



# UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Maestría en Ingeniería Química (Integración de  
Procesos)

**“Incorporación de nanopartículas de ZnO en la  
polimerización de acrilato de butilo como  
protector de UV”**

## **Tesis**

Que para obtener el título de

**MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA

**I.B.Q. ERIKA MONTERO GUZMÁN**

DIRECTORES DE TESIS:

**Dra. María del Rosario  
Galindo González.**  
Catedrática CONACyT  
asignada a la DCNE

**Dra. Rosalba Fuentes  
Ramírez**  
Universidad de Guanajuato

**Dr. David Contreras  
López**  
Universidad de Guanajuato

GUANAJUATO, GTO.

Septiembre 2020

Miembros del jurado del examen profesional que para obtener el título de Maestría en Ingeniería Química. presenta la I.B.Q. Erika Montero Guzmán, con el trabajo titulado:

***“Incorporación de nanopartículas de ZnO en la polimerización de acrilato de butilo como protector de UV”***

---

Dr. Antonio Martínez Richa  
Presidente

---

Dra. Adriana Medina Ramírez  
Secretario

---

Dr. Juan Antonio Sánchez Márquez  
Vocal

---

Dr. Zeferino Gamiño Arroyo  
Vocal Suplente

Guanajuato, Gto. 2020

## DECLARATORIA.

Por medio de la presente nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

### **Incorporación de nanopartículas de ZnO en la polimerización de acrilato de butilo como protector de UV.**

Realizado por la I.B.Q. Erika Montero Guzmán, para obtener el título de Maestra en Ingeniería Química. El estudio fue realizado en las instalaciones del Departamento de Ingeniería Química de la División de Ciencias naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato.

Directores de tesis:

---

Dra. María del Rosario Galindo González  
Catedrática CONACyT

---

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez  
Universidad de Guanajuato

---

Dr. David Contreras López  
Universidad de Guanajuato

Guanajuato, Gto. 2020

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| DEDICATORIA .....  | I  |
| AGRADECIMIENTOS .....                                    | II |
| 1. RESUMEN .....   | 1  |
| ACRÓNIMOS .....  | 4  |
| 2. INTRODUCCIÓN .....                                    | 5  |
| 2.1 Generalidades .....                                  | 6  |
| 2.1.1 Compuestos acrílicos .....                         | 8  |
| 2.1.2 Acrilato de butilo .....                           | 8  |
| 2.1.3 Polimerización por radicales libres.....           | 9  |
| 2.1.4 Mecanismo de la polimerización .....               | 10 |
| 2.1.5 Emulsión.....                                      | 11 |
| 2.1.5 Polimerización por emulsión .....                  | 12 |
| 2.1.6 Compósito .....                                    | 18 |
| 2.1.6.1 La matriz.....                                   | 19 |
| 2.1.6.2 El material reforzante.....                      | 20 |
| 2.1.6.3 Materiales compuestos de matriz metálica .....   | 21 |
| 2.1.6.4 Materiales compuestos de matriz cerámica .....   | 21 |
| 2.1.6.5 Materiales compuestos de matriz polimérica ..... | 22 |
| 2.1.7 Nanocompuestos.....                                | 22 |
| 2.1.8 Óxido de zinc.....                                 | 24 |
| 2.1.8.1 Nanocompuestos poliméricos de ZnO .....          | 26 |
| 2.2 Antecedentes .....                                   | 27 |
| 2.2.1 Trabajos previos .....                             | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 2.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....                                       | 30 |
| 2.4 JUSTIFICACION.....   | 30 |
| 2.5 OBJETIVOS.....   | 30 |
| 2.5.1 OBJETIVO GENERAL.....  | 30 |
| 2.5.2 OBJETIVOS PARTICULARES .....   | 31 |
| 2.6 HIPÓTESIS.....   | 31 |
| 3. METODOLOGIA .....   | 32 |
| 3.1 Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc por el método sol gel..... | 33 |
| 3.2 Polimerización de acrilato de butilo por emulsión.....                 | 34 |
| 3.3 Obtención del composito.....   | 36 |
| 3.4. Pruebas de exposición al sol.....                                     | 37 |
| 3.5 Pruebas de exposición a una lámpara UV .....                           | 38 |
| 3.6 Pruebas de tensión .....   | 38 |
| 3.7 Porosidad.....   | 39 |
| 3.8 Caracterización .....  | 39 |
| 3.8.1 Difracción de rayos x .....  | 39 |
| 3.8.2 Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa .....                   | 42 |
| 3.8.3 Espectroscopia ir por transformada de fourier (FTIR) .....           | 44 |
| 3.8.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo/ATR.....                              | 45 |
| 3.9 Técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) .....                      | 46 |
| 3.10. PROPIEDADES MECÁNICAS .....  | 47 |
| 3.10.1 Pruebas de Tensión deformación .....                                | 47 |
| 3.10.2 Porosidad .....   | 49 |
| 4. RESULTADOS.....   | 51 |
| 4.1 CARACTERIZACIÓN DE ZnO .....   | 52 |

|  |    |
|--|----|
| 4.1.1 Difracción de Rayos X .....  | 52 |
| 4.1.2. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.....                   | 54 |
| 4.1.3 Espectroscopía Infrarroja ZnO .....                                  | 55 |
| 4.2 CARACTERIZACIÓN DE PBA.....  | 56 |
| 4.3 EMULSIÓN .....   | 60 |
| 4.3.1 TAMAÑO DE LAS MICELAS A 6 Y 10 h.....                                | 62 |
| 4.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo/ATR PBA.....                            | 63 |
| 4.4 Incorporación de nanopartículas a la matriz polimérica.....            | 65 |
| 4.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo/ATR PBA y PBA/ZnO .....                 | 67 |
| 4.5 Pruebas de exposición a la luz UV.....                                 | 68 |
| 4.6 Aplicación del composito en diferentes superficies y exposición al sol | 69 |
| 4.7 PRUEBAS MECÁNICAS.....   | 71 |
| 4.7.1 Tensión -elongación .....  | 71 |
| 4.7.2 Porosidad .....  | 76 |
| 5. CONCLUSIONES .....  | 85 |
| Eventos en los que se ha participado .....                                 | 87 |
| Trabajos a futuro .....  | 89 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA .....  | 90 |
| Anexos .....   | 96 |

## ÍNDICE DE FIGURA

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 2.1.</b> Polimerización de un monómero vinílico vías radicales libres.....  | 7  |
| <b>Figura 2.2.</b> Polimerización del acrilato de butilo vía radicales libres .....   | 9  |
| <b>Figura 2.3.</b> Se muestran las etapas de la polimerización vía radicales libres. Donde I representa el iniciador, R· al radical libre formado en la descomposición del primero, M el monómero .....   | 10 |
| <b>Figura 2.4.</b> A). Dos líquidos inmiscibles fase 1 y fase 2, no emulsificados. B). Emulsión de fase 1 dispersada en fase 2. C). La emulsión inestable se separa progresivamente. D). El tensoactivo o surfactante ayuda a que se establezca la emulsión [15]..... | 12 |
| <b>Figura 2.5.</b> Representación esquemática de la polimerización en emulsión [18],[3].<br>.....   | 14 |
| <b>Figura 2.6.</b> Estructura esquemática del surfactante Dodecil sulfato sódico (SDS) [18].....  | 15 |
| <b>Figura 2.7.</b> Estructura del cloruro de benzalconio y el bromuro de hexadecil trimetilamonio [20].....   | 15 |
| <b>Figura 2.8.</b> Estructura del octil glucósido [20]. .....   | 16 |
| <b>Figura 2.9.</b> Mecanismo del emulsificante para formar las micelas en el proceso de polimerización en emulsión [23]. .....  | 17 |
| <b>Figura 2.10.</b> Representación de matriz y refuerzo [26]. .....   | 19 |
| <b>Figura 2.11.</b> Principales materiales compuestos (cerámica, metales y polímeros)<br>.....  | 20 |
| <b>Figura 2.12.</b> Modelo de la estructura wuersita de ZnO [43]. .....   | 25 |
| <b>Figura 3.13.</b> Síntesis de nanopartículas de ZnO por el método sol-gel.....  | 34 |
| <b>Figura 3.14.</b> Polimerización del acrilato de butilo por emulsión vía FRP.....   | 36 |
| <b>Figura 3.15.</b> Composito de poliacrilato de butilo más nanopartículas de óxido de zinc. ....   | 37 |
| <b>Figura 3.16.</b> Vidrios FTO expuestos a una lampara UV y eV.....  | 38 |
| <b>Figura 3.17.</b> Representación esquemática de la Ley de Bragg.....  | 41 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 3.18.</b> Equipo de espectrofotómetro UV-Vis, con esfera de integración, en el lado derecho es donde se coloca la muestra .....   | 42 |
| <b>Figura 3.19.</b> Espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) .....  | 44 |
| <b>Figura 3.20.</b> Espectroscopio FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) ....  | 46 |
| <b>Figura 3.21.</b> Equipo Nano Zetasizer Malvern, modelo ZEN 3600 .....  | 47 |
| <b>Figura 3.22.</b> Máquina de prueba de fuerza, utilizada para medir la adhesión. ....   | 49 |
| <b>Figura 4.23.</b> Difractograma de ZnO sintetizado vía sol-gel. pH 9.....   | 52 |
| <b>Figura 4.24.</b> Gráfica de Kubelka Munk para la muestra de ZnO .....  | 54 |
| <b>Figura 4.25.</b> Espectro Infrarrojo en placas de KBr para la muestra ZnO en MeOH .....  | 56 |
| <b>Figura 4.26.</b> Emulsión a 30 % de monómero.....  | 61 |
| <b>Figura 4.27.</b> En la figura a se observa la polimerización en emulsión, en la figura b presenta el resultado de la emulsión a 6 y 10 h observándose que la de 6h se mantiene homogénea y a 10h tiene separación de fases.....                | 62 |
| <b>Figura 4.28.</b> Medición de las micelas a 6 h.....  | 63 |
| <b>Figura 4.29.</b> Medición de las micelas a 10 h.....   | 63 |
| <b>Figura 4.30.</b> Espectro infrarrojo/ATR con diamante para la muestra de poliacrilato de butilo. ....  | 64 |
| <b>Figura 4.31.</b> Incorporación de las nanopartículas en la emulsión y los látex resultantes de PBA, así como los compósitos con diferente porcentaje en peso de las nanopartículas (lado izquierdo, 1%, 0.5%, 0.3% y 0 % respectivamente)..... | 65 |
| <b>Figura 4.32.</b> El portaobjetos “a” se aplicó únicamente PBA y en el portaobjetos “b” se aplicó el compuesto PBA/ZnO 0.3% w/w.....  | 66 |
| <b>Figura 4.33.</b> Espectros de infrarrojo de película de látex obtenida de la emulsión del PBA/ZnO 0.0%, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1.0%. ....   | 68 |
| <b>Figura 4.34.</b> En la figura “A” se observan los cristales FTO con y sin nanopartículas Antes de ser expuestos a la luz UV y eV por 30 minutos y en la figura “B” después de exponer a luz UV y eV por 30 minutos. ....                       | 69 |
| <b>Figura 4.35.</b> a) antes de la exposición al Sol b) después de dos semanas al Sol70   |    |
| <b>Figura 4.36.</b> Ensayo de cortadura de uniones a solape .....   | 72 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 4.37.</b> Las 4 muestras pegadas (PBA/ZnO 0.0%, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1%) .....  | 73 |
| <b>Figura 4.38.</b> Proceso de separación de muestras en la maquina universal. Se observa la prensa, la muestra prensada y la muestra separada. .... | 74 |
| <b>Figura 4.39.</b> Prueba de tensión del composito (PBA/ZnO 0.0%, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1%) .....                                     | 75 |
| <b>Figura 4.40</b> Cadenas del polímero con y sin NPs .....  | 76 |
| <b>Figura 4.41.</b> Se observa la aplicación de nuestras muestras en pasta cerámica y de barro rojo. ....  | 77 |
| <b>Figura 4.42.</b> Pasos para calcular la porosidad de un material ( $W_d$ , $W_s$ y $W_w$ respectivamente). ....                                   | 78 |
| <b>Figura 4.43.</b> Las nanopartículas con en polímero forman un nanocompuesto, el cual entre mas NPs tiene mayor capacidad de sellar. ....          | 80 |
| <b>Figura 4.44.</b> Porcentajes de la pasta cerámica comparado con una y dos capas de la emulsión.....   | 81 |
| <b>Figura 4.45.</b> Porcentaje en las distintas muestras de barro rojo, así como sus cambios entre una y dos capas del recubrimiento.....            | 84 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 3.1.</b> Formulación propuesta para la polimerización en emulsión .....        | 35 |
| <b>Tabla 4.2.</b> Variación de condiciones que se trabajaron .....                      | 58 |
| <b>Tabla 4.3.</b> Muestra con una capa de recubrimiento en <b>pasta Cerámica</b> .....  | 79 |
| <b>Tabla 4.4.</b> Muestra con dos capas de recubrimiento en <b>pasta Cerámica</b> ..... | 80 |
| <b>Tabla 4.5.</b> Muestra con una capa de recubrimiento en <b>Barro rojo</b> .....      | 82 |
| <b>Tabla 4.6.</b> Muestra con dos capas de recubrimiento en <b>Barro rojo</b> .....     | 83 |

## DEDICATORIA

A mi padre Manuel Montero Saínes, quien siempre confió en mí, me dio su apoyo incondicional y siempre estuvo presente en cada logro, tú me motivas a ser mejor persona cada día. Donde quiera que estés papá quiero decirte que te amo y siempre pienso en ti, tú me mantienes de pie. GRACIAS

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante la realización de esta maestría.

Se agradece al proyecto 095 de la convocatoria CIIC UGTO 2019 (Interacción de nanopartículas de óxidos metálicos soportados en matrices poliméricas para el desarrollo de compósitos conductores).

Agradecimiento al proyecto IJ 236 2019 de la convocatoria de la SICES del estado de Guanajuato.

Agradezco al proyecto CIIC UGTO 44/2020 titulado “Obtención de nanocompositos poliméricos vía procesos de polimerización heterofásica para el desarrollo de protección de superficies”

Gracias a mis asesores Dra. María del Rosario Galindo González, Dra. Rosalba Fuentes Ramírez y Dr. David Contreras López, por todos sus conocimientos compartidos, el tiempo dedicado, la paciencia, no existen palabras que puedan expresar todo el agradecimiento y admiración que siento por ustedes, son grandes personas con una humanidad impresionante.

Al Q. Fernando de Jesús Amézquita y la M.C.F. Diana Mendoza Olivares, por su apoyo y por facilitar los equipos para pruebas de caracterización.

A la Dra. Rebeca Yasmín Pérez Rodríguez del laboratorio de Servicios de espectroscopía, cromatografía y calorimetría, DCNyE, Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato, por su apoyo en las pruebas de UV-VIS.

Al Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera del CIO por su apoyo con el equipo de dispersión de luz.

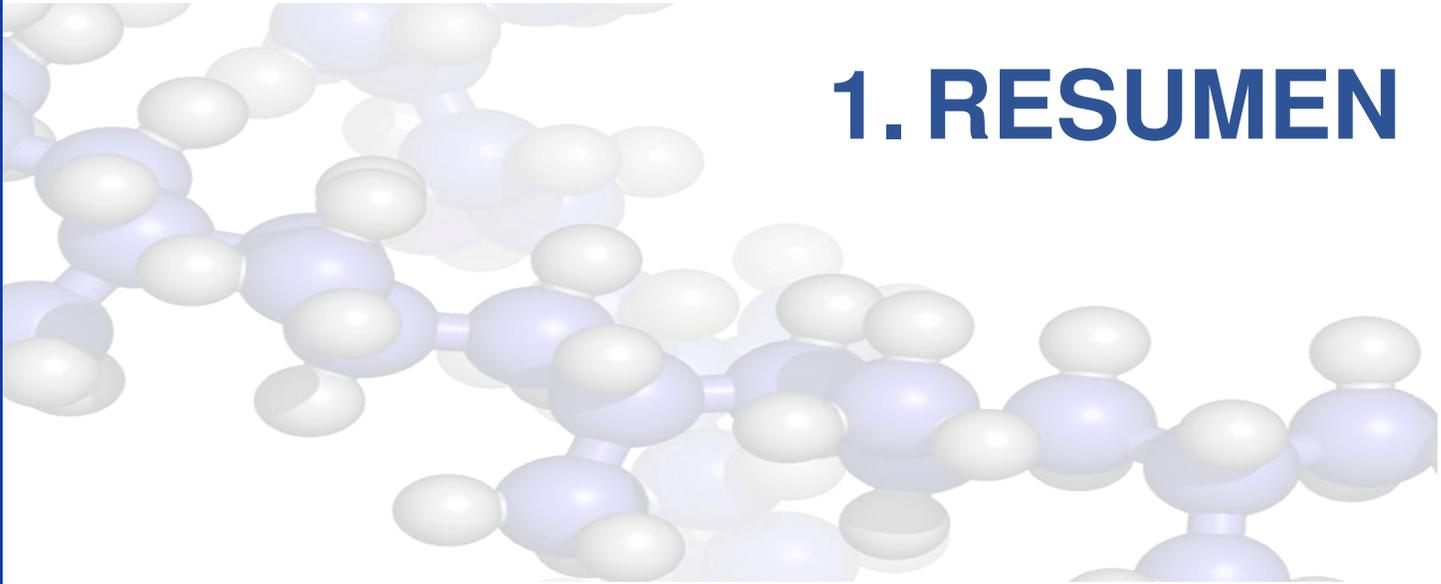
Agradezco a mis sinodales Dr. Antonio Martínez Richa, Dra. Adriana Medina Ramírez, Dr. Juan Antonio Sánchez Márquez y Dr. Zeferino Gamiño Arroyo por su tiempo dedicado a la revisión y comentarios aportados para la mejora del presente trabajo.

Agradezco a mi familia por todo su amor, apoyo y confianza puestos en mí, les agradezco por soportarme en mis malos momentos y no perderme la paciencia, por toda esas platicas de ánimo que me brindaron.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio por todo su apoyo, consejos, platicas y buenos momentos compartidos. Gracias por su buena amistad.

Gracias a todos aquellos doctores que compartieron su conocimiento, impartieron alguna materia y me dieron algún consejo.

Gracias a mis compañeros de posgrado, especialmente a mis amigos que siempre estuvieron ahí para apoyarme y motivarme en mis buenos y malos momentos.



# 1. RESUMEN

La imperante necesidad de preservar el aspecto o estado físico de las superficies de uso industrial o doméstico ha llevado a la comunidad científica y empresarios al desarrollo de materiales compuestos basados en la nanotecnología, que logren una sinergia que resulte rentable.

Por tal motivo, en el presente trabajo se atendió la problemática de conservación de superficies, con el desarrollo de un compuesto (polímero-ZnO), protector a los rayos UV. Para prevenir la decoloración y pérdidas en sus propiedades mecánicas. El material que se obtuvo en este trabajo de investigación ayuda a conservar sus características iniciales del objeto a proteger por más tiempo tales como tonalidad, brillo, y retarda la degradación, aumentando su vida útil. Para el desarrollo del material compuesto se usó una matriz de poliacrilato de butilo reforzado con nanopartículas de óxido de zinc, con la finalidad de que este último le dé a la matriz polimérica, las características que posee. Cabe señalar que, el óxido de zinc es un material fotoactivo por excelencia que a escala nanométrica sus propiedades se ven magnificadas. Además de la resistencia a la radiación UV, es un material que también posee otras características que benefician al polímero, como propiedades antibacteriales, anticorrosivas.

Las nanopartículas fueron sintetizadas por el método sol-gel, el cual no requiere el uso de tensoactivos y es fácilmente escalable. La incorporación de las nanopartículas se realizó en poliacrilato de butilo (PBA), debido a que este polímero es muy utilizado en las dispersiones superficiales que se emplean para la fabricación de telas, cueros, pinturas y adhesivos. El PBA se obtuvo por radicales libres convencionales bajo el proceso en emulsión. Este método resulta más ecológico ya que es a base de agua y también es fácilmente escalable.

El óxido de zinc fue caracterizado por espectroscopia UV-Vis, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El *Band Gap* calculado fue de 3.16 eV, el cual se aproxima aceptablemente al reportado en la bibliografía, que es de 3.33 eV [1]. Se evaluó el efecto de la

concentración de NPs de ZnO al 0.3%, 0.5% y 1% p/v, en poliacrilato de butilo al 25% de sólidos, obteniendo así el nanocomposito esperado.

Así mismo, se evaluaron las propiedades físicas y mecánicas del recubrimiento. Los polímeros con, y sin nanopartículas fueron aplicados en superficies de diferentes sustratos (vidrio, madera, acrilato y metal), y se observó que al ser expuestas a la radiación solar existe una protección a la radiación con los materiales que poseen la incorporación de las nanopartículas de ZnO. Aunado a que las nanopartículas hacen al PBA más alcalino cambiando su pH (esto es más notable en el caso de la superficie del metal), notándose que cuando sólo existe únicamente poliacrilato de butilo, el metal se corroe y entre mayor es la concentración de las nanopartículas en la matriz polimérica, el metal se percibe que es más lustroso. La adhesión también se ve alterada por la modificación de las nanopartículas presentándose una mayor adhesión en el PBA-npZnO con 1% de nanopartículas. Esto es debido a que la modificación de las nanopartículas disminuye la presencia de grupos OH superficiales los cuales son responsables de la adhesión.

## ACRÓNIMOS

|   |  |
|---|--|
| BA  | Acrilato de butilo   |
| CeO <sub>2</sub>                              | Oxido de cerio   |
| CMC   | Concentración micelar crítica                                      |
| DRX   | Difracción de Rayos X  |
| eV  | Electronvoltio   |
| FRP   | Polimerización por radicales libres                                |
| FTO   | Óxido de estaño dopado con flúor                                   |
| FT-IR   | Espectroscopia de absorción infrarroja por transformada de Fourier |
| KBr   | Bromuro de potasio   |
| K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>  | Persulfato de potasio  |
| MeOH  | Metanol  |
| NaOH  | Hidróxido de sodio   |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Persulfato de sodio  |
| NPs   | nanopartículas   |
| PBA   | Poliacrilato de butilo   |
| PS  | Poliestireno   |
| PU  | Poliuretano  |
| SBR   | Caucho estireno-butadieno  |
| SDS   | Dodecilsulfato Sódico  |
| T <sub>g</sub>                                | Temperatura de transmisión vítrea                                  |
| UV  | Radiación ultravioleta   |
| UV-Vis  | Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa                       |
| ZnO   | Oxido de zinc  |



## 2. INTRODUCCIÓN

## 2.1 Generalidades

Los avances en la ciencia y en la tecnología han permitido el desarrollo de nuevos materiales tanto a macro como a microescala. Se han realizado una gran variedad de materiales los cuales hacen más fácil la vida.

El auge de la nanotecnología ha traído consigo el desarrollo de diversas tecnologías, capaces de mejorar aspectos como la durabilidad o confort, con ello varias industrias se han visto beneficiadas; entre ellas se encuentra la fabricación de polímeros con diferentes mejoras, como mayor resistencia a la corrosión, mayor durabilidad, más biodegradable, más resistentes a la radiación UV [2].

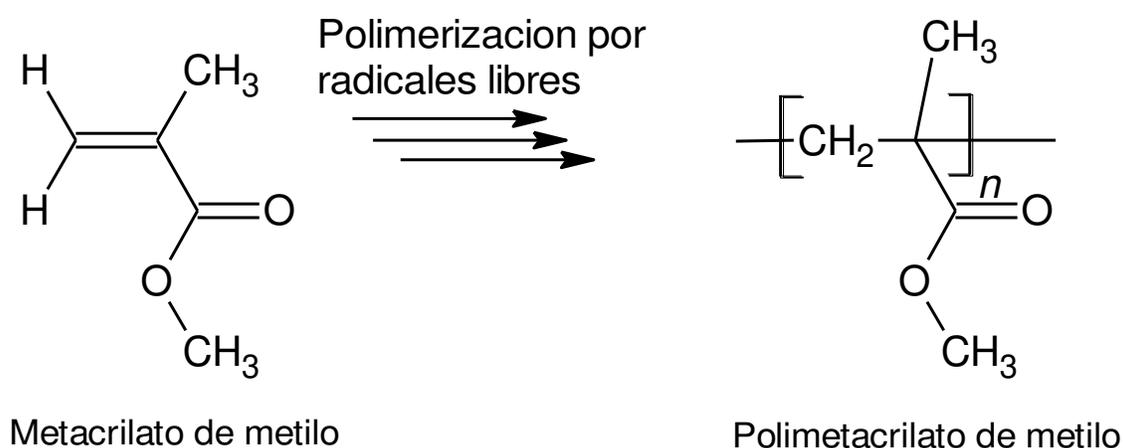
Como punto referente, se tiene que después de la Segunda Guerra Mundial, algunos de los procesos de polimerización surgieron para emular muchas de las características de un polímero natural, es así que, la emulsión se convirtió en un proceso muy empleado a nivel industrial por la facilidad de producir materiales a partir de monómeros vinílicos; esto es, contienen en su estructura molecular un doble enlace  $C=C$  ( $-CH=CH_2$ ) [3].

Debido a la facilidad del control de reacción por el proceso en emulsión, es posible obtener de manera simultánea altos pesos moleculares del polímero deseado, así como altas velocidades de reacción y excelente transferencia de calor en reactores de mayor volumen, en contraste a los otros procesos de polimerización. Así, este es el medio idóneo de modificar la formulación inicial para hacerla más versátil y producir nuevos materiales poliméricos con características atractivas para su aplicación [3].

Cabe mencionar que los polímeros que se utilizan como recubrimientos o adhesivos en diferentes superficies como plásticos, metales, madera, cristales entre otros y que al mismo tiempo se encuentran expuestos a la radiación solar, sufren daños estructurales con el tiempo. Esto es causado en gran medida por la radiación ultravioleta (UV), provocando que tengan un gran desgaste y pérdida de sus propiedades originales, dicho lo anterior en el presente proyecto se buscó un

material polimérico que ofrezca una mejor resistencia a la radiación UV, así como aumentar la vida útil de las superficies de los sustratos a proteger [4].

