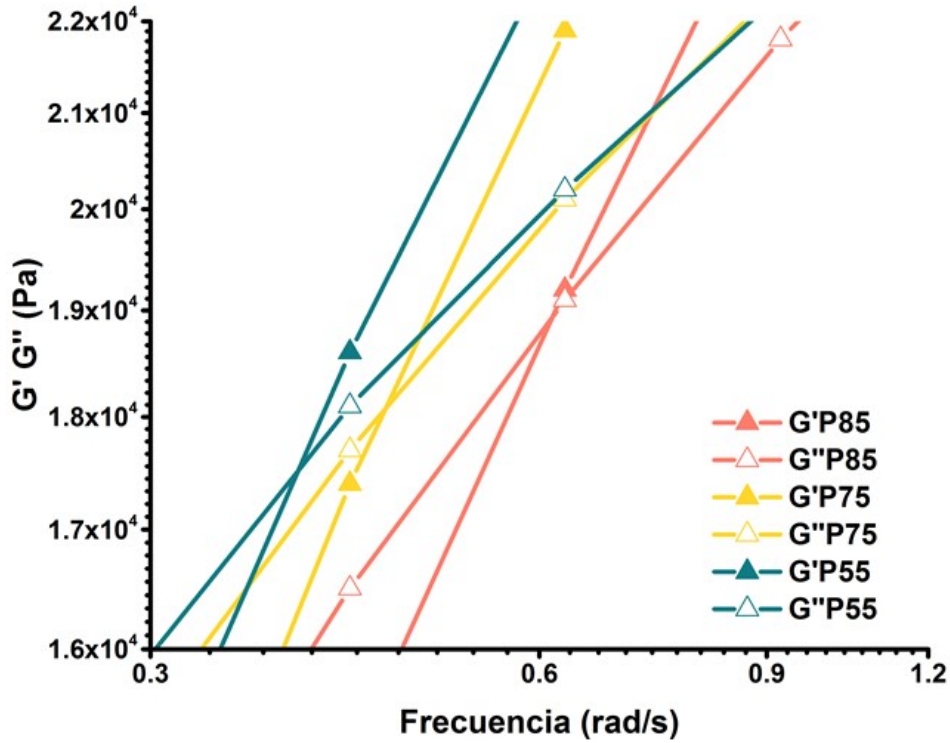


Figura 2. Barrido de Frecuencias de la mezcla de LDPE/PIB inyectada a 195°C y a distintas presiones de sostenimiento.

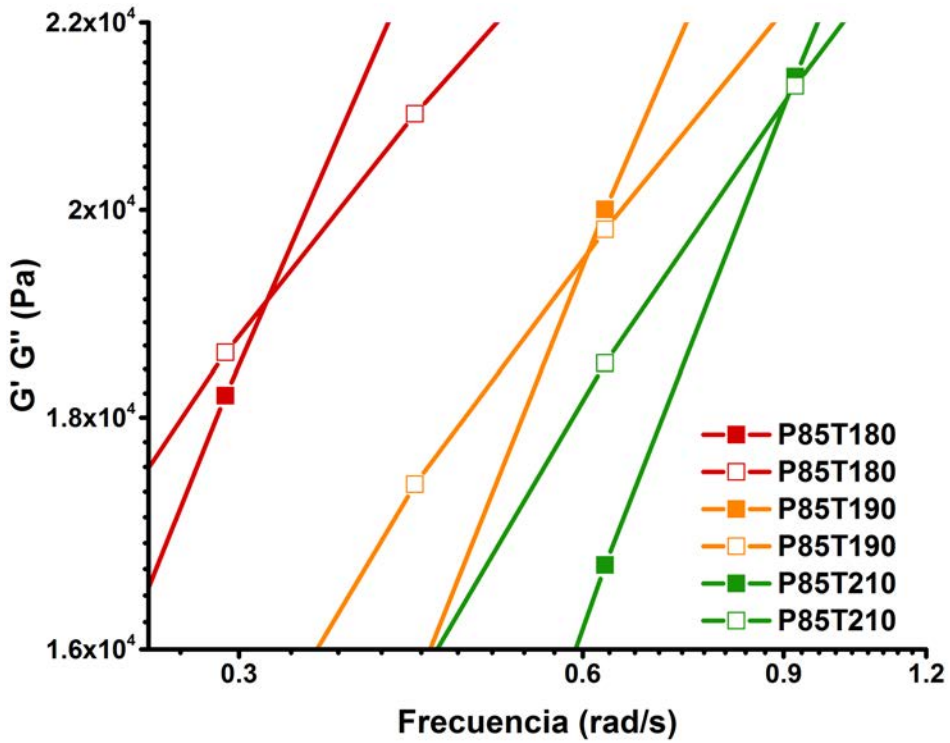


Figura 3. Barrido de Frecuencias de la mezcla de LDPE/PIB inyectada con una presión de sostenimiento de 85 bares y a diferentes temperaturas.

Por otra parte, al hacer el comparativo del cruce de G' y G'' de las mezclas moldeadas a distintas temperaturas empleando una presión de 85 bares (Figura 3) se observa que, conforme la temperatura de procesamiento se incrementa el valor del punto del cruce de los módulos G' y G'' se va recorriendo a altas frecuencias (valores mayores en el eje x y mayor valor en el eje y). Esto se atribuye a que, al aumentar la temperatura se puede incrementar el acortamiento de las cadenas poliméricas lo que disminuye el peso molecular, afecta la distribución de peso molecular haciéndola más angosta y, por ende, reduce la resistencia en fundido del material. Este comportamiento es similar al reportado por Lau y col, quienes encontraron que el valor de la resistencia en fundido se incrementa cuando la temperatura de procesamiento disminuye (Lau y col. 1998).

4. Conclusiones

La resistencia en fundido de la mezcla de LDPE/PIB se vio disminuida con el aumento de la temperatura de procesamiento, así como con el incremento de la presión de sostenimiento. Esto se atribuye a que, con el aumento de la temperatura se incrementa el acortamiento de las cadenas poliméricas lo que disminuye el peso molecular. Mientras que, con el aumento de la presión las cadenas son forzadas a alinearse en mayor grado encontrándose menos entrelazadas, lo que les da mayor movilidad. Ambos fenómenos descritos, reducen la resistencia al fundido del material.

5. Referencias

- Field GJ, Micic P, Bhattacharya SN. Melt strength and film bubble instability of LLDPE/LDPE blends. *Polym Int.* 1999;48(6):461-466. doi:10.1002/(SICI)1097-0126(199906)48:6<461::AID-PI169>3.0.CO;2-7
- Gao T, Xie R, Zhang L, Gui H, Huang M. Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber. *Int J Polym Sci.* 2015;2015.
- Hemphill J, Weaver L. High Melt Strength Polyolefin Elastomers for Extrusion Profiles, Thermoforming and Extrusion Blow Molding. 2007;(October).
- Lau HC, Bhattacharya SN, Field GJ. Melt strength of polypropylene: Its relevance to thermoforming. *Polym Eng Sci.* 1998;38(11):1915-1923. doi:10.1002/pen.10362.
- Mezger TG. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers.* 3rd ed. Hanover, Germany; 2011.
- Ozcelik B, Ozbay A, Demirbas E. Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding. *Int Commun Heat Mass Transf.* 2010;37(9):1359-1365. doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.07.001.
- Rahimi M, Esfahanian M, Moradi M. Effect of reprocessing on shrinkage and mechanical properties of ABS and investigating the proper blend of virgin and recycled ABS in injection molding. *J Mater Process Technol.* 2014;214(11):2359-2365

Efecto del agente compatibilizante TOH7 sobre las propiedades térmicas del HDPE

Carolina Nieto Ricarte

Universidad Autónoma de Chihuahua

caro.nieto1512@gmail.com

Erika Ivonne López Martínez

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

erika.lopez@cimav.edu.mx

Sergio Gabriel Flores Gallardo

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

sergio.flores@cimav.edu.mx

Alejandro Vega Rios

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

alejandro.vega@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

En el presente trabajo se formularon materiales compuestos de polietileno/agente compatibilizante, los cuales fueron fabricados en un extrusor mono husillo. El agente compatibilizante empleado es de tipo polimérico base acrílica con grupos funcionales hidroxilo, que fue sintetizado vía polimerización en emulsión y que contiene el monómero 2-hidroxietil metacrilato (HEMA). Se pretende evaluar el efecto del agente compatibilizante sobre las propiedades térmicas del Polietileno de Alta Densidad (HDPE). Los compósitos fueron moldeados por compresión y caracterizados mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. De los resultados obtenidos, se encontró que al agregar el agente compatibilizante, las propiedades térmicas del HDPE mejoraron.

Palabras clave: Compósito, agente compatibilizante, HDPE.

Abstract

In the present work, composites of polyethylene/compatibilizing agent were formulated, which were processed in a single screw extruder. The compatibilizing agent employed is a hydroxyl-functional acrylic-based polymer type, which was synthesized via emulsion polymerization and containing the 2-hydroxyethyl methacrylate monomer (HEMA). The aim of this study is to evaluate the effect of the compatibilizing agent on the thermal properties of HDPE. The composites were molded by compression and characterized by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. From the results, it was found that with the compatibilizing agent, the thermal properties of HDPE improved.

Key words: Composite, compatibilizing agent, HDPE.

Introducción

Las propiedades mecánicas y físicas de los polímeros pueden ser mejoradas mediante la incorporación de diversos materiales denominados cargas o refuerzos o bien otro polímero. La combinación de estos materiales con los polímeros recibe el nombre de compósitos poliméricos o bien materiales compuestos. Un material compuesto generalmente obtiene mejores propiedades mecánicas en comparación a sus componentes por separado (Gomez, 2013).

Es necesario conocer que la mejora de las propiedades en los compósitos poliméricos se alcanza debido a la buena interacción interfacial entre componentes. Cuando se pretende formular un compósito con cargas de naturaleza hidrofílica, se presenta el problema de que la matriz polimérica, por su naturaleza apolar, tiene pobre compatibilidad con las cargas hidrofílicas (como por ejemplo, el aserrín) que son compuestos polares, dando como resultado que los compuestos presenten baja compatibilidad carga-matriz, baja interacción interfacial y por ende, baja propiedades mecánicas.

Comúnmente la mejora de la interacción interfacial ha sido enfocada a la preparación de la matriz polimérica funcionalizada por inserción de grupos polares afines a las cargas. Entre los principales grupos polares se encuentran grupos isocianatos, aminos, así como derivados del ácido acrílico, etc. (Karmarkar y *col.* 2007; Xu y *col.* 2014; Adhikary y *col.* 2008a). Sin embargo, la interacción interfacial también puede ser modificada mediante la mezcla previa de la matriz con un polímero compatibilizante y las cargas, con el fin de lograr interaccionar los componentes de la mezcla, promoviendo la adhesión entre estos y obteniendo una mejora en las propiedades mecánicas finales del compuesto (Adhikary y *col.* 2008a; Adhikary y *col.* 2008b; Solis & Lisperguer 2002; Fuentes 2007).

Los agentes compatibilizantes se usan para hacer posible un mezclado de dos o más polímeros inmiscibles. Normalmente constan de dos partes, y cada una de ellas tiene la capacidad de interactuar con uno de los compuestos presentes en la mezcla. Un tipo de agente compatibilizante, son los llamados copolímeros al azar, que están conformados por más de un tipo de unidad repetitiva o monómero. Su bifuncionalidad les permite interaccionar por una parte con la superficie de inclusión y por otra, con el polímero, acoplado así a los dos compuestos lo que aumenta la adhesión interfacial entre carga-matriz mejorando las propiedades mecánicas (Mascorro, 1993).

Como consecuencia, el objetivo de este estudio es sintetizar un agente compatibilizante con grupos funcionales hidroxilos (OH), aplicarlo en una matriz de Polietileno de Alta Densidad y estudiar las propiedades térmicas resultantes.

2. Experimentación

2.1 Materiales

Los materiales utilizados fueron: polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) marca PADMEX 56035, de índice de fluidez 0.35 g/10 min y agente compatibilizante de tipo polimérico base acrílica con grupos funcionales hidroxilo, TOH7, que fue sintetizado vía polimerización en emulsión y que contiene el monómero 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) en un 25% en peso.

2.2 Formulación de los compósitos poliméricos.

Se prepararon las formulaciones con el HDPE de índice de fluidez 0.35 g/10 min, las cuales fueron: HDPE puro, HDPE con agente compatibilizante, TOH7, en una cantidad de 2 y 8 phr (partes por cien de resina).

2.3 Extrusión

Para la elaboración de los materiales compuestos, se utilizó un extrusor mono husillo de la marca Beutelspacher, donde el HDPE y el agente compatibilizante fueron mezclados en fundido. Las temperaturas se mantuvieron constantes durante el procesamiento y el perfil empleado en las distintas zonas del extrusor fue: en la alimentación 150°C, compresión 160°C y dosificación 170°C.

2.4 Moldeo por compresión y maquinado de probetas

El material fue granulado con ayuda de un molino de cuchillas marca Fristch y conformado en placas de 15 cm por 15 cm y 3 mm de espesor. Las placas fueron moldeadas en una prensa hidráulica modelo Carver, a una temperatura de 180°C aplicando durante 2 min una fuerza de cero toneladas (para que el material reblandeciera por efecto de la temperatura), luego se aplicó 1 tonelada por 3 min y, por último, 3 toneladas durante 3 min.

2.5 Caracterización

La estabilidad térmica de los materiales compuestos fue evaluada mediante Análisis Termogravimétrico. El análisis se llevó a cabo en el equipo TGA STD Q600 de la marca TA Instruments. Se pesó una muestra de 12 a 22 mg y se calentó a una velocidad de 10°C/min en el intervalo de temperatura ambiente a 600°C, bajo una atmosfera de aire.

Para determinar el efecto del agente compatibilizante en la cristalización final del polietileno y en el proceso de fusión se empleó la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés). El equipo de DSC empleado fue el modelo 2920 de la marca TA Instruments. Las muestras de 9-12 mg, se calentaron a una velocidad de 10°C/min dentro de un intervalo de temperatura -50 a 150°C, agregándoles nitrógeno líquido para el enfriamiento.

3. Resultados

El estudio de la degradación térmica de los materiales es un aspecto fundamental ya que informa la máxima temperatura de proceso que se puede emplear. En la Figura 1, se muestra la comparación de la descomposición térmica del: polietileno de alta densidad (“HDPE”), “HDPE-TOH7(2phr)” y “HDPE-TOH7(8phr)”.

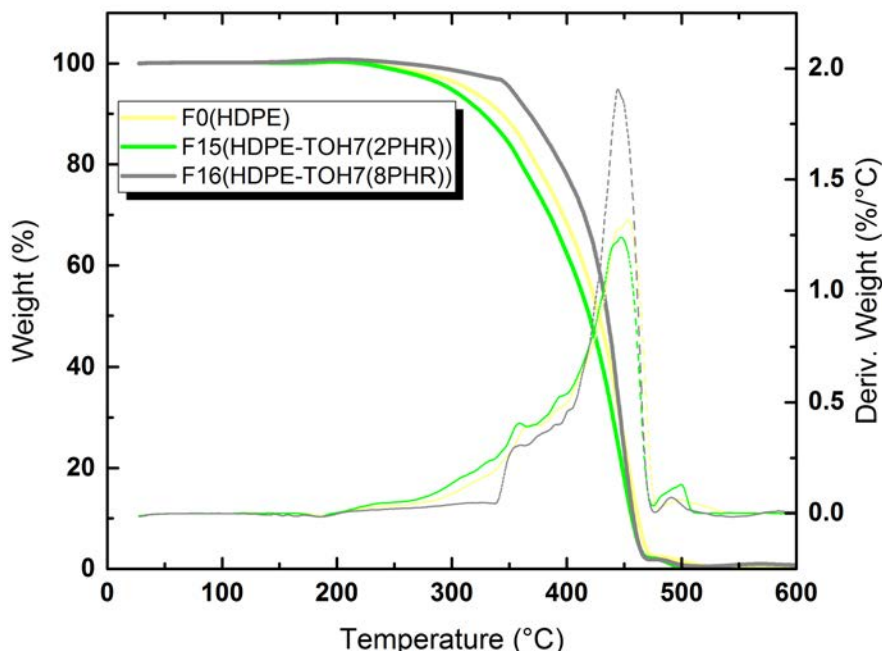


Figura 1. Análisis termogravimétrico (TGA) del HDPE, HDPE-TOH7(2phr) y HDPE-TOH7(8phr).

