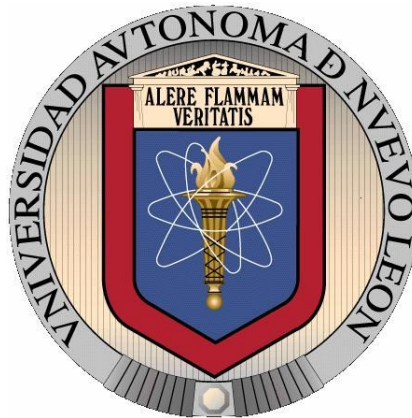


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELECTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**COMPORTAMIENTO FOTOOXIDATIVO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO  
DE ALTA DENSIDAD CON INCORPORACIÓN DE  $m\text{-BiVO}_4$  Y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$**

**PRESENTA:**

**IQ. EDUARDO VALVERDE REYES**

**TESIS**

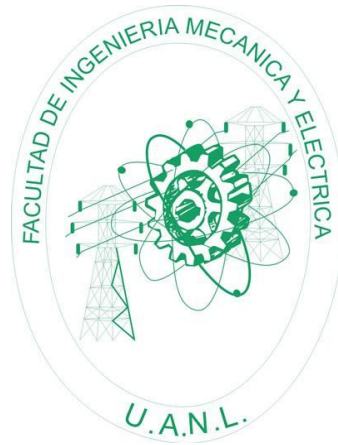
**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA., A DICIEMBRE DE 2012**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**COMPORTAMIENTO FOTOOXIDATIVO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO  
DE ALTA DENSIDAD CON INCORPORACIÓN DE  $m\text{-BiVO}_4$  Y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$**

**PRESENTA:**

**IQ. EDUARDO VALVERDE REYES**

**TESIS**

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

**CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA., A DICIEMBRE DE 2012**

## Lista de Figuras

Figura 1. Ruta general de degradación de polímeros[10].....	9
Figura 2. Condiciones de operación del extrusor doble husillo co-rotatorio. ....	24
Figura 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas a), b) de $\text{BiVO}_4$ y c), d) de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . ....	29
Figura 4. Patrón de difracción de rayos X en polvos de $\text{BiVO}_4$ .....	30
Figura 5. Patrón de difracción de rayos X en polvos de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .....	31
Figura 6. Gráfica de Kubelka-Monk para a) $\text{BiVO}_4$ y b) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .....	33
Figura 7. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de fractura de las películas HDPE con a), b) $\text{BiVO}_4$ y c), d) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .....	35
Figura 8. Espectros de infrarrojo de la película de HDPE virgen antes y después de la exposición (475 h) en la cámara de intemperismo .....	36
Figura 9. Espectro de infrarrojo de las películas expuestas durante 475 h de HDPE (a) y HDPE con $\text{BiVO}_4$ a las diferentes concentraciones.....	37
Figura 10. Espectro de infrarrojo de las películas expuestas durante 475 h de HDPE (a) y HDPE con $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a las diferentes concentraciones.....	38
Figura 11. Espectro de infrarrojo de las películas expuestas durante 475 h de HDPE con $\text{TiO}_2$ a las diferentes concentraciones.....	39
Figura 12. Relación de absorbancias de las películas HDPE puro (PE), HDPE- $\text{BiVO}_4$ .....	41
Figura 13. Relación de absorbancias de las películas HDPE virgen y HDPE- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a diferente tiempo de exposición. ....	42
Figura 14. Relación de absorbancias de las películas HDPE virgen y HDPE- $\text{TiO}_2$ a diferente tiempo de exposición.....	43
Figura 15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de superficie de películas expuestas 475 h de a) HDPE virgen y HDPE con 1.0 % de b) $\text{BiVO}_4$ , c) $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ y d) $\text{TiO}_2$ .....	49

## **Lista de Tablas**

Tabla 1. Tipos y causas de degradación de polímeros .....	7
Tabla 2. Listado de mezclas de polímero con los óxidos semiconductores .....	24

## **Lista de Esquemas**

Esquema 1. Etapa de iniciación para la formación de radicales.....	10
Esquema 2. Etapa de propagación. ....	11
Esquema 3. Reacción de iniciación entre complejos de transferencia de carga y el oxígeno .....	12
Esquema 4. Terminación de radicales .....	14

## RESUMEN

En el presente estudio se prepararon los óxidos semiconductores  $\text{BiVO}_4$  y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  mediante el método de co-precipitación para la evaluación de su efecto en polietileno lineal de alta densidad (HDPE). La caracterización estructural de las partículas fue realizada mediante difracción de rayos X para la verificar la fase deseada de los óxidos, monoclinica y aurivillious para  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , respectivamente. La morfología de las partículas fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), el área superficial mediante la técnica de BET, y la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

Se incorporaron las partículas semiconductoras al HDPE mediante mezclado en fundido a concentraciones de 0.1, 0.5 y 1.0 %. Las películas fueron perparadas mediante moldeo por compresión y fueron expuestas a la irradiación de tres lámparas de arco de xenon durante 475 h. El efecto de las partículas en el HDPE se realizó mediante pérdida en peso y espectroscopía de FTIR. Se evaluó la superficie de las películas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Durante una exposición de 475 h, las películas con los óxidos semiconductores de bismuto no mostraron una pérdida en peso significativa en comparativo con el HDPE puro, mientras que las películas con  $\text{TiO}_2$  tuvieron una pérdida de al menos 35% en peso. Todas las películas mostraron oxidación lo cual fue confirmado mediante FTIR. Las películas con  $\text{TiO}_2$  mostraron una mayor

degradación, mientras que las películas con  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , y  $\text{BiVO}_4$  revelaron un efecto protector ya que no se observó una degradación significativa en la matriz polimérica. Los efectos de la absorción de irradiación por parte de los semiconductores se podrían asociar a factores, tales como la recombinación de par electrón-hueco y/o la incompatibilidad con la matriz.

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Introducción a los plásticos

Los plásticos son materiales compuestos de polímeros con aditivos, como cargas minerales, antioxidantes, retardantes a la flama, etc. Todos los materiales plásticos son fácilmente procesados mediante extrusión o inyección para obtener piezas plásticas con gran aplicación en la vida diaria[1]. Los polímeros se pueden clasificar como materiales termoplásticos y termofijos: los primeros se refieren a materiales que al calentarse se reblandece y fluyen, los termofijos son materiales altamente entrecruzados y no reblandecen con la temperatura.

Los polímeros tienen diversas aplicaciones, por ejemplo, el área de empaquetamiento (bolsas de alimento, botellas, bolsas para basura, etc.), médica (catéteres y tubos para asistir sangre a órganos, prótesis, lentes, cepillos de dientes, etc.), recreación (botes, balones, calzado atlético, bicicletas, etc.), textil (ropa, fibra textil), transportes (teléfonos, computadoras, pinturas, recubrimientos) e industrial (tubos, válvulas, engranes, cables aislantes y conectores). Por lo tanto, la industria del plástico ha crecido demasiado en las últimas décadas, sobre todo en el área de empaquetamiento, con lo cual se ha

incrementado considerablemente la demanda y producción de los plásticos. Esto ha causado que algunos de los avances tecnológicos estén enfocados a buscar la estabilidad y durabilidad de los plásticos, y de esta manera tener un uso más prolongado ya que la exposición al ambiente de estos plásticos puede afectar la resistencia al impacto, la resistencia a la tensión, la elongación, y propiedades mecánicas que son particularmente importantes para algunas aplicaciones. Por tal motivo la vida útil de los plásticos (área de empaquetamiento) es muy amplia, lo que ha provocado mayor número de desechos plásticos.

Del total de la producción de plástico en el 2003, el 41% fue utilizado en industrias de empaque[2]. Estos son generalmente fabricados de poliolefinas como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), etc., los cuales son materiales difícil de reincorporar al medio ambiente. Esto significa que un total de 40% de los empaques desechados son duraderos, provocando que los desechos plásticos sean un problema ambiental global [3]. La solución más viable para este problema es el reciclaje de los desechos plásticos.

## **1.2 Reciclado de plásticos**

Aunque la industria plástica ha practicado el reciclado por muchos años, la atención principal es hacia los desechos plásticos homogéneos. Sin embargo, la industria plástica ha tomado el reto de reciclar desechos plásticos



heterogéneos basados en nuevas tecnologías de separación y de reprocesamiento. De acuerdo al tipo de producto obtenido del proceso de reciclaje y el porcentaje económico del valor recuperado, se hace la siguiente clasificación de tecnologías de reciclaje: (1) reciclaje primario, el desecho plástico se convierte en un producto con características similares al original; (2) reciclaje secundario, el procesamiento de desechos plásticos en productos plásticos con propiedades menos demandantes; (3) reciclaje terciario, producción de químicos básicos o combustibles a partir de desechos plásticos; (4) reciclaje cuaternario, recuperación de energía a partir de los desechos plásticos, por medio de vapor, o electricidad [4-5]. Los procesos principales para esto son: uso directo después de separación y/o modificación, tratamiento químico o pirólisis para recuperación de monómeros y otros productos, y quemado o incineración.