Los polímeros más utilizados en la fabricación de recubrimientos y adhesivos son los poliacrilatos. Debido a la alta reactividad del doble enlace de los carbonos, los acrilatos polimerizan fácilmente como se presenta en la **Figura 2.1**. Los acrilatos y metacrilatos dan polímeros que exhiben una excelente transparencia y propiedades que los han hecho de interés en una amplia variedad de aplicaciones y pueden tener una gran variedad de usos [5, 6].



**Figura 2.1.** Polimerización de un monómero vinílico vías radicales libres

El monómero acrílico más importante para la elaboración de pinturas, recubrimientos y adhesivos es el acrilato de butilo con fórmula  $C_7H_{12}O_2$  (BA) la cual se observa en la **Figura 2.2 a**, esto se debe principalmente a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , tan baja de su polímero (temperatura en la cual el polímero sólido duro, rígido y frágil pasa a un estado elástico). Esto ocasiona que el polímero sea elástico a temperaturas bajas, lo cual amplía su uso como materia prima para la elaboración de los mencionados productos. Por otra parte, la solubilidad del acrilato de butilo en el agua es mayor a la del estireno, pero mucho menor que la del acetato de vinilo. Comparado con otros monómeros comerciales, pocos estudios se han reportado para la polimerización en emulsión de este monómero [7].

### 2.1.1 Compuestos acrílicos

Los compuestos acrílicos son polímeros que se ablandan o funde con el calor, impermeables al agua y presentan baja densidad. Estas cualidades los hacen idóneos para fabricar distintos objetos entre los que se incluyen materiales moldeados, adhesivos y fibras textiles, estas fibras se utilizan para fabricar tejidos duraderos y de fácil lavado. Las pinturas acrílicas secan rápidamente sin cambiar de color y no se oscurecen con el tiempo [5, 8].

Las dispersiones de copolímeros de acrilato usualmente contienen emulsificantes y pueden ser extendidos con pigmentos, pero requieren auxiliares para mejorar su reología. Los copolímeros con alto contenido de estireno tienden a pigmentarse el color amarillo con la luz UV y por lo tanto solo se utilizan para pinturas de interiores. Las dispersiones de acrilatos puros se utilizan en pinturas brillantes [9].

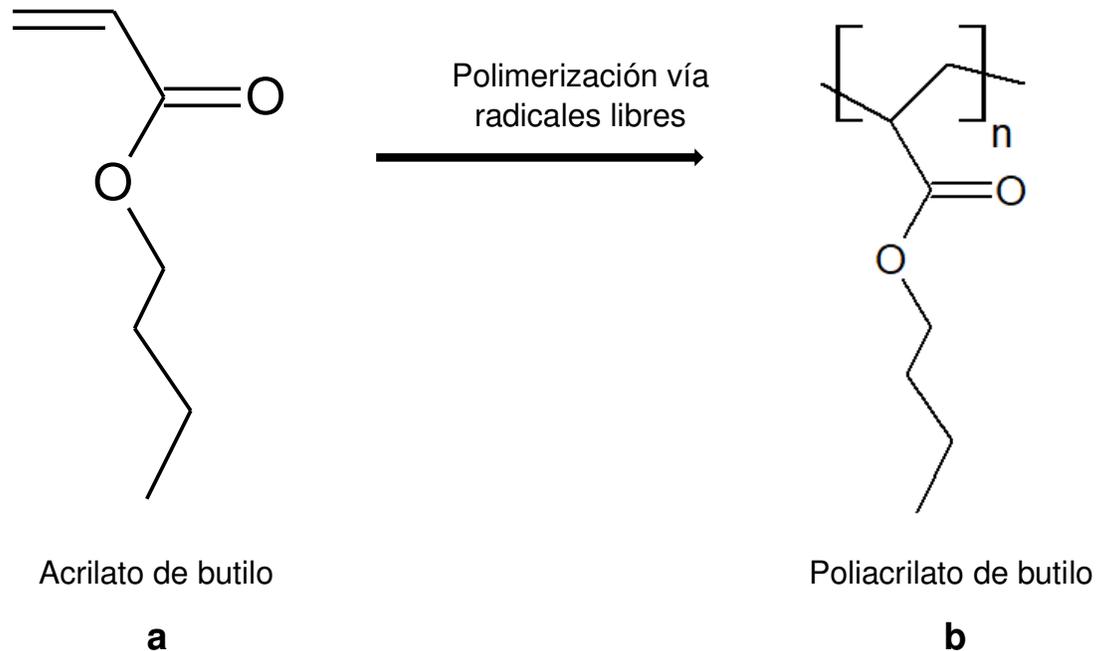
Las reacciones de polimerización son muy variadas y sus mecanismos de reacción obedecen a la estructura química de los monómeros que les dan origen. En este caso de estudio, se llevó a cabo la polimerización del acrilato de butilo.

### 2.1.2 Acrilato de butilo

También conocido como acrilato de n-butilo, con fórmula condensada  $C_7H_{12}O_2$ .

El acrilato de n-butilo se emplea principalmente en la fabricación de fibras sintéticas y en dispersiones de polímeros que se emplean para la fabricación de telas, cuero, pinturas y adhesivos. Este monómero imparte flexibilidad, resistencia al agua y transparencia a los polímeros. Se utiliza para curar materiales poliméricos [6]. Se utiliza también en la preparación de polímeros y copolímeros junto con el ácido acrílico y sus derivados. Es una sustancia ligeramente tóxica para la piel y los ojos, así como el tracto respiratorio.

Existen diferentes maneras de polimerizar los acrilatos, siendo uno de los más usados la polimerización por emulsión por la gran variedad de ventajas que tiene. En el caso del acrilato de butilo debido a que cuenta con un doble enlace es fácilmente polimerizado vías radicales libres, la reacción se presenta en la **Figura 2.2.**



**Figura 2.2.** Polimerización del acrilato de butilo vía radicales libres

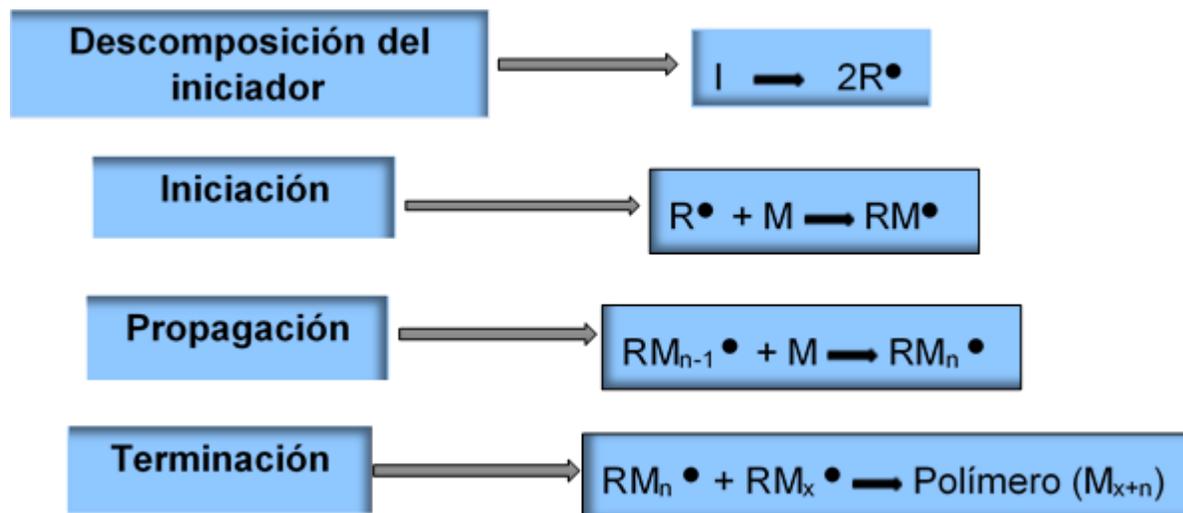
### 2.1.3 Polimerización por radicales libres.

La polimerización por radicales libres es un tipo de poliadición, el cual es un proceso con mucha utilidad para una diversidad de productos comerciales. Más del 50% de los polímeros sintetizados a nivel mundial se generan por esta vía. Entre las ventajas que presenta la polimerización por radicales libres pueden mencionarse: que es altamente tolerante a impurezas, se puede llevar a cabo en presencia de agua, tolerante a una amplia variedad de grupos funcionales, además de ser escalable a nivel industrial [10],[11].

### 2.1.4 Mecanismo de la polimerización

El mecanismo de polimerización que se lleva a cabo por radicales libres convencionales (FRP), implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero, el cual es capaz de disgregarse en dos fragmentos llamados radicales libres. Esta desagregación se da en forma especial, ya que cada uno de los fragmentos termina con un solo electrón desapareado.

Cuando uno de los radicales libres se acerca al grupo vinílico del monómero, el monómero reparte los electrones de su doble enlace, de tal modo que forma un nuevo enlace con el radical libre, permitiendo que quede un electrón desapareado. Este nuevo electrón desapareado reacciona con otro monómero de la misma manera y la cadena va aumentando su tamaño. La reacción termina cuando la cadena reacciona con otro radical libre, o con otra cadena. Se lleva a cabo mediante tres etapas bien diferenciadas: iniciación, propagación y terminación. Como se muestra en la **Figura 2.3**.



**Figura 2.3.** Se muestran las etapas de la polimerización vía radicales libres. Donde *I* representa el iniciador, *R·* al radical libre formado en la descomposición del primero, *M* el monómero

- a) **Iniciación:** Esta fase involucra la creación del centro activo del radical libre y normalmente tiene lugar en dos pasos. El primero es la formación de radicales libres a partir del iniciador y el segundo es la adición de uno de estos radicales libres a una molécula de monómero.
- b) **Propagación:** En esta etapa se van añadiendo moléculas de monómero al monómero radical formado en la etapa de la iniciación y la cadena va creciendo.
- c) **Terminación:** En esta etapa se termina el crecimiento de la cadena del polímero. Los dos mecanismos más comunes de la terminación implican la reacción bimolecular de las cadenas crecientes del polímero. La combinación involucra el acoplamiento de dos cadenas crecientes para formar una sola molécula de polímero [12, 13].

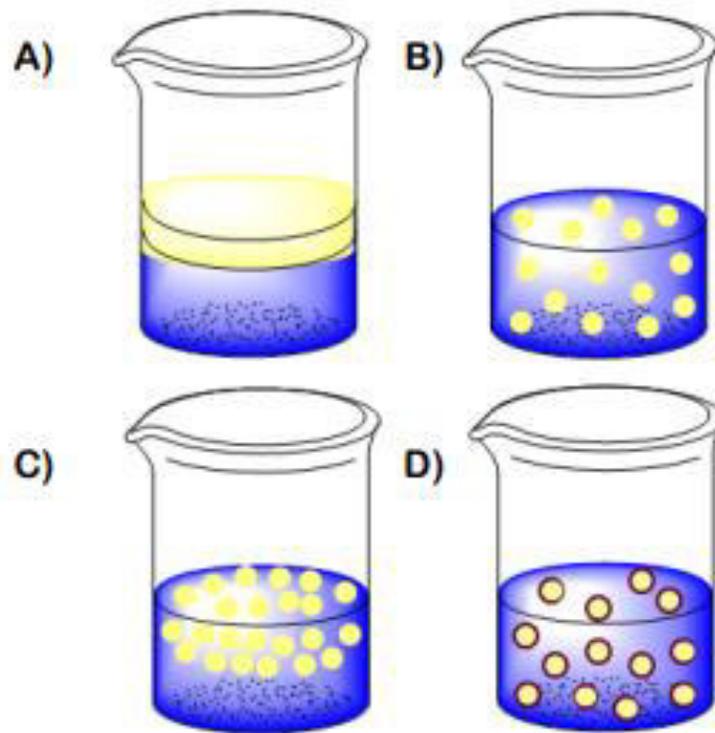
La polimerización por emulsión es uno de los procesos que más comúnmente utiliza el mecanismo por radicales libres.

La polimerización por emulsión es una técnica por la cual se produce un polímero o copolímero de adición en un sistema de dos fases. Su aplicación requiere la emulsificación del monómero en un medio, por lo general agua, a base del uso de emulsificantes.

### 2.1.5 Emulsión

Las emulsiones son sistemas heterogéneos de un líquido en otro líquido, los cuales son inmiscibles. Para que las emulsiones sean sistemas estables hace falta de un tercer componente que disminuya la tensión superficial de la interfase que se encuentra entre los dos líquidos llamada tenso activo [14]. El sistema se observa en la **Figura 2.4**. A diferencia de la suspensión, las partículas de la fase dispersa tienen un diámetro del orden de micras. Independientemente que se trate de una

polimerización el límite entre la suspensión y la emulsión no está bien determinado. Para definir una emulsión, se necesita conocer la acción del agente emulsificante.



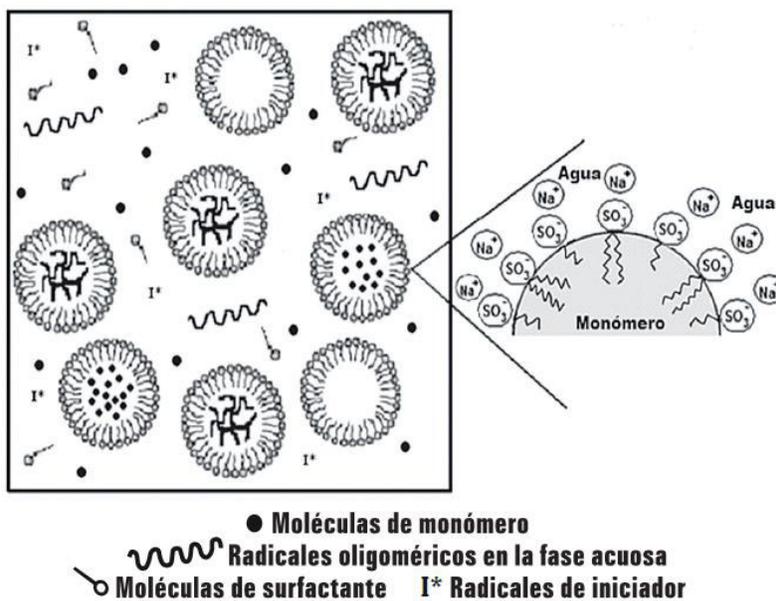
**Figura 2.4.** A). Dos líquidos inmiscibles fase 1 y fase 2, no emulsificados. B). Emulsión de fase 1 dispersada en fase 2. C). La emulsión inestable se separa progresivamente. D). El tensoactivo o surfactante ayuda a que se establezca la emulsión [15].

### 2.1.5 Polimerización por emulsión

La polimerización en emulsión es un proceso químico único ampliamente utilizado para producir resinas a base de agua con determinadas propiedades coloidales y fisicoquímicas. Este proceso heterogéneo de polimerización por radicales libres implica la emulsificación del monómero relativamente hidrófobo en agua mediante un agente emulsionante, seguido de la reacción de iniciación con un iniciador insoluble en agua, por ejemplo, persulfato de sodio (NaPS). Los monómeros típicos

utilizados en la polimerización en emulsión incluyen butadieno, estireno, acrilonitrilo, esteres del ácido acrílico, esteres de ácido metacrílico, acetato de vinilo y cloruro de vinilo [16]. Estos polímeros en emulsión encuentran una amplia gama de aplicaciones tales como cauchos sintéticos, termoplásticos, recubrimientos, adhesivos, aglutinantes, modificadores reológicos, pigmentos plásticos, estándares para la calibración de instrumentos, pruebas de inmunodiagnóstico, soportes poliméricos para la purificación de proteínas y sistema de administración de fármacos. Muchos de estos polímeros se utilizan como materiales sólidos y deben aislarse de la dispersión acuosa después de la polimerización. En otros casos, la dispersión misma es el producto final [3]. A la solución obtenida mediante la polimerización en emulsión se le conoce como látex, definiéndose ésta como una dispersión coloidal de partículas de polímero en un medio acuoso; dicho material es la base para la fabricación de recubrimientos como: pinturas, adhesivos, impermeabilizantes, selladores, texturas. En general, los látexes contienen alrededor de 40 a 60% de sólidos poliméricos y comprenden una gran población de partículas de polímero disperso en la fase acuosa (aproximadamente  $10^{15}$  partículas por mL de látex). El tamaño de partícula se encuentra dentro del intervalo de 10-1000 nm de diámetro y son generalmente esféricas [3].

A más de medio siglo, aún no han sido aclarados completamente todos los aspectos de la reacción en la polimerización en emulsión, una de las razones principales se debe a la multiplicidad de los reactivos, aditivos y fenómenos involucrados en el sistema de reacción que interactúan entre sí. Con el objeto de entender el mecanismo de la polimerización en emulsión es necesario comenzar por simplificar y definir un sistema "ideal", el cual contiene sólo los ingredientes necesarios: agua, monómero, surfactante y un iniciador formador de radicales libres en la **Figura 2.5** se presenta una representación de esta polimerización [17].

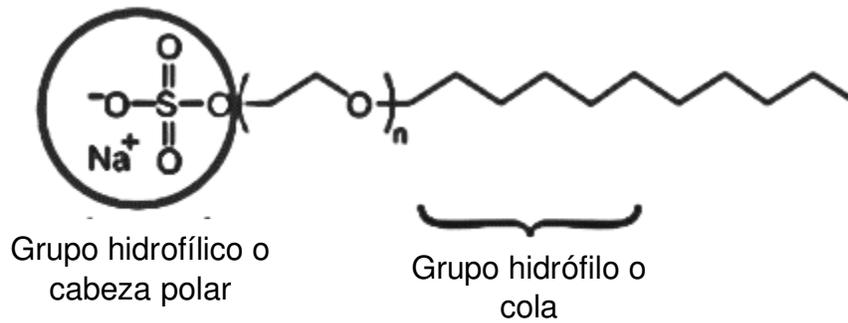


**Figura 2.5.** Representación esquemática de la polimerización en emulsión [18],[3].

Las emulsiones son mezclas de dos líquidos inmiscibles, y en algunos casos se trata de una fase líquida en forma de gotas dentro de otra fase líquida, denominada fase continua. Las dos fases son inmiscibles entre sí y por lo general presentan una apariencia blanca lechosa. Se pueden preparar emulsiones con un amplio intervalo de viscosidades desde bajas semejante al agua hasta muy altas como la mayonesa. Para obtener una emulsión en general es necesario ingresar al sistema un surfactante como el que se encuentra en la **Figura 2.6**, estos compuestos poseen una estructura química que consiste en un componente que tiene atracción por el medio disperso (aceite), normalmente llamado grupo hidrófobo o cola hidrocarbonada y otro componente que tiene atracción por el medio continuo (agua), llamado grupo hidrofílico o cabeza polar [3].

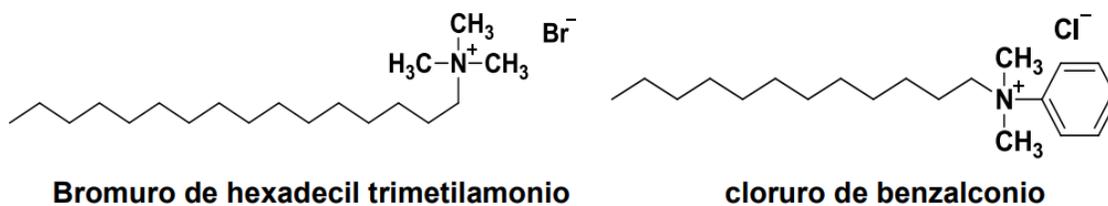
Los surfactantes se clasifican con base en su capacidad de disociación en agua ya que es el principal medio de aplicación de los surfactantes como se muestra a continuación, surfactante aniónico, surfactante catiónico, surfactante no—iónico, surfactante anfotérico (o zwitteriónico)[19],[20]. A continuación, algunos ejemplos:

Surfactante aniónico: En solución se disocian en un anión anfifílico (responsable de la actividad superficial) y un contraión catiónico, que suele ser un metal alcalino (sodio, potasio) o un amonio cuaternario. Por ejemplo: Dodecil sulfato sódico (SDS) [21].



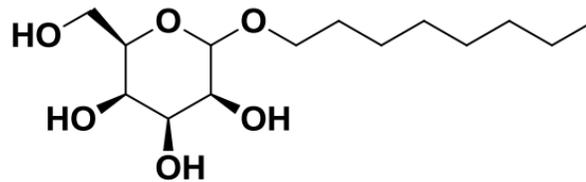
**Figura 2.6.** Estructura esquemática del surfactante Dodecil sulfato sódico (SDS) [18].

Surfactante Catiónico: Se disocian dando lugar a un catión anfifílico y un contraión aniónico, que suele ser un halogenuro. La mayoría de surfactantes catiónicos son compuestos nitrogenados tales como sales de amonio y sales de amonio cuaternario. Entre los más comunes se encuentra el cloruro de benzalconio y el bromuro de hexadecil trimetilamonio como se muestra en la **Figura 2.7**.



**Figura 2.7.** Estructura del cloruro de benzalconio y el bromuro de hexadecil trimetilamonio [20].

Surfactante No iónico: Estos surfactantes no se ionizan en solución acuosa ya que su grupo hidrofílico (alcohol, fenol, éter, éster o amida) no se puede dissociar y por tanto, no se ven afectados por el pH de la solución. Son ampliamente utilizados en preparaciones farmacéuticas, así como en la industria alimentaria y cosmética dada su baja toxicidad. Por ejemplo, el octil glucósido la cual se observa en la **Figura 2.8**.



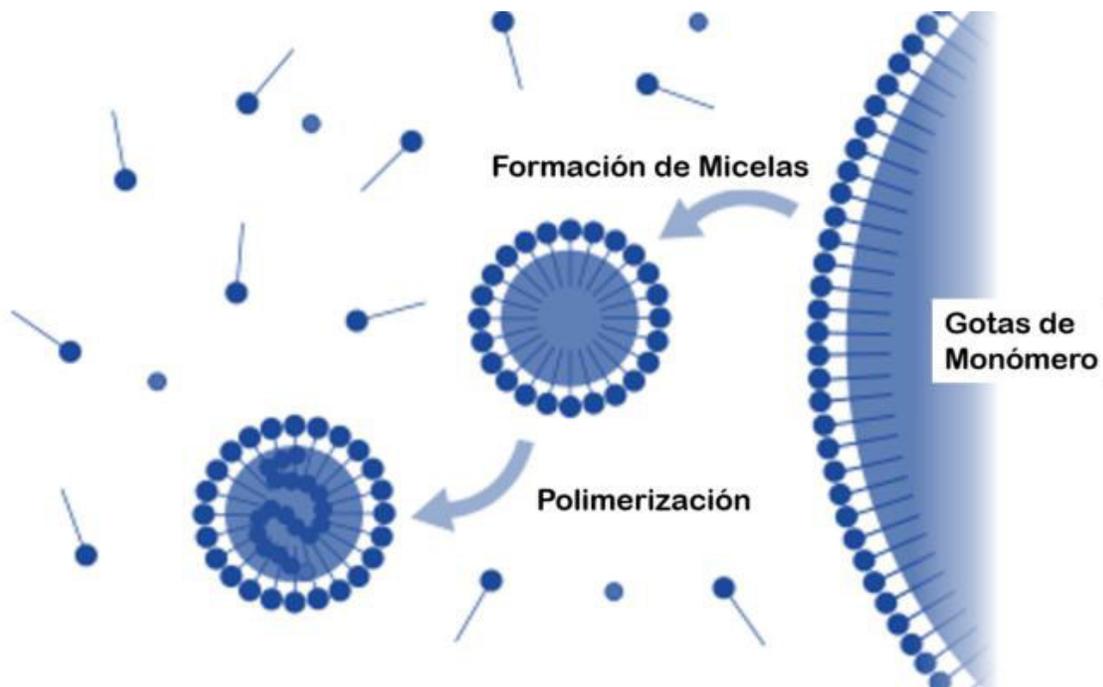
**Octil glucósido**

*Figura 2.8. Estructura del octil glucósido [20].*

Los polímeros obtenidos mediante el proceso de polimerización en emulsión se caracterizan por ser dispersiones coloidales de partículas muy pequeñas de polímero en un medio continuo (usualmente agua) y lo que se obtiene es un látex. ejemplo de este tipo de materiales es el caucho natural producido por el árbol de caucho.

Una molécula de emulsificante (surfactante o emulgente) consiste en una larga cadena hidrocarbonada de naturaleza hidrófoba con un extremo hidrófilo. Al añadir pequeñas cantidades de emulsificante al agua, este se reparte entre la fase acuosa donde sus moléculas están individualizadas, y las interfases del sistema (adsorbidas en las gotas de monómero y/o en las partículas de polímero y/o en la interfase líquido/gas). Al aumentar la cantidad de emulsificante su concentración en el agua aumenta y por encima de cierto valor, las moléculas de emulsificante forman agregados llamados micelas como se observa en la **Figura 2.9**. En ellas el grupo hidrófobo de la molécula se dispone orientado hacia el interior y el grupo hidrófilo

dirigido hacia la fase acuosa. La concentración de emulsificante a la que se forman las micelas corresponde a la concentración de saturación del emulsificante en el agua y se denomina concentración micelar crítica (CMC). Su valor depende de la naturaleza del emulsificante y de la presencia de electrolitos en el medio acuoso [22].



**Figura 2.9.** Mecanismo del emulsificante para formar las micelas en el proceso de polimerización en emulsión [23].

Las emulsiones pueden ser modificadas con NPs, esto permite la creación de nuevos materiales reforzados más resistentes y con mejores propiedades mecánicas, tal es el caso de recubrimientos reforzados con NPs de ZnO para que sean más resistentes a la radiación UV.

Cuando los polímeros son reforzados con nanopartículas, se obtiene como resultado un compuesto o nanocompuesto.

### 2.1.6 Compósito

Un material compuesto o compósito se obtiene de la mezcla de dos o más materiales, de modo que tiene propiedades y características mejoradas que las de los materiales por separado, lo que hace que su utilización cada vez sea más imponente sobre todo en aquellas piezas en las que se necesitan propiedades combinadas, en la que un material (polímero, metal o cerámico) por sí solo no nos puede brindar. Las propiedades que se obtienen son un producto de la combinación de los refuerzos que se utilicen y de la matriz que soporta al refuerzo en los materiales compuestos, el cual también juega un papel importante en la aplicación por lo que resulta necesario hacer referencia a las propiedades que se obtienen al combinar refuerzo-matriz [24].