La descomposición del HDPE comienza a los 266.25°C. Cabe destacar que al agregar 2 phr del agente de acoplamiento al HDPE, la temperatura de degradación permanece prácticamente igual, esto se debe a que es muy poca cantidad de agente por lo cual no se observan cambios, sin embargo, con una cantidad mayor de agente compatibilizante (8 phr) en el HDPE, la temperatura de degradación se desplaza a temperaturas mayores (343.93°C). El aumento en la estabilidad térmica del HDPE-TOH7(8phr) indica una buena interacción entre el agente compatibilizante y la matriz polimérica de HDPE.

Al analizar las etapas de descomposición, la primera etapa de descomposición que se presenta de 265 a 300°C conduce a reducciones en el peso molecular con la descomposición del etileno y del agente compatibilizante. A los 400°C se producen productos gaseosos en cantidad creciente, en su mayoría el butileno (Araújo et al. 2008) y a los 500°C, termina la degradación del agente compatibilizante.

Con la finalidad de determinar el efecto del agente compatibilizante TOH7 en la cristalinidad del material, así como las temperaturas de fusión y cristalización, se han realizado ensayos en un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

El porcentaje de cristalinidad, temperatura de fusión y la energía de fusión obtenidos se resumen en la Tabla 1, donde se muestra un porcentaje de cristalización de 55.8% para el HDPE virgen. En el HDPE-TOH7(2 phr) y HDPE-TOH7(8 phr), la cristalinidad se vio favorecida, por lo que se puede atribuir que este agente compatibilizante ayuda a incrementar la cristalinidad en el material lo cual no se ha visto reportado en estudios anteriores, ya que regularmente se ha observado que al añadir agente compatibilizante a la matriz polimérica su cristalinidad se ve afectada (disminuida) (Young y col. 2007; Marcovich & Villar 2003). Este aumento de cristalinidad puede mejorar las propiedades mecánicas del material.

Muestra	Temperatura de Fusión (°C)	Energía de Fusión (J/g)	Fracción de cristalización (%)
HDPE	134.4	163.61	55.8
HDPE-TOH7 (2 phr)	132.34	173.8	59.31
HDPE-TOH7 (8 PHR)	131.74	175.4	59.86

Tabla 1. Porcentaje de peso de las etapas de los blancos HDPE, HDPE-TOH7(8phr), HDPE-A50 y del material compuesto HDPE-TOH7(8phr)-A50.

4. Conclusiones

La inclusión del agente compatibilizante TOH7 aumenta la estabilidad térmica del HDPE. Además, la cristalinidad se vio favorecida, lo que puede repercutir en la mejora de las propiedades mecánicas del HDPE. Este aumento en las propiedades térmicas habla de una buena interacción entre el agente compatibilizante y el HDPE, lo que podría favorecer la adhesión interfacial de materiales compuestos tipo HDPE/cargas hidrofílicas/agente compatibilizante TOH7.

5. Referencias

- Adhikary, K. B., Pang, S., & Staiger, M. P. (2008a). Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). *Composites Part B: Engineering*, 39(5), 807–815.
- Adhikary, K. B., Pang, S., & Staiger, M. P. (2008b). Long-term moisture absorption and thickness swelling behaviour of recycled thermoplastics reinforced with *Pinus radiata* sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 142(2), 190–198.
- Araújo, J. R., Waldman, W. R., & De Paoli, M. A. (2008). Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 1770–1775.
- Fuentes, N. C. (2007). *Estudio de Materiales Nanocompuestos a base de PPgMAH y Nanoarcilla (NaMMT Modificada con Etanol Amina) sobre las Propiedades Finales*. Instituto Politécnico Nacional.
- Gomez, S. (2013). Diseño De Un Material Compuesto Con Fibra Natural Para Sustituir La Utilización De La Fibra De Vidrio. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53, 1689–1699.
- Karmarkar, A., Chauhan, S. S., Modak, J. M., & Chanda, M. (2007). Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), 227–233.
- Marcovich, N. E., & Villar, M. A. (2003). Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(10), 2775–2784.
- Mascorro, R. (1993). *Síntesis y evaluación de PSA's base agua homogéneos y núcleo-coraza*. Instituto Politecnico Nacional.
- Solis Jara, M., & Lisperguer Muñoz, J. (2002). Compuestos mixtos a base de plásticos y madera. *Theoria*, 11, 35–40.
- Xu, K., Li, K., Zhong, T., Guan, L., Xie, C., & Li, S. (2014). Effects of chitosan as biopolymer coupling agent on the thermal and rheological properties of polyvinyl chloride/wood flour composites. *Composites Part B: Engineering*, 58, 392–399.
- Young, L., Qinglin, W., Clemons, C. M., Fei, Y., & Yanjum, X. (2007). Influence of Nanoclay on Properties of HDPE/Wood Composites. *J Appl Polym Sci*, 106, 3958–3966.

Empleo de cenizas volantes para la elaboración de geopolímeros

Claudia A. Hernández-Escobar*

Departamento de Física y Matemáticas de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

E-mail: claudia.hernandez@cimav.edu.mx

Sergio G. Flores-Gallardo

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

E-mail: sergio.flores@cimav.edu.mx

E. Armando Zaragoza-Contreras

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

E-mail: armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

El aprovechamiento de residuos agroindustriales tales como la cascarilla de trigo o avena, bagazo de maíz, caña de azúcar, o cáscara de nuez, son gran interés ya que sus componentes (celulosa, lignina, y aluminosilicatos), los convierten en una fuente bio-renovable de materias primas. Los materiales geopoliméricos son una nueva clase de polímeros inorgánicos que se pueden formar a base de aluminosilicatos (cenizas volantes). Los geopolímeros cuentan con un extenso campo de aplicación predominando el uso como cementantes, ladrillos refractarios, o precursores cerámicos. En este trabajo se obtuvieron cenizas volantes de cáscara de trigo de residuo mediante un proceso térmico de calcinación a 1100°C. El análisis termogravimétrico reveló que la cantidad de ceniza en la vaina de trigo fue de 16 %. Con estas cenizas volantes se obtuvieron la formación de geopolímeros mediante una activación alcalina, con hidróxido de sodio en diferentes concentraciones: 8M, 12M y 16M. Subsecuentemente, se evaluó la resistencia a la compresión en especímenes elaborados y evaluados con diferentes tiempos de curado 7, 14 y 21 días, a 20°C. La resistencia a la compresión indicó que a temperatura constante el aumento en la resistencia se relaciona directamente con el curado y con la concentración del activador alcalino, teniendo mejores resultados con la solución alcalina de 16 M.

Palabras clave: Ceniza volante, activador alcalino, geopolímeros, cascara de trigo.

Abstract

The use of agro-industrial wastes such as wheat or oat husk, corn bagasse, sugar cane, or walnut shell, is of great interest since its components (cellulose, lignin, and aluminosilicates), make them a bio-renewable source of raw materials. Geopolymers are a new class of inorganic polymers that can be formed from aluminosilicates (fly ash). Geopolymers have an extensive field of applications, predominating the use of cement,

refractory bricks or ceramic precursors. In this research, fly ashes from wheat husk were obtained by a thermal process of calcination at 1100 °C. The thermogravimetric analysis revealed that the amount of ash in the wheat husk was 16%. With these fly ash, the formation of geopolymers was obtained by alkaline activation with sodium hydroxide in different concentrations: 8M, 12M, and 16M. Then, the compressive strength was evaluated in specimens elaborated and evaluated at different curing times 7, 14 and 21 days, at 20°C. The compressive strength indicated that at constant temperature the increase in the resistance is directly related to the curing and the concentration of the alkaline activator, having better results with the alkaline solution of 16 M.

Keywords: Fly ash, alkaline activator, geopolymers, wheat husk.

1.Introducción.

Los geopolímeros, también nombrados polímeros inorgánicos obtenidos tras la síntesis de una solución alcalina con un sólido constituido fundamentalmente por aluminosilicatos (aluminio y silicio). Las diferencias en estructura y propiedades de los geopolímeros pueden atribuirse a la variación en la relación molar de la fuente de silicio y aluminio así mismo al tipo y concentración de cationes de metal alcalino, contenido de agua y al régimen de curado entre otras variables en la síntesis de los geopolímeros (Cossu, 2010). Son esencialmente amorfos en su estructura y pueden ser utilizados como aglutinantes cementosos para morteros y hormigones en la industria de la construcción, donde exhiben mayor durabilidad en comparación con productos basados para aglutinantes de cemento Portland (Liew, Heah, Mohd Mustafa, & Kamarudin, 2016). La durabilidad con la que cuentan permite su aplicación en diferentes giros como la industria aeronáutica, refractaria, química. Los geopolímeros se han investigado ampliamente como aglutinantes como captadores de iones metálicos, residuos tóxicos y como recubrimientos en componentes para alta temperatura. El impulso para el manejo de geopolímeros es que se pueden aprovechar recursos naturales y residuos de la industria agrícola, descendiendo la contaminación ambiental especialmente el proceso de obtención del concreto ya que se generan grandes emisiones de CO₂ (Polymers & Cement, 2015).

2. Desarrollo Experimental.

2.1 Materiales

La cáscara de trigo fue provista por la industria Tre-Agro, ceniza volante obtenida de los desperdicios agroindustriales, hidróxido de sodio (J.T. Baker), agua destilada.

2.2 Procedimiento y preparación de los geopolímeros

Para la elaboración de las formulaciones de geopolímero, primero se prepararon tres soluciones de activador alcalino (hidróxido de sodio) en concentraciones de 16M, 18M y 20M. Posteriormente, la ceniza volante proveniente de la cáscara de trigo se mezcló con las soluciones alcalinas por separado por un tiempo de 5 min en un rotor mecánico a 1200 rpm. Las pastas frescas se vaciaron en moldes con dimensiones de 3.2 cm de altura y 2 cm de diámetro. Enseguida, se vibraron por 5 min para sacar el aire ocluido. Los moldes se dejaron

en reposo a una temperatura entre 23°C y 25°C en un cuarto de laboratorio bajo los reflejos directos del sol. Posteriormente, se evaluó su resistencia a la compresión a los 7, 14 y 21 días. Con base en lo reportado (Industrial & Arizpe, 2015, Industrial & Arizpe, 2015) el curado más favorable para promover una ganancia de resistencia a la compresión resulta ser más efectivo a largo plazo, ya que se promueve un mayor avance en los procesos de reacción, resultando en la consolidación de microestructuras más densas y con alta resistencia a la compresión.

2.2 Caracterización

El contenido de inorgánicos presentes en las distintas cáscaras de residuo agroindustrial se realizó en un analizador termogravimétrico (Modelo Q600, TA Instrument), con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹, hasta 800°C, bajo una atmosfera de aire. Los polvos molidos de ceniza volante obtenidas de la cáscara de trigo se caracterizaron por difracción de rayos-X en un equipo Panalytical Modelo X'Pert PRO MPD en un rango de 15 a 40° 2 θ , con un paso de 0.033° y un tiempo de 100 s por paso. Por último, la resistencia a la compresión de los geopolímeros se evaluó en una prensa hidráulica de 120 toneladas de capacidad marca ELVEC.

3. Resultados y Discusión

Con el propósito de conocer cual residuo agroindustrial tenía mayor contenido de ceniza como la fuente de ceniza volante, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico. En la Figura 1 se observan las descomposiciones que presentan la cáscara de arroz, trigo y avena, en donde a altas temperaturas podemos observar el contenido de componentes inorgánicos presentes en estos residuos, la cascara de arroz siendo nuestro material de comparación y más empleado para la obtención de cenizas volantes en países asiáticos contiene un 15.76% de material inorgánico, mientras que la cáscara de avena posee un 3.43% y la cáscara de trigo un 15.92%, mostrando un ligero mayor porcentaje de inorgánico. Esto marca a la cáscara de trigo como un primer candidato de fuente de materia prima de cenizas volantes además de darle un valor agregado a este residuo en la formación de geopolímeros (Pouhet & Cyr, 2016).

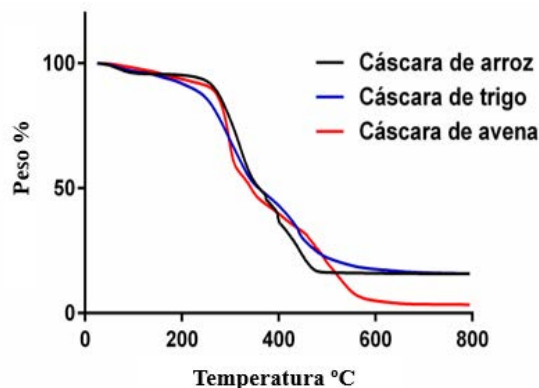


Figura 34. TGA. Contenido de material inorgánico

En la Figura 2 se muestra el difractograma de rayos-X de la ceniza volante de cáscara de trigo, en donde se aprecian picos característicos del óxido de silicio, presentes a 22, 31.5 y 36°, indicando que se encuentra en su estructura cristalina como timidita y cristobalita, atribuido a dióxido de silicio amorfo con base en lo reportado y atribuido a la temperatura de calcinación durante la obtención de la ceniza (Sathanandam, Awoyera, Vijayan, & Sathishkumar, 2017), además, los picos pequeños a 23° y 26.8° indican la presencia de muy poca cantidad de óxido de aluminio. Estos resultados también fueron reportados por Nova *et al.*, 2013 en la obtención del difractograma de diversas fases del óxido de silicio. Con base en estos resultados, se puede dar una aproximación a la aplicación de estos geopolímeros hacia materiales refractarios debido a la relación existente entre ambas especies, óxido de silicio y óxido de aluminio (Park, Abolmaali, Kim, & Ghahremanjad, 2016).

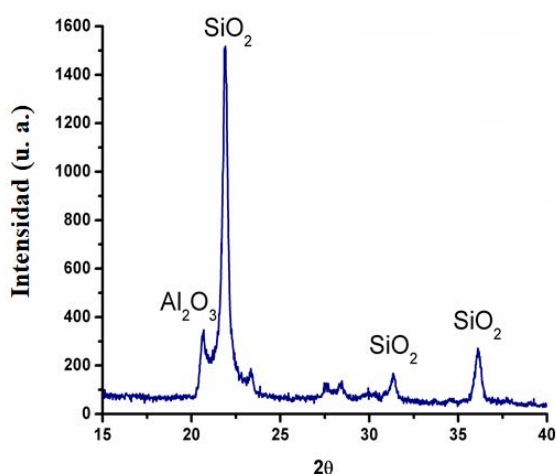


Figura 35. Rayos-X de la ceniza volante de cáscara de trigo

La Figura 3 muestra los resultados de resistencia a la compresión de 7, 14 y 21 días de curado de los geopolímeros sintetizados. En general, se observaron dos efectos, primero, la resistencia a la compresión aumentó con el tiempo de curado, y segundo, al subir la concentración molar del activador alcalino, también incrementa la resistencia a la compresión.

Esto se puede atribuir al llenado de la estructura microporosa del geopolímero mediante la formación de más productos de hidratación atribuido al movimiento de las moléculas de agua retenidas aumenta y comienza a escapar de la estructura en forma de vapor produciendo una elevada presión interna que genera expansión en el interior de la microestructura (Al-Majidi, Lampropoulos, Cundy, & Meikle, 2016). Weiguo *et al.* examinaron diferentes proporciones de silicato de sodio e hidróxido de sodio como activador alcalino y los hallazgos de este estudio indicaron que a medida que aumentaba el contenido de estos compuestos, se mejoró la resistencia a la compresión de la mezcla.

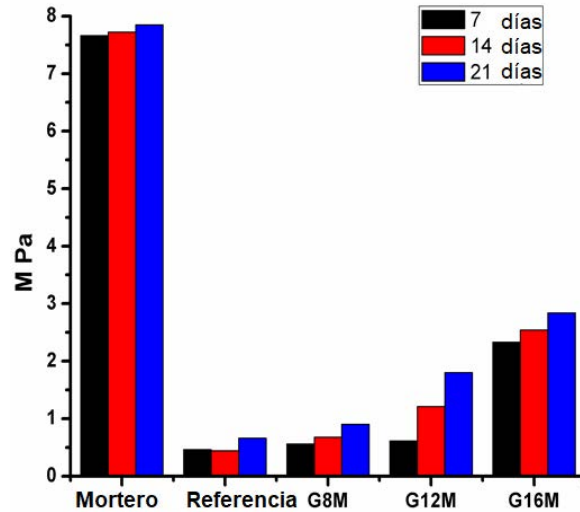


Figura 36. Resultados de resistencia a la compresión

4. Conclusiones

Es de gran interés y provecho seguir explorando este campo de investigación y desarrollo para el manejo de residuos agrícolas como fuentes de materia prima en el desarrollo de geopolímeros. El efecto de la concentración de activador alcalino (NaOH) sobre las propiedades de resistencia a la compresión para todas las formulaciones de los geopolímeros evaluados aumentó con el tiempo de curado y la concentración del activador alcalino, con una mejor resistencia de 16M en esta familia de formulaciones. En términos de competitividad, el comportamiento de la resistencia mecánica y composición química, única de los geopolímeros desarrollados en esta investigación, pueden ser una opción dentro del campo de los material cementantes.

5. Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento a M.C Jorge Luis Olmedo Martínez, M.C. Bárbara Farías, al Dr. Alejandro Vega, a la M.C. Erika López, a la Lic. Flor Valdez, Dr. José Luis Espinoza, Armando Moya, David Aleman, Remigio Barron, Carlos Miki, Dr. Daniel Lardizabal, M.C. Miguel Bocanegra, M.C. Roberto Camarillo, M.C. Mónica Mendoza, Oscar Olguín, por su valiosa contribución a este trabajo.

6. Referencias

- Cossu, R. (2010). Waste and building materials: What type of articles should be submitted to Waste Management? *Waste Management*, 30, 735–736. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.02.006>.
- Industrial, P., & Arizpe, R. (2015). Revista ALCONPAT, 58–73.
- Liew, Y. M., Heah, C. Y., Mohd Mustafa, A. B., & Kamarudin, H. (2016). Structure and properties of clay-based geopolymer cement: A review. *Progress in Materials Science*. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>

- Polymers, A. I., & Cement, A. A. (2015). Introduction to Geopolymers. <http://doi.org/10.1007/978-981-287-311-8>.
- Al-Majidi, M. H., Lampropoulos, A., Cundy, A., & Meikle, S. (2016). Development of geopolymer mortar under ambient temperature for in situ applications. *Construction and Building Materials*, 120, 198-211.
- Park, Y., Abolmaali, A., Kim, Y. H., & Ghahremannejad, M. (2016). The compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete with crumb rubber partially replacing sand. *Construction and Building Materials*, 118, 43-51.
- Pouhet, R., & Cyr, M. (2016). Formulation and performance of flash metakaolin geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 120, 150-160.
- Sathanandam, T., Awoyera, P. O., Vijayan, V., & Sathishkumar, K. (2017). Low carbon building: Experimental insight on the use of fly ash and glass fiber for making geopolymer concrete. *Sustainable Environment Research*, 27(3), 146-153.
- O. Burciaga-Díaz, J. I. Escalante-García, R. X. Magallanes-Rivera (2015). Ingeniería Revista ALCONPAT, Volumen 5, Número 1, Enero - Abril 2015, Páginas 58 – 73 Revista

Uso de celulosa recuperada para el mejoramiento de las propiedades mecánicas del Polipropileno.

R. Barrón Chacón

Universidad Autónoma de Chihuahua

remibch96@hotmail.com

D. Alemán Hernández

Instituto Tecnológico de Chihuahua

david.alemaan@hotmail.com

E. López Martínez

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

ericka.lopez@uach.mx

S. Flores Gallardo

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

sergio.flores@cimav.edu.mx

C. A. Hernández Escobar

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

claudia.hernandez@cimav.edu.mx

E.A. Zaragoza Contreras

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Temática General: Materiales

Resumen

Se presenta el comportamiento reológico y mecánico en los diferentes composites de polipropileno adicionando celulosa recuperada de un residuo agroindustrial y como agente compatibilizante el anhídrido maléico injertado con polipropileno, con la finalidad de mejorar la calidad de un polímero utilizado comúnmente en la industria y poder darle un valor agregado a un desperdicio agroindustrial mediante un proceso sustentable. El procesamiento que tuvieron estos composites fueron en una cámara de mezclado desde 1.25%-20% de celulosa recuperada de la vaina de trigo y 6 phr de MAPP, se moldearon probetas en una prensa térmica para las diferentes caracterizaciones. En la sección de reología, Gracias a un reómetro se obtuvo una relación Viscosidad-Frecuencia y el modulo elástico (G'). En lo mecánico mediante una relación esfuerzo-deformación en un análisis Mecánico Dinámico (DMA), se obtuvo el módulo de Young. De las probetas se adquirieron morfologías superficiales para observar el comportamiento de las fibras. De un 5% a 20% en peso de celulosa mejoro las propiedades mencionadas del polipropileno, por lo tanto, los residuos agroindustriales son una fuente de materia prima para el mejoramiento de otra.

Palabras Clave: Residuo agroindustrial, Procesamiento de polímero, PP, Propiedades mecánicas

Abstract

The rheological and mechanical behavior in polypropylene composites were modified by adding cellulose recovered from an agro-industrial residue and compatibilizing agent (maleic anhydride grafted with polypropylene, MAPP) to improve the quality of a polymer commonly used in industry and to give it a value added to agro-industrial waste through a sustainable process. The processing of these composites was in a mixing chamber from 1.2 to 20 wt% of cellulose recovered from the wheat sheath and 6 phr of MAPP, probes were moulded in a thermal press to achieve characterizations. In the rheology section, a relationship between Viscosity-Frequency and the elastic modulus (G') was determined. The mechanical characterization (DMA) indicated a relationship between stress-strain and the Young modulus. Superficial morphologies were acquired by the probes to observe the behavior of the fibers. Cellulose charges from 5 to 20 wt% improved the mechanical properties, indicating that the agro-industrial residues are a suitable source of raw material for mechanical reinforcement.

Key-words: Agro-industrial waste, Polymer process, PP, Mechanic properties

1. Introducción

Toneladas de excedentes agroindustriales, generados por el procesamiento del trigo, son un foco de atención a nivel mundial (Mamun & Bledzki, 2013) para la obtención de energía, combustible y otros productos de interés. No todos los residuos carecen de valor. La transformación de estos materiales para la obtención de materias primas tiene una gran ventaja ya que son sustentables y abundantes en la naturaleza por medio de prácticas tecnológicas modernas para el mejoramiento de productos usados en la vida cotidiana.

El polipropileno es uno de los materiales poliméricos más importantes ya que es amplio en el comercio (Huang, Xu, Wu, & Lv, 2017), por lo tanto mejorar las propiedades mecánicas de este producto es igual a mejorar la calidad de este material. En las últimas décadas ha habido un gran interés en las aplicaciones de las fibras de la celulosa como reforzantes de algunos polímeros (Maia et al., 2017)

2. Desarrollo experimental

Se recuperó celulosa a partir de vaina de trigo y como matriz polimérica el polipropileno (Formolone 4100N) y como agente MAPP (First Quality Chemicals 3200), se definieron los 5 composites de 1.25 a 20% en peso de celulosa (Kaya et al., 2017) y 6 phr de MAPP y tres blancos de polipropileno, PP con MAPP y PP con celulosa (5%) (Tabla 1). Definido esto, se prepararon mezclas mediante la cámara de mezclado a 100 rpm a 135°C (Bansal, Kumar, & Jindal, 2017). Se moldearon probetas para caracterización mecánica y morfológica.

		COMPUESTO		
		PP	CEL	MAPP
NOM. DE MEZCLA	PP	100	0	0
	PPB	100	0	6 phr
	PSC	95	5.0	0
	PB1	98.75	1.25	6 phr
	PB2	97.5	2.5	
	PB3	95	5.0	
	PB4	90	10.0	
	PB5	80	20.0	

Tabla.1 Composites de PP/MAPP/CEL (%)

3. Resultados y discusión

3.1 Pruebas Reológicas

El análisis reológico mediante un reómetro rotacional (MCR501, Anton Para). Se preparó un mínimo de 3 g de pellets. Se obtuvo una relación viscosidad-frecuencia y el módulo elástico (G').

PB1 se encuentra por debajo del blanco polipropileno, PB2, PB3 y PB4 por debajo de los dos blancos, con una aproximación de sus valores creando una similitud de curvatura, PB5 y PB4 se posicionan por debajo de los blancos y de las demás mezclas. PB5 tiene una menor viscosidad, haciéndolo más factible para su procesamiento. Con respecto a G' , de 5 a 20% en peso de celulosa incrementa de un 45 a 483% con respecto al blanco de polipropileno (Fig.1).

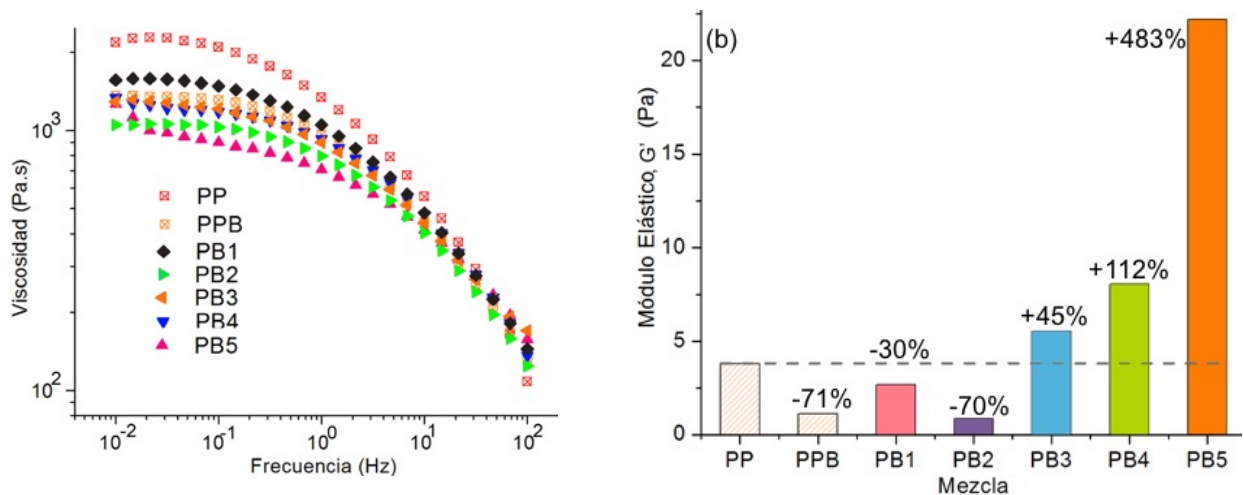


Fig.1 Gráficas de (a) Viscosidad-Frecuencia y (b) Módulo Elástico (G') para los composites PP/MAPP/CEL

3.2 Caracterización mecánica

Pruebas de tensión se realizaron en un analizador dinámico mecánico (RSAIII, TA Instruments) con geometría de tensión, por medio de probetas rectangulares de 3-4 mm de ancho y de largo 5 cm.

En el análisis mecánico, en la región elástica PSC (blanco sin MAPP), PB4, PB5 mantienen una similitud de valores creando una misma recta, los otros blancos y PB1 de la misma manera y PB3 que se destaca de todos los composites aumentando hasta un 44.5% del módulo de Young con respecto al PP (Fig. 2).

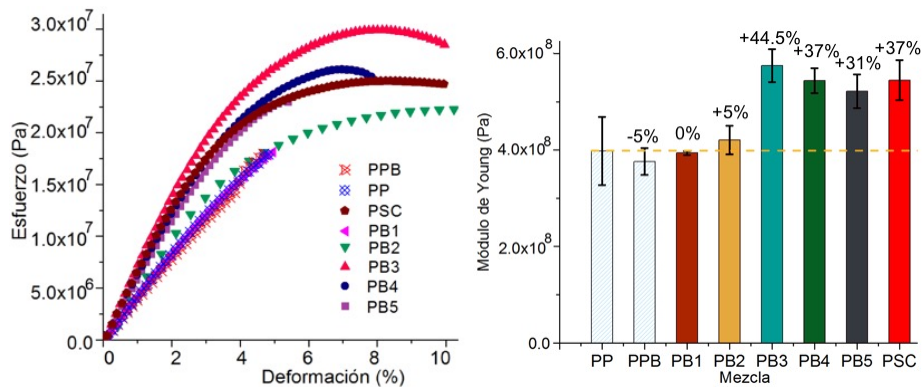


Fig.2 Gráficas de (a) Esfuerzo-Deformación y (b) Módulo de Young (E) para los composites PP/MAPP/CEL.

3.3 Morfologías

Mediante un STEM se observó la importancia que tiene el MAPP como agente de la celulosa y el PP

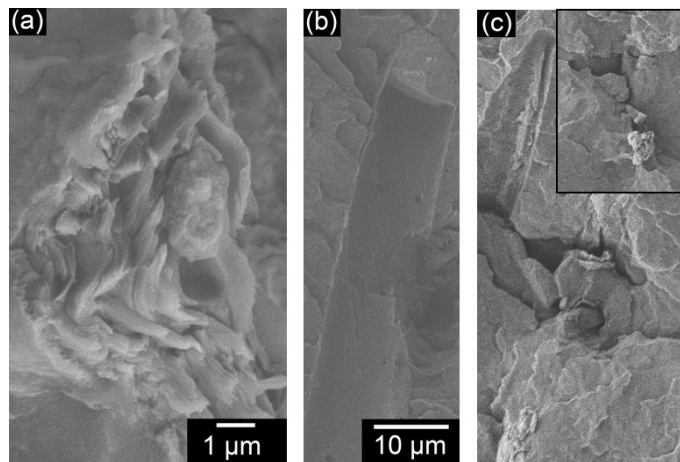


Fig.3 Morfología superficial (a) y (b) composite PB5
(c) composite PSC

El blanco sin celulosa (c) se observa como las fibras no fueron adheridas a la matriz polimérica (Dikobe & Luyt, 2017) creando huecos al ser fracturada la probeta, en cambio (a) con MAPP las fibras se mantuvieron adheridas a la matriz (Fig. 3)

4. Conclusión

Los residuos agroindustriales son una importante fuente de materias primas y pueden ser usados para mejorar productos que son utilizados cotidianamente, ya que tiene un gran potencial para el uso de diversos campos tecnológicos y en este caso la celulosa extraída a partir de vaina de trigo y como agente el MAPP tienen la capacidad de mejorar las propiedades mecánicas y reológicas del polipropileno, lo que da referencia que este composite es una materia prima mejorada para la industria.

5. Agradecimiento

Los autores agradecen al CIMAV, UACH FING, compañeros de Química Polímero y Procesamiento de Polímeros, Mónica Mendoza, Wilber Antúnez, Brian Villanueva, Luis Solorio, Jose Luis Espinoza, Roal Torres, por todo su apoyo.

6. Referencias

- Bansal, S., Kumar, N., & Jindal, P. (2017). Effect of MWCNT Composition on the Hardness of PP/MWCNT Composites. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 3867–3871. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.285>
- Dikobe, D. G., & Luyt, A. S. (2017). Thermal and mechanical properties of PP/HDPE/wood powder and MAPP/HDPE/wood powder polymer blend composites. *Thermochimica Acta*, 654(April), 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.05.002>
- Huang, J., Xu, C., Wu, D., & Lv, Q. (2017). Transcrystallization of polypropylene in the presence of polyester/cellulose nanocrystal composite fibers. *Carbohydrate Polymers*, 167, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.046>
- Kaya, N., Atagur, M., Akyuz, O., Seki, Y., Sarikanat, M., Sutcu, M., ... Sever, K. (2017). Fabrication and characterization of olive pomace filled PP composites. *Composites Part B: Engineering*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.08.017>
- Maia, T. H. S., Larocca, N. M., Beatrice, C. A. G., de Menezes, A. J., de Freitas Siqueira, G., Pessan, L. A., ... de Almeida Lucas, A. (2017). Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 173, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.089>
- Mamun, A. A., & Bledzki, A. K. (2013). Micro fibre reinforced PLA and PP composites: Enzyme modification, mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*, 78, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.01.013>

Análisis comparativo de los efectos de la adición de lignina comercial y lignina de lirio acuático en las propiedades de una matriz de PLA

Mónica Elvira Mendoza Duarte*¹, Maribel Hernández Guerrero¹, Claudia I. Piñón Balderrama¹, José Luis Espinoza Acosta¹, Iván Alziri Estrada Moreno¹, Sergio G. Flores Gallardo, Alejandro Vega Ríos¹.

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.

²Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE)

*monica.mendoza@cimav.edu.mx

Abstract

The evaluation of the results was carried out through a comparison between two types of composites: Kraft lignin (LK)/poly (lactic acid) (PLA), and lignin from aquatic lily (LL)/PLA at different concentrations (0.1, 0.5 and 1 wt%) obtained by melt compounding in a mixing chamber at 190°C. The morphological and water uptake changed from one lignin to another, mechanical and thermal properties as well as absorbance tests of composites were evaluated before and after accelerated weathering. The addition of lignin to PLA matrix lowered the thermal stability of the compound. After accelerated weathering, tensile strength of the samples decreased, but to a lesser extent compared to the formulations of LL/PLA. The obtained results offer an advance for the development of fully biodegradable compounds with high percentages of lignin in PLA matrix applied in the production of food packaging.