El reciclaje es una tarea ardua y de mucho consumo de energía pues se necesita: remover los plásticos (calles, avenidas, casas, etc.), clasificarlos de acuerdo al tipo de plástico; realizar tratamientos de lavado, secado, cribado y por último el reprocesamiento para la obtención de nuevos productos. El reprocesamiento de desechos plásticos no es suficiente para eliminarlos en su totalidad, aún y cuando éstos se han clasificados mecánicamente para un procesamiento posterior, o se utilicen en pirólisis para recuperar energía como combustible, por ello se han buscado nuevas alternativas para deshacerse de estos desechos plásticos.

### **1.3 Degradación de polímeros**

La degradación o envejecimiento de los polímeros se refiere a los cambios irreversibles que sufren estos materiales en sus propiedades al interactuar con el medio y el ambiente en que se encuentren. Existen diferentes maneras de considerar la degradación: natural, acelerada, artificial, física y química. La degradación de los polímeros es un proceso que ocurre por la ruptura de la cadena principal o la de los enlaces de los grupos laterales. Los tipos más importantes de degradación son: (1) degradación al azar, se caracteriza por la ruptura del enlace de la cadena principal de forma aleatoria; (2) ruptura de los enlaces débiles; (3) depolimerización, es un proceso inverso a la polimerización. Los procesos tanto de depolimerización como de degradación al azar, pueden ocurrir al someter a la acción de calor, luz u otras radiaciones la muestra polimérica, y recibe en nombre de degradación térmica, fotodegradación y degradación radiactiva, respectivamente[6]. En la Tabla 1, se presentan algunos de los factores ambientales que causan la degradación de polímeros.

**Tabla 1. Tipos y causas de degradación de polímeros [7]**

<b>Tipos de degradación</b>	<b>Causas/Factores ambientales</b>
Fotodegradación: degradación proveniente de la luz	Luz (p/ej luz ultravioleta y visible)
Biodegradación: proceso de degradación en el cual al menos una etapa es realizada por agentes biológicos. También se le conoce como bioerosión y biodesintegración	Micro/macro organismos, enzimas (hidrólisis, ionización, formación de complejos)
Degradación térmica: degradación causada por calor y temperatura	Calor (en especial durante el procesamiento)
Degradación oxidativa: degradación causada por procesos de oxidación	Oxígeno, ozono
Degradación por ultrasonido	Ultrasonido
Degradación de alta energía: degradación causada por radiaciones de alta energía.	Rayos X, rayos $\alpha$ -, $\beta$ - y $\gamma$ -
Degradación química: provocada por hidrólisis, solvólisis, descomposición y/o ataques químicos	Ácidos, álcalis, sales, gases reactivos, disolventes, agua
Degradación mecánica	Esfuerzo, fatiga (en especial durante el procesamiento)
Envejecimiento eléctrico	Campo eléctrico y descargas eléctricas
Ataques superficiales y degradación corrosiva	Plasma
Degradación abrasiva	Fuerzas abrasivas, esfuerzos ambientales, desgaste físico

### 1.3.1 Degradación fotooxidativa

La fotodegradación de polímeros es el proceso de descomposición de un material por la acción de la luz, la cual es considerada como una de las principales fuentes de deterioro de los polímeros al estar expuestos a condiciones ambientales. [8]El mecanismo de fotodegradación de polímeros que se ha adoptado de manera universal se muestra en la Figura X. Los hidrocarburos saturados, como las poliolefinas, no absorben luz por arriba de 250 nm del espectro electromagnético. En la presencia de grupos cromóforos, impurezas o irregularidades estructurales, la absorción se desplazada a longitudes de onda mayores, las cuales inducen transformaciones fotoquímicas. En los polímeros semicristalinos, debido a la dispersión producida por los cristales, la trayectoria de la luz es mayor que en los polímeros amorfos. Por lo que aún a bajas concentraciones de grupos cromóforos, estos absorben una gran cantidad de energía.[9]

La fotooxidación de poliolefinas se realiza por un proceso de radicales libres, iniciada tanto por la disociación causada por la colisión de un fotón de suficiente energía con una molécula del polímero, o por impurezas tales como los residuos de catalizadores, grupos hidroperóxidos, grupos carbonilos y dobles enlaces formados durante el procesamiento del polímero. Los peróxidos e hidroperóxidos son inestables a la radiación UV, razón por la cual se descomponen fácilmente en radicales libres. Una vez formado los radicales

(etapa de iniciación), las moléculas del polímero (RH) se convierten en radicales (R•), los cuales reaccionan rápidamente con el oxígeno formando radicales alquil-peroxi (ROO•), siendo importantes para la extracción de hidrógeno del polímero y así formar radicales poliméricos R• para la propagación de la oxidación. Los ROO• pueden también reaccionar con los antioxidantes adicionados al polímero. En el caso de ausencia de antioxidantes, estos radicales empiezan una reacción en cadena la cual lleva a la degradación del polímero.[9]

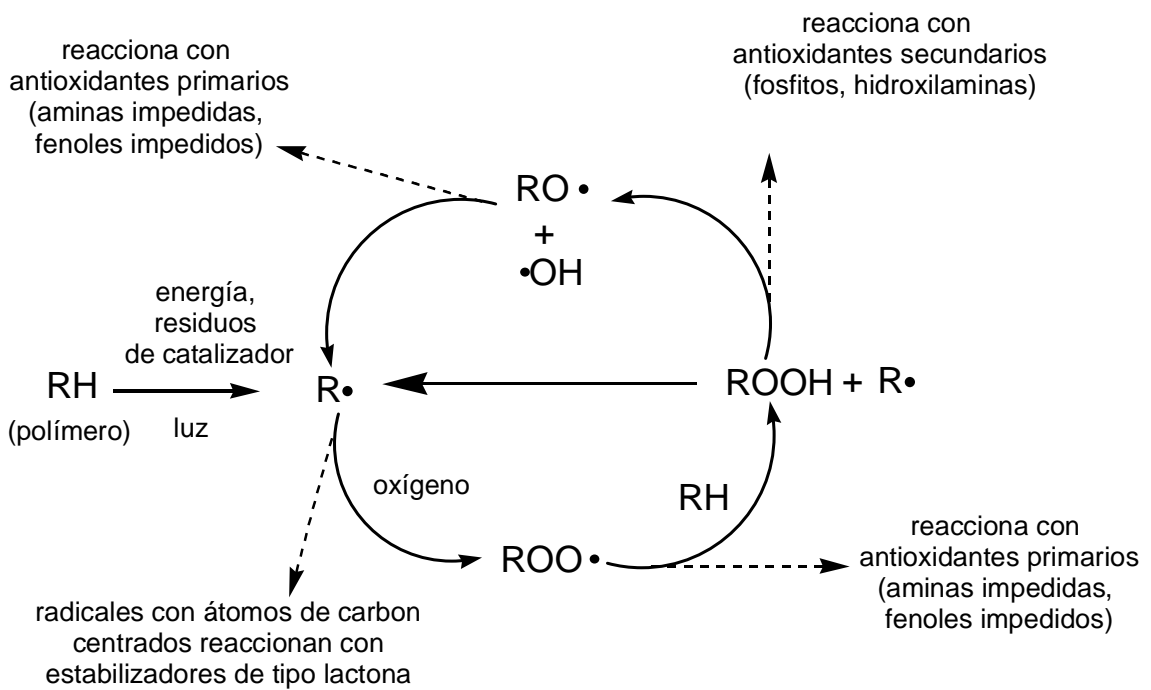


Figura 1. Ruta general de degradación de polímeros[10]

La etapa de iniciación (**Esquema 1. Etapa de iniciación para la formación de radicales**) es la etapa en la cual se generan los radicales iniciales. Se forman por diferentes mecanismos como[8]:

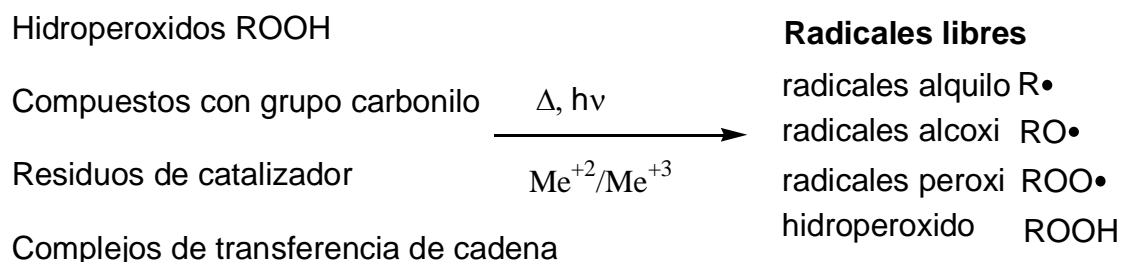
a) Fotólisis directa por UV del enlace C-C y C-H, ya que la energía de disociación del enlace C-C (375kJ/mol) y C-H (420kJ/mol) corresponde a 320 nm y 290 nm de la radiación UV.

b) División fotosensibilizada de compuestos que son excitados por su exposición a la luz, ayudando a una efectiva ruptura homolítica de la cadena del polímero.

c) Residuos de catalizadores, como metales de transición, los cuales se encuentran en una concentración entre 1-100 ppm en el polímero debido a los procesos de polimerización.

d) Grupos carbonilo formados durante la síntesis y procesamiento del polímero. Estos compuestos actúan como cromóforos, absorbiendo en la región del UV-cercano (280-390 nm), convirtiéndose en una fuente de formación de radicales. Los grupos hidroperóxido (ROOH) y los dobles enlaces (C=C) también puede ser fuertes iniciadores de radicales.

e) La luz UV es absorbida por el grupo carbonilo u otros grupos cromóforos, y la energía del estado excitado es transferida a moléculas de oxígeno. El oxígeno excitado reaccionan con enlaces insaturados, formando hidroperóxidos (ROOH), los cuales posteriormente inician la formación de radicales.