Existen muchos compósitos en lo cotidiano. El concreto es un compósito. Está formado por cemento, grava y arena, y a menudo contiene varillas de acero en su interior para refuerzo. Otros compósitos están constituidos por una lámina de poliéster y una fina lámina de aluminio formando un sándwich [25].

Los materiales compuestos son combinaciones macroscópicas de dos o más materiales diferentes para que se mejoren mutuamente, pero manteniendo identidades distintas en el producto final, teniendo una interfase discreta y reconocible que los separa. Debido a ello, son heterogéneos [24].

Si bien algunos materiales compuestos son naturales (como la madera o el hueso), la gran mayoría de los materiales compuestos utilizados en la actualidad son diseñados y fabricados por el hombre. Así que un material compuesto no es un material donde los átomos o las moléculas se unen químicamente para hacer algo muy diferente, ni una mezcla donde un material se mezcla con otro.

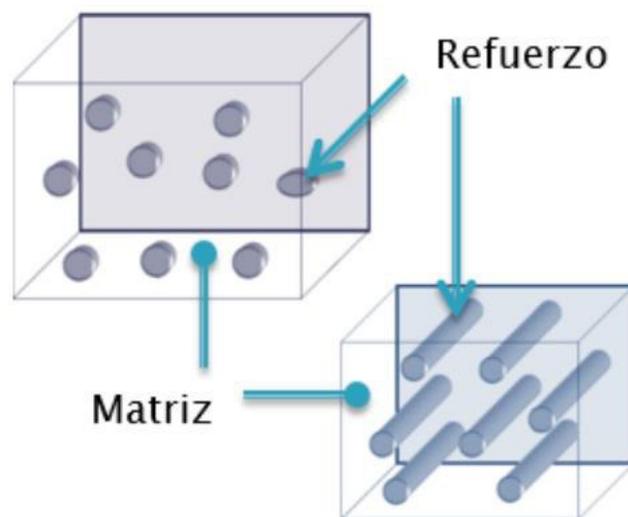
Estos materiales surgen de la necesidad de obtener materiales con una combinación de propiedades que difícilmente se encuentren en los cerámicos, los plásticos o los metales.

Por ejemplo, en la industria del transporte son necesarios materiales ligeros, rígidos, resistentes al impacto y que resistan bien la corrosión y el desgaste, propiedades

éstas que rara vez se dan juntas; por lo que se diseña un material según la aplicación para la cual se necesitan.

A pesar de haberse obtenido materiales con unas propiedades excepcionales, utilizar estos materiales en aplicaciones prácticas no siempre es factible dado que se trata, en general, de materiales caros, de difícil fabricación.

Una característica de todos los materiales compuestos es que, en cada uno de ellos, se pueden distinguir dos componentes bien diferenciados: la matriz y el refuerzo o fase discontinua la **figura 2.10** muestra el esquema o representación de estos materiales.



**Figura 2.10.** Representación de matriz y refuerzo [26].

En el presente trabajo, se presenta la preparación de un material compuesto en el que la matriz es poliacrilato de butilo, y el refuerzo las nanopartículas de óxido de zinc.

#### 2.1.6.1 La matriz

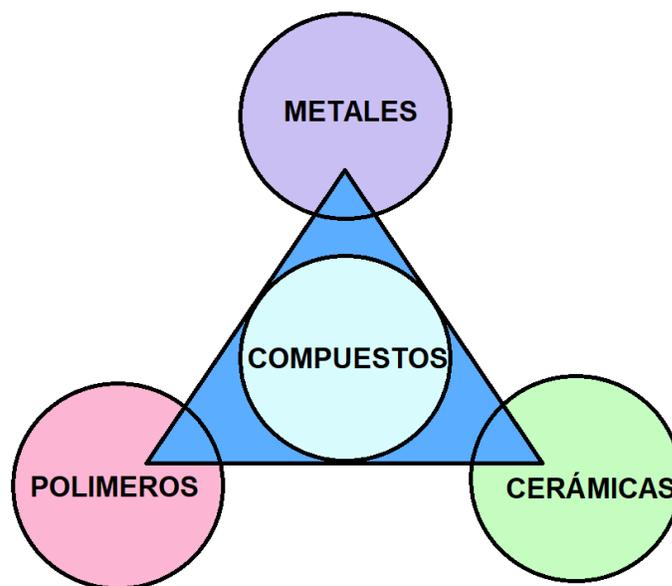
La matriz es la fase continua en la que el refuerzo queda embebido. Tanto materiales metálicos, cerámicos o resinas orgánicas pueden cumplir con este papel.

A excepción de los cerámicos, el material que se elige como matriz no es, en general, tan rígido ni tan resistente como el material de refuerzo [27].

### 2.1.6.2 El material reforzante

Es la fase discontinua (o dispersa) que se agrega a la matriz para conferir al material compuesto final una mejor propiedad que la matriz tiene. En general, el refuerzo se utiliza para incrementar la resistencia y rigidez mecánica, pero, también, se emplean refuerzos para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión. El refuerzo puede ser en forma de partículas o de fibras. Como regla, es más efectivo cuando se tiene un menor tamaño de partículas y más homogéneamente se distribuyen dentro de la matriz.

Los materiales compuestos avanzados de hoy en día se basan en metal, plástico (polímero) o cerámica. Esto nos da los tres tipos principales de materiales compuestos modernos: compuestos de matriz metálica, compuestos de matriz polimérica y compuestos de matriz cerámica los cuales se muestran en la **Figura 2.11** [27].



**Figura 2.11.** Principales materiales compuestos (cerámica, metales y polímeros)

### 2.1.6.3 Materiales compuestos de matriz metálica

Estos materiales compuestos tienen una matriz hecha de un metal ligero como una aleación de aluminio o magnesio, reforzada con fibras de cerámica o de carbono. Algunos ejemplos son el aluminio reforzado con carburo de silicio y una aleación de cobre y níquel reforzada con grafeno (un tipo de carbono), que hace que los metales sean cientos de veces más fuertes de lo que serían por sí solos.

Los materiales compuestos de matriz metálica son fuertes, rígidos, resistentes, resistentes a la corrosión y relativamente ligeros, pero tienden a ser caros y más difíciles de trabajar. Son populares en la industria aeroespacial (en motores a reacción), aplicaciones militares (el nitruro de boro de acero se utiliza para reforzar los tanques), la industria automotriz (pistones de motores diésel), y herramientas de corte [28].

### 2.1.6.4 Materiales compuestos de matriz cerámica

Como su nombre indica, estos materiales compuestos utilizan un material cerámico (como el vidrio borosilicato) como matriz de fondo, con fibras de carbono o cerámicas (como el carburo de silicio) que añaden refuerzo y ayudan a superar la debilidad clave de la cerámica ordinaria (su fragilidad y lo que se denomina resistencia a la fractura baja).

Un ejemplo es el carburo de silicio reforzado con fibra de carbono (C/SiC). Originalmente desarrollados para aplicaciones aeroespaciales y militares donde la ligereza y el rendimiento a altas temperaturas son realmente importantes (como las turbinas de gas, las boquillas de escape de los motores a reacción).

Los materiales compuestos de matriz cerámica también han encontrado aplicaciones como frenos y embragues de carros, cojinetes, intercambiadores de calor y reactores nucleares.

Dado que este tipo de materiales tiende a utilizarse para aplicaciones de alta temperatura, las fibras de polímero y las fibras de vidrio convencionales de baja fusión no se utilizan generalmente como refuerzos [28].

#### 2.1.6.5 Materiales compuestos de matriz polimérica

Los compuestos de matriz polimérica vuelven a ser diferentes. En este caso, las fibras de cerámica o de carbono añaden fuerza y rigidez al plástico de fondo.

Como acaba de presentar, la ligereza, la rigidez, la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión hacen que los materiales compuestos de matriz polimérica, teniendo como refuerzo fibra de vidrio, sean materiales excelentes para piezas de carros, barcos y aviones. También son ampliamente utilizados en artículos deportivos, como raquetas de tenis, palos de golf, tablas de *snowboard* y esquíes.

Muchas de las investigaciones actuales se centran en la mejora de los materiales mediante el uso de fibras de diámetro nanométrico, que son mucho más resistentes. Estos son llamados nanocompuestos.

Los nanocompuestos son un ejemplo de nanotecnología, siendo los nanotubos o nanopartículas de carbono los más utilizados como refuerzo.

Es probable que resulten más baratas y tengan mejores propiedades mecánicas y eléctricas que los materiales compuestos tradicionales [28].

#### 2.1.7 Nanocompuestos

Hoy en día, la nanotecnología es considerada como una de las tecnologías clave del futuro. El rápido desarrollo de la nanotecnología permitió la implementación de nanopartículas de óxido metálico en recubrimientos para mejorar las propiedades del recubrimiento sin influencia significativa en su transparencia [29], [30].

Tal es el caso de los cristales de nanopartículas de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), las cuales se utilizan para pulir instrumentos ópticos de alta precisión. Además, puesto que el

CeO<sub>2</sub> absorbe luz ultravioleta (UV), se emplea en lentes para soldar y en materiales que requieren estabilización ante los efectos de la luz UV [31].

También las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y ZnO han atraído una gran atención y desarrollo en las aplicaciones de recubrimiento como agentes para mejorar las propiedades mecánicas, anticorrosivas y estabilidad térmica de los materiales poliméricos [32], en particular, como absorbentes de UV, las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y ZnO mostraron una estabilidad química superior bajo radiación UV y alta temperatura en comparación con otros absorbentes de UV orgánicos. Para aplicaciones en el exterior, éstas pueden ofrecer una protección UV más duradera para los recubrimientos [33, 34]. Se ha investigado la eficacia de protección UV de recubrimientos nanocompuestos que contienen nanopartículas de TiO<sub>2</sub> o ZnO en varias matrices de polímeros base solvente, como epoxy, acrílico-poliuretano [35]. Estos recubrimientos a base de solventes tienen una gran variedad de aplicaciones como características claramente avanzadas, incluida la transparencia óptica, la buena adhesión y la estabilidad química. Los inconvenientes comunes de los recubrimientos a base de solventes son los problemas ambientales, alérgicos. Por lo tanto, la tendencia actual se centra en el sistema de recubrimiento a base de agua para eliminar los compuestos orgánicos volátiles en las pinturas. El sistema se fabrica ampliamente a partir de una emulsión de copolímero acrílico de estireno, ya que este polímero tiene una mejor resistencia alcalina en comparación con el que se fabrica con una emulsión puramente acrílica.

Sin embargo, los segmentos de poliestireno de este copolímero son muy sensibles a la radiación UV y, por lo tanto, necesitan ser protegidos de la foto degradación para aplicaciones en exteriores. Los metales usualmente se recubren con una capa de primer y una capa de solvente La tendencia es usar capas con alto contenido de polímero para reducir las emisiones del solvente [36].

Así los nanocompositos son materiales de alto desempeño debido a su diseño tanto estructural como morfológico, Los nanocompositos se pueden clasificar de acuerdo

con su matriz (carbono, cerámica, metálica), la cual dependerá de la aplicación y propiedades que se requieran [37].

La moderna tecnología de los recubrimientos se ha enfocado en la necesidad de desarrollar materiales poliméricos de alto desempeño. Estos materiales son requeridos para fabricar recubrimientos con características mecánicas, térmicas y anticorrosivas superiores necesarias para resistir condiciones ambientales agresivas. La fusión de funcionalidades orgánicas e inorgánicas dentro de un solo material polimérico ofrece una combinación única y distintiva de propiedades de ambos elementos constituyentes [38].

Dentro de estas aplicaciones está la incorporación de las nanopartículas de ZnO para la formulación de recubrimientos anticorrosivos y recubrimientos especiales. Dado que el poder o pacificante de las nanopartículas es bajo y posee una elevada reactividad, mediante el uso de estas nanopartículas de óxido de zinc en dispersiones, se puede mejorar las propiedades de la pintura, ya que este aditivo reacciona con los grupos carboxílicos de la resina mejorando la reticulación del recubrimiento, pudiendo conseguir en muchos casos mejorar las siguientes propiedades [39]: Resistencia a la humedad, resistencia química, resistencia a la intemperie, resistencia a la eflorescencia, aumenta la dureza final de la película, disminuye los tiempos de secado, consiguiendo tener, además de mejoras técnicas, un proceso de fabricación más rápido y eficiente, Puede también servir como un filtro de aire por su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> [39], [40].

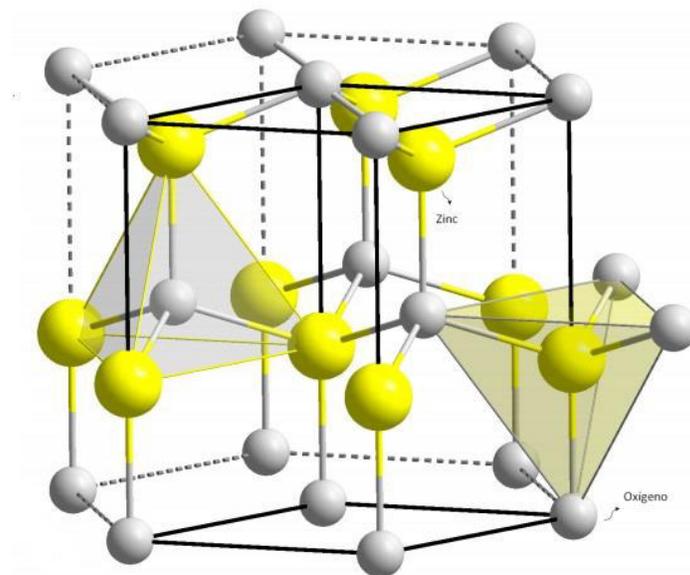
### 2.1.8 Óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un polvo blanco que es ampliamente usado en resinas poliméricas, ya que es un compuesto inorgánico con una capacidad de absorción UV mucho mayor que otros semiconductores comercialmente disponibles. Además de utilizarse en el área de los plásticos, tiene un amplio campo de aplicación en la industria farmacéutica y cosmética.- No obstante, la industria de las pinturas y

recubrimientos es la mayor área de aplicación, ya que previene la corrosión de superficies, formación de moho, todo esto causado por la capacidad de reaccionar con los productos ácidos de la oxidación y la ya mencionada absorción UV [39].

Es un semiconductor tipo n con una estructura electrónica que es caracterizada por una serie de bandas de orbitales separadas por una banda de energía (band gap) para la cual no hay orbitales moleculares. Tiene energía de banda prohibida de 3.22 eV, 0.1 menor que para la fase zinc-blenda (3.37 eV.) [41].

La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia [42]. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal, la **figura 2.12** muestra la estructura tipo wurtzita del óxido de zinc. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados, esto con el fin de compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de cuatro átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc [42].



**Figura 2.12.** Modelo de la estructura wurtzita de ZnO [43].

Desafortunadamente, absorbe la luz UV y posteriormente la emite. Es este inconveniente el motor de la investigación relacionada al dopaje, modificación superficial y reducción a escala nanométrica del ZnO.

#### 2.1.8.1 Nanocompuestos poliméricos de ZnO

Los nanocompuestos poliméricos han ganado importancia en la industria, dado que en la mayoría de los casos presentan propiedades superiores a la de la matriz polimérica por separado, con relativamente bajas concentraciones de nanopartículas, conservando la ligereza del material, mejorando sus propiedades, esto se relaciona con el tamaño, dispersión y la forma de las partículas.

El interés de usar este nano-óxido metálico como aditivo radica en la amplia gama de propiedades que presenta, tales como: piezoelectricidad, alto módulo de flexión, absorción y emisión UV, adsorción de gases, catálisis, entre otras.

Los polímeros son considerados como buenas matrices para obtener compósitos, ya que pueden diseñarse fácilmente a la medida, lo que resulta en una gran variedad de propiedades físicas. Asimismo, los polímeros orgánicos poseen por lo general una estabilidad a largo plazo y buena procesabilidad. Las partículas inorgánicas, por su parte, tienen propiedades ópticas, catalíticas, electrónicas y magnéticas sobresalientes. Al combinar las atractivas funcionalidades de ambos componentes, se espera que los nanocompositos derivados exhiban propiedades sinérgicas mejoradas. Sus aplicaciones potenciales son variadas (automóviles, industria aeroespacial, optoelectrónica, entre otros) [44]. En esta investigación, la propuesta está enfocada a generar un material compuesto que tenga la interacción con una matriz de acrilato de butilo y nanopartículas de ZnO, las cuales se espera le den la característica de ser más resistente a las radiaciones UV convirtiéndolos en recubrimientos más eficientes.

Por lo tanto, el objetivo del presente proyecto de investigación es estudiar el proceso de emulsión desde el punto de vista ingenieril relacionado con las condiciones operacionales para llevar a cabo dicho proceso aunado con la formulación química para obtener un producto estable (llamado látex) y con las características deseables para ser aplicado como una pintura base agua para superficies lisas. Una vez obtenido el látex, se le pretende incorporar nanopartículas inorgánicas que sirvan como un efecto protector como ya se mencionó anteriormente, evaluando sus propiedades protectoras y mecánicas.

Para poder realizar la investigación se revisaron trabajos previos que marcan la pauta de cómo realizar la experimentación.

## 2.2 Antecedentes

La polimerización en emulsión es un proceso muy utilizado en la industria para producir polímeros debido a la facilidad de control de reacción y porque, en contraste a las polimerizaciones en solución, masa y suspensión, la polimerización en emulsión tiene varias ventajas. Los problemas de disipación de calor y de uniformidad de agitación son mucho menores, se pueden obtener pesos moleculares grandes y altas velocidades de reacción en forma simultánea, lo que no es posible en la mayoría de otros procesos de polimerización (Min y Ray, 1974; Odian, 1991; Gilbert, 1995) [45].

Los monómeros acrílicos más usados en las polimerizaciones en emulsión son los acrilatos de metilo, etilo, butilo y 2-etilhexilo; metacrilato de metilo, y los ácidos, acrílico y metacrílico (Yamak, 2013) [46]. El poliacrilato de butilo es uno de los polímeros más utilizados, esto se debe principalmente a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , por tal motivo se utiliza en la fabricación de fibras sintéticas y en las dispersiones de diferentes polímeros que se emplean para la fabricación de recubrimientos y adhesivos. En comparación con otros monómeros comerciales, se

han informado relativamente pocos estudios sobre la polimerización en emulsión de acrilato de butilo (BA) (Capek, 1984) [7].

En la actualidad se busca mejorar los polímeros para que tengan mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia, en este caso a la radiación UV, para lo que se ha utilizado las nanopartículas.

En los últimos años la nanotecnología pretende posicionarse como una nueva revolución tecnológica, llegando al nivel industrial al concebirse como el campo de las ciencias aplicadas concerniente a la manipulación de la materia a una escala menor de un micrómetro. La investigación y el uso de nanomateriales han atraído mucho interés debido a su tamaño reducido (1-100 nm) y a las nuevas estructuras que exhiben propiedades biológicas, físicas, químicas, significativamente mejoradas y en comparación con sus precursores moleculares (Cioffi y Rai, 2012; Umar y Hahn, 2009) [47].

Las nanopartículas de ZnO se han mantenido en la vanguardia debido a su durabilidad, alta selectividad y biocompatibilidad (Meghana, 2013). Adicionalmente a sus aplicaciones como sensores de gas, foto-detectores y demás aplicaciones fotocatalíticas, las nanopartículas de ZnO exhiben excelentes propiedades de bloqueo UV (Vaseem, 2009) [47].

Las nanopartículas de ZnO tienen la capacidad de absorción UV, se han utilizado en recubrimientos con matrices poliméricas para ser aplicadas en madera, estas NPs también tienen la capacidad de ser antibacteriales (Pérez, 2016) [48].

Las nanopartículas de ZnO de menor tamaño presentan mejor bloqueo UV. Las nanopartículas de ZnO coloidales sintetizadas de Sol-gel mostraron una morfología esférica con un tamaño muy pequeño (Young, 2015) [49].

Para la metodología de la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc por el método sol gel, se siguió el procedimiento modificado en la tesis de maestría titulado “Desarrollo del recubrimiento para protección a los rayos UV del acabado del cuero para la industria automotriz” el cual se realizó con el mismo equipo de trabajo (Valencia, 2018) [50].

### 2.2.1 Trabajos previos

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| <p>Saha, S. et al.<br/>(2011)</p>   | <p>Sintetizaron nanopartículas de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de zinc (ZnO) en recubrimientos con una matriz de poliuretano acrílico el cual aplicaron en madera donde encontraron que las NPs ZnO tienen mejor resistencia a la degradación UV que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [35].</p>   |
| <p>Pérez, B. et al.<br/>(2016)</p>  | <p>Realizaron un aditivo de ZnO/Ag<sup>0</sup> con acción bacteriostática y fungistática en la fabricación de artículos de plástico a base de resinas. El aditivo es biológicamente efectivo en una relación en el producto final de entre 0.01 y 0.5% en peso de mezcla polimérica y no presenta efectos negativos en otras propiedades del polímero, tal como su tonalidad [48].</p>   |
| <p>Aquino, P. et al.<br/>(2018)</p> | <p>Sintetizaron nanopartículas de ZnO por el método sol-gel y las incorporaron en pintura esmalte, determinaron que existe compatibilidad entre ambos materiales. Además, evaluaron la resistencia a la degradación y el comportamiento de curado del composito a través de ensayos térmicos. Obtuvieron una reducción de 0.4 % y 5.0 % en la descomposición del polímero de la pintura con 0.1 y 0.5 % de Nps-ZnO, respectivamente, originando un material de mayor resistencia a la descomposición térmica [39].</p> |
| <p>Vargas, D. et al.<br/>(2019)</p> | <p>Combinaron recubrimientos de PU junto con las propiedades de las nanopartículas de óxido de zinc, a fin de formular una capa de terminación la cual, aplicaron a un sustrato metálico. Se concluye que la adición de nanopartículas de óxido de zinc incrementa las propiedades mecánicas del recubrimiento en comparación al recubrimiento de tipo comercial y logra una protección frente a la corrosión de tipo intermedia e hidrofobicidad superior a la comercial [51].</p>                                    |

## 2.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a la exposición por la radiación UV proveniente del sol y a las condiciones de la intemperie, es importante el uso de recubrimientos en casas, carros, muebles y diferentes objetos, para evitar la degradación de la superficie y disminución de la vida útil de los mismos.

Por lo tanto, es imperante la necesidad de buscar nuevos materiales capaces de resistir la radiación por periodos prolongados, conservando sus características originales, tales como tonalidad, brillo, y protección a la superficie que cubren.

## 2.4 JUSTIFICACION

Los polímeros por naturaleza sufren desgaste por las radiaciones UV, especialmente cuando son usados en pinturas y recubrimientos expuestos a la luz solar, por lo que es necesario buscar cómo protegerlos.

Está reportado que el óxido de zinc presenta una excelente absorción de la radiación UV, por lo que es ampliamente usado en la industria cosmética en la elaboración de protectores solares.

Se propone incorporar nanopartículas de óxidos inorgánicos desde la etapa de polimerización para protección de la radiación UV, lo que se esperaría le transfiera estas características a las pinturas y adhesivos, volviéndolos así más resistentes a la degradación por la radiación solar y corrosión, estos al ser utilizados como recubrimiento de mayor protección.

## 2.5 OBJETIVOS

### 2.5.1 OBJETIVO GENERAL

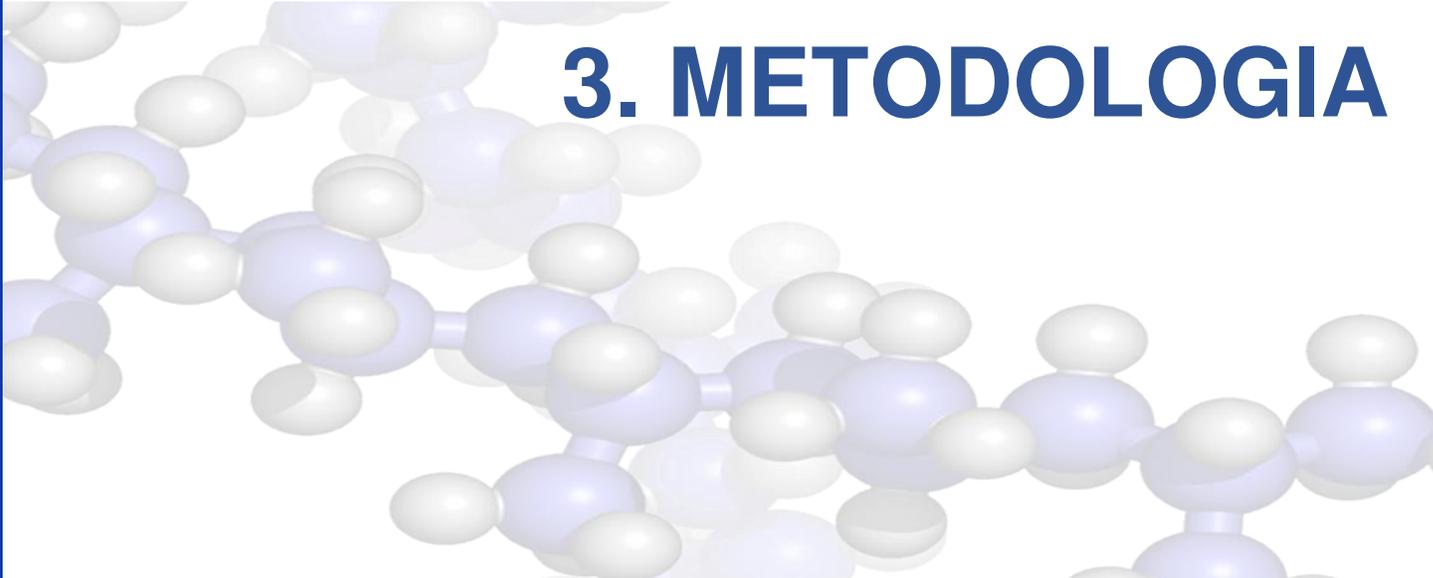
Evaluar el efecto que produce la incorporación de nanopartículas de ZnO (proceso *in situ*) desde la polimerización del acrilato de butilo obtenido mediante un proceso en emulsión, para estudiar la sinergia y su efecto en la exposición a la radiación solar.