Keywords: Lignin of aquatic lily, Polylactic acid (PLA), Accelerated weathering, Mechanical properties.

1. Introducción

En la actualidad la biodegradabilidad en la industria del empaque de alimentos es un factor importante de innovación es por ello por lo que el avance en las cualidades de la materia prima debe reflejar características competitivas.

Tal es el caso del políácido láctico (PLA) el cual comparte características semejantes con el PET contando con la ventaja de ser un polímero biodegradable (degradándose fácilmente en agua y óxido de carbono) pero presenta un comportamiento quebradizo al ser trabajado a altas temperaturas. Por su parte la lignina es el segundo polímero en abundancia en la materia vegetal se encuentra presente en la pared celular brindando rigidez a la misma, su extracción es posible del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), el cual representa un problema ambiental debido a su excesivo crecimiento; causando disminución del oxígeno disuelto en fuentes

fluviales provocando la muerte de especies acuáticas así como un hábitat para el desarrollo de organismos vectores de enfermedades como la filariosis, helmintiasis, dengue, encefalitis, paludismo y fiebre amarilla, entre otras [1].

La obtención de lignina de lirio es a partir de la disolución en medios alcalino de las fibras del lirio acuático, como resultado es una lignina de bajo peso molecular, insoluble al agua y con bajos niveles de contaminantes (por ejemplo: azúcares y azufre); caso que no ocurre con la lignina Kraft la cual se obtiene a partir de una disolución química (hidróxido de sodio y sulfuro de sodio) a elevadas temperaturas (170 °C) y presiones, presentando un contenido menor al 2.30% de azúcares y de 1.5 a 3% de azufre [2].

El retiro del lirio acuático representa un alto costo por lo que el desarrollo de un compuesto polimérico de PLA con lignina que optimice sus propiedades fisicoquímicas referentes a protección, barrera y durabilidad, representaría un valor agregado que permitiría su eliminación en las zonas afectadas y a su vez obtener un material compuesto en su totalidad biodegradable.

2. Experimentación

2.1. Materiales

Para la elaboración de los compuestos se empleó ácido poliláctico Poly(L,L-lactide) (PLA2002D), denominado de aquí en adelante como PLA semicristalino fabricado por *NatureWorks LLC* como matriz polimérica. Como rellenos se utilizó una lignina álcali comercial o lignina Kraft marca Sigma Aldrich y lignina obtenida a partir de lirio acuático.

2.2. Elaboración de compuestos

Previo al mezclado y formulación de los compuestos, la resina de PLA y las ligninas fueron secada durante 12 horas a una temperatura de 70°C. En la Tabla 1 se detalla el porcentaje de cada formulación realizada.

Tabla 1. Descripción de las formulaciones

Formulación	LK % peso	LL % peso
PLA	--	--
PLA-0.1 %LK	0.1	--
PLA-0.5 %LK	0.5	--
PLA-1.0 %LK	1.0	--
PLA-0.1%LL	--	0.1
PLA-0.5%LL	--	0.5
PLA-1.0%LL	--	1.0

Cada formulación se elaboró en una cámara de mezclado (Brabender modelo DDRV 752) a una temperatura de 190 °C, la primera fase del mezclado se llevó a cabo a una velocidad de 30 RPM durante 2 minutos, posteriormente se agregó la lignina a una velocidad de 90 rpm durante 10 minutos. Cada mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente para posteriormente ser triturada en un molino de seis cuchillas marca FRITCH *Pulverisette*.

2.3. *Elaboración de películas.*

Los pellets obtenidos en la molienda se colocaron en un molde para su moldeo por compresión en una prensa de platos calientes marca *Carver INC.* a una temperatura de 190°C durante 3 min sin presión, posteriormente se aplicaron 4 Ton de presión. Una vez concluido el moldeo, las películas obtenidas se enfriaron rápidamente mediante inmersión en un baño de agua a una temperatura de 13°C durante 5 minutos para evitar la cristalización del material.

2.4. *Pruebas de intemperismo acelerado*

Todas las muestras compuestas se colocaron en una cámara de intemperismo QUV para acelerar su degradación, con una dimensión de 8 cm×2 cm. Las muestras fueron expuestas a la luz artificial (UV), se retiraron después de 144 horas y se analizaron, para tener un parámetro se utilizaron muestras no irradiadas.

2.5. *Caracterización de lignina y compuestos*

2.5.1. *Morfología de ligninas*

Para el análisis de la morfología de las ligninas se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM 5800-LV.

2.5.2. *Espectroscopía de infrarrojo por transformada Fourier (FTIR)*

Se analizaron los dos tipos de lignina mediante espectroscopía de infrarrojo. Un total de 14 barridos fueron realizados y acumulados en modo de transmitancia con una resolución de 4 cm⁻¹ Se obtuvo un espectro de 4000-800 cm⁻¹

2.5.3 *Análisis termo-gravimétrico*

Se evaluó la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición de las ligninas y de los compuestos PLA/ligninas en un TGA-DTA (modelo G600-0439) en un rango de temperaturas de 10 a 800 °C, en un ambiente controlado de argón con una velocidad de flujo de 50 ml/min, el tamaño de muestra analizado fue de 24±0.4mg.

2.5.4 *Ángulo de contacto*

Se realizaron mediciones de ángulo de contacto en cada una de las películas empleando un equipo FTA 200. Se depositó una gota de agua tridestilada y se estimó el valor de ángulo entre la superficie de la gota y la muestra. Se utilizaron películas con una dimensión de 5cm×5cm, se realizaron tres mediciones por cada compuesto a una temperatura de 25°C y 45% HR.

2.5.5 *Propiedades mecánicas*

Los compuestos de PLA/lignina fueron sometidos a un ensayo mecánico de tensión por DMA con la finalidad de determinar el módulo elástico de cada compuesto, se prepararon muestras tres muestras de cada composición con un largo de 6 cm, ancho de 5.5 mm y espesor de 0.77mm.

2.5.6 Propiedades ópticas de los nanocompuestos.

Las propiedades ópticas de los compuestos fueron determinadas utilizando un espectrómetro ultra violeta-visible (UV-vis) marca Perkin Elmer. Los barridos realizados fueron de 250 a 1100 nanómetros y se registró la máxima absorbancia a 380 nm.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización de muestras de lignina

3.1.1 Morfología

En la Figura 1 se presentan las micrografías de la morfología de cada una de las ligninas, lignina Kraft (izquierda) y lignina lirio (derecha), donde se observa que la morfología de la lignina en polvo es claramente diferente entre una y otra. Ya que, la lignina de lirio presenta aglomeraciones con tamaños de hasta 150 μm , mientras que la lignina Kraft presenta distribuciones de tamaño de partícula más uniformes, lo anterior debido a la manera de obtención de cada una.

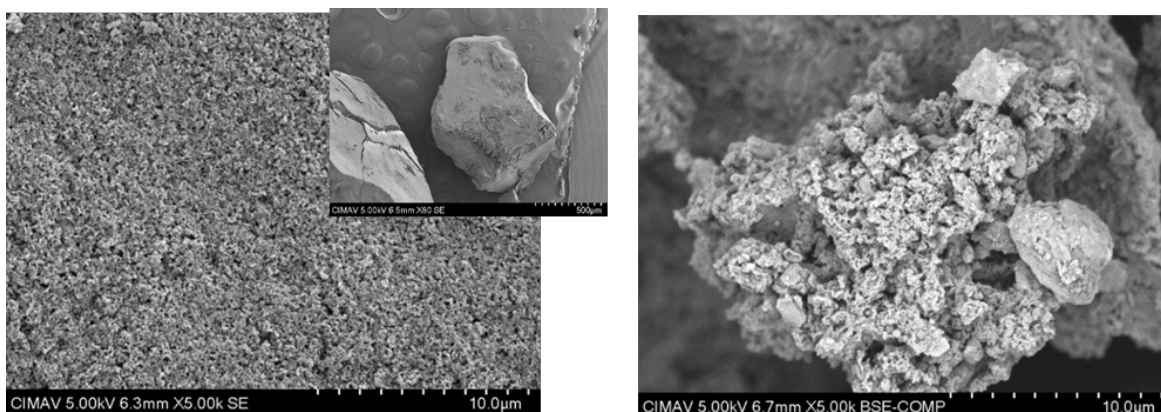


Figura 1. Imágenes en microscopio de barrido de LK (Izquierda) y LL (derecha).

3.1.2 Estabilidad térmica

Con respecto a la estabilidad térmica de las ligninas, Figura 2, se tiene que la LL presenta una mayor estabilidad térmica que la LK, reportando un valor de temperatura de descomposición al 5% de pérdida en peso de alrededor de 196.54°C, mientras que la temperatura de descomposición de la LK se encuentra alrededor de 102.64°C. Además, se tiene que, la LK presenta una pequeña pérdida de peso (5%) al llegar a los 100°C atribuible a pérdida por evaporación de agua, mientras que en la LL esta pérdida no es significativa (<1%). La principal etapa de degradación ocurre entre 300 y 500°C asociadas a la fragmentación entre unidades internas tal y como fue observado por Bernabé en compuestos de lignina y celulosa. [1]

3.1.3 Estructura química

En la Figura 3 se presentan los espectros de infrarrojo de ambas ligninas. Los cuales son muy similares entre sí, presentando una amplia banda de absorción a 3300 cm^{-1} indicando la presencia de grupos OH. Las bandas a 2930 , 2840 y 1460 y 1420 cm^{-1} se atribuyen a estiramientos y deformaciones CH en los grupos CH_2 y CH_3 , respectivamente siendo más evidentes en la LL (Manjarrez, y otros, 2011). La banda a 1710 cm^{-1} se atribuye a la presencia de ácidos carboxílicos no conjugados.

3.2 Caracterización de compuestos PLA/Lignina

3.2.1 Determinación de estabilidad térmica de los compuestos

La Figura 4 muestra las curvas de TGA de la matriz de PLA y de los compuestos PLA/lignina. Los resultados de temperatura de descomposición al 5% en pérdida en peso se reportan en la Tabla 2. Es evidente que la estabilidad térmica del PLA se ve disminuída con la adición de ambas ligninas.

Sin embargo, esta disminución es ligeramente mayor al adicionar lignina LK, lo cual puede atribuirse a una mayor cantidad de humedad contenida en ella, lo cual puede dar lugar a descomposición del PLA por reacciones de hidrólisis.

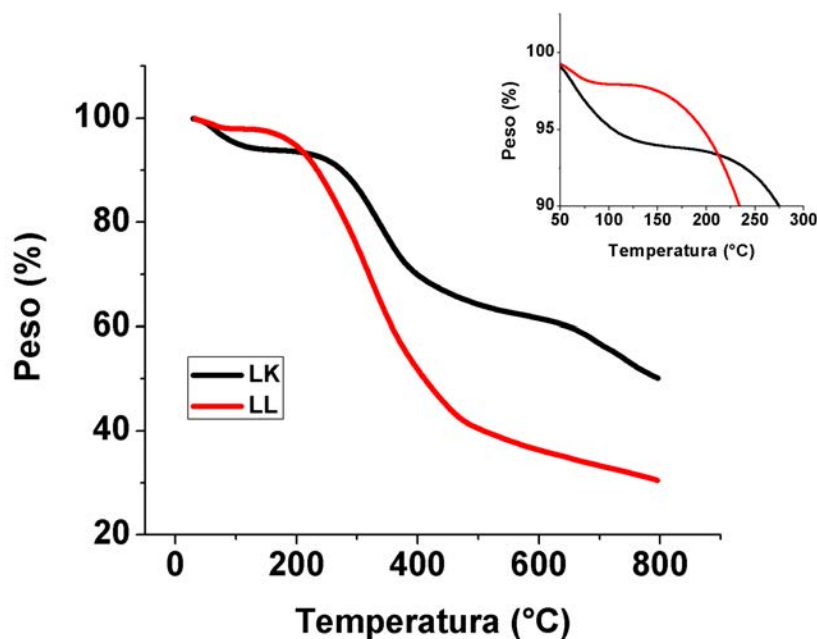


Figura 2. Termograma comparativo de la Lignina Kraft (LK) y lignina lirio (LL)

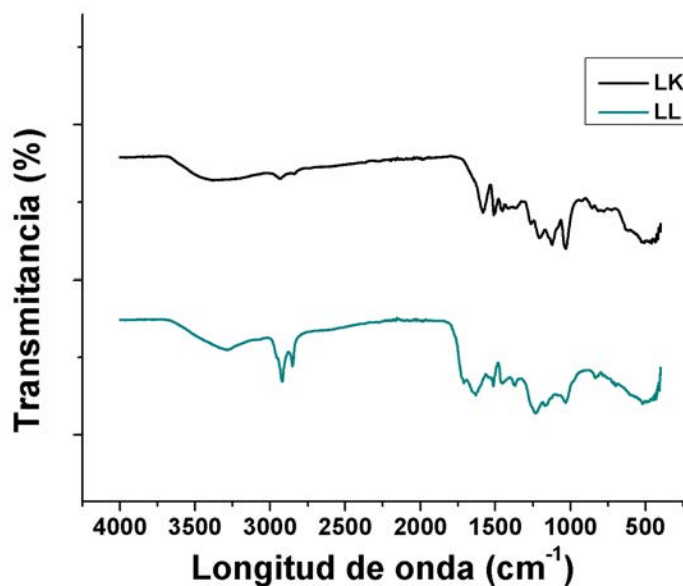


Figura 3. IR de lignina Kraf (LK) y lignina de lirio (LL).

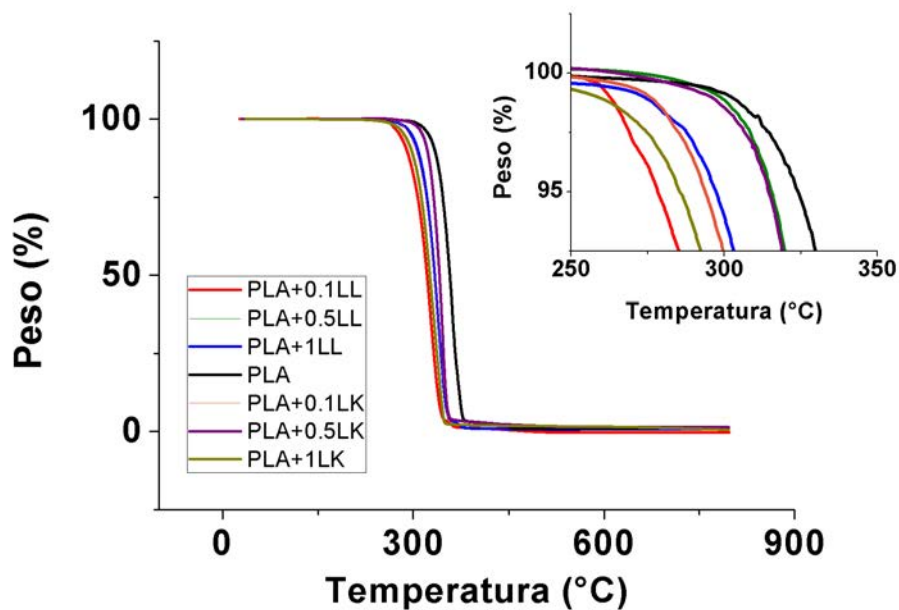


Figura 4. TGA de LL, LLAc (izquierda) y LK y LKAc (derecha).

Tabla 2. Resultados de TGA (pérdida del 5% de peso).

Muestra	Td 5% (°C)
PLA	324.11
PLA-0.1 %LK	293.74
PLA-0.5 %LK	314.48

PLA-1.0 %LK	285.39
PLA-0.1%LL	278.41
PLA-0.5%LL	320.63
PLA-1.0%LL	296.00

3.2.2 Determinación de hidrofiliidad en los compuestos.

Para conocer el cambio de la hidrofiliidad en el PLA como consecuencia de la adición de las ligninas se realizaron estimaciones de ángulo de contacto sobre las películas de PLA/lignina.

En la Figura 5 se reportan los valores de ángulo en cada uno de los compuestos elaborados. El PLA reporta un valor de ángulo aproximado de 75°, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura, y se tiene que al adicionar las ligninas, este valor se ve ligeramente modificado mostrando una mayor variabilidad cuando se adiciona LL a la matriz de PLA, lo anterior puede ser atribuible a una mayor heterogeneidad de las partículas de LL.