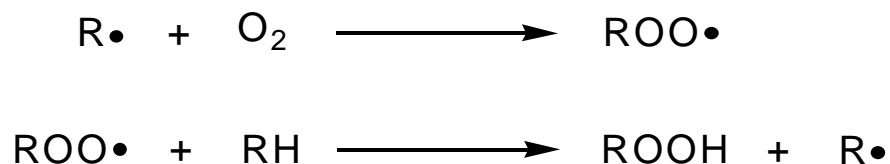
Esquema 1. Etapa de iniciación para la formación de radicales

Se ha reportado que los grupos hidroperóxidos y los radicales alquilperoxi  $\text{ROO}\bullet$  son las especies químicas que fácilmente forman radicales libres. En cambio los grupos carbonilos presentan poca efectividad de iniciación de radicales.[9] En el caso de los grupos carbonilos  $\alpha,\beta$ -insaturados, algunos autores han sugerido que estos grupos podrían tener importancia en la fotoiniciación, sin embargo también se ha reportado que pueden ser buenos estabilizadores debido a su disponibilidad molecular para sufrir fotoisomerización.[9]

En la etapa de propagación (Esquema 2), existen dos tipos de reacciones:

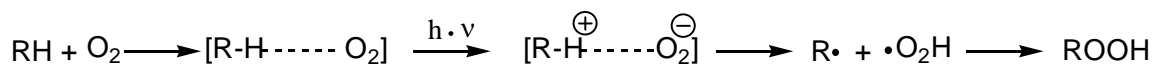
a) La reacción entre los radicales alquilo ( $\text{R}\bullet$ ), formados en la etapa de iniciación, y el oxígeno molecular para formar los radicales alquilperoxi ( $\text{ROO}\bullet$ )

b) Los radicales alquilperoxi  $\text{ROO}\bullet$ , dan lugar a un hidroperóxido ( $\text{ROOH}$ ) y a la formación de un nuevo radical alquilo ( $\text{R}\bullet$ ) mediante la abstracción de un hidrógeno de la cadena de polímero. Los radicales alquilo ( $\text{R}\bullet$ ), que son los radicales de la cadena del polímero, son los principales promotores para la propagación de la oxidación.



Esquema 2. Etapa de propagación.

En esta etapa, se puede observar el fenómeno de transferencia de carga (Esquema 3) entre el oxígeno y los átomos de carbono del polímero, los cuales tienen un papel importante en la formación de hidroperóxidos (ROOH), así como en la etapa de iniciación[8-9]. El complejo que se forma es capaz de absorber luz de mayor longitud de onda que el polímero, convirtiéndose en grupos químicos activos capaces de formar hidroperóxidos (ROOH).



Esquema 3. Reacción de iniciación entre complejos de transferencia de carga y el oxígeno

Los hidroperóxidos (ROOH) formados en la etapa de propagación, son promotores de la ruptura de las cadenas del polímero debido al rompimiento del enlace O-O y la ruptura tipo  $\beta$  (ó  $\beta$ -escisión) de cadenas para la formación de cadenas cortas del polímero[8]. Las reacciones de propagación de radicales alquilo ( $R\cdot$ ) y alquil-peróxi ( $ROO\cdot$ ) tienen lugar innumerables veces antes de ser especies estables. La formación de hidroperóxidos (ROOH) acelera la velocidad de propagación conforme aumenta su concentración, tanto por la debilidad de su enlace como por aumento en la temperatura.[11]

Además de la oxidación del polímero por la fotólisis de los grupos hidroperóxido, existe también una contribución importante a la fotodegradación del polímero debido a la fotólisis que muestra el grupo cetona. Este proceso se lleva a cabo mediante las reacciones de Norrish tipo I y tipo II, también llamadas



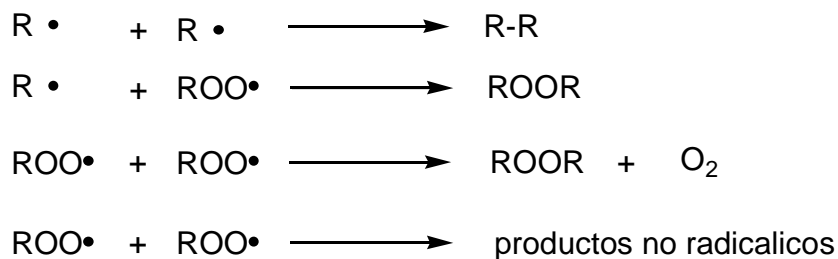
reacción de formación de radicales libres sin ruptura de cadenas y ruptura de cadena, respectivamente. Las cetonas son incorporadas a la estructura molecular del polímero por fotooxidación. Al ser expuesta a la radiación, los grupos cetona absorben fotones de cierta energía, dividen los enlaces carbono-carbono, y rompen la estructura del polímero.[12]

En los polímeros semi-cristalinos, la ruptura de cadenas ocurre en los dominios de la fase amorfa, ya que el empaquetamiento de la fase cristalina impide el transporte de oxígeno. Durante la división del polímero se generan cadenas moleculares terminales que forman nuevas estructuras, lo cual con frecuencia incrementa la cristalinidad del polímero.[8-9]

Finalmente, la etapa de terminación se realiza por la reacción entre pares de radicales (**Esquema 4**). Las reacciones de terminación pueden ocurrir porque:

1) si existe suficiente oxígeno en el medio y la formación de radicales peróxido ( $\text{ROO}\cdot$ ) no ocurre a altas temperaturas, entonces la terminación de cadenas procede por recombinación de esos radicales

2) a bajas concentración de oxígeno se favorece la reacción de desproporciónación de los radicales alquilo ( $\text{R}\cdot$ ) con otros tipos de radicales presentes en el polímero.



#### Esquema 4. Terminación de radicales

Los macroradicales pueden recombinarse para entrecruzarse, ramificarse o extender las cadenas poliméricas. Los radicales peroxi (RO•) reaccionan con otro radicales para formar peróxidos dialquílicos, compuestos conteniendo el grupo carbonilo o alcoholes.[8]

### **1.4 Efecto de nanopartículas en polímeros para su estabilización y degradación**

El conocimiento sobre el mecanismo de degradación de polímeros ha permitido desarrollar estabilizadores a partir de moléculas orgánicas, los cuales han prolongado su vida útil al estar expuestos a condiciones ambientales. Una alternativa a los estabilizadores orgánicos son las partículas de óxidos semiconductores, en particular el TiO<sub>2</sub> y el ZnO Ambas partículas tienen la capacidad de absorber la mayor parte de la radiación UV y pueden proteger al polímero del ataque de los radicales generados por los fotones de la radiación UV. [13]

También el TiO<sub>2</sub> y el ZnO han sido utilizados para acelerar el proceso de fotooxidación de polímeros como polietileno [14-16], polipropileno [17-19], policloruro de vinilo [20], poliuretano [21] y algunos biopolímeros [22-23] cuando es expuesto a radiación UV, o solar.

Para inducir o promover la oxidación del polímero, ciertos compuestos orgánicos e inorgánicos son excitados en presencia de luz y calor, para que los fotones sean capaces de generar radicales libres e inducir la fotooxidación del polímero. La utilidad de los materiales nanocompuestos poliméricos (polímero-nanopartícula) depende de su durabilidad en un ambiente determinado. Por ello, el estudio de la degradación y estabilización de nanocompuestos poliméricos es un área importante para la comunidad científica.

Partículas como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) pueden acelerar o prevenir el proceso de fotooxidación de películas de polipropileno al ser expuestas a lámparas de mercurio. La diferencia en los fenómenos observados depende en gran medida del tipo de fase cristalina del  $\text{TiO}_2$ , comenzando a ser frágil después de 200 h de exposición cuando se utilizan partículas con fase anatasa y rutilo. [17]

Otros resultados muestran que las películas de poliestireno (PS) con  $\text{TiO}_2$  pueden ser eficientemente degradadas fotocatalíticamente bajo radiación UV[24]. La oxidación fotocatalítica de la fase sólida del PS fue iniciada por especies reactivas generadas en la superficie de  $\text{TiO}_2$ .

Nanocompuestos de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en poli(succianato de butileno) (PBS) se han preparado y estudiado para la fotooxidación del polímero. La descomposición del nanocompuesto depende de la dispersión del  $\text{TiO}_2$  en la matriz polimérica y también del tamaño de partícula, con lo cual se demostró que no sólo se puede descomponer polímeros con enzimas sino también por

oxidación fotocatalítica. Además, después de 26 días de exposición se reportó pérdida en peso de 67% del nanocompuesto [22].