### 2.5.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar polímeros de acrilato de butilo bajo el proceso de emulsión vía radicales libres
- Analizar el proceso de emulsión en función de las variables que lo afectan como son la temperatura, concentración de la fase continua y dispersa
- Incorporar las NP de óxido de zinc (*in situ*) en la matriz polimérica para analizar la protección de UV
- Realizar caracterización al material obtenido (DRX, FT-IR, UV-Vis), tanto a las nanopartículas, polímero y compuesto.
- Realizar pruebas mecánicas de los materiales obtenidas en diferentes superficies para observar la capacidad del recubrimiento y de adhesividad que tiene el compuesto.

### 2.6 HIPÓTESIS

Se espera que la incorporación de nanopartículas del óxido de zinc en la polimerización del acrilato de butilo en emulsión modifique sus características, generando un material compuesto más resistente a la degradación producida por la radiación UV.

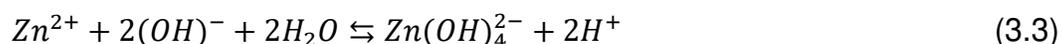
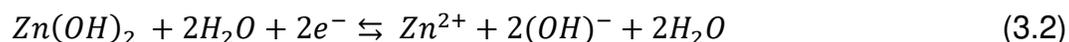
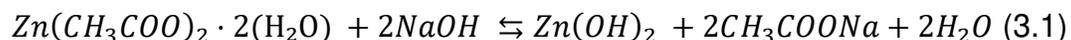


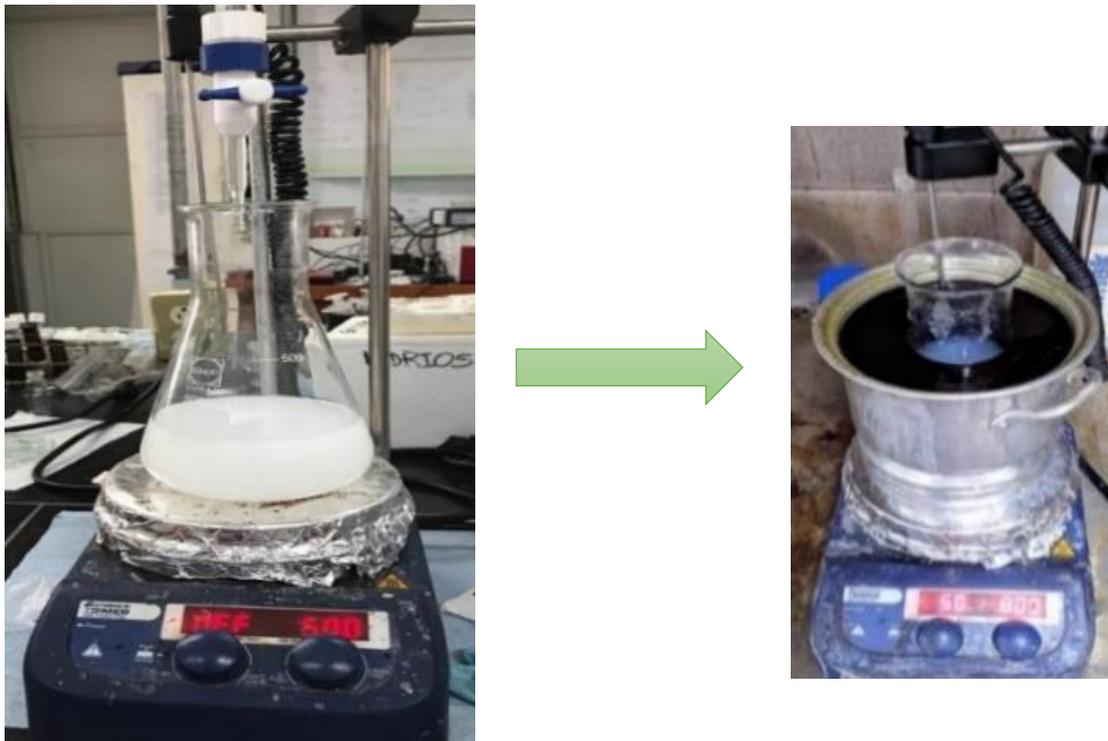
# 3. METODOLOGIA

### 3.1 Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc por el método sol gel

Se preparó una solución al 0.8% de acetato de zinc dihidratado  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot (H_2O)_2$  en 400 mL de metanol ( $CH_3CH_2OH$ ) y una solución al 0.5 M de hidróxido de sodio (NaOH) en 50 mL de metanol. La solución de NaOH se fue agregando gota a gota en la solución de acetato de zinc bajo agitación magnética a 600 rpm hasta lograr un pH de 9 de la solución final, esto de acuerdo con la ecuación 1 del mecanismo de reacción que se muestra al final de esta sección. La solución se coloca en un baño de aceite a 60 °C por una hora en agitación como se muestra en la **Figura 3.13**. Una vez transcurrido el tiempo, el matraz de reacción se somete a un baño frío para detener el crecimiento de las nanopartículas obtenidas. Las nanopartículas fueron separadas por centrifugación durante 10 minutos a 6000 rpm en tubos falcón de 50 mL. Al terminar el centrifugado se desecha el etanol y las nanopartículas recuperadas de óxido de zinc se colocan en un crisol. Finalmente, se secó por 12 h a 60 °C en un horno de convección.

El mecanismo de reacción de precursores fue de la siguiente forma:





**Figura 3.13.** Síntesis de nanopartículas de ZnO por el método sol-gel.

### 3.2 Polimerización de acrilato de butilo por emulsión

Los reactivos utilizados para la investigación son acrilato de butilo (BA), como iniciador se utilizó el persulfato de potasio, todos estos son de grado analítico (Sigma-Aldrich) y pureza  $\geq 99\%$ . Al monómero utilizado en la primera parte experimental se les realizó un lavado para remover el inhibidor, utilizando una solución de hidróxido de sodio 1 N y posteriormente con agua destilada, dodecilsulfato sódico como surfactante (SDS).

Proceso de polimerización por emulsión vía FRP. La reacción se llevó a cabo, utilizando para la fase acuosa un volumen constante de agua destilada, con una concentración de dodecilsulfato sódico (SDS), mientras que para la fase dispersa se agregó acrilato de butilo con persulfato de potasio como iniciador de radicales

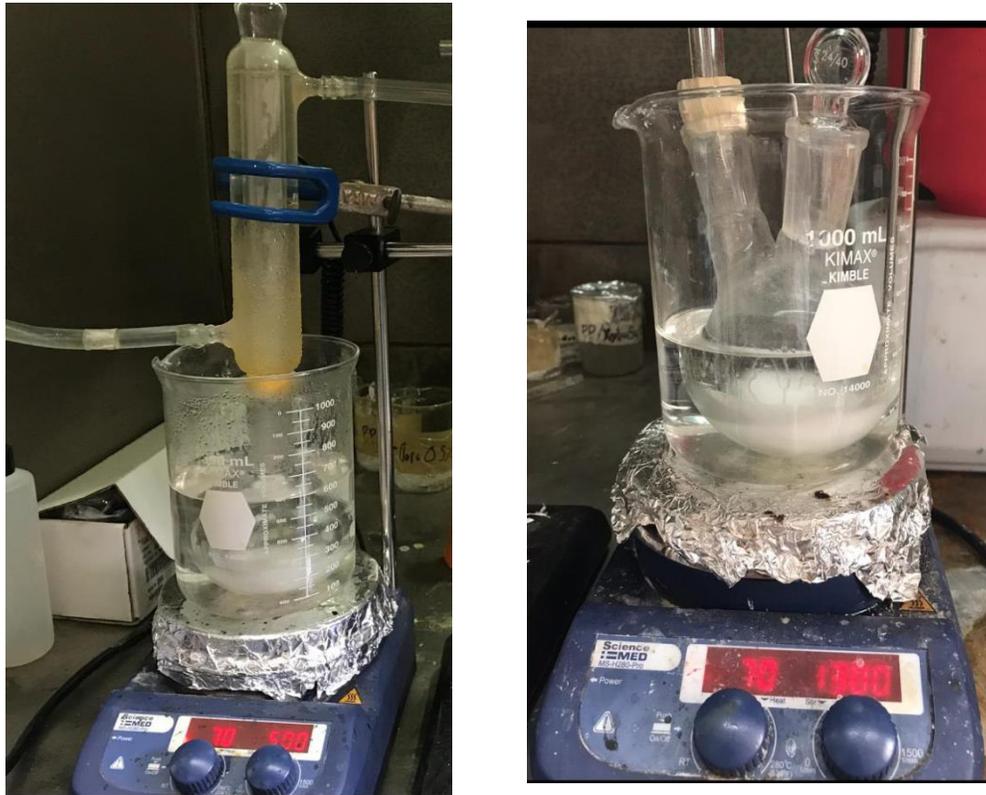
libres. La síntesis se llevó a cabo a una velocidad de agitación de 1300 rpm a una temperatura de  $70 \pm 2$  °C durante 6 y 10 h.

El agua y el SDS se colocó en un matraz, se le colocó un sistema refrigerante como se observa en la **Figura 3.14** para evitar que se evapore, y para que la temperatura se mantenga constante y homogénea, posteriormente se puso a calentar en un baño maría hasta llegar a una temperatura constante de  $70 \pm 2$ °C, después se le agregó el monómero gota a gota al mismo tiempo que el iniciador de radicales libres también gota a gota, se dejó polimerizar por 6 y 10 h respectivamente, para comparar el efecto del tiempo en el grado de polimerización. Ya pasado este tiempo se almacenó en frascos de cristal para posteriormente caracterizar el producto obtenido.

Se realizó la polimerización a diferentes porcentajes tales como 5%, 10%, 25% y 30%, esto con la finalidad de ver cual tenía mejor adhesión al aplicarla en las superficies. La **Tabla 3.1** muestra una formulación propuesta:

**Tabla 3.1.** *Formulación propuesta para la polimerización en emulsión*

|                       |               |
|-----------------------|---------------|
| <b>Agua destilada</b> | 20 mL         |
| <b>Monómero</b>       | 6.28 g        |
| <b>Iniciador</b>      | 0.0143 g      |
| <b>SDS</b>            | 0.375 g       |
| <b>Total</b>          | 26.669 g      |
| <b>Fase orgánica</b>  | 6.669 g       |
| <b>%</b>              | <b>25.00%</b> |



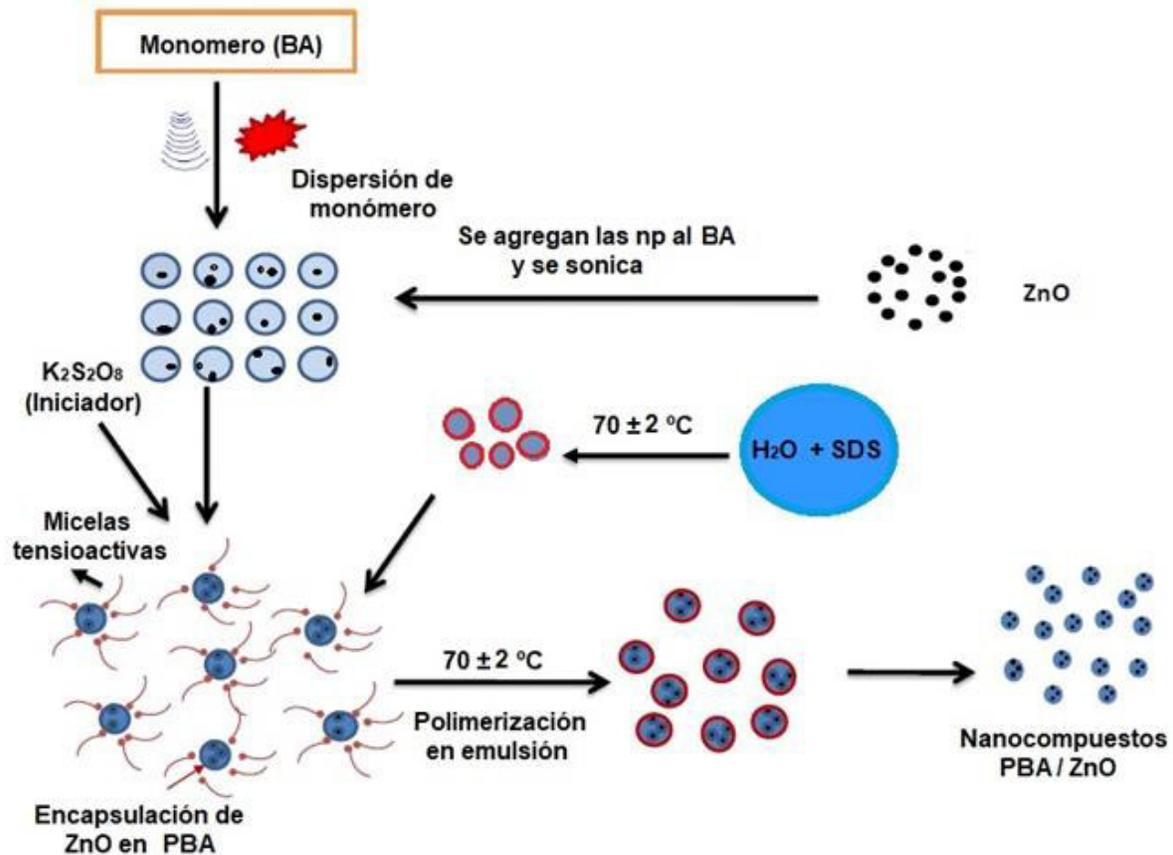
*Figura 3.14. Polimerización del acrilato de butilo por emulsión vía FRP.*

### 3.3 Obtención del compuesto

Para realizar la síntesis de PBA por el método de polimerización de radicales libres en emulsión se utilizó como medio continuo agua destilada, como surfactante SDS, se colocó en un matraz, se ponen a calentar en baño maría, se agita magnéticamente a 500 rpm, se le coloca un refrigerante para evitar la evaporación. La temperatura se fijó en  $70 \pm 2$  °C.

Para el medio disperso, se sometió a sonicación el monómero junto con las nanopartículas de ZnO por 10 min. Una vez que el medio continuo alcanza la temperatura de  $70 \pm 2$  °C se le agregó gota a gota el monómero y las nanopartículas, paralelamente se le agrega el iniciador gota a gota, ya incorporados se mantiene la temperatura de  $70 \pm 2$  °C por 6 h, con agitación magnética a 1300 rpm. En la **Figura**

3.15 se muestra un esquema del composito de poliacrilato de butilo más nanopartículas de óxido de zinc.



**Figura 3.15.** Composito de poliacrilato de butilo más nanopartículas de óxido de zinc.

### 3.4. Pruebas de exposición al sol.

Para comprobar la influencia de las nanopartículas frente a la radiación UV, el recubrimiento se aplicó en diferentes superficies (madera, cristal, metal y acrílico), las 16 diferentes soluciones obtenidas (PBA, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1%) se expusieron al sol durante 15 días.

### 3.5 Pruebas de exposición a una lámpara UV

Para comparar la resistencia a la radiación UV, se expuso directo a una lámpara UV (lámpara Hg PEN RAY, 254 nm) con un intensidad de 400 W) dos muestras las cuales fueron con y sin nanopartículas, en dos vidrios óxido de estaño dopado con flúor, FTO (fluor tin oxide), se colocaron una capa de PBA, en uno y en el otro una capa de PBA/ZnO 0.3%, se expuso a la lámpara UV y eV (-1 V), como se muestra en la **Figura 3.16** por 30 min cada muestra.



**Figura 3.16.** Vidrios FTO expuestos a una lámpara UV y eV

### 3.6 Pruebas de tensión

Con la finalidad de observar el cambio en la adhesión del producto de la síntesis se prepararon cuatro muestras, adhiriendo 2 piezas de acrílico de 5 cm de largo por 2 cm de ancho, uniéndolas por un centímetro utilizando 100  $\mu$ L de cada una de las

emulsiones (PBA/ZnO 0.0%, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1%), se dejaron secar y se realizó una prueba de tensión.

### 3.7 Porosidad

Debido a la facilidad con la que estas emulsiones son absorbidas en los compuestos cerámicos, y con las características que esta es que el óxido de zinc recubre los poros en la piel, se realizó la prueba para ser utilizado como sellador en cerámica y barro.

Se prepararon cinco muestras de barro rojo y cinco con pasta cerámica, (un blanco es decir sin aplicarle nada, a las otras fueron una con cada emulsión, PBA, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1%). Se le agregó una capa a cada muestra, se dejó secar y se midió la porosidad de cada una de ellas, posteriormente se dejaron secar y se le aplicó otra capa, dejando secar y se volvió a medir la porosidad.

### 3.8 Caracterización

A continuación, se describen las técnicas empleadas para la caracterización de las nanopartículas, el polímero y el compuesto, siguiendo ese orden.

#### 3.8.1 Difracción de rayos x

Se utilizó un difractómetro de polvo de rayos X, marca SIEMENS modelo D-500 con tubo de cobre.

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más utilizadas para el análisis de la estructura; de cristalinidad. El fundamento de la técnica de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos

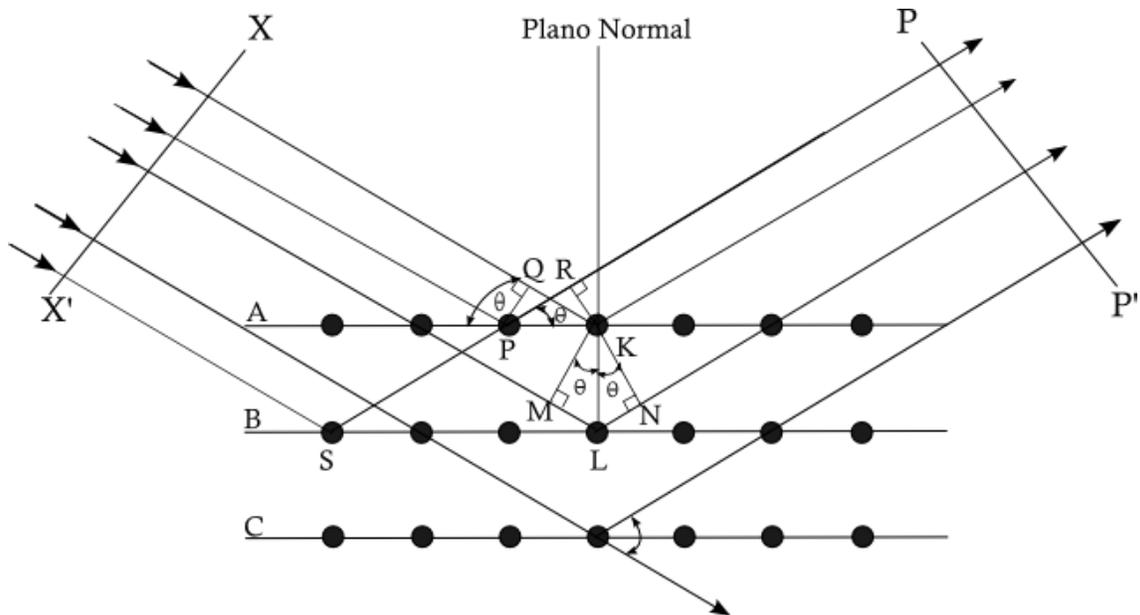
sólidos tanto naturales como sintéticos y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio.

En la difracción de rayos X en polvo los rayos provienen de un tubo convencional sellado con anticátodo de cobre. El haz es colimado por un juego de rendijas antes y después de incidir la muestra. Entonces, el haz diverge desde el tubo de rayos X y es difractado en la muestra formando un haz convergente que es interceptado por el detector. El sistema está automatizado y el resultado de la medida es archivado en un fichero intensidad (cuentas por segundos) en función del ángulo  $2\theta$  (grados). La información de esta técnica aporta información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra, se interpreta a partir de la ecuación Bragg [51].

Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg, en la **Figura 3.17** se observa una representación esquemática de la ley de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ec. 3.1})$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo que forman el haz incidente y los planos del cristal,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X. Por ello, el diagrama de difracción (difractograma) de una sustancia es característico de la disposición u ordenamiento de los átomos que la componen y la señal de difracción la “huella de identidad” de su estructura.



**Figura 3.17.** Representación esquemática de la Ley de Bragg

Cada sólido se organiza en una forma diferente en el espacio, ya que la distancia entre los diferentes planos que definen la red cristalina determina el valor del ángulo de Bragg. Este ángulo se considera la “huella identidad” y permite que cada sólido ordenado tenga su propio difractograma de rayos X.

El tamaño de cristalita se puede determinar a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{ec. 3.2})$$

Donde:

0.9= factor de la forma (esférica)

t= tamaño promedio de cristalita

$\lambda$ = es la longitud de onda de los rayos x (0.1541 nm).

B= Ancho total a la mitad del pico de Máxima intensidad en radianes.

$\theta_B$  = Ángulo de difracción.

### 3.8.2 Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-2401 PC el cual se muestra en la **Figura 3.18** para realizar las pruebas de caracterización de reflectancia difusa.



**Figura 3.18.** Equipo de espectrofotómetro UV-Vis, con esfera de integración, en el lado derecho es donde se coloca la muestra

Esta técnica se usa para muestras en placa o sólidas. Se usó esta técnica para la muestra sólida de óxido de zinc. La reflectancia difusa se define como la fracción incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra.

La espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda entre 160 nm y 780 nm.

La reflectancia difusa se define como la fracción incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia con la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado.

El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede con los espectros de las muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absortividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos  $f(x)$ , donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida.

La principal importancia del uso de esta técnica, para este caso en particular es que a partir de la obtención del espectro UV-Vis se puede estimar el valor del band-gap de un sólido semiconductor usando la siguiente ecuación:

$$\alpha_b = \frac{B (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (\text{ec. 3.4})$$

Donde:

$\alpha_b$  = *coeficiente de absorción*

$h\nu$  = *Energía absorbida*

$B$  = *Constante de absorción*

$E_g$  = *Energía del Band gap*

$$n = \frac{1}{2} (\text{transición directa}) \text{ o } 2 (\text{transición indirecta})$$

### 3.8.3 Espectroscopia ir por transformada de fourier (FTIR)

Se utilizó un espectroscopio marca Bruker modelo Tensor 27 para las pruebas de FTIR el cual se puede observar en la **Figura 3.19**.



**Figura 3.19.** Espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR)

El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). La radiación infrarroja interacciona con los sistemas materiales modificando su energía vibracional lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

Por ejemplo, las moléculas de agua resuenan (vibran) alrededor de una frecuencia de 3450 (se indica como  $\text{cm}^{-1}$ ), en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Un número de onda, representado por el símbolo  $\text{cm}^{-1}$ , es simplemente el inverso de la longitud de onda.

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una pastilla de KBr, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $450 \text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra.

Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra. En un experimento con FTIR, siempre que se cumpla con la resonancia (vibración) de algunas de las moléculas que se encuentran en la muestra, la cantidad de luz absorbida se incrementará, o lo que es lo mismo, la luz transmitida a través de la muestra disminuirá [52],[53].

### 3.8.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo/ATR

Un accesorio ATR funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra. Un haz IR se dirige a un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en cierto ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hacia la muestra mantenida en contacto con el cristal.

La espectroscopía FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) el cual se observa en la **Figura 3.20**, permite analizar la muestra directamente, sin tratamiento previo, y lo más importante, sin molerla para elaborar pastillas de KBr [54]. es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda  $4000$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida

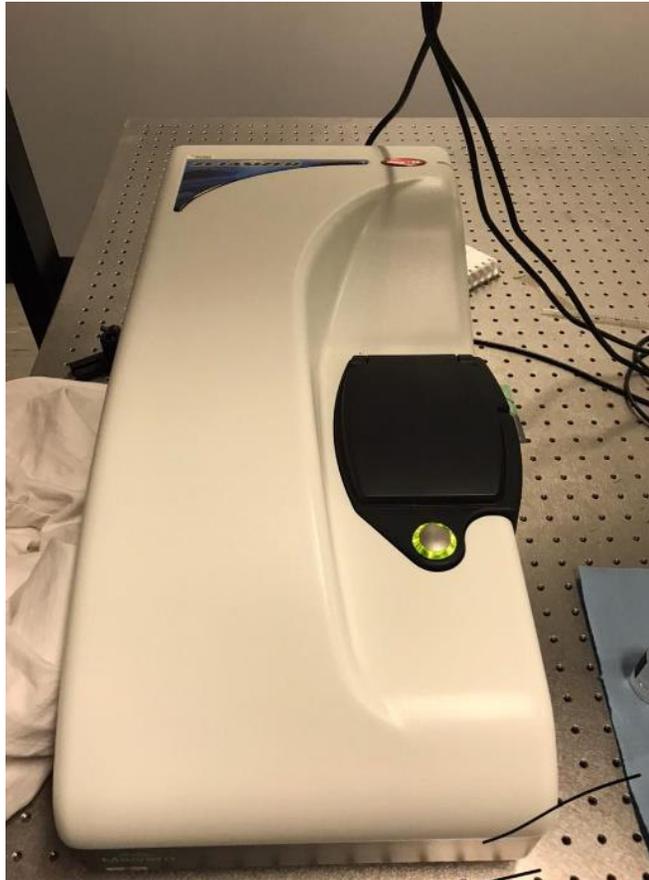
por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra [55].



**Figura 3.20.** Espectroscopio FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

### 3.9 Técnica de dispersión de luz dinámica (DLS)

Se realizó la medición de las micelas de poliacrilato de butilo, por medio de la técnica de dispersión de luz dinámica, (DLS) con el equipo Nano Zetasizer Malvern, modelo ZEN 3600 el cual se observa en la **Figura 3.21**. Se realizó la prueba de medición en las muestras del polímero sintetizadas a 6h y 10h, utilizando las mismas condiciones y concentración en los dos casos. Los cuales fueron: en 40 mL de agua destilada se le agregan 10  $\mu\text{L}$  de la muestra, se programa a un ángulo de 173. La muestra se colocó en una celda de cuarzo, colocándola en el equipo e iniciando la medición.



*Figura 3.21. Equipo Nano Zetasizer Malvern, modelo ZEN 3600*

## 3.10. PROPIEDADES MECÁNICAS

### 3.10.1 Pruebas de Tensión deformación

En la formación de un Ingeniero, es muy importante el conocimiento de la Ciencia de los Materiales, como una herramienta básica para entender de manera general cómo se comporta un material, lo cual es necesario cuando se desea desarrollar adecuadamente diseño de partes, componentes, sistemas y procesos que sean útiles, pero sobre todo confiables y económicos para nuestra sociedad.