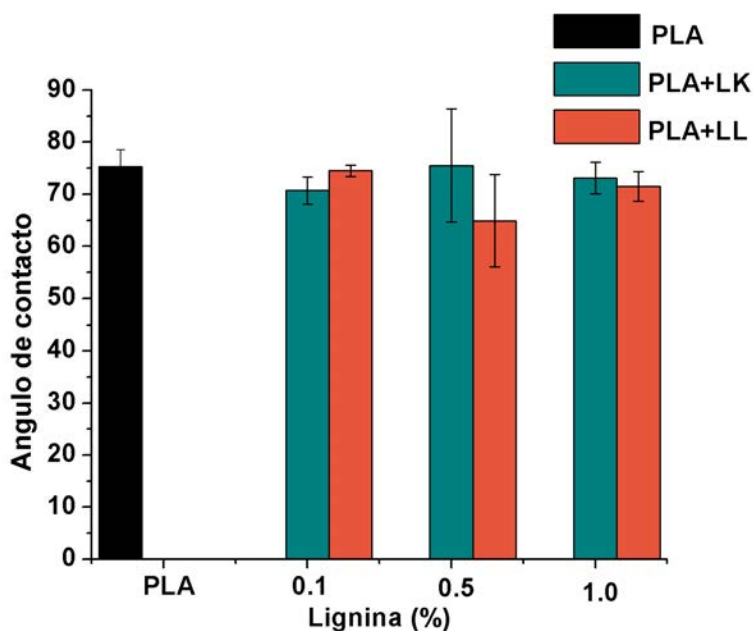


Figura 5. Ángulo de contacto de los compuestos PLA/LK y PLA/LL.

3.2.3 Determinación del comportamiento del módulo elástico de los compuestos

El módulo elástico de las muestras fue determinado en las muestras antes y después de ser sometidas a las pruebas de intemperismo acelerado. En la Figura 6 se puede observar que con la adición de ambas ligninas a la matriz de PLA el módulo elástico se ve disminuido, excepto para la formulación PLA-1%LK donde el módulo elástico se incrementó en alrededor de 25% en relación a la matriz de PLA. Por otro lado, se tiene que después de 144 hrs de intemperismo acelerado, la matriz de PLA no tuvo un cambio significativo en sus propiedades de módulo. Por otro lado, se tiene que los compuestos PLA/LK registraron un comportamiento errático en sus valores de módulo, ya que en una concentración de 0.5%

registró un aumento de módulo al ser sometida a la cámara de intemperismo mientras que en el resto de las formulaciones la tendencia fue a disminuir drásticamente. Por otro lado se tiene que la lignina LL inhibe de cierta manera los efectos de la cámara de envejecimiento en los valores de módulo, ya que éste último permaneció sin variaciones significativas en los compuestos PLA/LL antes y después de ser expuestos a intemperismo.

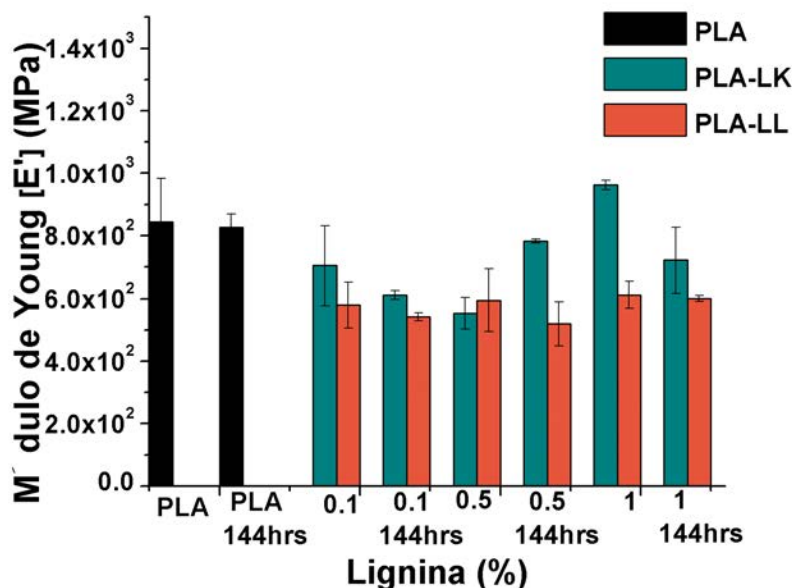


Figura 6. Módulo Elástico de los compuestos PLA/LK y PLA/LL.

3.2.4 Determinación de transparencia de los compuestos posterior a un proceso de intemperancia

Las propiedades de barrera a la luz UV es una importante propiedad a considerar en el caso de películas poliméricas que se planea utilizar como materiales de empaque, especialmente cuando deben proteger de la luz a productos sensibles a ésta durante su almacenamiento. El PLA por si mismo tiene propiedades de barrera a la luz UV pobres, por lo que necesitan ser mejoradas para expandir su campo de aplicación. En la Figura 7 se muestran los resultados de absorbancia a la luz ultravioleta de los compuestos antes y después de ser sometidos a una cámara de intemperismo acelerado. Se observa que conforme se incrementa la cantidad de lignina en la matriz de PLA la absorbancia de luz UV se ve incrementada gradualmente, alcanzado un valor máximo de todos los compuestos aquel con 1%LL en los compuestos antes de ser sometidos a intemperismo.

Mientras, que después de someter a las probetas a 144 hrs de exposición a la luz UV, la absorbancia de la radiación UV se vio incrementada, aún en la matriz de PLA sola. Al igual que antes de la exposición al UV, el compuesto PLA-1%LL reportó el mayor valor de absorbancia, lo cual sugiere que este compuesto tendrá mayor capacidad de proteger de la radiación el producto que pueda contener un empaque hecho de este material retardando su descomposición.

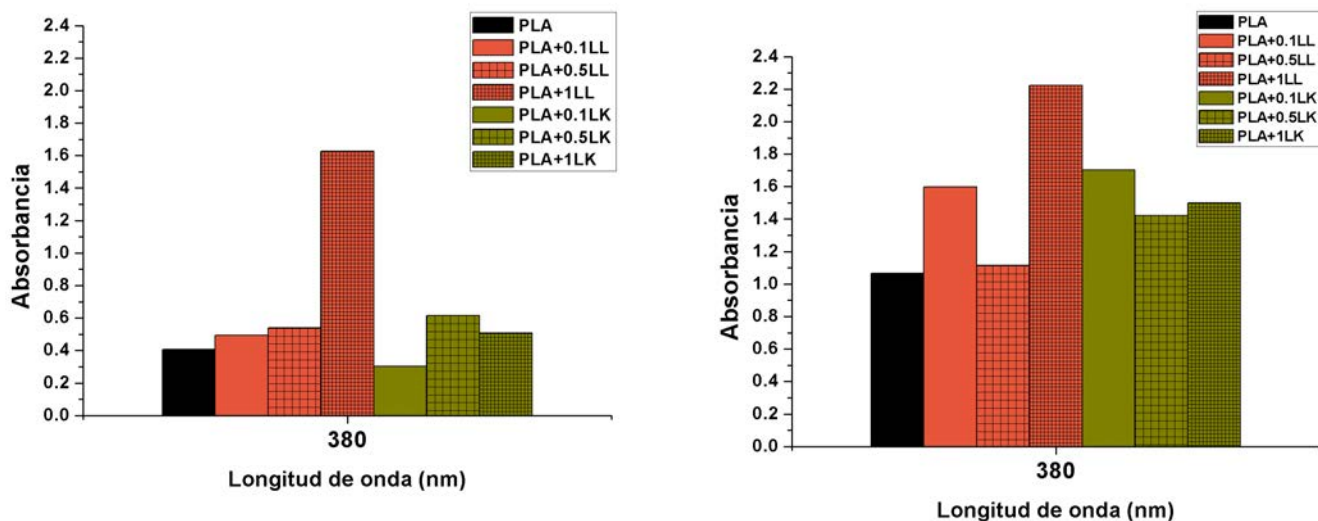


Figura 7. Absorbancia antes de intemperancia (izq) y después de intemperancia por 144hrs (der) a 380 nm.

CONCLUSIONES

En este trabajo se elaboraron compuestos PLA/lignina con dos tipos diferentes de lignina, lignina comercial)Kraft y lignina obtenida de lirio acuático. LA adición de lignina Kraft disminuyó en mayor grado la estabilidad térmica de los compuestos debido a su contenido de humedad. Además los compuestos PLA/Lignina sufrieron una disminución más evidente en el módulo elástico, mientras que en los compuestos con lignina proveniente de Lirio el intemperismo acelerado no tuvo efectos negativos en los compuestos, ayudando a contrarrestar la degradación ocasionada por la exposición a luz UV.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CIMAV Chihuahua por las facilidades brindadas durante el desarrollo de este proyecto, por la infraestructura prestada, así como a el Ing. Luis de la Torre Sáenz, el M.C. Daniel Lardizábal Gutiérrez y al Dr. Victor Orozco por su amable ayuda en el desarrollo de la experimentación de esta investigación.

Bibliografía

- [1] Bernabé, Kobelnik, Almeida, Ribeiro and Crespi, "Thermal behavior of lignin and cellulose from waste composting process," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 111, no. 1, pp. 589-595, 2012.

- [2] A. Manjarrez, L. Ballinas, A. Celzard, V. Fierro, V. Torres, A. Camacho, J. Román and G. González, Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films, 2011.
- [3] J. Sameni, S. Krigstin and M. Sain, "Acetylation & ligning solubility," *BioResources*, pp. 1548-1565, 2017.
- [4] M. M. Clauss, D. L. Weldin, E. Frank, E. Giebel and M. R. Buchmeiser, "Size-Exclusion Chromatography and Aggregation Studies of Acetylated Lignins in N,N-Dimethylacetamide in the Presence of Salts," *Macromolecular Chemistry and Physics*, pp. 2012-2019, 2015.
- [5] I. J. March-Mifsut and M. M. Jimenéz, "Especies invasoras de alto impacto a la biodiversidad: Prioridades en México", *IMTA-Conabio-GECIAridAmérica-The Nature Conservancy*, p. 22, 2007.
- [6] A. Sakakibara, "Wood Sci. Technol," 1980.
- [7] A. Saralegi, L. Rueda, B. Fernandez-d'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza and M. A. Corcuera, "Thermoplastic polyurethanes from renewable resorces: effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties.," *Polym*, pp. 106-115, 2013.
- [8] M. Chavéz and M. E. Domine, "Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de intere industrial," *Avances en Ciencia e Ingenieria*, pp. 15-46, 2013.

Películas Delgadas de Poli(metacrilato metilo) y Poliestireno Altamente Sulfonado Para PEMs.

Claudia Piñón Balderrama

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Unidad Monterrey), Av. Alianza Norte # 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca, N.L. C.P. 66600, México.
claudia.pinon@cimav.edu.mx

E. Armando Zaragoza Contreras

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV), Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. México. C.P. 31109.
armando.zaragoza@cimav.edu.mx

José Bonilla Cruz

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Unidad Monterrey), Av. Alianza Norte # 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca, N.L. C.P. 66600, México.
jose.bonilla@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

Copolímeros en bloque basados en polimetil metacrilato y poliestireno (PMMA-b-PS) fueron sintetizados via polimerización RAFT. Posteriormente, se llevo a cabo la sulfonacion selectiva de los segmentos estirenicos, con el objetivo de introducir en el copolímero propiedades de conductividad protónica. Diferentes grados de polimerización y fracciones volumétricas de cada componente del copolímero fueron sintetizados satisfactoriamente con el objetivo de obtener diferentes morfologías como esférica, cilíndrica, hexagonal y/o giroides. Analisis de cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) corroboró la naturaleza monodispersa de los bloques sintetizados. El grado de sulfonacion (DS) fue cuantificado por análisis elemental y la posición de los grupos acido sulfónicos fue corroborada por la caracterización via FTIR y ¹HNMR. Películas delgadas de los copolímeros antes y después de la sulfonacion fueron preparadas por la técnica de spin-coating; las películas fueron expuestas a tratamientos térmicos (TA) y exposicon a vapores de solvente (SVA) para alcanzar las morfologías de equilibrio. La caracterización por AFM mostro que las muestras altamente sulfonadas (87 y 90% de DS) exhibieron morfologías parcialmente ordenadas incluso antes del tratamiento (SVA o TA) típicamente requerido para los sistemas de copolímeros en bloque para alcanzar estructuras ordenadas de equilibrio.

Palabras clave: Copolímeros en bloque, sulfonacion, intercambio protónico, membranas, películas delgadas.

Abstract

Block copolymers based on polymethyl methacrylate and polystyrene (PMMA-*b*-PS) were synthesized via RAFT polymerization. A post-sulfonation reaction was performed into the styrenic segments with the aim of providing proton conductivity properties to the copolymer. Several polymerization degrees and volume fraction of each component were successfully synthesized to achieve different morphologies such as spherical, cylindrical, and/or hexagonal among others. SEC analysis corroborates almost monodisperse nature of the synthesized blocks. Sulfonation degree (DS) was quantified by elemental analysis and the position of the sulfonic acid group was corroborated by FTIR and ¹HNMR characterization. Thin films of the block copolymers before and after sulfonation were prepared by spin-coating technique; the films were exposed to solvent vapor and thermal annealing to reach equilibrium morphologies and AFM characterization showed that highly sulfonated samples (87 and 90% of DS) display partially ordered structures even without any SVA or TA typically required for the block copolymer systems to achieve ordered structures for these systems.

Key words: Block copolymers, sulfonation, thin films, morphology, RAFT.

Introducción

El interés científico en los copolímeros en bloque iónicamente cargados ha aumentado rápidamente en los últimos años debido al gran número de aplicaciones potenciales tales como sensores químicos, biosensores, escudos electromagnéticos y disipadores de calor. Además, los copolímeros en bloque que poseen propiedades de conductividad iónica son los candidatos más prometedores para aplicaciones como membranas de intercambio iónico en celdas de combustible (PEMFC) [1]. En estos copolímeros, la conducción protónica se lleva a cabo de manera eficiente debido a las capacidades de los bloques de autoensamblarse y formar dominios nanoestructurados bien definidos [2]. La morfología final del copolímero en bloque es establecida por la definición de tres parámetros controlables experimentalmente: El parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ), el grado de polimerización (N) y la fracción volumétrica de cada componente del copolímero (f).

Desarrollo

Copolímeros dibloque con parámetro de interacción relativamente alto ($\chi = 0.028 \pm 0.002 + (3.9 \pm 0.06)/T$) [3], diferente N y f , fueron sintetizados via polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT) basados en poli(metacrilato de metilo) (PMMA) poliestireno (PS) (Figura 1).

Posteriormente, los copolímeros fueron sulfonados selectivamente en los segmentos estirénicos (Figura 2) con el objetivo de introducir propiedades de conductividad protónica en el sistema PMMA-*b*-SPS. Con el fin de evaluar los cambios inducidos por la presencia de grupos ácido sulfónico, se realizó la caracterización morfológica de los bloques antes y después de la sulfonación utilizando la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM). Para esto, películas delgadas (~30 nm) fueron preparadas depositando soluciones de copolímero sobre sustratos de silicio. Los copolímeros en bloque fueron sintetizados en el rango de 14600-75400 g mol⁻¹, y con un índice de polidispersidad de entre 1.08-1.17. El

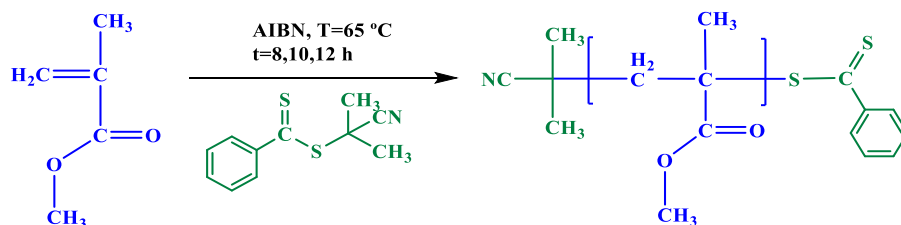
grado de sulfonación más alto alcanzado fue cercano al 90% del total de unidades de estireno disponibles. La Figura 3 muestra la caracterización morfológica por AFM. Inicialmente, el sistema no sulfonado PMMA-*b*-PS (Figura 3a) exhibió una morfología desordenada. Sin embargo, después del proceso de sulfonación (Figura 3b), la formación de estructuras nanométricas fueron observadas, producidas por el incremento de interacciones de tipo van der Waals y puentes de hidrógeno. Estas interacciones no sólo modificaron la estructura global del copolímero, sino que también mejoraron las propiedades mecánicas del dibloque de acuerdo con mediciones del módulo elástico evaluado por AMFM.