La fotodegradación del PE se ha realizado con  $\text{TiO}_2$  modificado con ftalocianina de cobre ( $\text{TiO}_2/\text{CuPc}$ ). Las películas del PE/ $\text{TiO}_2$ -dopado fueron expuestas a radiación solar, obteniéndose una gran generación de  $\text{CO}_2$  comparada con el sistema sencillo de  $\text{TiO}_2$ , sugiriendo una mayor degradación del PE [16].

La degradación de PP con óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) fue reducida debido a los efectos apantallantes de luz UV provocado por las nanopartículas de  $\text{ZnO}$ . La degradación inducida por irradiación UV causó una pérdida en la ductilidad del material, siendo un factor importante la dispersión de partículas en la matriz de PP. Las zonas sin  $\text{ZnO}$  poseen un esfuerzo menor a la tensión que en los espacios de matriz llenos con  $\text{ZnO}$ . También se observaron grietas en la superficie de la película PP/ $\text{ZnO}$ . [25]

Una nueva alternativa de partículas diferentes al  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$ , es utilizar óxidos semiconductores que se activen al ser expuestos a la región visible del espectro electromagnético. En el grupo de investigación de A. Martínez y col., han sintetizado exitosamente óxidos semiconductores de  $\text{BiVO}_4$  y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  mediante reacciones de estado sólido. La actividad fotocatalítica del  $\text{BiVO}_4$  preparado por co-precipitación ha sido probada para la degradación de rodamina B bajo irradiación de luz visible, logrando mineralizar al colorante [26]. Por otro lado, partículas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  preparado por co-precipitación ha sido estudiado

para la degradación de colorantes como indigo carmín (IC), rodamina B (rhB) y naranja de metilo. Los resultados mostraron que las partículas son capaces de blanquear la solución de colorante, además de obtener grados del 80 y 86% de mineralización después de 100 h para la rhB e IC, respectivamente. Para el naranja de metilo la degradación fue despreciable [27].

De tal manera que resulta interesante evaluar el desempeño de  $\text{BiVO}_4$  y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  en el proceso de fotooxidación de polímeros de alta consumo como lo es el polietileno.

## 1.5 Hipótesis

La fotooxidación de polietileno de alta densidad será afectada por la incorporación de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{TiO}_2$  al exponer películas a irradiación de lámparas de arco de xenon.

## 1.6 Objetivo general

Estudiar el efecto de partículas  $\text{BiVO}_4$ ,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{TiO}_2$  en la fotooxidación de películas de polietileno de alta densidad

## 1.7 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar partículas de  $\text{BiVO}_4$  y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por métodos de co-precipitación
- Incorporar al polietileno lineal de alta densidad las partículas de  $\text{BiVO}_4$  y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  mediante mezclado en fundido y elaborar películas mediante moldeo por compresión.
- Evaluar la fotooxidación del polímero al exponer las películas a la irradiación de lámparas de arco de xenón.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 2.1. Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis del vanadato y molibdato de bismuto fueron el nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) y molibdato de amonio tetrahidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) con grado de pureza 99.9% de la marca Aldrich. También se utilizó óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) marca Degussa. El polímero utilizado fue un polietileno lineal de alta densidad de PEMEX.

#### 2.2. Síntesis de semiconductores de bismuto

##### 2.2.1. Síntesis de $\text{BiVO}_4$ por co-precipitación.

La síntesis de  $\text{BiVO}_4$  se llevó a cabo por el método de co-precipitación. Se usaron como reactivos nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) en cantidades estequiométricas. Se prepararon dos soluciones:

- 1.4975 g ( $3.087 \times 10^{-3}$  moles) de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  son disueltos en 26 ml de  $\text{HNO}_3$  4 M a 70 °C.

- 0.3610 g ( $3.087 \times 10^{-3}$  moles) de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  son disueltos en 14 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M a 70 °C.

La solución de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se goteó lentamente (5 ml/min) en la disolución de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  con agitación vigorosa produciendo una suspensión amarillenta. El pH fue ajustado a 9.0 utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  2M. La suspensión fue mantenida en calentamiento a 70°C favoreciendo la evaporación del solvente, hasta la formación de un sólido amarillo. El precursor obtenido fue colocado en un horno a 270°C, el tratamiento térmico se mantuvo durante 61 horas.

### **2.1.2. Síntesis de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ por co-precipitación.**

La síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  se llevó a cabo por el método de co-precipitación. Se usaron como reactivos nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y molibdato de amonio tetrahidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en cantidades estequiométricas. Se prepararon dos soluciones:

- 1.9084 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fueron disueltos en 20 ml de una solución acuosa de  $\text{HNO}_3$  al 10% (v/v).
- 0.3472 g de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  fueron disueltos en 20 ml agua destilada a 25 °C.

La solución de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fue goteada lentamente (5 ml/min) en la solución de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con agitación vigorosa produciendo una suspensión amarillenta. La solución fue ajustada a un pH 3 utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



La disolución se mantuvo un calentamiento constante a 70°C para promover la evaporación lenta del solvente. El precursor obtenido recibió un tratamiento térmico de 450°C durante 24 horas.

## **2.2. Caracterización de óxidos semiconductores**

La caracterización de los óxidos semiconductores sintetizados por el método de co-precipitación fue hecha por difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis) y área superficial (BET) esto con el fin de determinar sus propiedades estructurales, ópticas y texturales, respectivamente.

### **2.2.1. Caracterización estructural**

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X utilizando un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 radiación de Cu  $k_{\alpha}$  ( $\lambda_{RX} = 1.5406 \text{ \AA}$ ), con detector de centelleo y filtros de níquel. Las mediciones se hicieron en un intervalo  $2\theta$  de  $10^{\circ}$  a  $70^{\circ}$  con un tamaño de paso de  $0.05^{\circ}$  y un tiempo de 725.5 segundos por cada paso, a una temperatura de 25°C.

### **2.2.2. Caracterización morfológica**

La caracterización de la morfología de la fase sintetizada fue hecha a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Se diluyeron las nanopartículas en acetona para posteriormente colocar una gota de la solución en el portamuestras, se secó a temperatura ambiente durante 24 horas. La morfología de los óxidos semiconductores fue analizada en el microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo. Las muestras fueron observadas a un voltaje de 15 kV y una distancia de trabajo de 5 mm.

### **2.2.3. Determinación del área superficial**

Se determinó el área superficial con la técnica BET (Brunauer Emmett Teller) utilizando un equipo Quantachrome Instruments modelo AUTOSORB-1, en el cual se realizó el isoterma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> empleando celdas de 9 mm a 77 K, con un tiempo de desgasificación de 12 horas a 200 °C.

### **2.2.4 Propiedades ópticas**

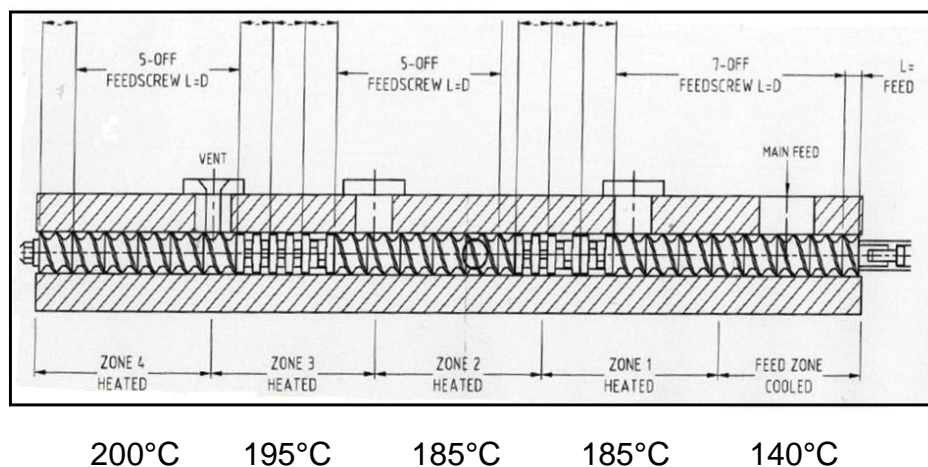
La energía de banda prohibida se determinó a través de espectroscopia de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis con esfera de integración. Se colocó la muestra de semiconductor dentro de una

bolsa de polietileno entre el detector y la esfera de integración para obtener su espectro de absorción, el blanco utilizado fue la bolsa de polietileno vacía.

## 2.3. Preparación de materiales compuestos

### 2.3.1. Incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica

Se utilizó un extrusor doble husillo co-rotatorio de laboratorio Rondol Microlab 10mm con un L/D de 25:1, para la incorporación de los óxidos semiconductores en el polietileno de alta densidad (HDPE). La Figura 2 muestra la configuración utilizada durante el proceso de extrusión. El equipo cuenta con dos zonas de mezclado y contiene una zona de venteo. El material fue recolectado después de 2 minutos de haber sido adicionado a la tolva a una velocidad de 70 rpm. El tiempo de recolección total fue de 8 minutos. Se realizaron mezclas de polímero y óxido semiconductor en concentraciones de 0.1, 0.5 y 1.0 % en peso, y un blanco de referencia.



## Figura 2. Condiciones de operación del extrusor doble husillo co-rotatorio.

La Tabla 2 muestra la nomenclatura utilizada y las mezclas realizadas de HDPE con las diferentes partículas de óxidos semiconductores.