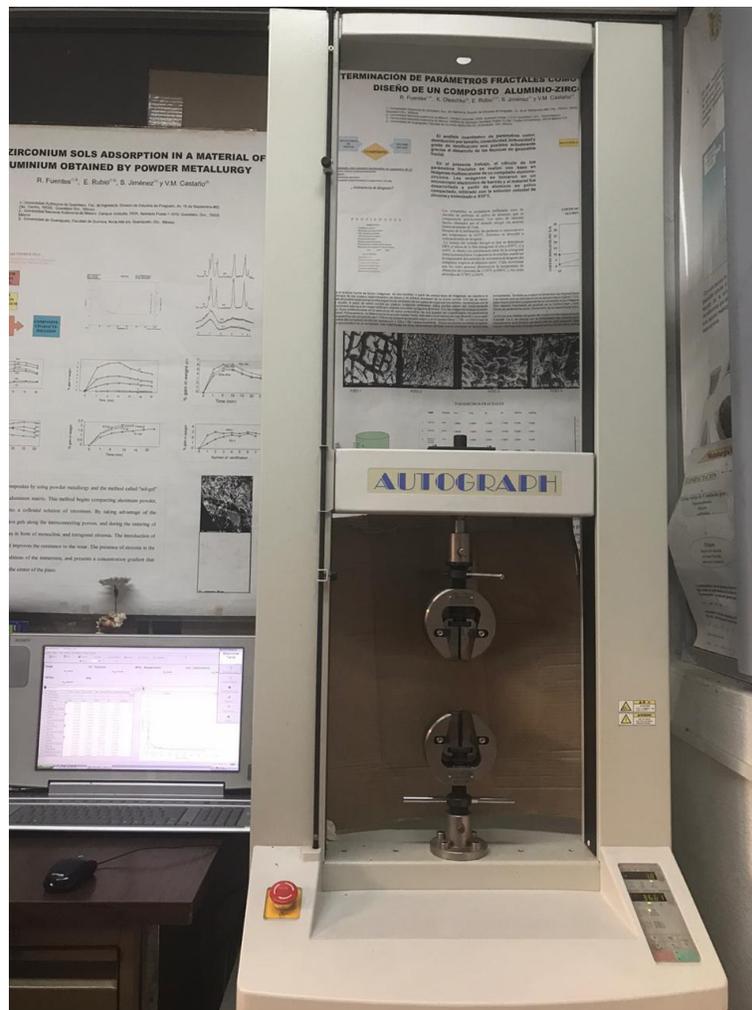
Una prueba de tensión se define, como un ensayo que permite conocer las características de un material cuando se somete a esfuerzos de tracción. Por lo cual una prueba mecánica, es una prueba destructiva en las que los materiales de estudio son sometidos a esfuerzos mediante la aplicación de una fuerza externa hasta su deformación y/o ruptura. Por lo tanto, este comportamiento mecánico refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta que posee el material (es decir su deformación). Esto da como resultado determinar dichas propiedades con ensayos cuidadosos que reproducen las condiciones de servicio hasta donde sea posible.

Este puede ser utilizado para determinar varias propiedades de los materiales que son importantes para el diseño. Normalmente se deforma una probeta hasta la rotura, con una carga de tracción que se aumenta gradualmente y que es aplicada uniaxial a lo largo del eje de la probeta.

Para realizar esta prueba se utiliza una máquina de prueba de fuerza que se muestra en la **Figura 3.22** donde se coloca la muestra en las mordazas y se le aplica una fuerza hasta que esta se logra separar completamente.

Para realizar esta prueba de adhesión se siguieron los siguientes pasos:

Se prepararon cuatro muestras, adhiriendo 2 piezas de acrílico de 5 cm de largo por 2 cm de ancho, uniéndolas por un  $\text{cm}^2$  utilizando 100  $\mu\text{L}$  de cada una de las emulsiones (PBA/ZnO 0.0%, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1%), se dejaron secar 4 días y se realizó la prueba de tensión.



**Figura 3.22.** Máquina de prueba de fuerza, utilizada para medir la adhesión.

### 3.10.2 Porosidad

Los poros representan el defecto de mayor importancia presente en los materiales cerámicos policristalinos, esto debido a que, entre más poros, menor resistencia mecánica tendrá, por lo que se tiene que buscar un equilibrio entre la resistencia y la propiedad que se desea. La presencia de poros suele ser perjudiciales para las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos en bloque, en vista de que dichos poros son una localización preexistente a partir de la cual puede crecer una grieta. La presencia de poros es una de las razones por las cuales los materiales

cerámicos muestran un comportamiento tan frágil, bajo carga a la tensión. Dado que existe una distribución de tamaños de poro, y el nivel general de porosidad se modifica, así varían las propiedades mecánicas de estos materiales. Esta variación se mide utilizando la estadística de Weibull. La presencia de poros, por otra parte, puede resultar de utilidad para incrementar la resistencia al choque térmico. En ciertas aplicaciones, como filtros para metales y aleaciones calientes o para líquidos o gases, es deseable la presencia de poros interconectados.

En un material cerámico, los poros pueden estar interconectados o cerrados. La porosidad aparente mide los poros interconectados y determina la permeabilidad, es decir, la facilidad con que los gases y los fluidos pasan a través del componente cerámico. La porosidad aparente se determina pesando el material cerámico seco ( $W_d$ ) y volviendo a pesarlo tanto después de haber estado suspendido en agua ( $W_s$ ) como después de haber sido retirado de la misma ( $W_w$ ).

$$\text{porosidad aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100 \quad (\text{ec. 3.5})$$



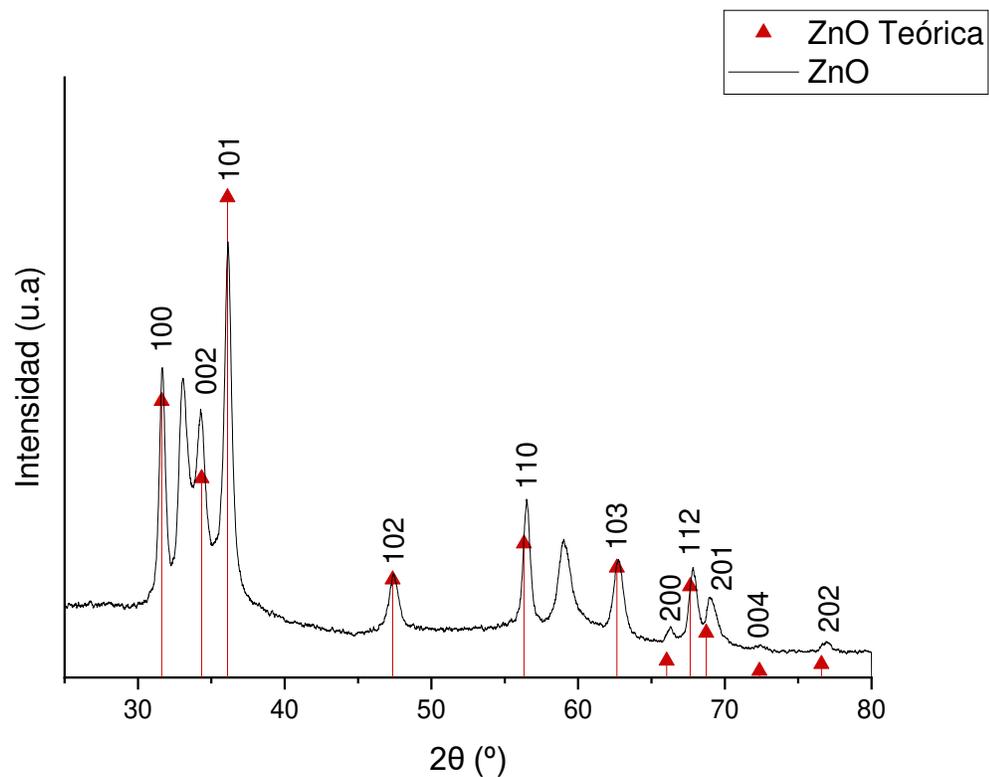
# 4. RESULTADOS

## 4.1 CARACTERIZACIÓN DE ZnO

### 4.1.1 Difracción de Rayos X

La caracterización estructural se hizo mediante difracción de rayos X, con la finalidad de corroborar que la síntesis se había llevado de manera adecuada y que efectivamente se obtuvieron nanopartículas de óxido de zinc, su nivel de pureza, la fase cristalina obtenida, así como el cálculo del tamaño de cristalita.

Las nanopartículas de ZnO mostraron el patrón conocido de DRX de la fase hexagonal de la estructura de wurtzita, que de acuerdo con lo reportado en la literatura, El patrón DRX mostró picos a un valor de  $2\theta$  de 31.83 (100), 34.38 (002), 36.22 (101), 47.62 (102), 56.62 (110), 62.86 (103), 66.42 (200), 67.98 (112), 69.2 (201), 72.49 ( ), y 77.02 (022) [39, 56]. El cual se muestra en la **Figura 4.23**.



**Figura 4.23.** Difractograma de ZnO sintetizado vía sol-gel. pH 9

El pico de mayor intensidad es el que corresponde al plano (101), utilizando este dato se calcularon las distancias Interplanares las cuales calculamos aplicando la ley de Bragg.

Los parámetros de red reticulares dieron como resultado  $a = 3.1992 \text{ \AA}$ ,  $c=5.1987 \text{ \AA}$ , y  $c/a= 1.625$ . En el programa Diamond se encuentran los valores teóricos para la fase cristalina de Wurtzita hexagonal de los parámetros de red reticulares  $a = 3.2493 \text{ \AA}$ ,  $c=5.2057 \text{ \AA}$ , y  $c/a= 1.6062$ . Se pueden afirmar que los valores calculados de la síntesis de la muestra de np-ZnO presentan un alto porcentaje de concordancia con relación a los teóricos que se encuentran en la ficha JS PDF#79-0208, confirmando la correcta fase cristalina y el alto grado de pureza del material.

A partir de la difracción de rayos X es posible determinar el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer.

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (\text{ec. 4.5})$$

Despejando L:

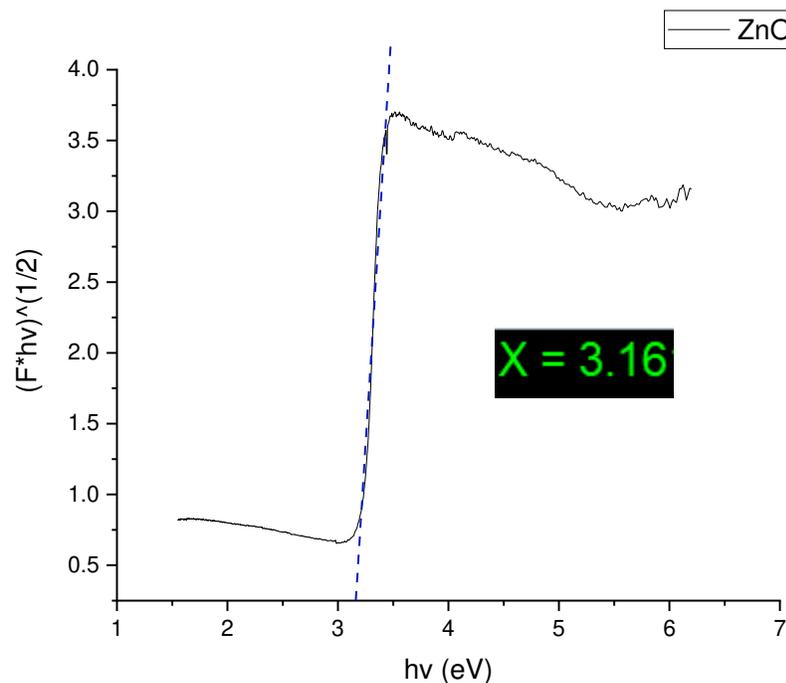
$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{ec. 4.6})$$

Donde  $\lambda$  (1.541 Å) es la longitud de onda de los rayos X en nanómetros (nm),  $\beta$  es la anchura del pico de difracción a la mitad de la altura máxima en radianes y K es una constante relacionada con la forma de cristalito, que normalmente tiene el valor de 0.94. El valor de  $\beta$  (FWHM) en el eje  $2\theta$  grados del patrón de difracción debe estar en radianes y se utiliza el del plano (101) que es el pico más intenso. L es el tamaño medio de cristalita y puede estar en grados o radianes, ya que  $\cos\theta$  corresponde al mismo número, el valor de  $\theta$  es 18.24 grados,  $\beta$  es igual a 0.7450.

sustituyendo estos valores dando como resultado que el tamaño de la cristalita es de 2.37 nm.

#### 4.1.2. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.

Se usó la técnica de espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa y se estimó del espectro de absorción el coeficiente de absorción de la muestra para cada longitud de onda y se generó una gráfica de  $(\alpha\lambda)^2$  vs  $(\lambda\nu)$  para la estimación de la energía de banda prohibida conforme al modelo de Kubelka-Munk para el cual se obtuvo el siguiente valor  $E_{gap} = 3.16\text{eV}$ , que se presenta en la **Figura 4.24** la disminución en el valor con respecto a lo reportado en la literatura indica que el tamaño de partícula es menor al reportado [57].



**Figura 4.24.** Gráfica de Kubelka Munk para la muestra de ZnO

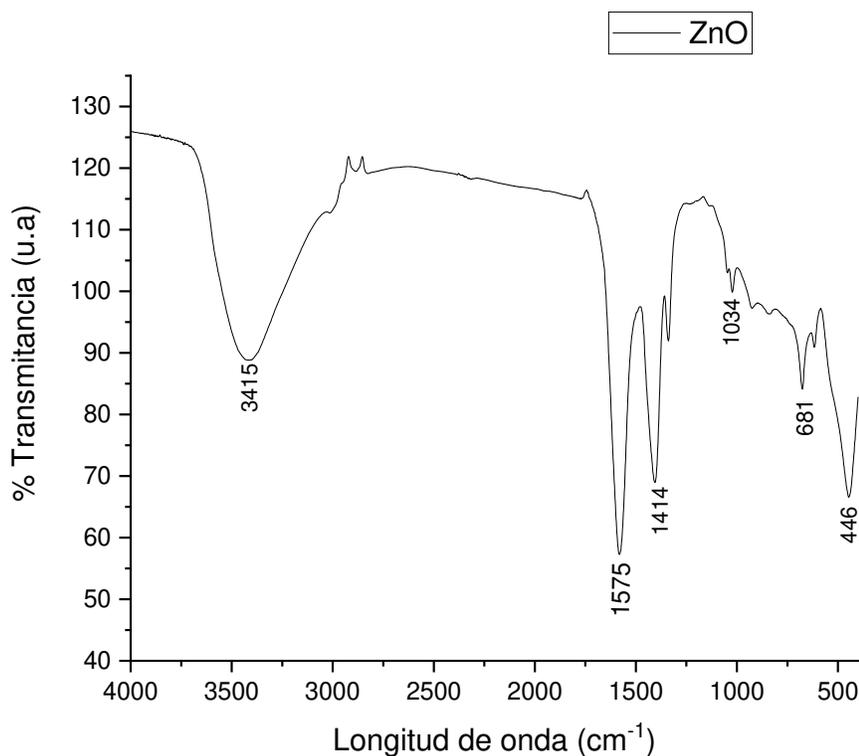
La energía de banda prohibida es influenciada por varios factores de las nanopartículas como la morfología, el tamaño de partícula, composición y la presencia de defectos (vacancias de oxígeno).

#### 4.1.3 Espectroscopía Infrarroja ZnO

Se recurrió a la técnica de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para identificar a ZnO. Esta se llevó a cabo en pastillas de KBr ya que permiten visualizar la parte del espectro que va desde  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  y el ZnO presenta señales entre  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , su pico característico del enlace Zn-O utilizando MeOH para dispersarlas [58].

En el espectro se observa un pico en  $446\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la banda de estiramiento del enlace Zn-O, la señal en  $681\text{ cm}^{-1}$  pertenece al enlace Zn-Zn y corresponde a la coordinación tetraédrica del Zn. La señal en  $1034\text{ cm}^{-1}$ , y pertenece a un enlace C-O de un alcohol primario, en este caso, etanol.  $1414\text{ cm}^{-1}$  y  $1575\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de estiramientos simétricos y asimétricos C=O probablemente de precursor acetato de zinc, por último, el pico ancho débil en  $3415\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de estiramiento, de tensión de los grupos O-H no enlazados químicamente presentes en la muestra, esto debido a que no fue totalmente secada y a que contiene residuos del etanol con el que fue lavado. La **Figura 4.25** muestra el espectro Infrarrojo para la muestra ZnO [59],[60].

Los resultados confirmaron que la muestra de ZnO obtenida vía sol-gel contiene óxido de zinc.



**Figura 4.25.** Espectro Infrarrojo en placas de KBr para la muestra ZnO en MeOH

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE PBA

La polimerización del acrilato de butilo por el proceso de emulsión se realizó variando diferentes parámetros como fue la velocidad de agitación (500, 800, 1300 rpm), tiempo de polimerización (6 y 10 h), temperatura de polimerización (65, 70 y 80 °C) y porcentaje de sólidos (5%, 10%, 25%, 30%). Ver **Tabla 4.2**

Por lo tanto, al analizar los resultados a 6 h de tiempo de polimerización, el tamaño de las micelas formadas esta entre 74 y 120 nm, lo que permite que se mantenga soportada por el surfactante y dispersada para tener una fase homogénea y estable, contrario en el caso de 10 h de reacción, la micela es demasiado grande y trae como

consecuencia que ya no puede ser soportada por el surfactante, provocando una separación de fases.

Con respecto al porcentaje de sólidos, a 5% y 10% w/w, la emulsión no tiene la suficiente consistencia (en términos coloquiales, está muy líquida) y no existe una buena interacción de las micelas formadas con las superficies. En el caso de 25% w/w de sólidos, existe una buena adherencia y por lo tanto, una viscosidad deseable. Es por ello que al incrementar la cantidad de sólidos, se tiene el riesgo de gelificación (como se puede observar a 30% w/w de sólidos).

El efecto que tiene la temperatura en el proceso de emulsión es crucial, donde es un caso crítico para mantener la estabilidad del látex, esto se observa para 65 y 80 °C, donde la separación de fases ocurre. Esto es debido a que no hay una buena conversión del polímero (60 °C) o el tamaño de la cadena polimérica es muy grande (80 °C), lo que hace que sea “muy pesado” para ser soportada por la micela. El punto de equilibrio se encontró a 70 °C.

Finalmente, con respecto a la velocidad de agitación, se tiene que, a 500 y 800 rpm, existe sedimentación provocado por una mala interacción (colisiones moleculares) entre el monómero y el iniciador. Por lo tanto, a 1300 rpm, se consiguió que formar el polímero y mantenerse dispersado en el medio continuo para obtener una fase homogénea.

Como a modo de resumen, el mejor resultado para la polimerización del acrilato de butilo por emulsión es de 6 h de tiempo de reacción, con una concentración de 25% w/w de sólidos a una velocidad de agitación de 1300 rpm y una temperatura de 70 °C.

**Tabla 4.2.** Variación de condiciones que se trabajaron

| Pruebas de obtención de Poliacrilato de butilo por polimerización en emulsión |                                    |   |                      |              |                    |                        |                  |                |                              |
|---|------------------------------------|---|----------------------|--------------|--------------------|------------------------|------------------|----------------|------------------------------|
| Reactivos   |                                    |   |                      |              | <sup>6</sup> Fases | <sup>7</sup> Criterio  | Tiempo           | Temperatura    | <sup>8</sup> rpm             |
| <sup>1</sup> PBA (g)  | <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O (mL) | <sup>3</sup> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g) | <sup>4</sup> SDS (g) | 5%Solidos    |                    |                        |                  |                |                              |
| 5.93  | 20                                 | 0.0143  | 0.75                 | 25.0%        | Separadas          | Rechazado              | 4:00:00 h        | 70±2 °C        | 500 min <sup>-1</sup>        |
| 5.93  | 20                                 | 0.0143  | 0.75                 | 25.0%        | Separadas          | Rechazado              | 6:00:00 h        | 70±2 °C        | 500 min <sup>-1</sup>        |
| 5.93  | 20                                 | 0.0143  | 0.75                 | 25.0%        | Separadas          | Rechazado              | 6:00:00 h        | 80±2 °C        | 500 min <sup>-1</sup>        |
| 5.93  | 20                                 | 0.0143  | 0.75                 | 25.0%        | Separadas          | Rechazado              | 6:00:00 h        | 65±2 °C        | 800 min <sup>-1</sup>        |
| 5.93  | 20                                 | 0.0143  | 0.75                 | 25.0%        | Separadas          | Rechazado              | 10:00:00 h       | 70±2 °C        | 500 min <sup>-1</sup>        |
| <b>5.93</b>   | <b>20</b>                          | <b>0.0143</b>   | <b>0.75</b>          | <b>25.0%</b> | <b>Homogéneo</b>   | <b>Aceptado</b>        | <b>6:00:00 h</b> | <b>70±2 °C</b> | <b>1300 min<sup>-1</sup></b> |
| 5.93  | 20                                 | 0.0143  | 0.75                 | 25.0%        | Separadas          | Rechazado              | 10:00:00 h       | 70±2 °C        | 1300 min <sup>-1</sup>       |
| 1.89  | 38.5                               | 0.0041  | 0.225                | 5.0%         | Homogéneo          | Diluido (Rechazado)    | 6:00:00 h        | 70±2 °C        | 1300 min <sup>-1</sup>       |
| 1.97  | 20                                 | 0.0047  | 0.25                 | 10.0%        | Homogéneo          | Diluido (Rechazado)    | 6:00:00 h        | 70±2 °C        | 1300 min <sup>-1</sup>       |
| 7.65  | 20                                 | 0.017   | 0.947                | 30.0%        | Homogéneo          | Gelatinoso (Rechazado) | 6:00:00 h        | 70±2 °C        | 1300 min <sup>-1</sup>       |

Debido a la Tg del PBA, este presenta una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo, es muy utilizado en la dispersión de sólidos para la fabricación de pinturas o adhesivos. Por esta razón, la idea fue polimerizar el acrilato de butilo por métodos sencillos y eficaces, como es el caso del proceso por emulsión, útil en las aplicaciones antes mencionadas; además de estar basado en un medio continuo como es el agua en vez de un disolvente orgánico, lo que reduce riesgos de seguridad y ambientales, y al mismo tiempo, puede ser escalable con facilidad a nivel industrial, se pueden obtener simultáneamente altas velocidades de reacción

<sup>1</sup> PBA: Poliacrilato de butilo

<sup>2</sup> H<sub>2</sub>O: Agua

<sup>3</sup> K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Persulfato de potasio

<sup>4</sup> SDS: Dodecilsulfato Sódico

<sup>5</sup> %Solidos: porcentaje de sólidos

<sup>6</sup> Fases: se considera si la emulsión es homogénea o tiene separación de fases

<sup>7</sup> Criterio: si la emulsión es homogénea se acepta de lo contrario se rechaza

<sup>8</sup> rpm es una unidad de frecuencia que se usa también para expresar velocidad angular. En este contexto, se indica el número de rotaciones completadas cada minuto por un cuerpo que gira alrededor.

y altos pesos moleculares, aunado a que es fácil controlar la temperatura del medio de reacción.

Por lo que tener el producto en fase homogénea, garantiza una concentración fija del látex en la superficie, diferente a si están separadas las fases, generando un efecto contrario.

Como ya se mencionó, el tamaño de partícula se controlará combinando varios factores. Uno de ellos es la relación monómero-agua, de manera que si se aumenta la proporción de monómero la partícula crecerá. Siguiendo el mismo criterio, la temperatura es otro de los factores que influye en el tamaño de partícula y en los pesos moleculares, ya que a mayor temperatura conseguiremos menores pesos moleculares y tamaños de partícula más pequeños. Esto es así debido a que el aumento de temperatura descompone más iniciador, con lo que se formarán más núcleos activos; por lo que se generará mayor número de radicales libres, las cadenas serán más cortas.

Al mismo tiempo, el iniciador también hace la función de estabilizador de las micelas por lo que mantener el reactor a temperatura de reacción sin dosificar monómeros, puede ocasionar la descomposición del catalizador y por lo tanto el aumento del tamaño de partícula.

La agitación debe suministrar suficiente movimiento al medio del reactor para dotarlo de una buena transferencia de calor y mantener la uniformidad de mezcla. Por el contrario, una agitación excesiva puede disminuir la velocidad de reacción. Se debe conseguir un buen movimiento del sistema reactor si se desea conseguir que los monómeros se distribuyan de forma homogénea a través del medio como pequeñas gotitas, el polímero e iniciador deben de ser mezclados adecuadamente.

El tiempo de polimerización es otro factor importante ya que este está relacionado con el tamaño de las micelas que se forman, si estas son muy grandes el surfactante no podrá sostenerlas y habrá una separación de fases.

En el momento que en la micela aparece un radical libre susceptible de reaccionar y formar un polímero, pasan a denominarse partículas de látex. La cantidad de monómero que puede albergar cada partícula de látex viene determinada por razones termodinámicas. Por otra parte, al adsorber monómero la partícula aumenta de tamaño hasta alcanzar el equilibrio con la tensión superficial, se dice entonces que la partícula de látex ha alcanzado la concentración de saturación.

### 4.3 EMULSIÓN

Para llevar a cabo la polimerización por emulsión vía radicales libres se realizó a diferentes porcentajes en masa, de los cuales el que dio mejor resultados fue a 25% de monómero, este se adhirió muy bien a las superficies, a 5% y 10% la muestra no se adhería a la superficie, era muy diluida, a 30% era demasiado espesa y se hacía muy gelatinosa como se observa en la **Figura 4.26**.

El látex a 30% se desestabilizó después de terminar la reacción, exhibiendo una formación de la capa superior. Este comportamiento está relacionado con el gran tamaño de partícula alcanzado al final de la reacción, que es un indicador de la coagulación incipiente de partículas asociada a un látex inestable, este comportamiento se debe al fenómeno de superpoblación de partículas, el SDS ya no puede sostener el tamaño de la micela [11].