Típicamente, los sistemas de copolímeros en bloques requieren un tratamiento térmico (TA), o de un proceso de exposición a vapores de solventes (SVA), para alcanzar una estructura ordenada termodinámicamente estable. Sin embargo, en este trabajo estructuras parcialmente ordenadas fueron observadas en los bloques altamente sulfonados aun antes de los tratamientos de SVA y TA. Este efecto se cree fue provocado debido a la introducción de los grupos ácido sulfónico (SO₃H), los cuales modificaron el parámetro de interacción que gobierna el proceso de autoensamblaje del sistema. Adicionalmente, una gran variedad de morfologías deseadas fueron obtenidas después de SVA ó TA (Figura 3c).

Conclusiones

Un alto grado de sulfonación induce también un incremento en el parámetro de interacción, es decir, en el total de energías repulsivas entre los bloques, por lo tanto, una tendencia a la separación de fase más fuerte provocó el reordenamiento estructural de los bloques incluso antes del tratamiento térmico o de exposición a vapores. Además, una gran variedad de morfologías ordenadas fueron observadas después del SVA ó TA.

First stage



Second stage

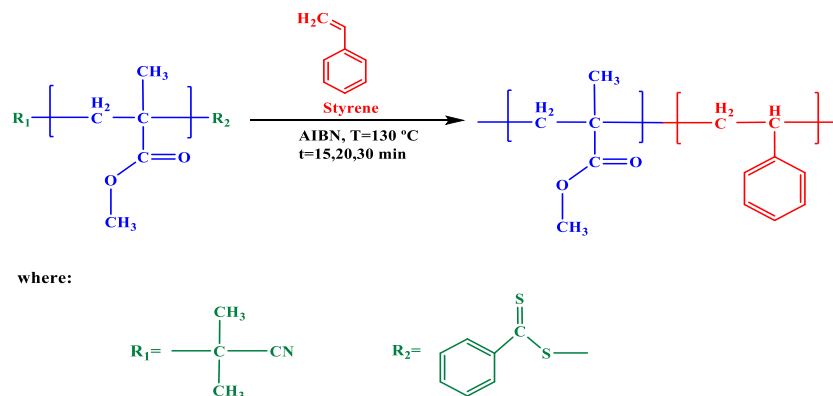


Figura 1. Esquema de reacción de la síntesis del sistema copolímero dibloque PMMA-b-PS por técnica de polimerización RAFT.

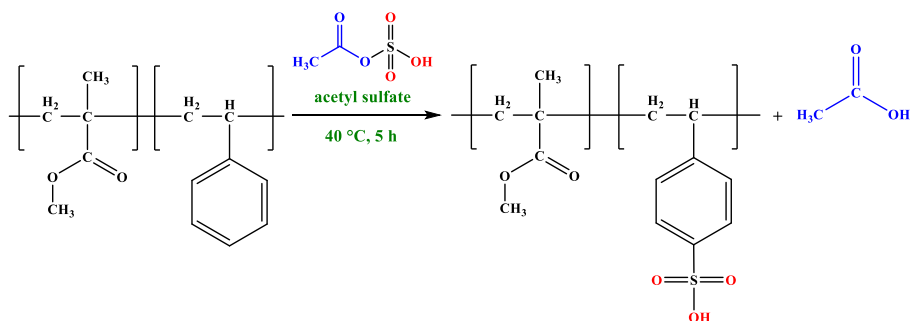


Figura 2. Sulfonación del bloque de estireno utilizando sulfato de acetilo.

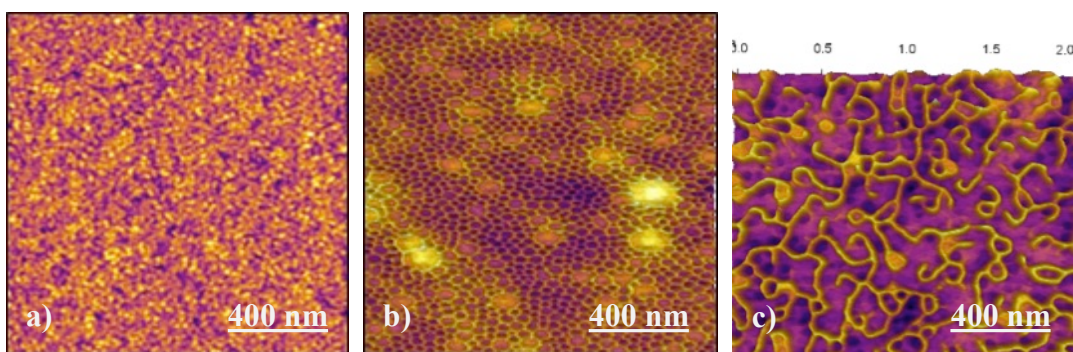


Figura 3. Imágenes de fase AFM de: a) Bloque de PMMA-*b*-PS sin procesos SVA ó TA, b) bloque altamente sulfonado sin SVA ó TA, y c) bloque altamente sulfonado después de la exposición a vapores de dioxano.

Referencias

- [1] Higashihara T. et al. *Polymer*, (2009) (50) (5341).

[2] Peckham T. et al. *Adv. Mater.* (2010) (22) (4667).

[3] Russell T. P. et al. *Macromolecules* (1990) (23) (890).

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por la beca otorgada a Claudia Piñón Balderrama (387600) y a Dynasol por su aporte económico al proyecto (Proyecto 20315).

Obtención y caracterización de películas a base de almidón de Triticale (Triticosecale)

Luis Ángel Hernández Martínez.

Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas
anghernandezm@gmail.com

Tomás Galicia García

Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas
Moisés Bejár Hinojosa

Centro de Investigación de Recursos Naturales

Quintín Rascón Cruz

Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas

Alejandro Vega Ramos

Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Temática general: Materiales

Resumen

En el presente proyecto se desarrollaron películas de almidón de triticale (Triticosecale Wittmack) por el método de casting. Se aisló almidón a partir de harina de triticale en base a la metodología reportada por Valderrama y Rojas (2014). Se evaluaron 9 tratamientos diferentes de solución formadora. De la harina obtenida fue evaluada su composición química (humedad, extracto etéreo y cenizas) y de las películas sus principales propiedades fisicoquímicas (espesor, color, y solubilidad), mecánicas (resistencia máxima a la tracción σ_{\max}), y propiedades de barrera (permeabilidad al vapor de agua, PVA). Los resultados mostraron una harina con una composición química que nos indica una alta funcionalidad como materia prima para el aislamiento y formación de películas. Las películas elaboradas presentaron una superficie homogénea sin fisuras ni orificios. Mediante el análisis de superficie de respuesta se presentó una mayor solubilidad a altas concentraciones de almidón y bajas concentraciones de plastificante. Para la respuesta de σ_{\max} se obtuvo un valor mayor a altas concentraciones de almidón, mientras que a niveles inferiores en cada factor se observó un valor menor de PVA. Se concluye que fue posible la obtención de la película a base de almidón de triticale por el método casting en donde la concentración de plastificante influyó en mayor proporción sobre las propiedades mecánicas y de barrera, lo que hace un fuerte potencial para su uso alimenticio como película y cobertura comestible.

Palabras clave: Triticale, película, almidón, casting

Abstract:

In the present project triticale starch films (Triticosecale Wittmack) were developed by casting. Starch was isolated from triticale flour based on the methodology reported by Valderrama and Rojas (2014). 9 different treatments of forming solution were evaluated. From the flour obtained, its chemical composition (moisture, ethereal extract and ash) were evaluated and the films were evaluated for its main physicochemical

properties (thickness, color, moisture and solubility), mechanical properties (maximum tensile strength σ_{max}), and barrier properties (water vapor permeability, WVP). The results showed a flour with a chemical composition that indicates a high functionality as raw material for the isolation and formation of films. The films produced has a homogeneous surface without cracks or holes. The response surface analysis showed higher solubility at high concentrations of starch and low concentrations of plasticizer. For the σ_{max} response a higher value was obtained at high concentrations of starch, while at lower levels in each factor a lower value of WVP was observed. It is concluded that it was possible to obtain the film based on triticale starch by casting method in which the concentration of plasticizer influenced in greater proportion on the mechanical and barrier properties, which makes a strong potential for its food use as a film and edible cover.

Key words: Triticale, film, starch, casting

Introducción

Las grandes cantidades de materiales plásticos que se utilizan para paquetes de alimentos traen consigo graves problemas medioambientales. Solo en México se generan 102.887 toneladas de basura diaria, del cual el 7% son plásticos. Provocando contaminación en suelo, agua, aire y sistemas de drenaje. Dependiendo de su densidad estos plásticos se llegan a degradar en más de 1000 años. De esta manera es imperativa la búsqueda de materiales alternativos en el desarrollo de plásticos, que provengan de fuentes naturales, renovables, degradables y de alta disponibilidad.

El triticale (x Triticosecale Wittmack) es un híbrido entre el trigo y el centeno. La gran importancia del triticale radica en su contenido de proteínas, el segundo componente más abundante en el grano. Aunque las especies de triticale tienen un breve desarrollo, al ser creado por el hombre se convirtió recientemente en un importante cereal en el mundo ocupando cerca de 4 millones de hectáreas, de las cuales más del 70% se encuentran en Europa (Nefir et al., 2011). Para el 2013 se reportó una producción mundial de 14 540 419 toneladas, del cual en México produjo menos del 1% (99 660 toneladas) (FAO, 2015), siendo el estado de Chihuahua uno de los principales productores de este grano a nivel nacional con 440 toneladas reportadas en 2011 (SAGARPA, 2011).

Los niveles de proteína presente en el triticale son equivalentes a los del trigo mientras que la composición de aminoácidos, especialmente de lisina, todavía favorece al triticale sobre el trigo y el centeno (Aguirre et al., 2013a. CIMMYT, 2015). Las harinas de triticale se han encontrado adecuadas para la fabricación de productos como galletas dulces y saladas además de que reportan valores similares de grupos sulfhidrilo libres que los reportados en el trigo, convirtiéndolo en un importante factor a ser estudiado en términos de la elaboración y caracterización de una película biodegradable (León et al., 1996). Mediante el método de casting o colada, pueden convertirse en películas los polímeros solubles en algún disolvente. Las características de las películas basadas en harina son el resultado de las interacciones naturales que ocurren entre las de almidón, proteínas y lípidos durante el secado de la suspensión de colado (casting), que también puede ser influenciado por las distintas variables empleadas durante el proceso de

producción (Andrade-Mahecha et al., 2012). El almidón es un carbohidrato que se compone de dos polímeros de unidades de glucosa: amilosa y amilopectina. La relación entre amilosa y amilopectina es un valor muy importante para la formación de películas comestibles (Dominguez- Courtney et al., 2012). Las películas formuladas con almidón presentan propiedades mecánicas limitadas aun así son consideradas las películas formuladas con polisacáridos que presentan mejores características de flexibilidad (Wang et al., 2007). Al igual que otros casos, las propiedades mecánicas mejoran al adicionar plastificantes o al mezclar el almidón con otros biopolímeros (Tongdeesoontorn et al., 2011).

Materiales y métodos

Materia prima

Se utilizó como materia prima triticale (x Triticosecale Withman) proporcionado por el Centro de Investigación De Recursos Naturales (CIRENA, Salaiques, López, Chihuahua) y glicerol (Sigma-Aldrich, México) como plastificante.

Acondicionamiento de la materia Prima

Obtención de harina de triticale y aislamiento del almidón

Un lote de 20kg de triticale fue limpiado manualmente separando toda la materia extraña diferente al grano (residuos vegetales, piedras, insectos, etc). Posteriormente el grano fue colocado en bolsas de polietileno a temperatura ambiente hasta su uso. Se procedió a una molienda en molino Pulvex con malla 0.5 mm, posteriormente se tamizó en una pila de mallas (US 20-100) y se seleccionó la fracción que paso por malla 60 (250 μm). El almidón fue extraído de la harina de triticale de acuerdo a la metodología reportada por Valderrama y Rojas (2014), en donde a 50 g de harina de triticale se le adicionaron 0.25 L de una solución de NaCl (a una concentración de 5g/L), posteriormente se mantuvo en agitación a 20°C por 1h y se centrifugó a 10000xg por 15 min (a 20°C). El sobrenadante fue descartado, al precipitado se le incorporo una solución de etanol al 70% (v/v), y se mantuvo en agitación a 20°C por 1h, para posteriormente someterse a centrifugación a 10000xg por 15 min. El sobrenadante fue descartado, al precipitado se le incorporo una solución de etanol al 50% (v/v), y se mantuvo en agitación a 20°C por 1h, para posteriormente someterse a centrifugación a 10000xg por 15 min. Descartando el sobrenadante y conservando el precipitado como el almidón.

Caracterización de la harina

El análisis de Color (L, a y b) fue determinado basado en la metodología ASTM D6290 (2013). Para humedad se utilizó el método AACC 44-15 (2013). El procedimiento para la determinación de cenizas se basó en la Norma Mexicana NMX-F-066-S-1978 (1978). La Determinación del extracto etéreo se basó en el uso de la Norma Mexicana NMX-F-089-S-1978 (1978).

Obtención de la película por casting

Se evaluaron 9 tratamientos basados en un diseño experimental central de 2 factores (cantidad de almidón y cantidad plastificantes) 3 niveles (Tabla 1). Las películas se elaboraron de acuerdo a la metodología reportada por Valderrama y Rojas (2014), en donde a 50 ml de solución de etanol 70% (v/v) se incorporó el almidón, se mantuvo en agitación magnética por 20 minutos a 82°C± 2°C. Después se agregó 50 ml de agua destilada a 89°C ± 2°C y el plastificante, se mantuvo en agitación magnética por 20 minutos. Cuando la temperatura de la solución bajo a 65°C se colocó en cajas Petri de 12 cm de diámetro. Para cada película se depositaron 35ml de solución formadora. Las películas fueron secadas a temperatura ambiente en una estufa con circulación de aire. Una vez secas se colocaron 24 horas en un desecador con 55% de humedad relativa para su posterior caracterización.

Tabla 1.- Diseño experimental

Tratamiento	Factor 1	Factor 2
	Plastificante	Harina
	(g/Almidón base seca)	(g)
1	0.2	3
2	0.4	3
3	0.4	5
4	0.2	5
5	0.3	3
6	0.3	5
7	0.3	1
8	0.2	1
9	0.4	1

Caracterización de las películas comestibles

Propiedades fisicoquímicas

Espesor. El espesor de las películas se determinó mediante el promedio de la medición de 6 muestras con un micrómetro utilizando un Vernier digital (Mitutoyo, Japón).

Aspecto visual.

Se llevó a cabo en base a la metodología reportada por Canhadas, (2003). En donde cada probeta fue visualizada cuidando de que las películas de cada tratamiento presentaran homogeneidad (coloración, relieve) y continuidad en la película (presencia de rupturas o zonas quebradizas).

Color

En base a la norma ASTM D6290. Se utilizó un colorímetro (Miniscan XE 45/0-L, EUA). Mediante la adquisición de los valores triestimulo, se obtuvo ΔE , en el tratamiento preliminar. Una muestra representativa de harina de triticale se colocó en caja Petri de laboratorio y posteriormente se cubrió con un vidrio plano transparente de 2 mm de espesor. Se realizaron cinco lecturas (4 extremos y una en el centro), obteniéndose un valor promedio.

Solubilidad en agua

Discos de 2 cm de diámetro de las películas obtenidas se colocaron en una estufa con circulación de aire a 105°C por 24 h y se registró su peso (mi) como peso de la muestra seca. Posteriormente los discos se sumergieron por 24h en 50 mL de agua destilada a 25°C. Finalmente las muestras se secaron nuevamente a 105°C por 24 h y su peso (mf) se registró como peso disuelto en agua. Mediante la siguiente relación se obtuvo la solubilidad de la muestra.

$$\%S = (mi - mf) / mi * 100$$

Dónde:

%S = porcentaje de material disuelto

mi = peso seco de la muestra (peso inicial)

mf = peso disuelto en agua (peso final)

Propiedades mecánicas

Las películas obtenidas a través del proceso de casting, se mantuvieron en reposo por 12 h, para posteriormente obtener las probetas tipo IV. Los ensayos se realizarán en equipo Texture Analyzer TA-XT2 (Texture Technologies Corp., Scarsdale, NY/Stable MicroSystems, Haslemere, Surrey, UK), de acuerdo con la norma ASTM-D88200 (2001). Mediante la adquisición de datos se analizarán la respuesta: resistencia máxima a la tracción ($\sigma_{\text{máx}}$).