**Tabla 2. Listado de mezclas de polímero con los óxidos semiconductores**

<b>Clave</b>	<b>Fotocatalizador</b>	<b>% en peso de Fotocatalizador</b>
HDPE	-	0.0
0.1-Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	0.1
0.5-Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	0.5
1.0-Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	1.0
0.1-BiVO <sub>4</sub>	BiVO <sub>4</sub>	0.1
0.5-BiVO <sub>4</sub>	BiVO <sub>4</sub>	0.5
1.0-BiVO <sub>4</sub>	BiVO <sub>4</sub>	1.0
0.1-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	0.1
0.5-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	0.5
1.0-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	1.0

### 2.3.2. Preparación de película mediante moldeo por compresión

Las películas de las mezclas HDPE-BiVO<sub>4</sub> y HDPE-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> fueron realizadas mediante moldeo por compresión utilizando una prensa Carver de 12

toneladas de fuerza. El material fue prensado a 180 °C, colocando 0.5 g de material entre dos placas de acero recubiertas con papel armalón, las placas se unen a baja presión (~1 ton) durante 30 segundos para reblandecer el material, posteriormente se aplicó una presión de 980 MPa durante 1 minuto. El enfriamiento se realizó manteniendo la presión y haciendo pasar agua entre las placas, con una duración de 5 minutos hasta alcanzar una temperatura de 110 °C. Se obtuvieron películas 10 cm de ancho y 10 cm de largo con 0.05 mm de espesor. Las películas se cortaron para obtener películas más pequeñas con dimensiones de 1.5 cm de ancho y 5 cm de largo.

### **2.3.3. Envejecimiento acelerado en cámara de intemperismo**

El envejecimiento acelerado se llevó a cabo en una cámara Q-SUN-Xe. Las condiciones de envejecimiento fueron con base a una modificación de la norma ASTM D-5071-06 con un período de prueba de 1000 horas de exposición y un ciclo de dos pasos: el primero de 18 horas de luz con una radiación de 0.35 W/m<sup>2</sup> (340nm), una temperatura de panel negro de 63 °C y temperatura 45 °C en la cámara; el segundo paso fue de 6 horas de oscuridad y con una humedad relativa de 95%. El muestreo se realizó cada 94 horas de exposición, tomando 4 películas en cada monitoreo.

## 2.4 Caracterización de materiales compuestos

### 2.4.1. Caracterización gravimétrica

Las películas retiradas cada 94 hrs de la cámara fueron caracterizadas gravimétricamente siendo pesadas en una balanza analítica Ohaus Pioneer. La ecuación 1 muestra el cálculo realizado para obtener la pérdida en peso de cada una de las películas.

$$\% \text{ Pérdida en peso} = \frac{W_i - W_t}{W_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde

$W_i$  = Peso inicial de la película antes del envejecimiento

$W_t$  = Peso de la película expuesta a un tiempo t

### 2.4.2. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

Una película de cada formulación fue utilizada para el análisis de espectroscopía de infrarrojo (FTIR), y después de obtener el espectro de infrarrojo se regresó a la cámara. Mediante el análisis del espectro de infrarrojo se obtuvo la relación de absorbancias de acuerdo a la ecuación 2.3. El análisis de FTIR se realizó en un equipo Thermo Nicolet modelo 6700, realizando 32 barridos a una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  en modo de transmitancia.

$$\text{Relación de absorbancias} = \frac{A(1710 \text{ cm}^{-1})}{A(1890 \text{ cm}^{-1})} \quad (2)$$

Donde

A = Absorbancia en la frecuencia indicada

### **2.4.3. Caracterización morfológica**

La caracterización morfológica de las películas fue hecha a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo. Las muestras fueron observadas a un voltaje de 5 KV y una distancia de trabajo de 5 mm. Las películas de cada formulación fueron fracturadas sumergiéndolas en nitrógeno líquido, esto para revelar el interfaz de la matriz polimérica.

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Morfología y estructura cristalina de $\text{BiVO}_4$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

La síntesis del fotocatalizador  $\text{BiVO}_4$  se llevó a cabo mediante el método de co-precipitación y el precursor recibió un tratamiento térmico durante 61 h a una temperatura de 270 °C, obteniendo partículas de  $\text{BiVO}_4$  con una coloración amarillenta muy intensa. Análogamente la síntesis de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  se llevó a cabo mediante el método de co-precipitación, el precursor recibió un tratamiento térmico durante 24 horas a una temperatura de 450 °C, obteniendo partículas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  con una coloración amarillo pálido.

Se analizaron las partículas de  $\text{BiVO}_4$  y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de obtener el tamaño de partícula y la distribución de las partículas en la matriz polimérica. La Figura 3 muestra la morfología de las partículas de  $\text{BiVO}_4$  y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . La imagen de SEM de  $\text{BiVO}_4$  (Figura 3-a y 3-b) revela que no hay homogeneidad en el tamaño de partícula e irregularidad en la forma de la misma, se pueden observar partículas por debajo de los 500 nm pero también mayores a este tamaño, cerca de los 2  $\mu\text{m}$ . La presencia de partículas de mayor tamaño muy probablemente se



deba al mecanismo de crecimiento Ostwald ripening. Las partículas de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (Figura 3-c y 3-d) presentan un poco de homogeneidad en el tamaño de partícula, se logra observar que tienen un tamaño menor que las partículas de  $\text{BiVO}_4$ . También hay presencia de aglomeración de partículas y que son de forma irregular.

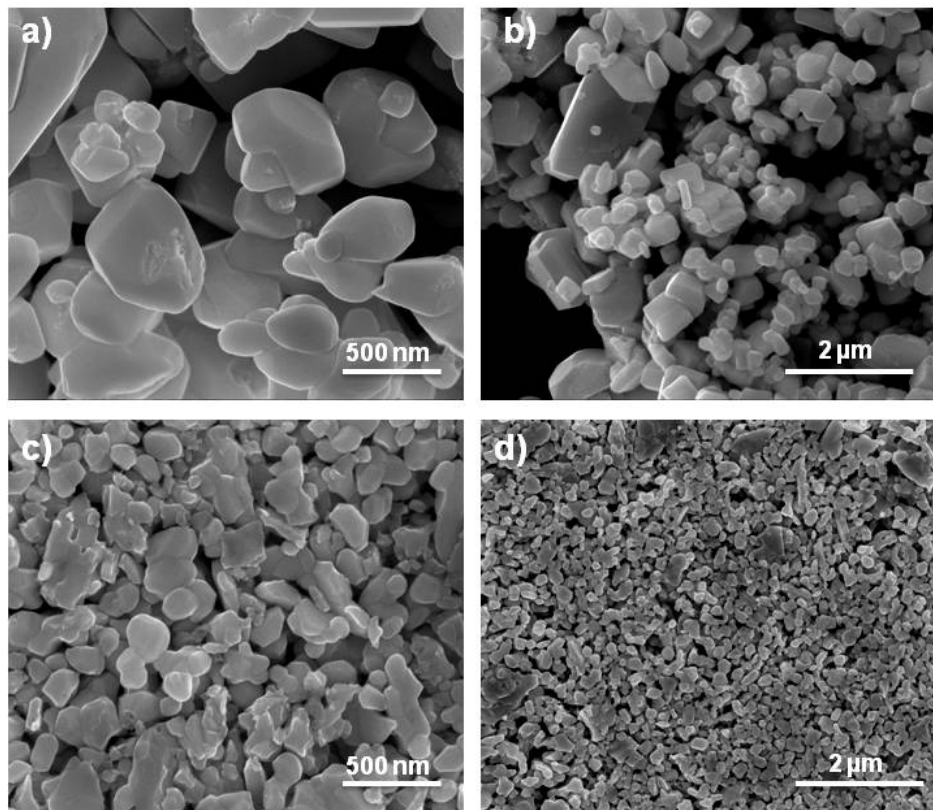
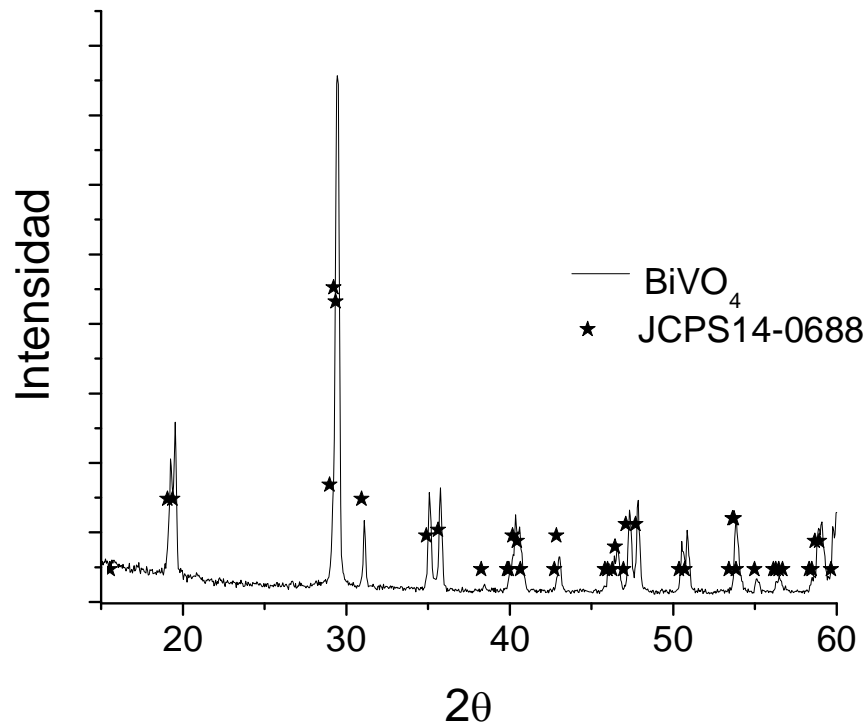