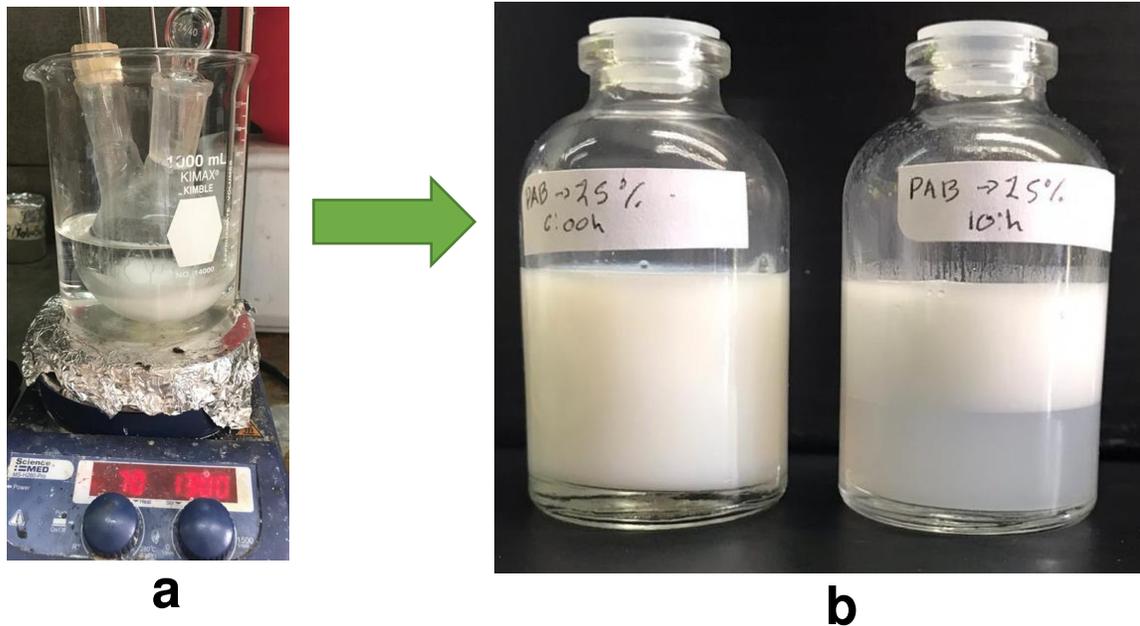
Para reducir el tamaño de las partículas la literatura menciona la adición de metanol, el cual ayuda a reducir el tamaño y minimizar o evitar el efecto de superpoblación, esto se ha probado en las polimerizaciones llevadas a cabo en dispersiones acuosas [61].



**Figura 4.26.** Emulsión a 30 % de monómero

La polimerización se realizó a 6 y 10 h, en la **Figura 4.27a** se observa la polimerización vía emulsión a una temperatura de  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  a 1300 rpm.

En la reacción que se llevó a cabo a 10 h se observa una separación de fases, esto se debe al tamaño de las micelas, ya que se observa un crecimiento de estas, indicando que ya no puede ser soportadas por las micelas generadas por el surfactante, a 6 h la emulsión se mantiene homogénea siendo esta la que mejor resultado presenta para realizar el compósito.

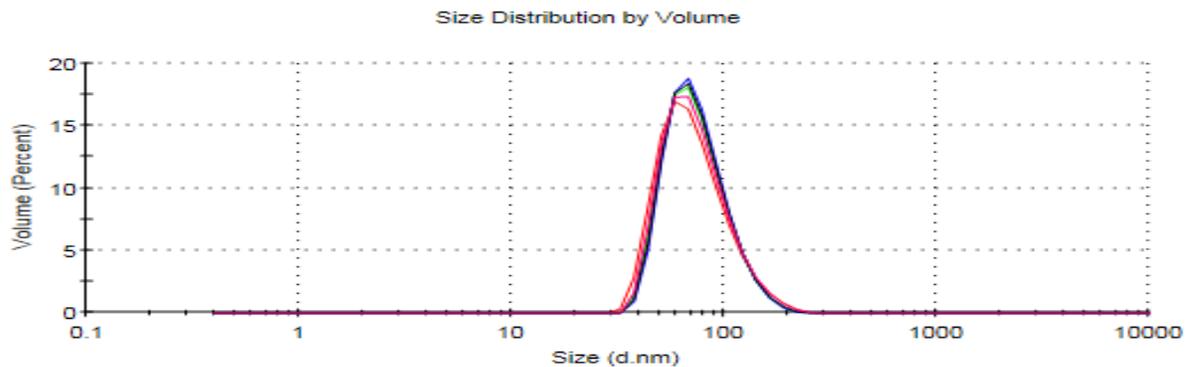


**Figura 4.27.** En la figura a se observa la polimerización en emulsión, en la figura b presenta el resultado de la emulsión a 6 y 10 h observándose que la de 6h se mantiene homogénea y a 10h tiene separación de fases.

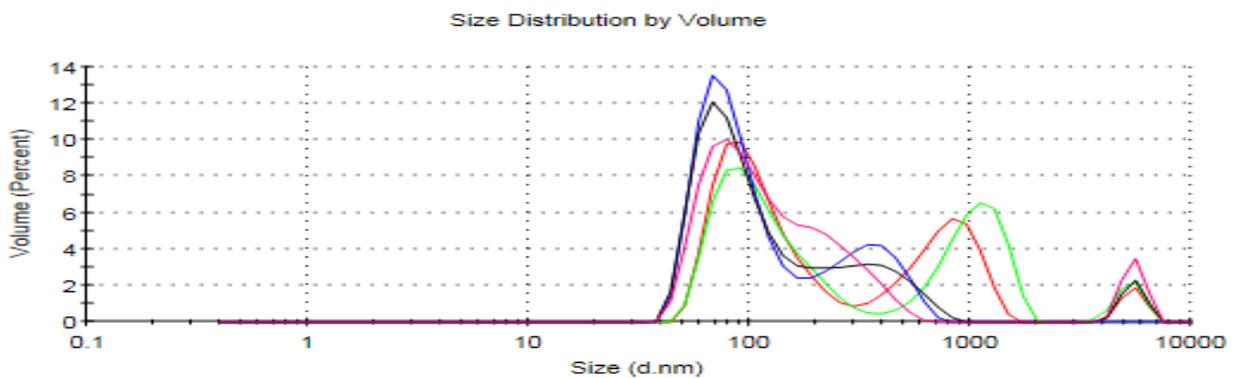
#### 4.3.1 TAMAÑO DE LAS MICELAS A 6 Y 10 h

Por medio de la técnica de dispersión dinámica de luz se realizó la medición de las micelas para medir el tamaño (diámetro hidrodinámico) y distribución de tamaño de las nanoesferas de poliacrilato de butilo.

La medición del tamaño o dimensión de las micelas a 6h mostró un tamaño homogéneo entre 74 y 120 nm como se muestra en la **Figura 4.28**, mientras que las micelas a 10h se observa una gran distribución de tamaño el cual va desde las 74 hasta los 10000 nm las cuales se muestran en la **Figura 4.29**. Con lo cual se demuestra que la polimerización a 6h es la mejor opción para este estudio.



**Figura 4.28.** Medición de las micelas a 6 h



**Figura 4.29.** Medición de las micelas a 10 h

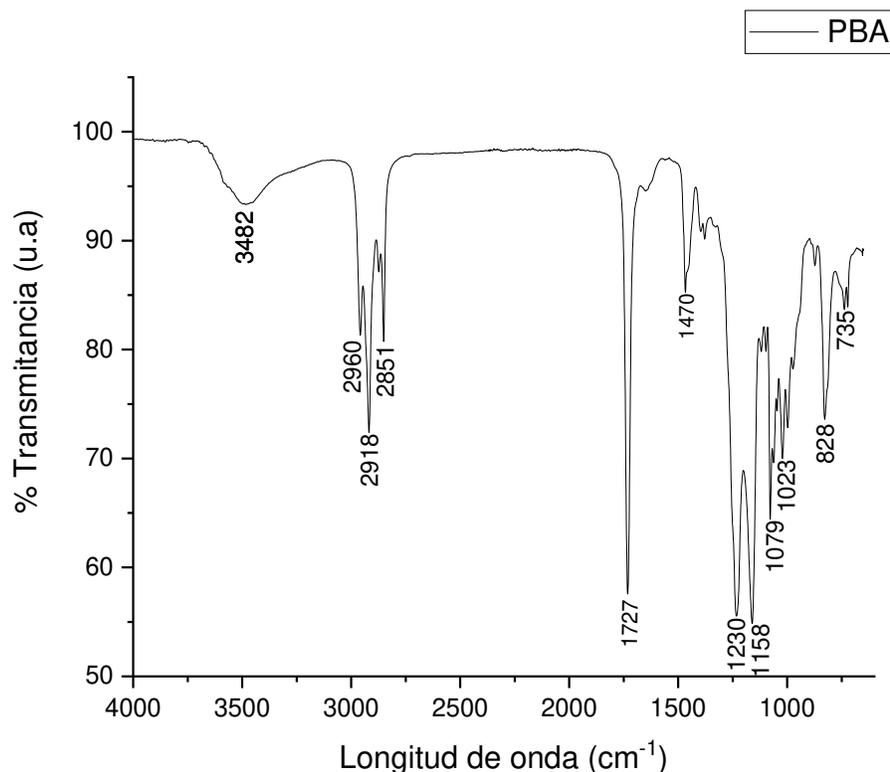
### 4.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo/ATR PBA

Se recurrió a la técnica de infrarrojo/ATR para comprobar la formación del polímero en las condiciones de síntesis propuestas. Gracias a que esta técnica se realiza con la ayuda de un cristal el cual está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende

a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

Esta técnica es utilizada para la identificación de polímeros y adhesivos.

Se observa, una banda de absorción en  $1727\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento  $\text{C}=\text{O}$  presente en ésteres acrílicos, aproximadamente en  $1470\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), asociado al acrilato de butilo, en  $1079\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace  $\text{C}-\text{O}$ . Todos los picos teóricos ubicados entre  $3000$  y  $2860\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento  $\text{C}-\text{H}$  de los grupos metileno del butilo, se presenta una señal alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a grupos  $\text{O}-\text{H}$  presentes en la molécula, correspondiente al alcohol con el que se purificó el polímero. La **Figura 4.30** muestra el espectro infrarrojo para la muestra de poliacrilato de butilo.



**Figura 4.30.** Espectro infrarrojo/ATR con diamante para la muestra de poliacrilato de butilo.

#### 4.4 Incorporación de nanopartículas a la matriz polimérica

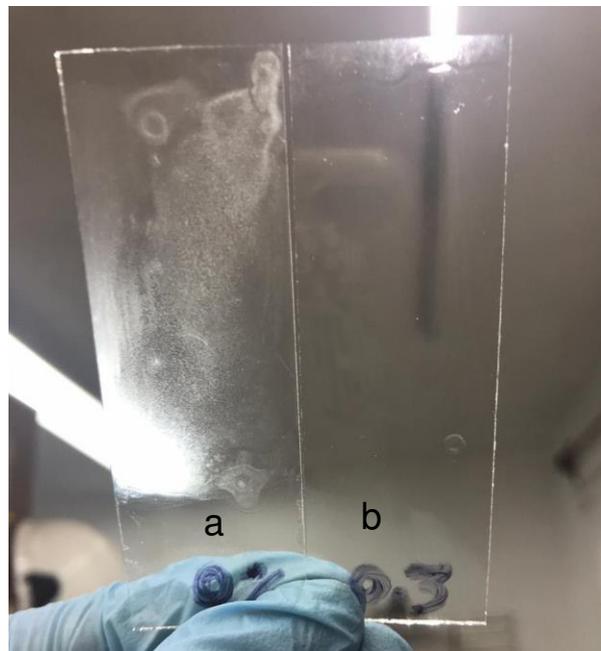
La incorporación de las nanopartículas de ZnO se hizo desde la polimerización del monómero en la etapa de emulsión, y éstas se dispersaron correctamente en el interior de la micela que contiene el poliacrilato de butilo, generando la sinergia que se estaba esperando y esto se observa, al no tener presencia de una precipitación, recordando que son insolubles en agua. En la **Figura 4.31** se muestran las imágenes experimentales de la Incorporación de las nanopartículas a diferentes porcentajes en peso en el polímero, formando el compuesto en la emulsión (látex).

A medida que la presencia de nanopartículas se incrementa en la solución, su aspecto traslucido se hace más notorio, permitiendo un mayor paso de luz, indicando que la interacción NP-matriz polimérica sea cada vez más fuerte.



**Figura 4.31.** Incorporación de las nanopartículas en la emulsión y los látex resultantes de PBA, así como los compósitos con diferente porcentaje en peso de las nanopartículas (lado izquierdo, 1%, 0.5%, 0.3% y 0 % respectivamente)

Otra prueba que se realizó para comprobar de manera indirecta la obtención del composito, fue la que consistió en hacer una comparación con y sin nanopartículas (0 y 0.3 % w/w) presentes en la emulsión. Esta se aplicó –en la superficie de un portaobjetos (ver **Figura 4.32**), además de que se pudo observar su distribución en dicha superficie, se logró manifestar que en la muestra que corresponde únicamente al polímero, se logra ver perfectamente la película del polímero a tras luz (ver **Figura 4.32 a**), mientras que en la muestra que contiene una baja concentración de nanopartículas en la emulsión, este se torna a ser más transparente, es decir, no se puede ver perfectamente la película del composito a través de la superficie donde fue aplicada, tal y como se observar en la **Figura 4.32 b**.



**Figura 4.32.** El portaobjetos “a” se aplicó únicamente PBA y en el portaobjetos “b” se aplicó el composito PBA/ZnO 0.3% w/w.

Por lo tanto, es de esperarse que cuando se tenga una mayor concentración de nanopartículas en el látex, el resultado al ser aplicado en la superficie del vidrio será más traslucida; esto es, no se podrá distinguir la película del composito con la

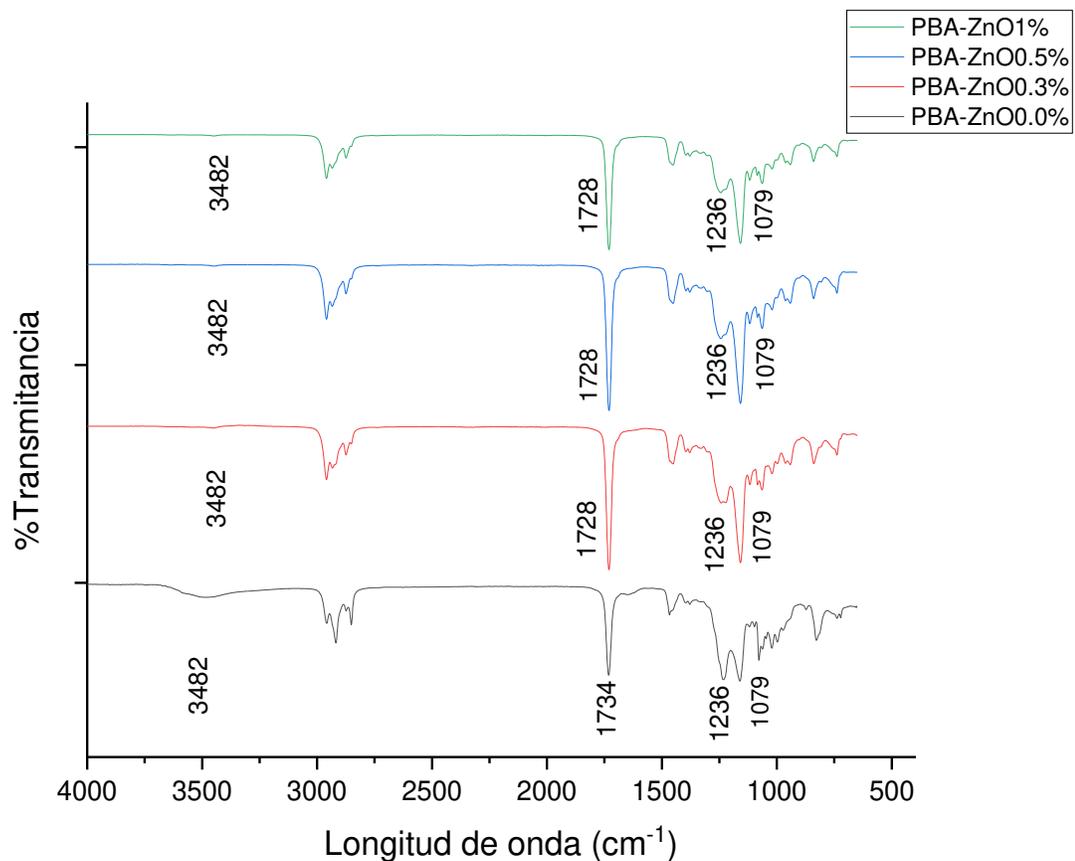
superficie del vidrio y esto es debido a que las nanopartículas penetran entre las cadenas poliméricas, generando “huecos” (desorden en el arreglo estructural) y por lo tanto, hacen que el arreglo sea semicristalino tendiendo al amorfo.

A nivel macroscópico, se observa que existe un mejor paso de la luz y esto es debido a los huecos, ya antes mencionados, a medida que se incrementa la concentración de las nanopartículas en la emulsión. Entonces, en ausencia de estas, las cadenas poliméricas presentan una estructura más ordenada y por consecuencia, se pueden acomodar en forma de ovillo, generando arreglos semicristalinos tendiendo al cristalino, siendo más opacos ante la presencia del paso de la luz.

#### 4.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo/ATR PBA y PBA/ZnO

En el espectro de Infrarrojo/ATR PBA y PBA/ZnO se observa la modificación de la banda de  $3482\text{ cm}^{-1}$ ,  $1728\text{ cm}^{-1}$ ,  $1236\text{ cm}^{-1}$  y  $1079$ , esto es debido a la presencia de las nanopartículas las cuales disminuye la presencia de grupos OH superficiales como se observa en la **Figura 4.33**, estos grupos son los responsables de la adhesión.

En la banda que se encuentra en  $1236\text{ cm}^{-1}$  se observa que va disminuyendo con la presencia de ZnO, esta banda corresponde al estiramiento de C-H, también, se hace más fina la banda del C=O que se encuentra en  $1734\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al polímero, la banda de  $1079\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al C-O también se hace más fina e intensa, por lo tanto, se confirma la sinergia y el acoplamiento entre ambos materiales. A mayor % de nanopartículas, se hace más fina e intensa la banda de  $1734\text{ cm}^{-1}$  y la banda en  $1079\text{ cm}^{-1}$ .

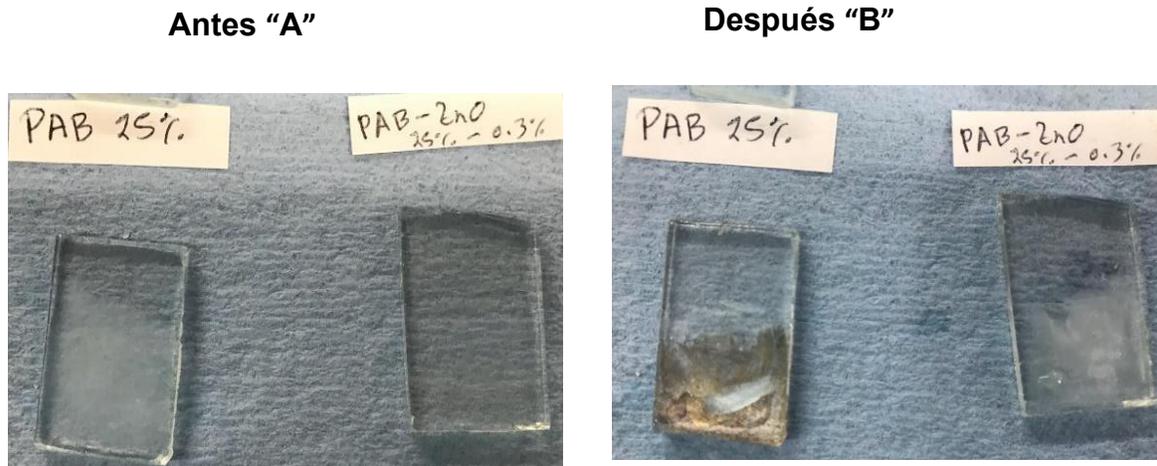


**Figura 4.33.** Espectros de infrarrojo de película de látex obtenida de la emulsión del PBA/ZnO 0.0%, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1.0%.

#### 4.5 Pruebas de exposición a la luz UV

Se realizó la exposición del compuesto a radiación UV en un vidrio FTO (Óxido de estaño dopado con flúor), se colocó en la capa conductora (en una delgada capa de óxido metálico) en uno se adicionó una capa de PBA solo y en el otro PBA con 0.3% de nanopartículas de óxido de zinc. Las placas se exponen a luz UV y se le aplica energía (-1 eV) por 30 min, con la finalidad de realizar esta prueba de manera simulada, definiendo el nivel que tiene el compuesto con otro tipo de energía, después de ese tiempo se observa que la muestra que no tiene nanopartículas se electrifica, y la que tiene nanopartículas tiene mayor resistencia a la radiación UV y

a la temperatura como se muestra en la **Figura 4.34**. En la figura **4.34 A** se observan las muestras antes de ser expuestas a la lámpara UV, la figura **4.34 B** se observa las muestras después de ser expuestas a la lámpara UV.



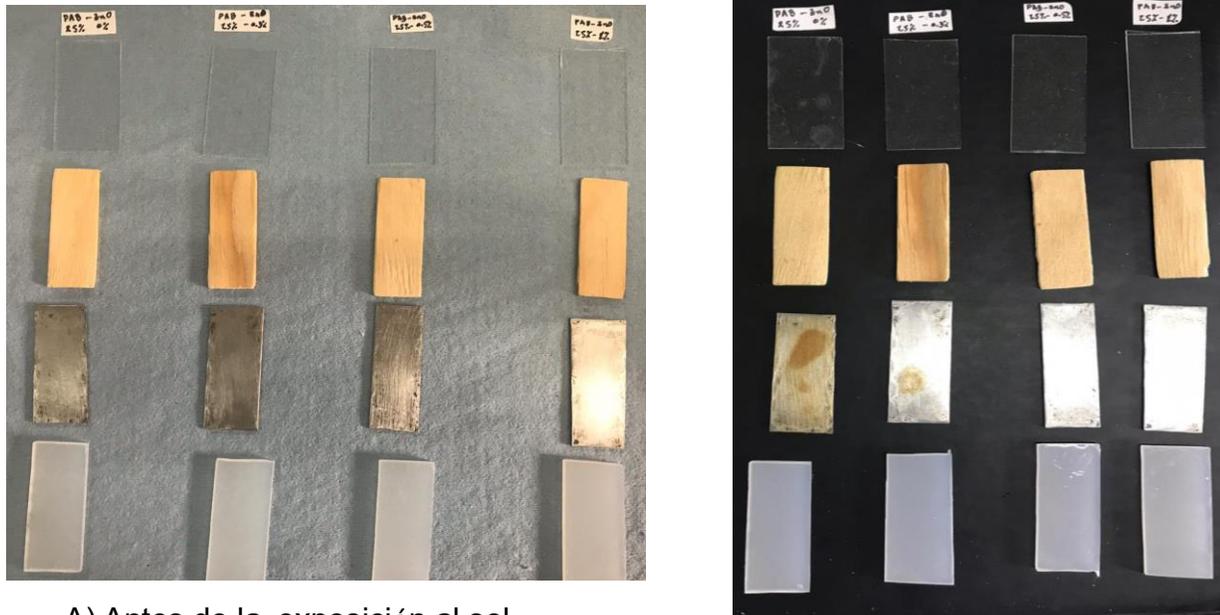
**Figura 4.34.** En la figura “A” se observan los cristales FTO con y sin nanopartículas Antes de ser expuestos a la luz UV y eV por 30 minutos y en la figura “B” después de exponer a luz UV y eV por 30 minutos.

Las muestras comprueban que las nanopartículas de ZnO le otorgan una protección extra a la radiación UV, donde solo tiene polímero se quemó la muestra y donde tiene nanopartículas a pesar de que es la muestra de 0.3% (cantidad más baja de NPs que se probó) le otorgo protección evitando que esta se dañara, conservando sus características iniciales. En la **Figura 4.34 “B”** se observa que las nanopartículas de óxido de zinc efectivamente otorgan protección UV a las superficies expuestas a ella.

#### 4.6 Aplicación del compuesto en diferentes superficies y exposición al sol

A fin de comprobar la influencia de las nanopartículas frente a la radiación UV, con un ambiente natural, se expusieron al Sol durante dos semanas 16 muestras

correspondientes a cada una de la síntesis (poliacrilato de butilo con diferentes concentraciones de nanopartículas-ZnO, 0.3%, 0.5% y 1%) así como en diferentes superficies (cristal, madera, metal, acrílico) las cuales se encuentran en la **Figura 4.35**



A) Antes de la exposición al sol

B) Después de una semana de exposición al Sol

**Figura 4.35.** a) antes de la exposición al Sol b) después de dos semanas al Sol

En la **Figura 4.35** Se observan diferentes superficies con polímero (PBA-ZnO-0.0%, PBA-Zno-0.3%, PBA-Zno-0.5%, PBA-Zno-1%), antes de ser expuestas a la radiación del sol, imagen “a” y en la imagen “b” después de dos semanas expuestas al Sol. Puede observarse en la placa de acero claramente que el polímero además de darle protección UV al metal también lo hace más resistente a la corrosión, (lo cual comprueba lo que se menciona en la literatura, que las NPs ZnO dan protección a la corrosión), a medida que aumenta la concentración de nanopartículas el metal conserva su tonalidad, en donde está sólo el polímero el metal se corroe, esto

sucede porque el acrilato de butilo tiene un pH más ácido, y conforme se le agregan las nanopartículas se vuelve más básico.

También puede observarse que el recubrimiento tiene una mejor adherencia en el acrílico, después en el metal, en el vidrio y en la madera se absorbe.

El óxido de zinc proporciona al recubrimiento una buena resistencia frente a los agentes atmosféricos. Esto se debe a la capacidad de absorber este producto a los rayos ultravioleta del sol comprobando que el óxido de zinc absorbe la radiación ultravioleta para protección.

A diferencia de otros compuestos usados en los protectores solares que tan solo absorben una parte de la radiación UV, el óxido de zinc es extremadamente eficiente contra todo aquello que puede dañar por causa del Sol, pues absorbe y dispersa tanto los rayos UVA como los rayos UVB.