Propiedades de barrera

Permeabilidad al vapor de agua (PVA). Se realizó de acuerdo la metodología reportada por Andreuccetti et al. (2011). Círculos de 30 mm de diámetro se colocaron en cápsulas plásticas con silica gel en su interior. La celda sellada se colocó en un desecador con una solución salina saturada de NaCl (75 ± 5% humedad relativa). Las celdas se pesaron 2 veces por día durante 4 días. Los experimentos se realizaron por triplicado. La ganancia de peso se graficó contra el tiempo, y se determinó su regresión lineal para obtener el coeficiente de la ecuación de la recta, el cual, dividido entre el área de exposición, proporciona la velocidad de transmisión de agua (VTA) en g h⁻¹m⁻¹, mediante la siguiente fórmula fue obtenida la PVA, los resultados se expresaron en gmm/m² h KPa.

$$PVA = m/t / A P_o / 3600 (HR1 - HR2)$$

Donde:

m/t: coeficiente de la recta (g h)

x: espesor de la película (m)

A: área de la película expuesta a la permeabilidad (m²)

P_o: presión de vapor de agua a 25 °C (Pa)

(HR1-HR2): Gradiente de humedad relativa.

Resultados y discusiones

Composición química de la harina de triticale

. La harina de triticale mostro un contenido de humedad (7.82%) menor al reportado por Aguirre en el 2013 (13.26 ± 0.08) y menor al máximo permitido para harinas de

trigo de 14% en nuestro país (NMX-F-007-1982, 1982), esta diferencia pudo ser debida a acondicionamientos previos como la aireación que se dan al grano antes de su almacenamiento. Los valores de cenizas fueron de 1.36%, mayor a los reportados en literatura (0.61%) (Aguirre, 2013a), estos niveles pueden deberse al método de limpieza del grano que permitió la omisión de impurezas al momento de la molienda. El extracto etéreo presento valores de 8.57%, por encima de los niveles reportados por USDA en 2015 del 2.09% (Tabla 1).

Tabla 2.- Composición Química y color de harina de triticale.

Análisis	Resultado
Humedad	7.82% ± 0.44
Ceniza	1.36% ± 0.01
Extracto etéreo	8.57% ± 0.13
L*	85.96 ± 0.61
a*	0.94 ± 0.03
b*	10.45 ± 0.26

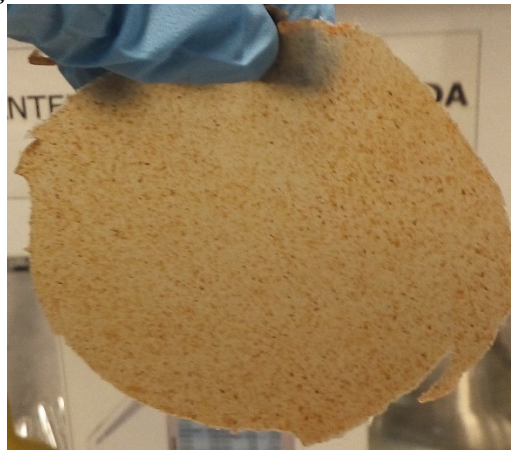
Color. Los valores obtenidos de luminosidad (L), tendencia al rojo (+a) y tendencia al amarillo (+b) (Tabla 2) son un indicativo de que la harina obtenida fue molida de manera integral lo que le confiere tonalidades distintas a las que se presentan en una harina refinada.

Caracterización de la película

Aspecto visual.

Las películas formadas a partir de almidón de triticale (Figura 1), se desprendieron fácilmente de la caja Petri, son manipulables y poseen cierta elasticidad además de flexibilidad. A simple vista presentan un color café y no se observan poros ni imperfecciones en el relieve, sin embargo, la superficie mostro residuos del grano, derivado del origen integral de la harina, presentando similitud a las características reportadas por Aguirre et al. (2013 b)

Figura 1.- Película formada con almidón de triticale



Espesor.

Los valores promedio obtenidos del espesor de las películas (0.15 mm) fueron mayores a los reportados en películas a base de proteínas obtenidas por el método de casting, 0.04mm a partir de proteína de trigo (Hernández-Muñoz et al. 2003), 0.05mm a base de gelatina y extracto de yuca (Andreuccetti et al. 2012) y menores a 0.2 mm a base de triticale reportados por Aguirre, 2013.

Color.

El color es un factor importante en términos de aceptación por parte de los consumidores en películas y recubrimientos comestibles, los componentes (concentración del polímero y plastificante) tienen influencia directa sobre las propiedades de color de la película. Los valores obtenidos de L en los tratamientos son mostrados en la tabla 3, estos valores indican un alto grado de transparencia en las películas de almidón de triticale. Mediante el análisis de superficie de respuesta se encontró que a bajas concentraciones de almidón e intermedios de plastificante se presentaron películas más translúcidas. Los valores obtenidos son menores a los reportados por Borneo et al. (2016) en películas obtenidas utilizando harina de triticale (L= 84.65) por el proceso de vaciado en placa.

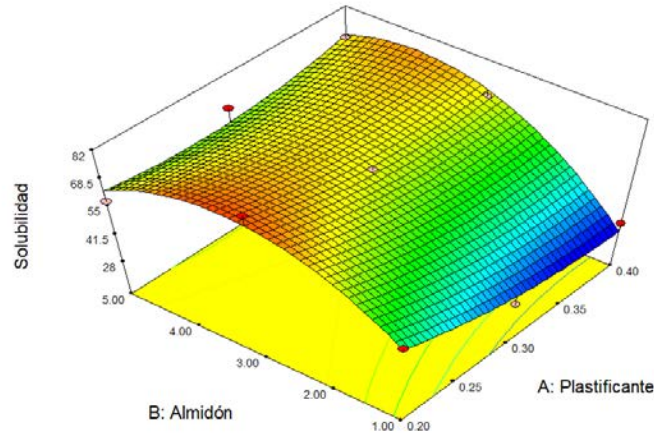
Tabla 3.- Propiedades fisicoquímicas de las películas a base de almidón de triticale

Tratamiento	% de Solubilidad	L
1	81.94	57.19
2	66.59	54.47
3	68.45	50.84
4	58.60	44.76
5	66.40	53.62
6	67.27	47.00
7	29.86	57.94
8	51.37	60.48
9	32.65	53.72

Solubilidad en agua

Los valores obtenidos de solubilidad van de un rango del 29.86% al 81.94 % (Tabla 3) son similares a los obtenidos Aguirre et al., en el 2011. Los mayores niveles de solubilidad se presentaron a altos contenidos de almidón y bajos niveles de plastificante (Figura 3). Al finalizar las pruebas los discos de película perdieron su integridad parcialmente, esto se debe a la interacción de las moléculas hidrofílicas del plastificante con el agua (Valderrama y Rojas., 2014)

Figura 3.- Análisis de superficie de Fuerza MT



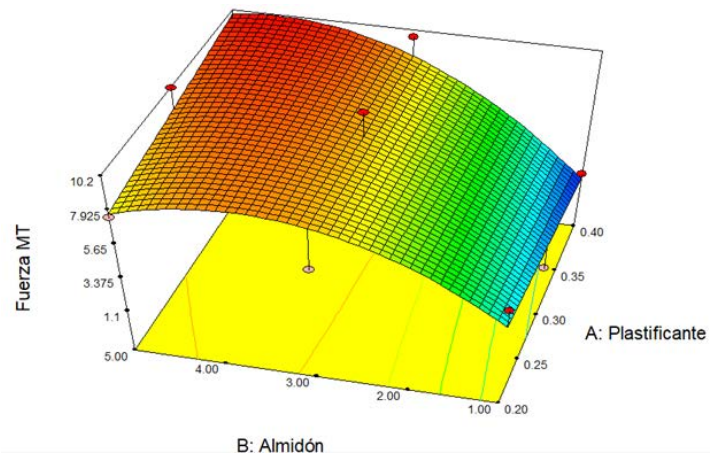
Propiedades mecánicas. Fuerza máxima a la tracción.

Las películas presentaron una fuerza de ruptura máxima en promedio de $3.31 \text{ N} \pm 2.58$, obteniendo como valor máximo 10.15 MPa y 1.19 MPa como mínimo (Tabla 5).

Tabla 5.- Propiedades mecánicas

Tratamiento	Fuerza máxima a la tracción (MPa)
1	5.87
2	9.78
3	8.89
4	7.56
5	10.03
6	10.15
7	1.19
8	4.93
9	1.96

Figura 4.- Análisis de superficie de Fuerza MT



El valor máximo obtenido de resistencia máxima a la tracción fue mayor a los reportados (5.34 MPa) en películas a base harina de maíz azul (Valderrama y Rojas, 2014) y mayor a los obtenidos por Borneo et al. (2016) en películas de harina de triticale (2.81 MPa). En caso contrario fue menor en comparación con las obtenidas de extracto de Yucca con un valor de 43.8 MPa (Andreuccetti et al., 2012). El análisis de superficie (Figura 3) mostro que se obtuvo un valor mayor de fuerza a altas concentraciones de almidón y bajas concentraciones de plastificante. Este resultado es comparable al obtenido por Aguirre et al (2013) en películas de aislado de proteínas de triticale donde al aumento en la concentración de plastificante las películas eran más frágiles y

obtenían valores bajos de fuerza máxima a la tracción. Por otro lado, las que presentaron mejores características mecánicas poseían bajos niveles de plastificante.

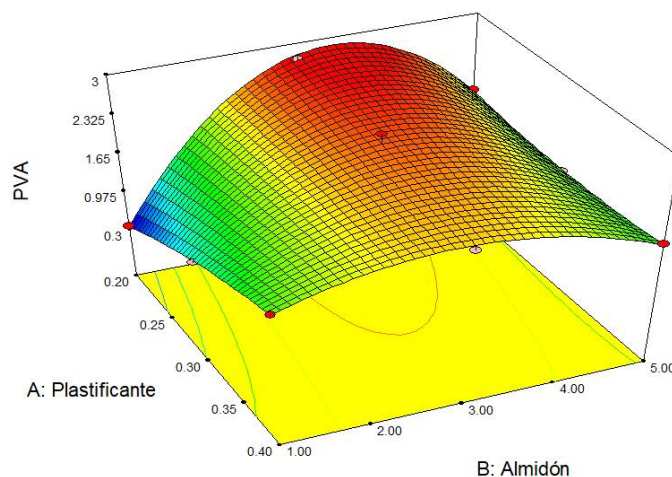
Propiedades de barrera

Los valores obtenidos de permeabilidad al vapor de agua (PVA) (Tabla 5) son similares (2.35×10^{-11}) a los obtenidos por Borneo (2016) en películas de harina de triticale. Mediante el análisis de los datos, podemos encontrar que a niveles inferiores en cada factor se observó un valor menor de PVA. Esto se debe a que la adición del plastificante al almidón reduce las interacciones entre las moléculas del polímero otorgándole más movilidad a las cadenas poliméricas, aumentando así los valores de PVA (Aguirre et al., 2013)

Tabla 5.- Valores de permeabilidad

Tratamiento	PVA(g/msPa)
1	4.26067×10^{-10}
2	3.33944×10^{-10}
3	2.44962×10^{-10}
4	2.63805×10^{-10}
5	4.18739×10^{-10}
6	2.30306×10^{-10}
7	1.77964×10^{-10}
8	5.65297×10^{-10}
9	2.77414×10^{-10}

Figura 4.- Análisis de superficie PVA



Conclusiones.

Fue posible la obtención de la película a base de almidón de triticale por el método casting con características similares a las anteriormente registradas. En donde la concentración de plastificante tuvo mayor influencia sobre las propiedades mecánicas y de barrera. De igual forma la película mostro una alta solubilidad por lo que presenta un fuerte potencial para su uso alimenticio como película y cobertura comestible.

Referencias

1. AACC International. Approved Methods of Analysis. (2013). Method 44-15. Moisture -- Air-Oven Methods., St. Paul, MN, U.S.A. 11th Ed.
2. ASTM D6290-13 (2013). Standard Test Method for Color Determination of Plastic Pellets, ASTM International, West Conshohocken, PA.
3. Andreuccetti C., Carvalho R.A., Galicia-García T., Martínez-Bustos F., González-Núñez R., Grosso C.R.F. (2012). Functional properties of gelatin-based films containing *Yucca schidigera* extract produced via casting, extrusion and blown extrusion processes *Journal of Food Engineering* 113. 33–40
4. Aguirre A, Borneo R, León AE. (2013a). Antimicrobial, mechanical and barrier properties of triticale protein films incorporated with oregano essential oil. *Food Bioscience* 1: 2-9.
5. Aguirre A., Borneo R., León A.E. (2013b). Properties of triticale flour protein based films. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 1853-1858.
6. Andrade-Mahecha M.M, Tapia-Blácido D.R., Menegalli F.C, (2012) Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate Polymers* 88. 449– 458.
7. Borneo, R., Alba, N., Aguirre, A. (2016). New films based on triticale flour: Properties and effects of storage time. *Journal of Cereal Science* 68 (2016) 82e87
8. Bourtoom, T., (2009). Edible protein films: properties enhancement, *International Food Research Journal* 16: 1-9.
9. Ciannamea, M.E., Stefani, P., Ruseckaite, R. (2014). Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. *Food Hydrocolloids* 38:193:204.
10. León, A., Rubiolo, O., & Añón, M. C. (1996). Use of triticale flours in cookies. Quality factors. *Cereal Chemistry*, 73,779e784.
11. Montalvo C., López-Malo A., Palou E. (2012) Películas comestibles de proteína: características, propiedades y aplicaciones, *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos* 6 – 2, 32 – 46.
12. NMX-F-007-1982. (1982) Alimento para humanos. Harina de trigo. Foods for humans. Wheat flour. Normas mexicanas. Dirección general de normas. Disponible en: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-007-1982.PDF>
13. NMX-F-066-S-1978. (1978) Determinación de cenizas en alimentos. Foodstuff determination of ashes. Normas mexicanas.dirección general de normas. Disponible en: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-066-S-1978.PDF>

14. NMX-F-068-S-1980. (1980) Alimentos. Determinación de proteínas. Foods. Determination of proteins. Normas mexicanas. Dirección general de normas. Disponible en: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-068-S-1980.PDF>
15. NMX-F-089-S-1978. (1978) Determinación de extracto etéreo (método soxhlet) en alimentos. Foodstuff-determination of ether extract (soxhlet). Normas mexicanas. Dirección general de normas. Disponible en: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-089-S-1978.PDF>
16. SAGARPA. (2011) Monitor agroeconómico de Chihuahua. Disponible en: www.sagarpa.gob.mx/agronegocios/Documents/pablo/Documents/monitor%20estados/Chihuahua.pdf Fecha de consulta: 20 abril 2017.
17. Tongdeesoontorn, W., Mauer, L., y Rachtanapun, P. (2011). Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemistry Journal*. 5 (6):1-8
18. Valderrama, A., C., Rojas, C. (2014). Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *Journal of Cereal Science* 60 (2014) 60e66
19. Wang, L., L., Holmes, J., Kerry J.F., y Kerry, J. P. 2007. Assessment of film-forming potential and properties of protein and polysaccharide – based bopolymer films. *International Journal of Food Science & Technology*. 42(9): 1128 -1138.

Obtención de un sustrato para medición SERS

Humberto Contreras-Cuevas

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa Ver 91000
hcontrerascuevas@gmail.com

José Trinidad Holguín-Momaca

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, México, 31136
jose.holguin@cimav.edu.mx

Alejandro Vega Ríos

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, México, 31136
alejandro.vega@cimav.edu.mx

Alfredo Márquez-Lucero

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Durango, México 30147
alfredo.marquez@cimav.edu.mx

Iván Alziri Estrada-Moreno

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, México, 31136
ivan.estrada@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Resumen

En este trabajo, se obtuvieron nanopartículas metálicas a partir de la fragmentación térmica (750°C) de una película de espesor nanométrico de Ag o Au. De esta manera se obtuvo una morfología regular de nanopartículas a través del sustrato de silicio. Los sustratos obtenidos fueron caracterizados con microscopía electrónica de barrido y cubiertos con una solución diluida (208 µM) de rodamina 6G para probarlos como sustratos activos para SERS. Obteniendo, que los materiales con los menores tamaños de partícula, 13.53 nm para Ag y 50.12 nm para el Au, son los que presentan mejor actividad SERS.