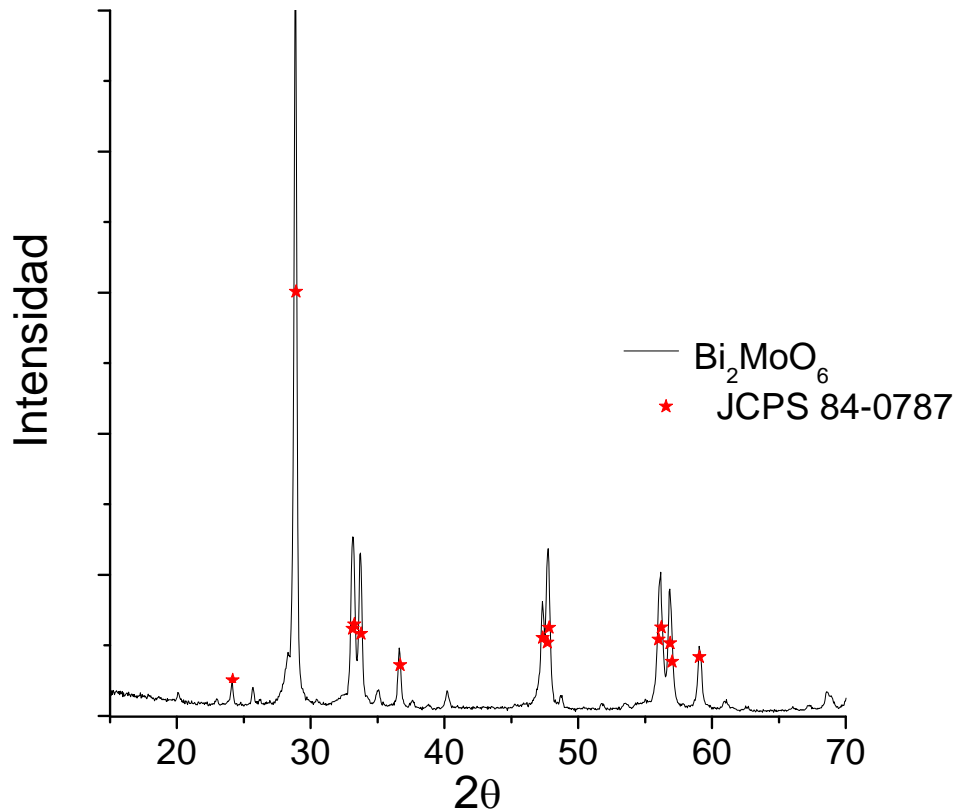
Figura 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las partículas a), b) de  $\text{BiVO}_4$  y c), d) de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .

Para verificar la formación de la fase deseada de  $\text{BiVO}_4$  y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X en polvos (DRX) de la muestra

sintetizada por el método de co-precipitación. La muestra el patrón de difracción de rayos X en polvos de la muestra sintetizada y la base de datos (JCPDS), la cual corrobora la obtención de partículas cristalinas. Analizando el patrón de difracción de rayos X en polvos (Figura 4) se puede observar que se obtuvo la fase monoclinica de  $\text{BiVO}_4$  sin impurezas. En el patrón de difracción de rayos X en polvos (Figura 5) se puede observar la obtención de la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  (Aurivillious) sin impurezas.



**Figura 4. Patrón de difracción de rayos X en polvos de  $\text{BiVO}_4$**



**Figura 5. Patrón de difracción de rayos X en polvos de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$**

### 3.2 Determinación de área superficial

El área superficial obtenido mediante el análisis BET para las partículas de  $\text{BiVO}_4$  fue de  $2.38 \text{ m}^2/\text{g}$ , y las partículas de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  de  $2.06 \text{ m}^2/\text{g}$ , un valor mayor que el reportado [26]. El aumento en el área superficial está íntimamente ligada a la temperatura de tratamiento térmico, mientras menor sea la temperatura a la cual el precursor se calcina mayor es el área superficial.[28]

(REF)

### 3.3 Propiedades ópticas de BiVO<sub>4</sub> y γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

La determinación de la banda de energía prohibida se realizó mediante espectroscopía de reflectancia difusa. La banda de energía prohibida se calculó de acuerdo a la ecuación

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Donde  $E_g$  representa la brecha energética existente entre los niveles HOMO y LUMO (banda gap),  $h$  es la constante de Planck equivalente a  $4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda en metros. Mediante el modelo de Kubelka-Monk se obtuvo la banda de energía prohibida trazando una línea tangente sobre la gráfica de Kubelka-Monk contra longitud de onda (Figura 6). El BiVO<sub>4</sub> y el Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> presentaron una banda de energía prohibida de 2.44 eV y 2.67 eV, respectivamente. Los valores obtenidos están dentro de lo reportado en la literatura para este tipo de semiconductores. [26-27]

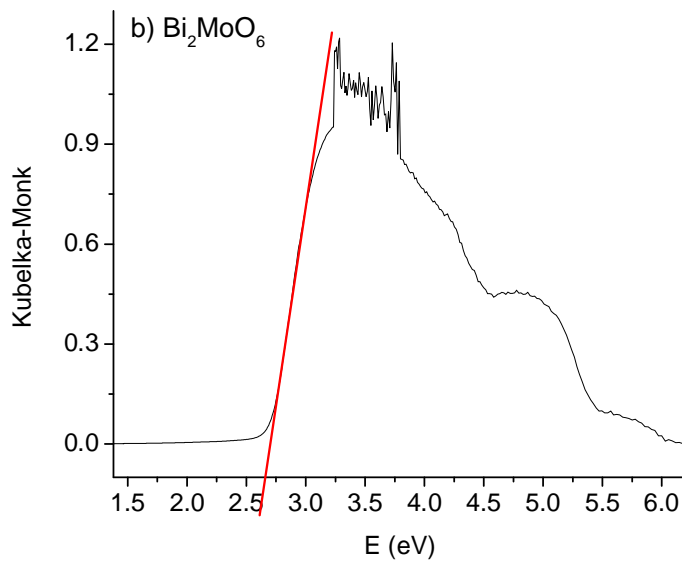
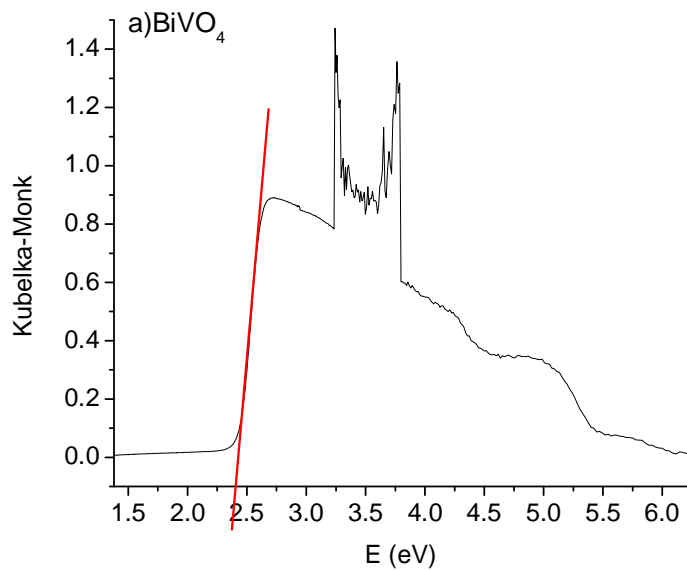


Figura 6. Gráfica de Kubelka-Monk para a)  $\text{BiVO}_4$  y b)  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

### **3.4 Distribución de los óxidos semiconductores en polietileno de alta densidad.**

En la Figura 7 se muestran imágenes de SEM de las películas fracturada de HDPE con 1% de  $\text{BiVO}_4$  y 1%  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . En corte transversal, se observa una superficie rugosa provocada por la fractura realizada en nitrógeno líquido, que se debe principalmente al comportamiento elástico que presenta el material, siendo una morfología característica de los materiales termoplásticos. En la Figura 7-a, se observa una distribución de partículas de  $\text{BiVO}_4$ , así como algunos agregados dispersos en la matriz. Aparentemente, existe poca adhesión entre las partículas de  $\text{BiVO}_4$  y la matriz, ya que se encuentran expuestas en la superficie de la fractura, y no siendo envueltas por la matriz. En la Figura 7-c, es difícil distinguir aglomerados de las partículas de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , pero a mayores magnificaciones se puede observar un aglomerado de las partículas, el cual aparentemente no presenta una gran compatibilidad con la matriz del polímero.