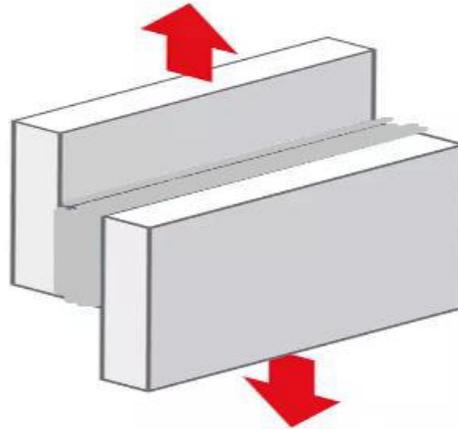
En todos los casos, el recubrimiento que tiene incorporadas las nanopartículas se observó que es más resistente a la exposición a la radiación UV.

## 4.7 PRUEBAS MECÁNICAS

### 4.7.1 Tensión -elongación

Una de las propiedades mecánicas más importantes de controlar en un adhesivo es su capacidad de adhesión. La tensión a que serán sometidos los tramos unidos requiere de conocer la fortaleza de la unión. En este trabajo se presenta información de cómo fue la respuesta de la unión de dos materiales unidos por el nanocompuesto usado como un adhesivo. Se utilizó la misma prueba que para tensión de materiales. Cabe mencionar que los resultados presentados son sobre el sistema adhesivo-adherente que trabajan en conjunto, a diferencia de las pruebas en metales o polímeros. Para probar la fuerza de un adhesivo lo que se ensaya es la unión o solape como se muestra en la **Figura 4.36**, entre dos placas unidas

mediante una capa de adhesivo. Es una de las pruebas más comunes y utilizadas en control de calidad.



*Figura 4.36. Ensayo de cortadura de uniones a solape*

Para conocer la adhesión del recubrimiento (nanocomposito), se utilizaron dos acrílicos de 5 cm de largo y 1 cm de ancho cada uno, se pegaron dos placas de acrílicos unidos con un centímetro entre ellos, utilizando las distintas emulsiones preparadas, de la siguiente manera:

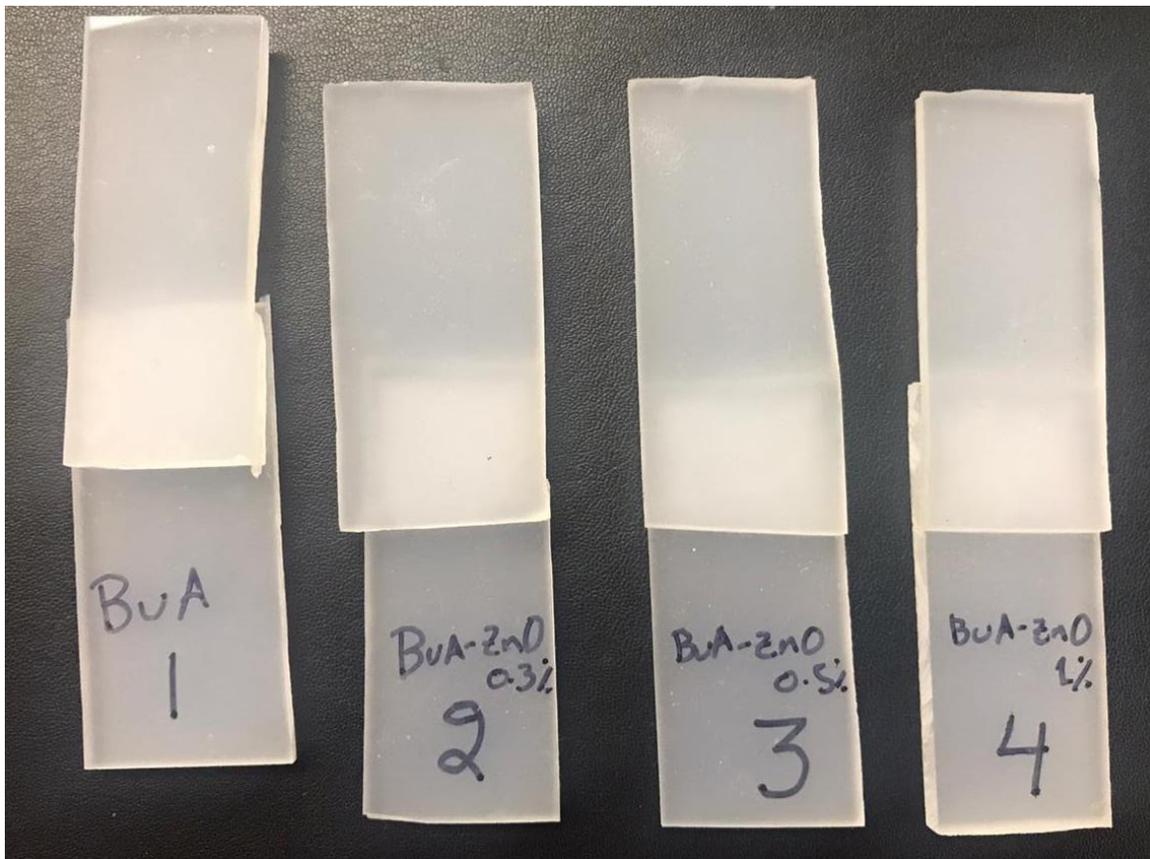
En la prueba 1, los acrílicos fueron pegada con PBA.

En la prueba 2, los acrílicos fueron unidos con PBA/ZnO 0.3%.

En la prueba 3, los acrílicos fueron unidos con PBA/ZnO 0.5% y

En la muestra 4 se unieron con PBA/ZnO 1%.

Las muestras se presentan en la **Figura 4.37**.



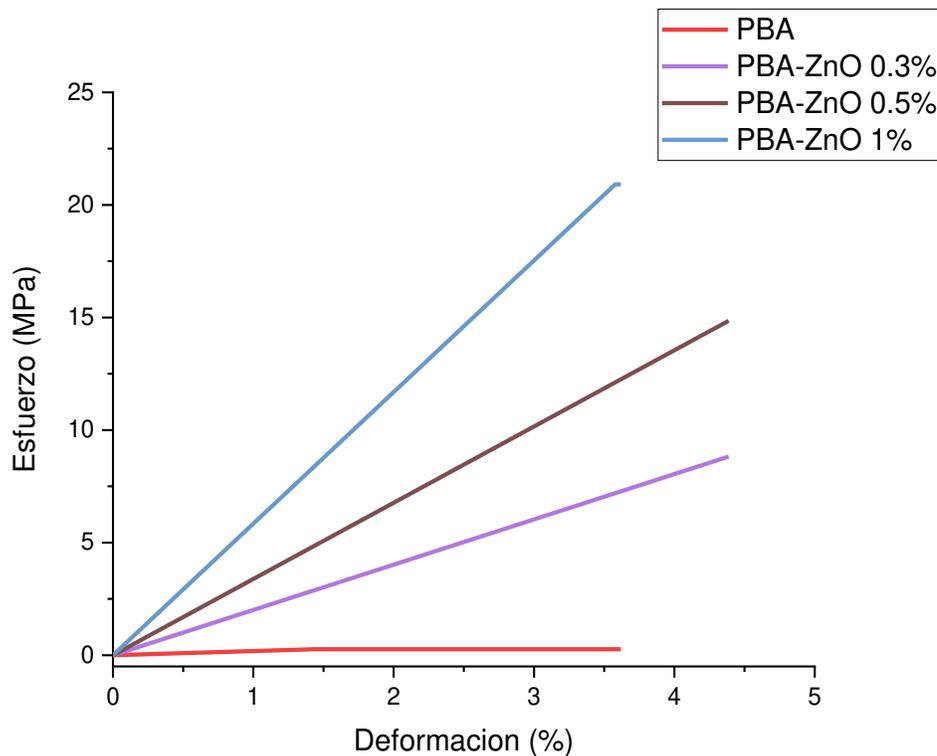
**Figura 4.37.** Las 4 muestras pegadas (PBA/ZnO 0.0%, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1%)

Las probetas con las placas de acrílicos pegadas con las diferentes emulsiones se dejaron secar por un tiempo y después se sometieron a la prueba de tensión en la maquina universal hasta lograr separar las placas como se muestra en la **Figura 4.38.**



**Figura 4.38.** *Proceso de separación de muestras en la maquina universal. Se observa la prensa, la muestra prensada y la muestra separada.*

En la **Figura 4.39.** se presenta la gráfica generada por el programa Systran de la máquina universal Shimatzu donde se realizaron las pruebas de tensión de la unión generada por el nanocomposito. En dicha gráfica se observa que el recubrimiento que presenta una mayor adhesión en el composito es el PBA-ZnO 1% de nanopartículas con esfuerzo de aproximadamente 22 Mpa superando con creces el esfuerzo mostrado con el PBA.

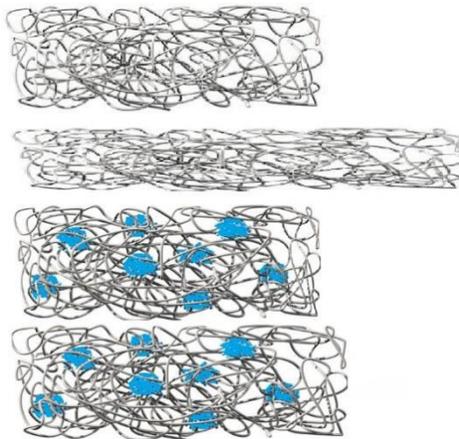


**Figura 4.39.** Prueba de tensión del composito (PBA/ZnO 0.0%, PBA/ZnO 0.3%, PBA/ZnO 0.5%, PBA/ZnO 1%)

Desde un punto de vista físico, las fuerzas que tienen un efecto sobre las propiedades de un adhesivo son: la adhesividad («la pegajosidad»), la adherencia («el agarre a la superficie») y la cohesión («el vínculo interno» del adhesivo). Estas fuerzas aseguran que dos cosas se unan firmemente la una a la otra y determinan la rapidez, firmeza y tiempo necesarios para unirse la una a la otra. Cuando se trata de la composición de un adhesivo, la cohesión es muy interesante porque en parte determina la firmeza y estabilidad con las que un adhesivo se pegará. Las fuerzas de cohesión de un adhesivo están basadas en interacciones moleculares entre los polímeros que tienen largas cadenas de moléculas que se enredan entre sí y producen la cohesión interna del adhesivo.

Cuando un polímero es sometido a tensión sus cadenas sufren un alargamiento.

Sin embargo, en el nanocomposito, la presencia de las NPs inmersas en las cadenas poliméricas, en el interior del polímero actúan como refuerzo, produciendo una cohesión adicional y resistencia al desgarre que no presenta el polímero. Es decir, las cadenas no pueden desenredarse tan fácilmente, como se observa en la **Figura 4.40**.



**Figura 4.40** Cadenas del polímero con y sin NPs

#### 4.7.2 Porosidad

Con la finalidad de también utilizar este recubrimiento en materiales cerámicos, se llevó a cabo una prueba indirecta de medición de la porosidad en piezas de pasta cerámica blanca y de barro rojo, a las cuales se les impregnó películas del material compuesto (de las diferentes composiciones obtenidas en el presente trabajo de investigación) como recubrimiento.

El experimento consistió en el uso de 5 probetas de pasta cerámica y 5 probetas de barro rojo de forma irregular como se observa en la **Figura 4.41**. En dichos materiales cerámicos, las muestras se denominaron de la siguiente manera:

Muestra 0 no se le realizó alguna impregnación.

Muestra 1, se le recubrió con una capa de látex de PBA sin nanopartículas (0 %).

Muestra 2 se le recubrió con una capa de PBA/ZnO al 0.3%.

Muestra 3 tiene una capa de PBA/ZnO al 0.5% y finalmente,

Muestra 4 se le recubrió con una capa de PBA/ZnO al 1%.

En la **Figura 4.41**, se observa el resultado final que tiene la aplicación de la capa del recubrimiento en las superficies de la pasta cerámica y de barro rojo.

Se puede observar a simple vista, siendo más notorio en las muestras de barro rojo que, la impregnación de la capa del recubrimiento para los **casos 2, 3 y 4**, cambio la coloración, brilla más la muestra.

Con esto, se puede empezar a inferir que si existe un proceso de recubrimiento en los poros a los materiales cerámicos, por tal motivo, se realizaron los cálculos que a continuación se describen para determinar la porosidad aparente y con ello, comprobar el efecto que tiene el nanocomposito dispersado en el polímero (y la concentración de éste) para cubrir los poros de los materiales cerámicos en estudio.



**Figura 4.41.** Se observa la aplicación de nuestras muestras en pasta cerámica y de barro rojo.

La prueba de porosidad se llevó a cabo en 3 pasos, en el primer paso se pesa la muestra en seco, el segundo paso se pesa la muestra sumergida en agua y el tercer paso se pesa la muestra húmeda, estos pasos se exhiben en la **Figura 4.42**.

La porosidad aparente mide los poros interconectados y determina la permeabilidad, o la facilidad con la que los gases y fluidos se trasminan a través de los componentes cerámicos. La porosidad aparente está determinada por el peso de la cerámica seca ( $W_d$ ), volviendo a pesar la cerámica cuando está suspendida en agua ( $W_s$ ) y después de que se remueve del agua el peso de la cerámica húmeda ( $W_w$ ). Una vez obtenidos estos datos, se sustituyen en la siguiente ecuación:

$$\text{porosidad aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100$$



**Figura 4.42.** Pasos para calcular la porosidad de un material ( $W_d$ ,  $W_s$  y  $W_w$  respectivamente).

En la **Tabla 4.3**, se presentan los resultados de los pesos obtenidos para la pasta cerámica aunado con el cálculo de la porosidad aparente que se obtiene para cada una de las muestras involucradas. Las pruebas de porosidad realizadas en pasta

cerámica mostraron que cuando se tiene una mayor cantidad de NPs, el recubrimiento vuelve a las pastas más impermeables.

**Tabla 4.3.** Muestra con una capa de recubrimiento en *pasta Cerámica*

| Tipo de recubrimiento |                  | Muestra 0             | Muestra 1 | Muestra 2    | Muestra 3    | Muestra 4  |
|-----------------------|------------------|-----------------------|-----------|--------------|--------------|------------|
|                       |                  | Blanco (sin recubrir) | PBA (0 %) | PBA-ZnO-0.3% | PBA-ZnO-0.5% | PBA-ZnO-1% |
| Seco                  | Wd <sup>9</sup>  | 1.73 g                | 2.02 g    | 1.99 g       | 1.76 g       | 2.17 g     |
| Agua                  | Ws <sup>10</sup> | 0.97 g                | 1.07 g    | 0.89 g       | 0.77 g       | 0.9 g      |
| Húmedo                | Ww <sup>11</sup> | 2.05 g                | 2.33 g    | 2.21 g       | 1.9 g        | 2.25 g     |
| porosidad aparente    | %                | 29.63 %               | 24.60 %   | 16.66 %      | 12.39 %      | 5.92 %     |

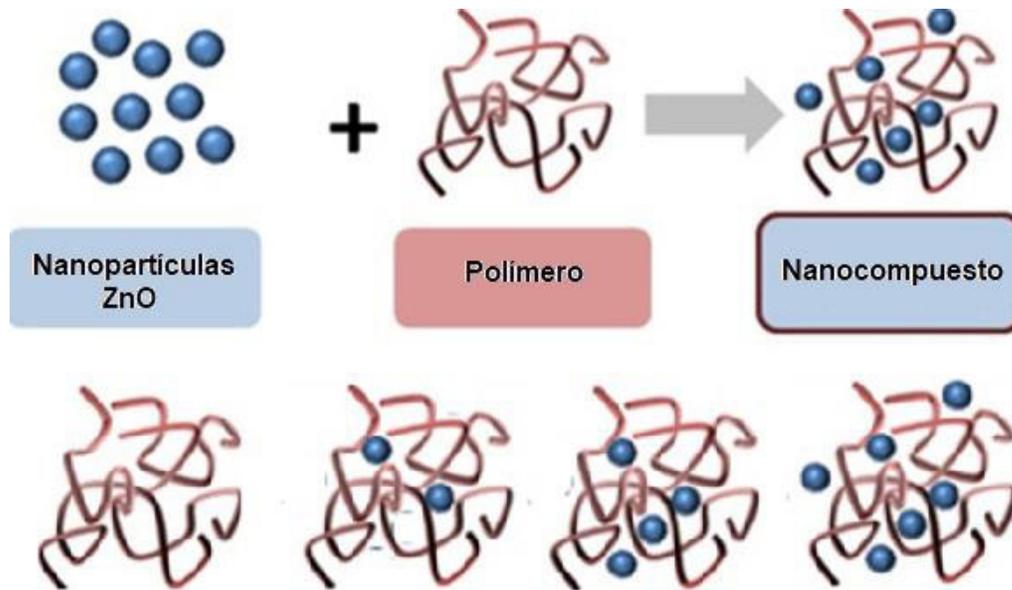
Como se puede observar, la muestra 4 es la que presentó un mejor proceso de recubrimiento a la porosidad (5.92%) en relación con la que presenta el blanco (29.63% de porosidad aparente).

La disminución de la porosidad en la pieza, a medida que aumenta la cantidad de nanopartículas se debe al trabajo en conjunto tanto de la matriz polimérica como de las nanopartículas, la cual podemos observar en la **Figura 4.43**, ya que a mayor número de éstas dentro de la cadena del polímero contribuye a un sellado mejor.

<sup>9</sup> Wd: Muestra seca

<sup>10</sup> Ws: Muestra en agua

<sup>11</sup> Ww: muestra húmeda



**Figura 4.43.** Las nanopartículas con en polímero forman un nanocompuesto, el cual entre mas NPs tiene mayor capacidad de sellar.

En la **Tabla 4.4**, se muestran los datos resultantes cuando **se aplicó otra capa** adicional a cada muestra estudiada de la **Tabla 4.3**; a las cuales sé les dejo secar nuevamente. Se volvió a medir el nivel de porosidad y se observa que hubo un mayor recubrimiento de poros, siendo nuevamente la muestra 4 (2.24%) la que mayor diferencia con relación a la muestra 0 (29.63%).

**Tabla 4.4.** Muestra con dos capas de recubrimiento en **pasta Cerámica**

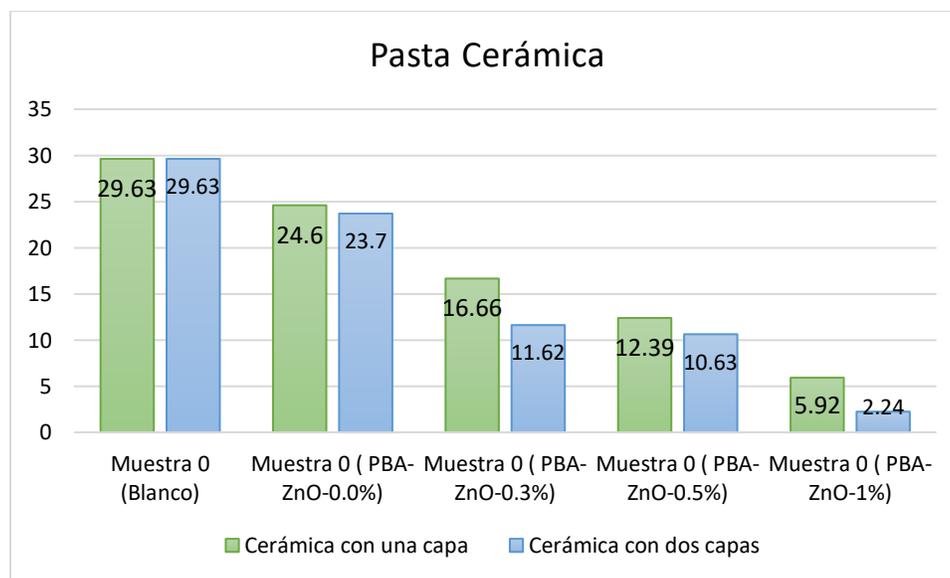
| Tipo de recubrimiento |    | Muestra 0             | Muestra 1 | Muestra 2    | Muestra 3    | Muestra 4  |
|-----------------------|----|-----------------------|-----------|--------------|--------------|------------|
|                       |    | Blanco (sin recubrir) | PBA (0 %) | PBA-ZnO-0.3% | PBA-ZnO-0.5% | PBA-ZnO-1% |
| Seco                  | Wd | 1.73 g                | 2.03 g    | 2.01 g       | 1.76 g       | 2.18 g     |
| Agua                  | Ws | 0.97 g                | 1.00 g    | 0.87 g       | 0.75 g       | 0.87 g     |
| Húmedo                | Ww | 2.05 g                | 2.35 g    | 2.16 g       | 1.88 g       | 2.21 g     |
| porosidad aparente    | %  | 29.63 %               | 23.70 %   | 11.62 %      | 10.63 %      | 2.24 %     |

En la **Figura 4.44** se observa la diferencia que existe entre la muestra 0 y la muestra 4, también se puede observar con más claridad la diferencia entre las muestras con una capa y dos capas de polímero, en la muestra 4 es la que mayor cambio se observa la cual bajo de un 5.92% a un 2.24%.

En la muestra 4 con una capa de recubrimiento disminuyo su porosidad aparente un 80%, al aplicarle la segunda capa disminuyo 92%, estas en comparación con la muestra 0.

El efecto de una capa de nanocomposito extra, disminuye la porosidad, esto gracias al trabajo en conjunto de la matriz polimérica y la NPs. Pudiéndose notar una gran disminución de porosidad cuando la cantidad de NPs aumenta, lo que ayuda a un mejor aumento de sellado por su presencia.

La **Figura 4.44**. muestra la comparación de aplicar una mano o dos sobre la pasta cerámica.



**Figura 4.44.** Porcentajes de la pasta cerámica comparado con una y dos capas de la emulsión

**Pruebas con la muestra de barro rojo.** Se realizaron de la misma manera que con la pasta cerámica pruebas para barro rojo. Cabe mencionar que ambos materiales son utilizados en la industria alfarera, siendo diferente su origen. La pasta cerámica es una arcilla blanca que es cocida a alta temperatura por sus componentes y comprada comercialmente con un tamaño de partícula pequeño y buen control de calidad con mayor presencia de óxido de silicio. En cambio, el barro fue comprado en una fábrica en forma de barbotina, y el tamaño de partícula es menos uniforme, así mismo, el barro rojo es una arcilla más intemperizada con presencia de óxido de hierro que afecta la estructura laminar de la misma.

Los resultados de porosidad para el barro rojo presentan un comportamiento similar que con la pasta cerámica. La muestra con la menor porosidad interconectada fue la muestra 4, la cual es la que contiene una mayor cantidad de NPs. Sin embargo, cabe hacer notar que para el barro rojo la disminución de la porosidad interconectada no fue tan evidente como la de la pasta cerámica. El barro rojo sin ningún recubrimiento (muestra 0) presentó un 32.89% de porosidad y la reducción de porosidad fue a un 17.39 % en la muestra 4, la cual se muestra en la **Tabla 4.5**. Al aplicar la segunda capa la reducción fue de un 32% en la muestra 0 a un 6.25% en la muestra 4, como se observa en la **Tabla 4.6**.

**Tabla 4.5. Muestra con una capa de recubrimiento en Barro rojo**

| Tipo de recubrimiento |    | Muestra 0 | Muestra 1    | Muestra 2    | Muestra 3    | Muestra 4  |
|-----------------------|----|-----------|--------------|--------------|--------------|------------|
|                       |    | Blanco    | PBA-ZnO-0.0% | PBA-ZnO-0.3% | PBA-ZnO-0.5% | PBA-ZnO-1% |
| Seco                  | Wd | 1.14 g    | 1.2 g        | 1.42 g       | 1.15 g       | 1.65 g     |
| Agua                  | Ws | 0.63 g    | 0.68 g       | 0.69 g       | 0.68 g       | 0.89 g     |
| Húmedo                | Ww | 1.39 g    | 1.41 g       | 1.65 g       | 1.28 g       | 1.81 g     |
| porosidad aparente    | %  | 32.89%    | 28.76%       | 23.96%       | 21.66%       | 17.39%     |

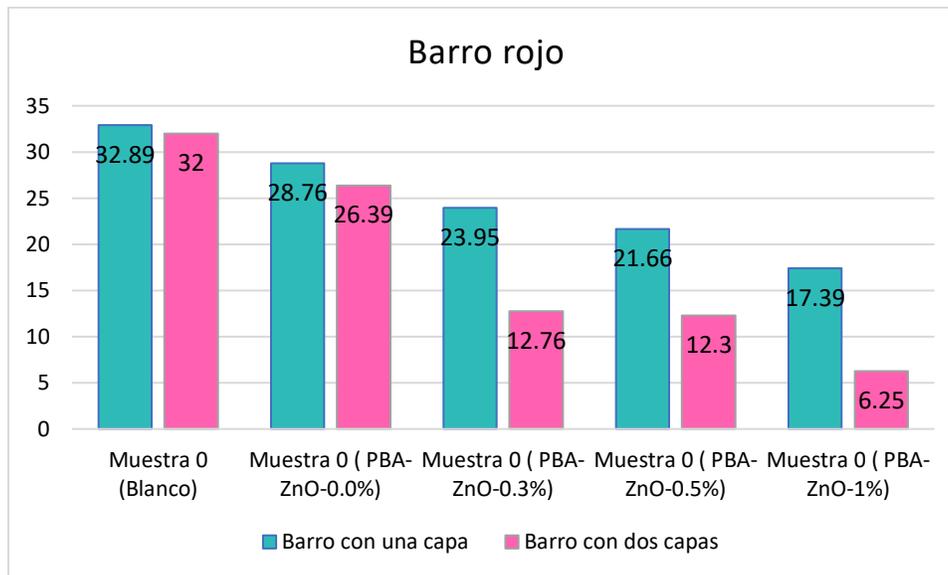
**Tabla 4.6. Muestra con dos capas de recubrimiento en Barro rojo**

| Tipo de recubrimiento |    | Muestra 0 | Muestra 1    | Muestra 2    | Muestra 3    | Muestra 4  |
|-----------------------|----|-----------|--------------|--------------|--------------|------------|
|                       |    | Blanco    | PBA-ZnO-0.0% | PBA-ZnO-0.3% | PBA-ZnO-0.5% | PBA-ZnO-1% |
| Seco                  | Wd | 1.14 g    | 1.21 g       | 1.51 g       | 1.17 g       | 1.67 g     |
| Agua                  | Ws | 0.63 g    | 0.68 g       | 0.69 g       | 0.6 g        | 0.77 g     |
| Húmedo                | Ww | 1.38 g    | 1.4 g        | 1.63 g       | 1.25 g       | 1.73 g     |
| porosidad aparente    | %  | 32%       | 26.39%       | 12.76%       | 12.31%       | 6.25%      |

Estos resultados indican que el recubrimiento en el barro rojo al igual que la pasta cerámica disminuyen la porosidad interconectada con el nanocomposito, siendo más efectivo el proceso a medida que se tiene mayor cantidad de nps que ayudan al mejor sellado con su presencia.