Palabras clave: SERS, nanopartículas, Ag, Au.

Abstract

In this work metallic nanoparticles were obtained from thermal fragmentation (750°C) from Ag or Au films of nanometric thickness. In this way a regular morphology of nanoparticles was obtained through the silicon substrate. The obtained substrates were characterized by scanning electron microscopy and covered with a dilute solution (208 µM) of rhodamine 6G to be tested as active substrates for SERS. The better SERS activity were for the materials obtained with smallest average particle sizes: 13.53 nm for Ag and 50.12 nm for Au.

Key words: SERS, nanoparticles, Ag, Au,

Introducción

Los arreglos de nanopartículas metálicas continúan atrayendo mucha atención debido a sus propiedades únicas y funcionales comparadas con su contraparte macroscópica. Uno de los intereses hacia estas estructuras está relacionado a sus propiedades ópticas específicas (Li, Yoshino, & Yamanaka, 2013). Cuando nanoestructuras de metales nobles, como oro o plata, son iluminadas por radiación electromagnética exhiben un fuerte pico de extinción en el rango ultra violeta – visible (UV – Vis) del espectro. Este fenómeno óptico es conocido como resonancia del plasmón de superficie (SPR) y es causado por la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción en la nanoestructura (Nikov et al., 2015). Las propiedades del SPR dependen de la forma, tamaño, arreglo de las nanopartículas y la constante dieléctrica del medio que rodea las nanopartículas (Phuc, Yoshino, Yamanaka, & Yamamoto, 2013).

El campo electromagnético en la zona cercana de la nanoestructura del metal también muestra propiedades específicas cuando ondas electromagnéticas irradian el sistema en condiciones de resonancia, la enorme ampliación de este campo electromagnético es utilizada en una de sus más importantes aplicaciones, la espectroscopía Raman de superficie ampliada (SERS, por sus siglas en inglés), la cual es una de las técnicas espectroscópicas más poderosas y ha sido utilizada ampliamente en algunas áreas tales como química, ciencias de materiales, y biociencias. SERS provee un método de detección ultra sensitivo, rápido y no destructivo (Liu et al., 2016).

El desarrollo de mejoramiento efectivo de sustratos ha sido uno de los retos más grandes asociados con la técnica SERS. Se han intentado varios métodos para fabricar sustratos SERS con un buen factor de mejoramiento. Diversos sustratos SERS activos incluyen medios porosos, películas de nanopartículas metálicas y nanoestructuras bimetalicas han sido producidos por diseños sofisticados. Por ejemplo, Liu y col. (2016) proponen la deposición de nanopartículas de oro en tela de seda para la obtención de sustratos SERS flexibles que tengan aplicaciones más variadas y que requieran de un sustrato robusto, por su parte Li y col. (2013) proponen la elaboración de sustratos SERS mediante la aplicación de nanopartículas de oro en un soporte poliméricos mediante métodos de formado de patrones nanoplásticos y fragmentación térmica. Siendo necesario fabricar un sustrato con una distribución uniforme de nanopartículas para obtener mejores resultados en la ampliación de la señal. De esta manera, en el presente trabajo se propone la obtención de nanopartículas mediante fractura térmica de una película delgada de metales como oro o plata y realizar su caracterización como sustrato SERS mediante el marcador Rodamina 6G.

Procedimiento experimental

Deposito por pulverización catódica de películas de Au y Ag

Para el depósito de la película nanométrica del metal se utilizó un equipo de pulverización catódica de plasma a una potencia de 10 W, con una presión de 3×10^3 Torr y un tiempo variable de aplicación. Como sustrato se emplearon obleas de silicio. Después, las muestras se colocaron en un horno a una temperatura de 750°C durante 10 min., para realizar la fractura térmica de la película y obtener nanopartículas.

Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Marca Jeol modelo 7401 F para obtener micrografías con aumentos de 50,000 y 100,000 X.

Preparación del analito

Para comprobar el efecto SERS, se utilizó una solución diluida de Rodamina 6G. Para ello se pesó 1 mg de Rodamina 6 G (Sigma Aldrich) y se disolvió por completo en 10 mL de agua destilada, con lo que se obtuvo una solución de concentración 208 μM , aproximadamente.

Espectroscopia Raman.

Para las mediciones de Raman se utilizó un equipo marca Horiba modelo Lab-RAM-HR-vis 633 con un láser de 632.5 nm y 10 mW de potencia. Para las pruebas se utilizó un tubo capilar para colocar sobre el substrato una gota de la solución de Rodamina. Se dejó evaporar el solvente y una vez seco se enfocó el láser en la superficie y se llevó a cabo el barrido.

Resultados y discusión

Síntesis de nanopartículas

Después del proceso de deposición por pulverización catódica, las muestras se sometieron a un proceso térmico, por medio del cual se formaron las nanopartículas sobre la superficie. La formación de estas nanopartículas es debido a la inestabilidad termodinámica que presentan las películas delgadas a las altas temperaturas (Wu, 2011), aún por debajo de su temperatura de fusión. La Figura 1 muestra la morfología obtenida de nanopartículas de plata sobre un substrato de silicio, caracterizadas mediante el microscopio electrónico de barrido. Se observan diferencias en los tamaños de partículas, así como la morfología obtenida.

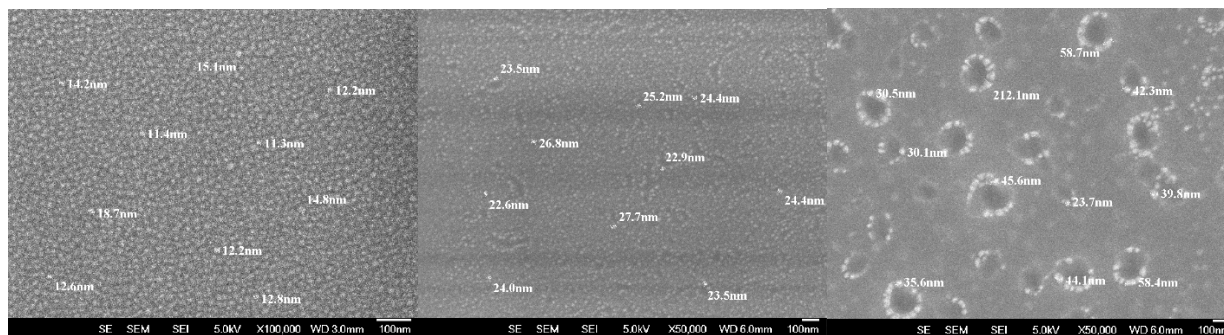


Figura 1. Micrografías de nanopartículas de plata sobre silicio, de izquierda a derecha incrementa el grosor original de la película de metal, con 5, 10 y 20 nm de espesor. También se incluye una medida del diámetro de las partículas.

Así mismo, en la Figura 2, podemos ver que las partículas obtenidas de oro son más grandes que en la plata, aunque también está distribuidas homogéneamente en la superficie analizada. La diferencia se pudiera deber al diferente punto de fusión que presentan estos dos metales, 961°C para la plata y 1064°C para el oro. Que provocará que la energía superficial de estos materiales a 750°C sea diferente e incida en el proceso de formación de nanopartículas, con diferente tamaño.

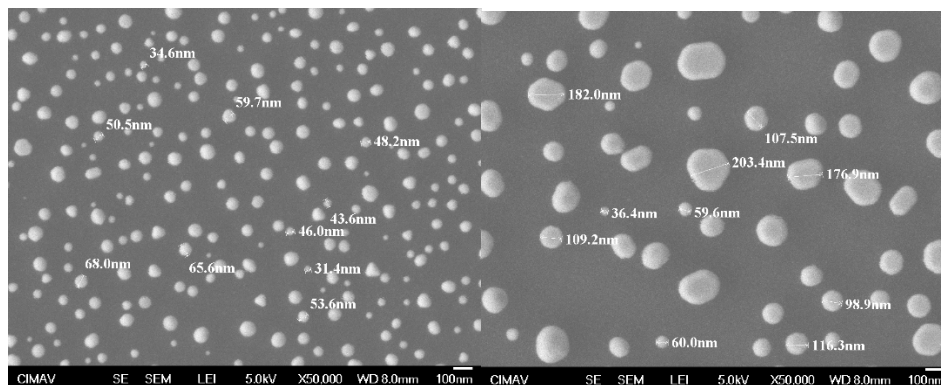


Figura 2. Micrografías de nanopartículas de oro sobre silicio, la imagen de la izquierda tenía una película de 5 nm de grosor y la de la derecha de 10 nm.

Es notable que la película de plata que originalmente tenía un espesor de 5 nm muestra una distribución más uniforme de nanopartículas para ambos metales. Con ayuda del SEM fue posible estimar el diámetro de las nanopartículas, la información obtenida se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño promedio de las nanopartículas

Tamaño de la película	Tamaño promedio de partícula	Desviación estándar
SiAg 5 nm	13.53	2.25
SiAg 10 nm	24.5	1.62
SiAg 20 nm	40.58	11.52
SiAu 5 nm	50.12	12.10
SiAu 10 nm	115.02	56.52

En la primera columna de la tabla superior se muestra el material y el espesor de la película depositada, la segunda columna muestra el tamaño promedio de las partículas obtenidas por medio de la fractura térmica, mientras que en la tercera se muestra la desviación estándar en el tamaño de las nanopartículas. Para los mismos espesores originales de la película, en ambos metales se observa que la plata es la que tiene un tamaño de partícula menor que el oro, así como también una menor desviación, esto significa que las partículas de plata deberían tener un mejor desempeño como sustrato SERS según lo reportado en la literatura (Phuc et al., 2013).

Mediciones SERS

Una vez que las nanopartículas fueron caracterizadas se procedió con las mediciones en el espectroscopio Raman. Primero se midió la absorción de los sustratos solos y luego con pequeñas cantidades de solución de Rodamina 6G cuyo picos característico se encuentra cerca de 1200, 1380, 1500 y 1650 cm^{-1} , con el fin de observar el efecto SERS y hacer comparativos.

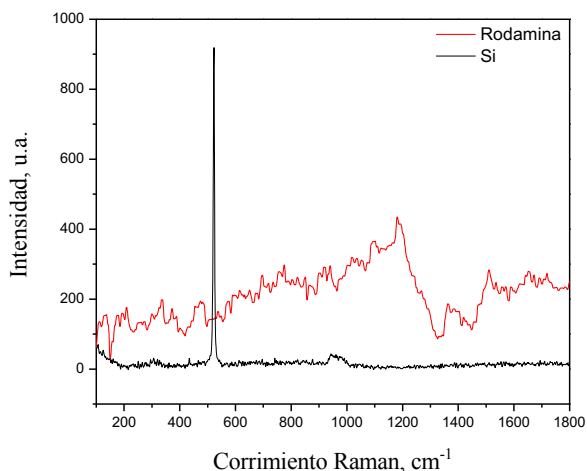


Figura 3.- Espectro Raman del silicio puro y Rodamina 6G.

En la Figura 3 se muestran los espectros del silicio puro y de la Rodamina, se observa que las señales son poco intensas ya que no rebasan las 1000 u.a, en las figuras 4 y 5 se observa un notable aumento en la intensidad de los espectros para la rodamina sobre los sustratos de plata y oro a distintos espesores, para ambos metales los sustratos en los que fueron depositadas películas de 5 nm de espesor son las que muestran un mayor aumento en los espectros.

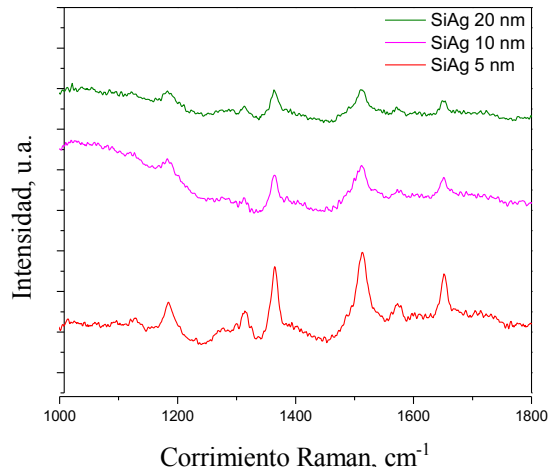


Figura 4.- Espectro Raman de nanopartículas de Ag y Rodamina 6G (208 μ M).

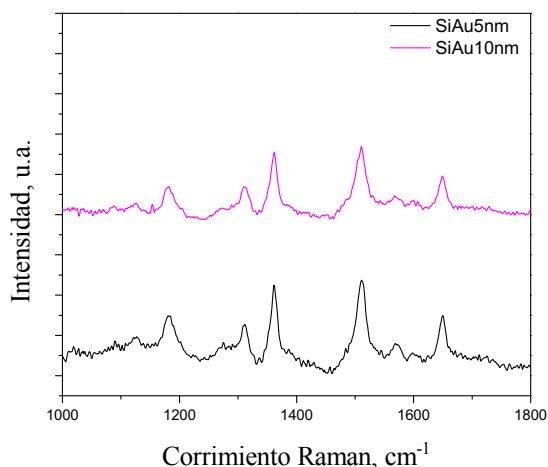


Figura 5.- Espectro Raman de nanopartículas de Au y Rodamina 6G (208 μM).

Finalmente, en la Figura 6 se muestran los sustratos con las mejores señales así como también el espectro de la Rodamina sola, es evidente el aumento en la intensidad de los picos característicos del analito, los sustratos de plata y oro tuvieron prácticamente la misma respuesta. Sin embargo, por la información obtenida en la Tabla 1 sabemos que el tamaño promedio de las nanopartículas es muy diferente en ambos metales.

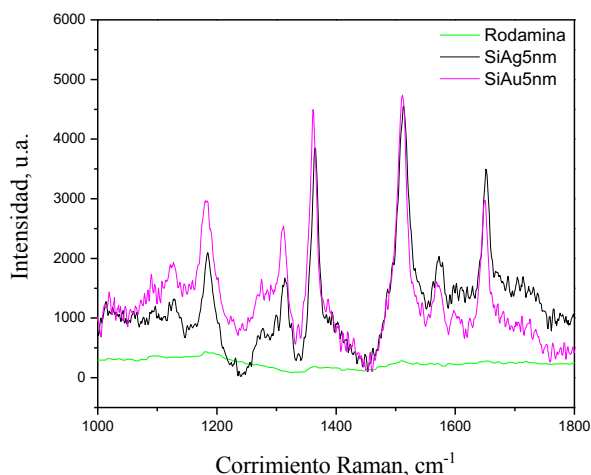


Figura 6.- Comparación de los espectros Raman de sustratos SERS de Ag y Au vs Rodamina 6G (208 μM).

Conclusiones

Por los resultados de los espectros de Raman, podemos concluir, que los sustratos SERS que se obtuvieron a partir de nanopartículas de oro y plata se pueden utilizar de manera confiable para la detección de analitos a bajas concentraciones. También se corrobora con la literatura que las nanopartículas de menor tamaño y mejor distribución mejoran las propiedades del SPR y, por lo tanto, el efecto SERS.

Reconocimientos

Los autores reconocen a Pedro Pizá y Wilber Antúnez por su valiosa colaboración durante esta investigación, así como al Laboratorio Nacional de Nanotecnología (Nanotecnología) por los equipos proporcionados.

Referencias Bibliográficas

- Li, Z., Yoshino, M., & Yamanaka, A. (2013). Optical properties of multilayer ordered gold nanodot array fabricated by a thermal dewetting method. *Procedia CIRP*, 5, 42–46.
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.01.008>
- Liu, J., Zhou, J., Tang, B., Zeng, T., Li, Y., Li, J., ... Wang, X. (2016). Surface enhanced Raman scattering (SERS) fabrics for trace analysis. *Applied Surface Science*, 386, 296–302.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.150>
- Nikov, R. G., Nedyalkov, N. N., Atanasov, P. A., Hirsch, D., Rauschenbach, B., Grochowska, K., & Sliwinski, G. (2015). Characterization of Ag nanostructures fabricated by laser-induced dewetting of thin films. *Applied Surface Science*, 374, 36–41.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.004>
- Phuc, T. D., Yoshino, M., Yamanaka, A., & Yamamoto, T. (2013). Fabrication of gold nanodot array on plastic films for bio-sensing applications. *Procedia CIRP*, 5, 47–52.
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.01.009>
- Wu, Y. (2011). Nanoscale Metal Thin Film Dewetting Via Nanosecond Laser Melting: Understanding Instabilities and Materials Transport in Patterned Thin Films. *Doctoral Dissertations*. Recuperado a partir de http://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/1240/%5Cnhttp://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/1240