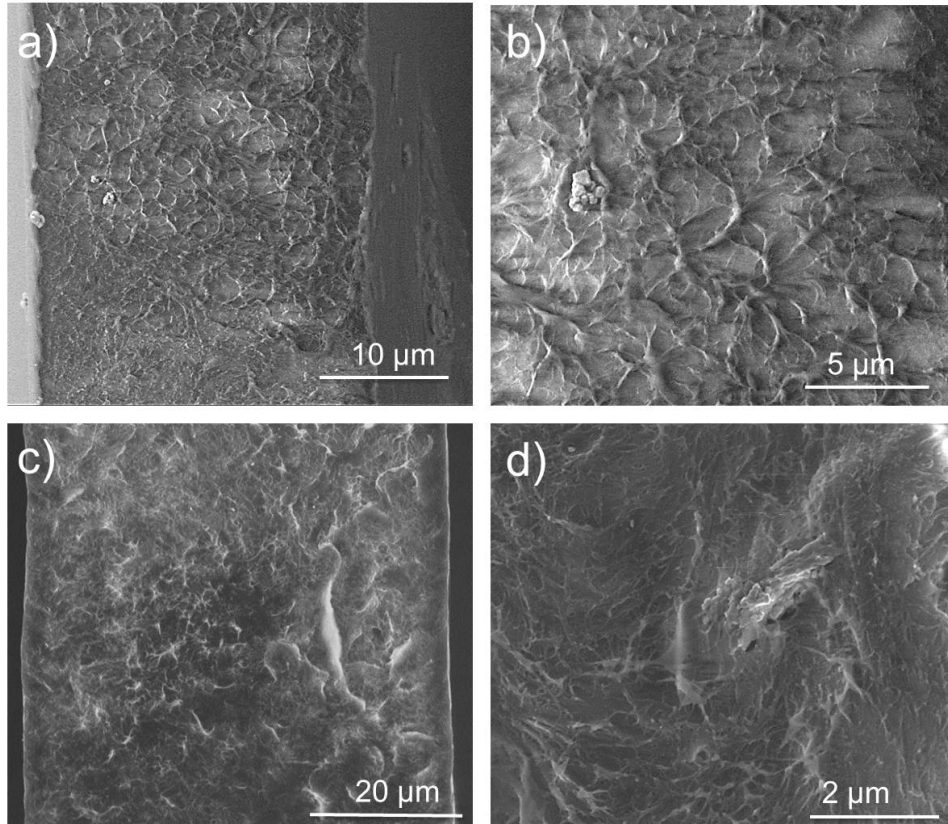


Figura 7. Imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) de la superficie de fractura de las películas HDPE con a), b)  $\text{BiVO}_4$  y c), d)  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

### 3.5 Efecto de las partículas de $\text{BiVO}_4$ , $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\text{TiO}_2$ en la fotooxidación de las películas.

La fotooxidación de las películas, al ser expuestas a lámparas de arco de xenón, se evaluó por cambios en la formación de grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) en los espectros de FTIR. Los resultados se compararon con la fotooxidación que presentó la película de HDPE virgen expuesta a 475 h.

La Figura 8 muestra los espectros de infrarrojo de las películas de HDPE virgen durante una exposición de 0 y 475 horas. Se puede observar claramente el aumento de frecuencia de la banda de absorción a  $1715\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a especies químicas que contienen al grupo carbonilo (C=O), tales como acetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, etc., formadas durante la degradación del polímero, esto es una clara evidencia de foxodegradación[29-31].

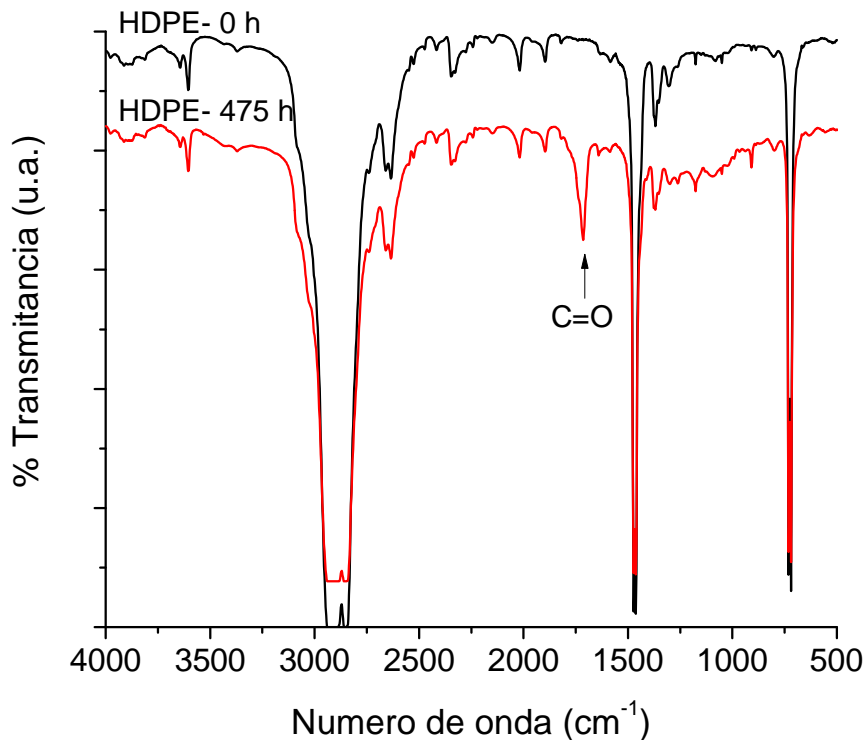


Figura 8. Espectros de infrarrojo de la película de HDPE virgen antes y después de la exposición (475 h) en la cámara de intemperismo



La

Figura 9. E muestra el espectro de infrarrojo de las películas HDPE-BiVO<sub>4</sub> (0.1, 0.5 y 1 % en peso) expuesta durante 475 horas en la cámara de intemperismo. Cabe señalar que el espectro inicial del compuesto no muestra diferencia con el espectro de HDPE puro. Los espectros FTIR del HDPE-BiVO<sub>4</sub> a las diferentes concentraciones, muestra una disminución de la banda a 1715 cm<sup>-1</sup> al compararla con la banda de la película de HDPE expuesta a 475 h.

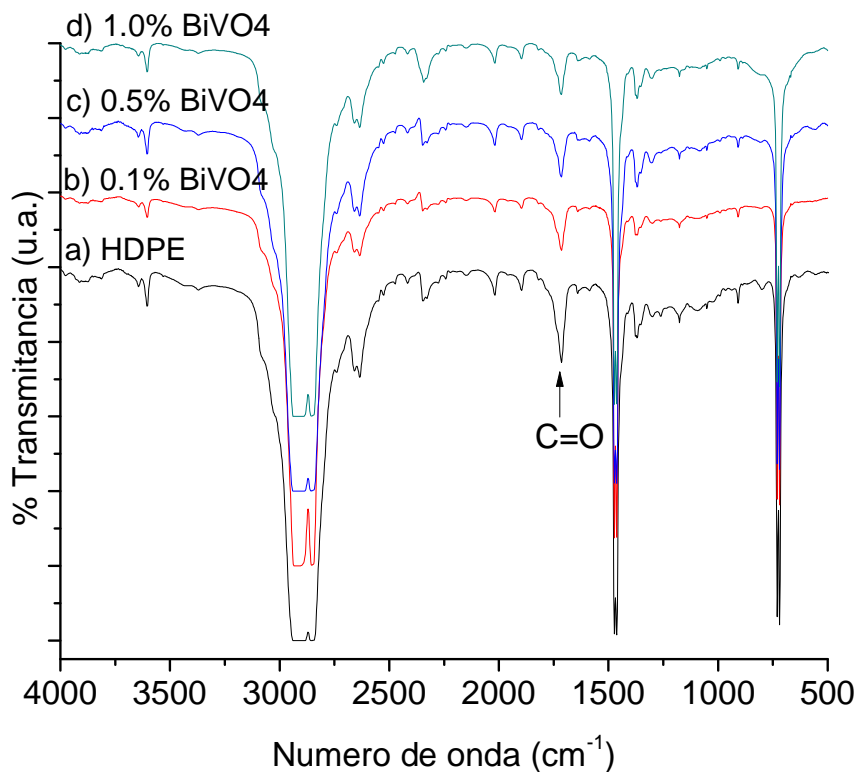


Figura 9. Espectro de infrarrojo de las películas expuestas durante 475 h de HDPE (a) y HDPE con BiVO<sub>4</sub> a las diferentes concentraciones.

El espectro FTIR de las películas HDPE-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> expuestas a 475 h, presenta la banda a 1715 cm<sup>-1</sup> asociada a la formación de grupos carbonilo, la cual parece tener la misma intensidad que la del HDPE expuesto. Sin embargo cuando se utilizó un 1.0% Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, se observa una menor intensidad de la banda de C=O.