Con los datos obtenidos de la porosidad del barro se realizó una gráfica para observar de manera comparativa el efecto de la disminución de porosidad cuando el recubrimiento se aplicó en una y dos capas y así notar la diferencia entre los porcentajes obtenidos entre una muestra y otra. Se observa una clara disminución de la porosidad entre mayor porcentaje de nanopartículas de óxido de zinc, se tenga y así mismo, entre las muestras de una capa y dos capas. La **Figura 4.45** muestra los datos graficados del barro rojo con una capa y dos capas del recubrimiento.

El porcentaje de porosidad aparente que se logró reducir en las muestras de barro rojo con una capa, en la muestra 4 fue del 47% y al aplicarle la segunda capa fue de 81%, en comparación con la muestra 0 de barro rojo.

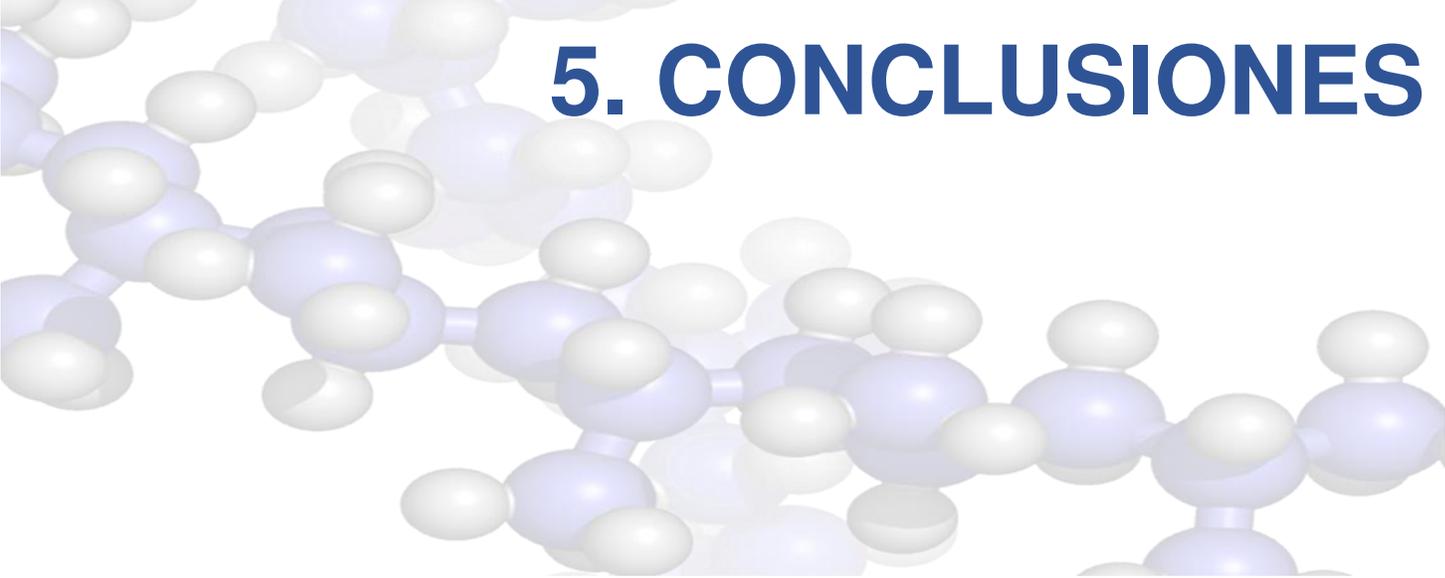


**Figura 4.45.** Porcentaje en las distintas muestras de barro rojo, así como sus cambios entre una y dos capas del recubrimiento.

Se encontró una diferencia en el sellado en estos dos materiales cerámicos, la diferencia que muestran es debida a la estructura de la arcilla que las conforman, al proceso de molido de ellas y al método de conformación de la pieza, el cual aunque utilizó la misma temperatura de 900 °C para cocer, fue distinto en cuanto al moldeo, con la pasta se usó poca agua y presión mientras que el barro rojo fue usado en barbotina (liquido en molde de yeso), por lo que este método deja en las piezas poros más grandes tras el moldeo.

Cabe mencionar que las muestras utilizadas son fragmentos de piezas cocidas a esa temperatura (900 °C), recortadas para poder colocarse en el kit de medición.

La impregnación de la pasta y el barro se efectúa a temperatura ambiente con un pincel, siendo los materiales inorgánicos estables, la disminución de porosidad al aumentar la cantidad de NPs, puede considerarse debida a la presencia de las mismas, pudiendo incluso ocurrir que con la mayor cantidad de ellas se produzcan aglomeraciones que ayuden al recubrimiento.



# 5. CONCLUSIONES

1. Se observa una sinergia entre ambos materiales al modificarse la banda de  $3482\text{ cm}^{-1}$ . También, entre mayor porcentaje de NPs, se hace más fina e intensa la banda del C=O ( $1728\text{ cm}^{-1}$ ) y C-O ( $1079\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponden al polímero, por lo tanto, se confirma la sinergia y el acoplamiento entre ambos materiales. (PBA y NPs-ZnO).
2. Cuando se tiene un mayor contenido de nanopartículas, se obtiene un compuesto más traslúcido, recordando que la matriz polimérica tiende a un arreglo cristalino; sin embargo, con la dispersión de las nanopartículas de ZnO, impiden dicho acomodo, generando un arreglo estructural tipo amorfo, afectando la tonalidad de la superficie en la que se aplica.
3. El recubrimiento que tiene incorporadas las nanopartículas se observó que es más resistente a la exposición a la radiación UV, al ser expuesto en vidrios FTO, a una lámpara UV, de manera simulada.
4. El recubrimiento polimérico tiene mejor adherencia en el sustrato de acrílico, después en el de metal, posteriormente en el vidrio y por último en el sustrato de madera. Debido a que en la madera el polímero se absorbe.
5. El recubrimiento que presenta una mayor adhesión en el compuesto es el PBA-ZnO 1% de nanopartículas con esfuerzo de aproximadamente 22 Mpa superando con creces el esfuerzo mostrado con el PBA, aumentando su potencial aplicación en adhesivos.
6. En el sustrato metálico se observa además una protección a la corrosión, a medida que aumenta la concentración de nanopartículas el metal conserva su tonalidad, en donde está sólo el polímero el metal se corroe, esto sucede porque el acrilato de butilo tiene un pH más ácido, y conforme se le agregan las nanopartículas se vuelve más básico.
7. Las muestras con mayor cantidad de nanopartículas presenta mejor capacidad para tapar los poros de las superficies porosas, en el caso de la pasta cerámica disminuyó 92% y en el caso del barro rojo 81%, lo que podría beneficiar a dichas superficies al tener mayor resistencia a la ruptura, al disminuir su porosidad y grietas

provocada por la misma, presentando también una mayor impermeabilidad, ampliando así su vida útil.

### Eventos en los que se ha participado

- Se participó en el congreso AMIDIQ 2019 en la modalidad de cartel con el trabajo titulado “Comparación de los procesos de solución y emulsión en la obtención de polímeros de estireno y propionato de vinil”, el cual se llevó a cabo del 8 a 11 de mayo de 2019 en la ciudad de Huatulco, Oaxaca, México.
- Se participó en el XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México 2019 en la modalidad de exposición oral, con el trabajo titulado, “Incorporación de nanopartículas de ZnO en matrices poliméricas como protector de UV” en la ciudad de Boca del Río, Veracruz México, los días 13 - 17 de octubre 2019.
- Se participó en el congreso CONIMI 2020 en la modalidad de exposición oral con el trabajo titulado “Incorporación de nanopartículas de ZnO en matrices poliméricas como protector de UV” en la ciudad de Guanajuato, Guanajuato realizado del 12 al 13 de marzo de 2020.
- Se tiene un artículo en proceso de publicación, con el título: “Incorporación de nanopartículas de ZnO en matrices poliméricas como protector de UV”.



**Incorporation of ZnO nanoparticles in polymeric matrices as UV protector**  
**Incorporación de nanopartículas de ZnO en matrices poliméricas como protector de UV**

MONTERO-GUZMAN Erika,<sup>1†</sup> GALINDO Rosario,<sup>1</sup> FUENTES-RAMÍREZ Rosalba,<sup>1</sup> SALDÍVAR-GUERRA Enrique,<sup>2</sup> CONTRERAS-LOPEZ David<sup>1\*</sup>  
<sup>1</sup> Depto. de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. México 36030 \*[david.conteras@uqo.mx](mailto:david.conteras@uqo.mx)  
<sup>2</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Saltillo, Coahuila, México

ID 0000-0002-2760-271X Erika: (orcid ORC ID-0000-0002-2760-271X) cvu 887231 (Becario-PNPC)  
ID - 0000-0002-3612-1555 Rosario: (orcid ORC ID - 0000-0002-3612-1555) cvu 223987 (SNI-CONACYT)  
ID - 0000-0003-0520-3387 Rosalba: (orcid ORC ID - 0000-0003-0520-3387) cvu 202669 (SNI-CONACYT)  
ID-0000-0003-1384-4766 Enrique: (orcid ORC ID- 0000-0001-9623-5753) cvu (SNI-CONACYT)  
ID-0000-0003-1384-4766 David: (orcid ORC ID-0000-0003-1384-4766) cvu 38297 (SNI-CONACYT)

**Abstract**

At present there is great interest in the development of new nanomaterials that can be applied in different areas of study such as chemistry, physics, medicine, among others. In many polymeric materials, especially when used in coatings exposed to sunlight, they cause photolysis and photocatalytic reactions, leading to the degradation of

**Resumen**

En la actualidad, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos nanomateriales que puedan aplicarse en diferentes áreas de estudio, como la química, la física, la medicina, entre otras. En muchos materiales poliméricos, especialmente cuando se usan en recubrimientos

**Influence of NaCl on the polymerization of vinyl monomers by the suspension process**  
**Influencia del NaCl en la polimerización de monómeros vinílicos por el proceso de suspensión**

MONTERO, Erika<sup>†</sup>, CONTRERAS, David, FUENTES, Rosalba and GALINDO, María Del Rosario

Universidad de Guanajuato, Departamento de Ciencias Naturales y Exactas

ID 1<sup>st</sup> Author: Erika, Montero / CVU CONACYT ID: 887231  
ID 1<sup>st</sup> Coauthor: David, Contreras / ORC ID: 0000-0003-1384-4766  
ID 2<sup>nd</sup> Coauthor: Rosalba, Fuentes / ORC ID: 0000-0003-0520-3387, CVU CONACYT ID: 202669  
ID 3<sup>rd</sup> Coauthor: María Del Rosario, Galindo / ORC ID: 0000-0002-3612-1555, CVU CONACYT ID: 223987

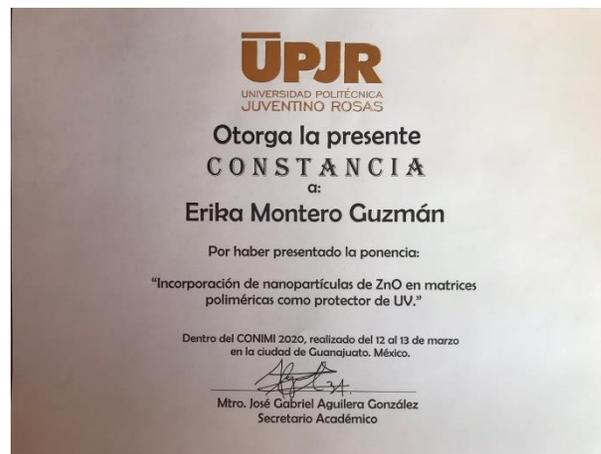
Received: February 09, 2019; Accepted: April 23, 2019

**Abstract**

The production of artificial polymers is, today, one of the most important activities of the chemical industry, polymers are widely used in everyday life, as, there are different types of polymers, they can be used for different uses. These polymeric materials have unique mechanical, physical and chemical properties, which most other materials do not possess, not to mention that its cost is lower than the other materials. The present research work focuses on the determination of optimal operating conditions for the polymerization of styrene and methyl methacrylate in a Batch reactor, as well as the influence of inorganic salt in this case NaCl in the performance of reaction and in the size of the material polymer through

**Resumen**

La producción de polímeros artificiales es, en la actualidad, una de las actividades más importantes de la industria química, los polímeros son usados ampliamente en la vida cotidiana, ya que, al existir diferentes tipos de polímeros, pueden ser aprovechados para diferentes usos. Estos materiales poliméricos tienen singulares propiedades mecánicas, físicas y químicas, que la mayor parte de otros materiales no poseen, sin mencionar que su costo es menor al de otros materiales. El presente trabajo de investigación se enfoca en la determinación de condiciones de operación óptimas para la polimerización de estireno y metacrilato de metilo en un reactor Batch, así como también la influencia de una sal inorgánica en



## Trabajos a futuro

Realizar la copolimerización o tripolimerización del acrilato de butilo con otros monómeros como puede ser estireno, Acetato de vinilo, metilo al ser considerados estos como monómeros duros e incorporar las nanopartículas de óxido de zinc y realizar las pruebas para ver cómo se comportan.

Realizar pruebas electroquímicas para ver el cambio del compuesto (PBuA/ZnO).

Realizar pruebas de porosidad del compuesto en cemento, como posible aplicación como impermeabilizante o sellador.



# 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Özgür, Ü., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. 2005. **98**(4): p. 11.
2. Larché, J.-F., P.-O. Bussiere, and J.-L. Gardette, *How to reveal latent degradation of coatings provoked by UV-light*. 2010: p. sous presse.
3. Herrera Reséndiz, J., A. Estrada Monje, and S. López Ramírez, *Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate and Styrene*. 2016.
4. Hollósy, F.J.M., *Effects of ultraviolet radiation on plant cells*. 2002. **33**(2): p. 179-197.
5. Mendoza, L.A.R., et al., *Nanomateriales Poliméricos Acrílicos Basados en Grafeno y NTCs Acrylic Polymer Nanomaterials Based on Graphene and NTCs*. 2014. **6**(12).
6. Belaidi, O., T. Bouchaour, and U.J.V.S. Maschke, *The molecular conformation of butyl acrylate—A vibrational spectroscopy and computational study*. 2014. **73**: p. 56-66.
7. Sajjadi, S. and B.W. Brooks, *Butyl acrylate batch emulsion polymerization in the presence of sodium lauryl sulphate and potassium persulphate*. 1999. **37**(21): p. 3957-3972.
8. Mendoza, L.A.R., et al., *Nanomateriales Poliméricos Acrílicos Basados en Grafeno y NTCs Acrylic Polymer Nanomaterials Based on Graphene and NTCs*. 2014. **6**(12).
9. Srivastava, S.J.D.M. and Polymers, *Co-polymerization of acrylates*. 2009. **12**(1): p. 1-18.
10. Lara, F.J.G., M.d.R.G. González, and D.C.J.J.E.L.C. López, *SÍNTESIS DE POLÍMEROS DE ESTIRENO CON MONÓMEROS POLARES POR EL PROCESO DE EMULSIÓN*. 2018. **4**(1): p. 842-847.
11. González-Blanco, R., et al. *TEMPO Mediated Radical Emulsion Polymerization of Styrene by Stepwise and Semibatch Processes*. in *Macromolecular Symposia*. 2013. Wiley Online Library.
12. Valdez, H.C.G., *Síntesis de copolímeros en bloques y gradiente mediante polimerización radicalica" viviente"/controlada, utilizando polimerización en masa y fase dispersa*. 2006.

13. López Carrasquero, F.J.E.V.p.l.e.d.l.Q.M., *Fundamentos de polímeros*. 2004: p. 49-51.
14. Aranberri, I., et al., *Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos*. 2006. **7**(3): p. 211-231.
15. M.L.Hernandez.V, A.R.U., *Síntesis de recubrimientos poliméricos inteligentes*. UNAM, 2013.
16. Chern, C.J.P.i.p.s., *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics*. 2006. **31**(5): p. 443-486.
17. Yamak, H.B., *Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers*, in *Polymer Science*. 2013, IntechOpen.
18. López-Ramírez, S., A. Estrada-Monje, and J.R.J.C.T. Herrera-Reséndiz, *Copolimerización en emulsión del acrilato de butilo y estireno*. 2015(50): p. 32-37.
19. Murguía, M.C., et al., *Synthesis and properties of novel antifungal gemini compounds derived from N-acetyl diethanolamines*. 2008. **11**(3): p. 223-230.
20. Ospina Chavez, J.A., R.M. Ortuño Mingarro, and O. Illa i Soler, *Diseño, síntesis y caracterización fisicoquímica de surfactantes derivados de  $\gamma$ -aminoácidos preparados a partir de (-)-verbenona*. 2012.
21. Moroi, Y., *Micelles: theoretical and applied aspects*. 1992: Springer Science & Business Media.
22. ODIAN, G., *PRINCIPLES OF POLYMERIZATION*, ed. r. edition. 1991.
23. Reynoso, S.L., *Los Polímeros Plásticos: Los Conceptos Básicos que debes conocer durante y al salir de la Universidad* 2019: p. 61.
24. Besednjak, A., *Materiales compuestos*. Vol. 100. 2009: Univ. Politèc. de Catalunya.
25. Stupenengo, F.J.F.S., *Materiales y materias primas . Barranquilla: materiales compuestos, Materiales y materias primas*. 2011.
26. Pons Gabarrón, J., *Diseño y ejecución de refuerzos de estructuras de hormigón aplicando laminados compuestos*. 2007.

27. Askeland, D.R. and W. Wright, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Vol. 3. 1998: International Thomson Editores México.
28. R ASKELAND, D., *CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES*. 2012.
29. Mathiazhagan, A., R.J.I.J.o.C.E. Joseph, and Applications, *Nanotechnology- a New prospective in organic coating-review*. 2011. **2**(4): p. 225.
30. Miklečić, J., et al., *Influence of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on properties of waterborne polyacrylate coating exposed to outdoor conditions*. 2015. **89**: p. 67-74.
31. Al-shawafi, W.M., et al., *Size controlled ultrafine CeO<sub>2</sub> nanoparticles produced by the microwave assisted route and their antimicrobial activity*. 2017. **28**(11): p. 177.
32. Nguyen, T.A., et al., *Effect of nanoparticles on the thermal and mechanical properties of epoxy coatings*. 2016. **16**(9): p. 9874-9881.
33. Grüneberger, F., et al., *Nanofibrillated cellulose in wood coatings: dispersion and stabilization of ZnO as UV absorber*. 2015. **87**: p. 112-121.
34. Cristea, M.V., B. Riedl, and P.J.P.i.O.C. Blanchet, *Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers*. 2010. **69**(4): p. 432-441.
35. Saha, S., et al., *Effect of titania and zinc oxide particles on acrylic polyurethane coating performance*. 2011. **70**(4): p. 170-177.
36. Nguyen, T.V., et al., *Effect of R-TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on the UV-shielding efficiency of water-borne acrylic coating*. 2017. **110**: p. 114-121.
37. Camacho Elizondo, M., J. Vega Baudrit, and A.J.R.d.I.S.Q.d.P. Campos Gallo, *Uso de nanomateriales en polímeros para la obtención de bioempaques en aplicaciones alimentarias*. 2011. **77**(4): p. 292-306.
38. Jarrín, E.A. and A.R. Cedeño, *Evaluación de pinturas anticorrosivas de nanocompuestos a base de resinas epóxicas y nanoarcillas*. 2009, Tesis de grado. Guayaquil, Ecuador. Escuela Superior Politécnica del Litoral.
39. Aquino, P., et al., *Caracterización de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte*. 2018. **84**(1): p. 5-17.

40. Montejo-Mesa, L.A., et al., *Evaluación de nanopartículas de ZnO para la separación de CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>*. 2018. **30**(1): p. 119-130.
41. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T.J.M. Jesionowski, *Zinc oxide—from synthesis to application: a review*. 2014. **7**(4): p. 2833-2881.
42. Tabora, J.A.P., et al., *Películas nano estructuradas de oxido de zinc (ZnO)*. 2008. **2**(39).
43. A. López, “Crecimiento de nanoalambres de óxido de zinc verticalmente alineados usando el método sol-gel hidrotermal.”. BUAP, 2015.
44. Baek, J.-B.J., In-Yup. , *Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles*. Materials, 2010. **3**: p. 3654-3674.
45. RESENDIZ, J.R.H., *Polimerización del acetato de vinilo en microemulsiones aniónicas pseudoternarias estabilizadas con un alcohol de bajo peso molecular como cosurfactante*. 2002.
46. Cáceres Montenegro, G., *Síntesis de poliacrilatos de masa molar controlada por procesos en solución acuosa y en emulsión, para aplicaciones como agentes defloculantes y dispersantes*. 2016.
47. Gabriel, S., et al., *Síntesis de Nanopartículas de ZnO por el Método de Pechini*. 2016. **38**(1).
48. Perez, R.B., J.G.B. Rojas, and C.S.T. SALCIDO, *Bacteriostatic and fungistatic additive in masterbatch for application in plastics, and method for producing same*. 2016, Google Patents.
49. Rojas Michea, C.V., *Actividad fotocatalítica de nanoestructuras ZnO y ZnO: M (M: Fe, Cu, Ag)*. 2016.
50. Samantha Valencia Rodríguez, *Desarrollo del recubrimiento para protección a los rayos UV del acabado del cuero para la industria automotriz*. 2018.
51. Ramachandran, V.S. and J.J. Beaudoin, *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications*. 2000: Elsevier.
52. Mata-Miranda, M., et al., *Componentes principales mediante espectroscopia FTIR como tecnica de caracterizacion innovadora durante la diferenciacion*

- de células madre pluripotentes a células pancreáticas*. 2017. **38**(1): p. 225-234.
53. Cabra, J.R.V.J.R.O., *Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja*. 2017. **5**.
54. Contreras, H.J., et al., *Espectroscopía ATR-FTIR de celulosa: aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros*. 2010. **8**.
55. Mert, O., et al., *Surface characterization of poly (l-lactic acid)- methoxy poly (ethylene glycol) diblock copolymers by static and dynamic contact angle measurements, FTIR, and ATR-FTIR*. 2008. **24**(3): p. 749-757.
56. Li, L.-H., et al., *Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes*. 2010. **345**(8): p. 994-998.
57. Shaban, M., et al., *Characterization and photocatalytic properties of cotton fibers modified with ZnO nanoparticles using sol-gel spin coating technique*. 2016. **5**(3): p. 277-283.
58. Kooti, M. and A.J.J.o.C. Naghdi Sedeh, *Microwave-assisted combustion synthesis of ZnO nanoparticles*. 2012. **2013**.
59. Nava, O., et al., *Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles*. 2017. **1147**: p. 1-6.
60. Jurablu, S., M. Farahmandjou, and T.J.J.o.S. Firoozabadi, Islamic Republic of Iran, *Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties*. 2015. **26**(3): p. 281-285.
61. Maehata, H., et al., *Compartmentalization in TEMPO-mediated styrene miniemulsion polymerization*. 2007. **40**(20): p. 7126-7131.

## Anexos

Se calcula las distancias Interplanares aplicando la ley de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Sabiendo que:

$$n=1$$

$$\lambda = 1.541 \text{ \AA}$$

Despejando la ley de Bragg

$$D = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1.541}{2\sin\theta}$$

Para los planos

$$(101) \quad 2\theta = 36.22^\circ, \theta = 18.11^\circ$$

$$d_{101} = \frac{1.541}{2\sin(18.11)} = 2.4375 \text{ \AA}$$

$$(002) \quad 2\theta = 34.38^\circ, \theta = 17.19^\circ$$

$$d_{002} = \frac{1.541}{2\sin(17.19)} = 2.5679 \text{ \AA}$$

$$\frac{I}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{I^2}{c^2}$$

$$(101) \quad \frac{I}{(2.4375)^2} = \frac{4}{3a^2} + \frac{I}{c^2}; X = \frac{I}{a^2}; y = \frac{I}{c^2}; \frac{4x}{3} + y = 0.1683$$

$$(002) \quad \frac{1}{(2.4375)^2} = \frac{4}{c^2}; 4y = \frac{1}{(2.5679)^2} = 0.1516; y = \frac{0.1516}{4} = 0.038$$

$$\frac{4X}{3} = 0.1683 - 0.038; 4X = (0.1309)$$

$$X = \frac{0.3909}{4} = 0.0977$$

$$X = \frac{1}{a^2}; a = \sqrt{\frac{1}{X}} = \sqrt{\frac{1}{0.0977}} = 3.20 \text{ \AA}$$

$$y = \frac{1}{c^2}; c = \sqrt{\frac{1}{y}} = \sqrt{\frac{1}{0.037}} = 5.20 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = \frac{5.20 \text{ \AA}}{3.20 \text{ \AA}} = 1.625 \text{ \AA}$$

A partir de la difracción de rayos X es posible determinar el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer.

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos\theta}$$

Despejando L:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde:

$\lambda = (1.541 \text{ \AA})$  es la longitud de onda de los rayos X en nanómetros (nm),

$\beta$  = es la anchura del pico de difracción a la mitad de la altura máxima en radianes

$K = (0.94)$  es una constante relacionada con la forma de cristalito

El valor de  $\beta$  (FWHM) en el eje  $2\theta$  grados del patrón de difracción debe estar en radianes y se utiliza el del plano (101) que es el pico más intenso.

$L$  = es el tamaño medio de cristalita y puede estar en grados o radianes, ya que  $\cos\theta$  corresponde al mismo número, el valor de  $\theta$  es 18.24 grados,  $\beta$  es igual a 0.7450.

$$L = \frac{(0.94)(1.5406)}{0.745 \cos(18.24)} = 2.37 \text{ nm}$$

sustituyendo estos valores dando como resultado que el tamaño de la cristalita es de 2.37 nm.