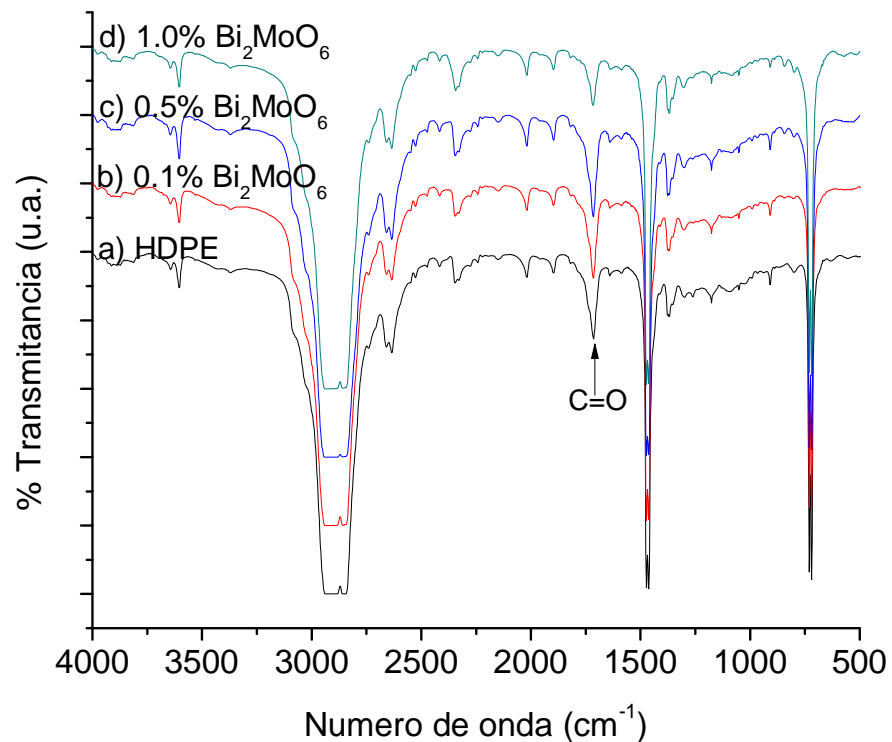


Figura 10. Espectro de infrarrojo de las películas expuestas durante 475 h de HDPE (a) y HDPE con Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> a las diferentes concentraciones.

El espectro de infrarrojo de FTIR de las películas de HDPE con TiO<sub>2</sub> incorporado al 0.1 %, 0.5 % y 1.0 % de concentración se muestra en la Figura 11,

en él se puede observar que las películas con  $\text{TiO}_2$  incorporado tienen una mayor de nivel de oxidación, la banda a  $1715\text{ cm}^{-1}$  es considerablemente mayor en comparativo con los óxidos semiconductores de estudio y el HDPE puro, además puede observarse un incremento en las bandas de  $3000$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  relacionado con los grupos carboxilo e hidroxilo, esto indica que existe una reacción de oxidación, la cual rompe los enlaces de la cadena polimérica para formar especies oxigenadas durante la reacción fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ [22].

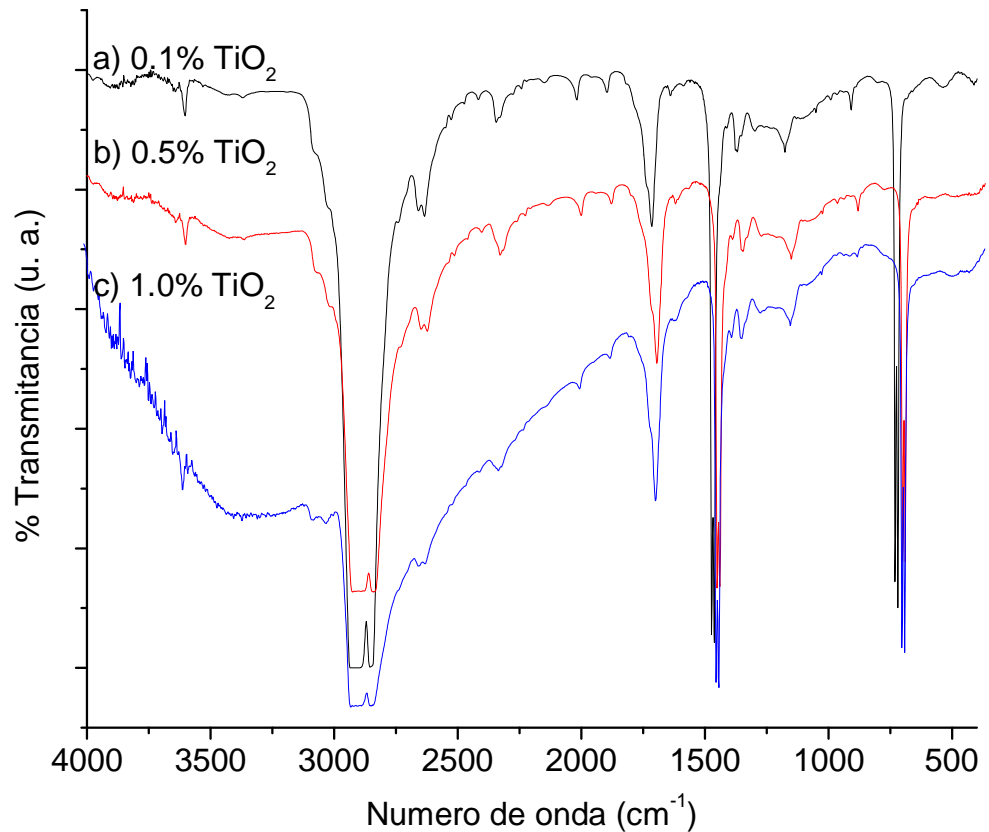


Figura 11. Espectro de infrarrojo de las películas expuestas durante 475 h de HDPE con  $\text{TiO}_2$  a las diferentes concentraciones.

La influencia de las partículas en la fotooxidación del HDPE es más evidente al analizar el aumento en la concentración relativa de grupos carbonilo (C=O). La Figura 12 muestra el cambio de la relación de absorbancia de las películas de HDPE y HDPE-BiVO<sub>4</sub> a diferente tiempo de exposición. Se puede observar que aunque haya fotooxidación de las películas (el aumento en la relación de absorbancias), ésta no supera la oxidación del HDPE virgen. Lo anterior sugiere que las partículas del óxido semiconductor BiVO<sub>4</sub> a 475 horas no promueven la degradación de la matriz polimérica, y al contrario favorecen la protección del polímero contra la irradiación de las lámparas de arco de xenón. La disminución de la relación de absorbancias del grupo C=O no depende de la concentración de BiVO<sub>4</sub> en el polímero.

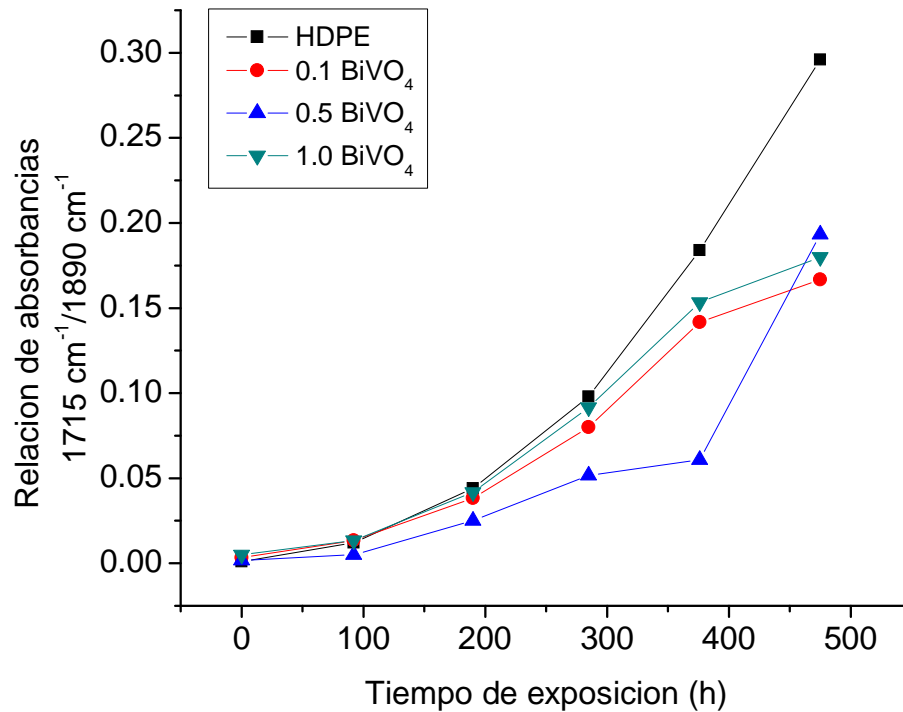


Figura 12. Relación de absorbancias de las películas HDPE puro (PE), HDPE-BiVO<sub>4</sub>

La Figura 13 muestra la relación de absorbancias de las películas de HDPE y HDPE-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (0.1, 0.5 y 1.0 %), expuestas 475 h. Todas las películas muestran un aumento en la oxidación (relación de absorbancias de la banda de 1715 cm<sup>-1</sup>/ 1890 cm<sup>-1</sup>) conforme aumenta el tiempo de exposición. Se observa que a 475 h de exposición, la fotooxidación del HDPE es mayor que en las películas que contienen las partículas de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Las películas expuestas a 475h que contienen 1.0% de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, presentan valores menores de oxidación. Aparentemente, al aumentar la concentración de partículas de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> se reduce la fotooxidación del polímero.

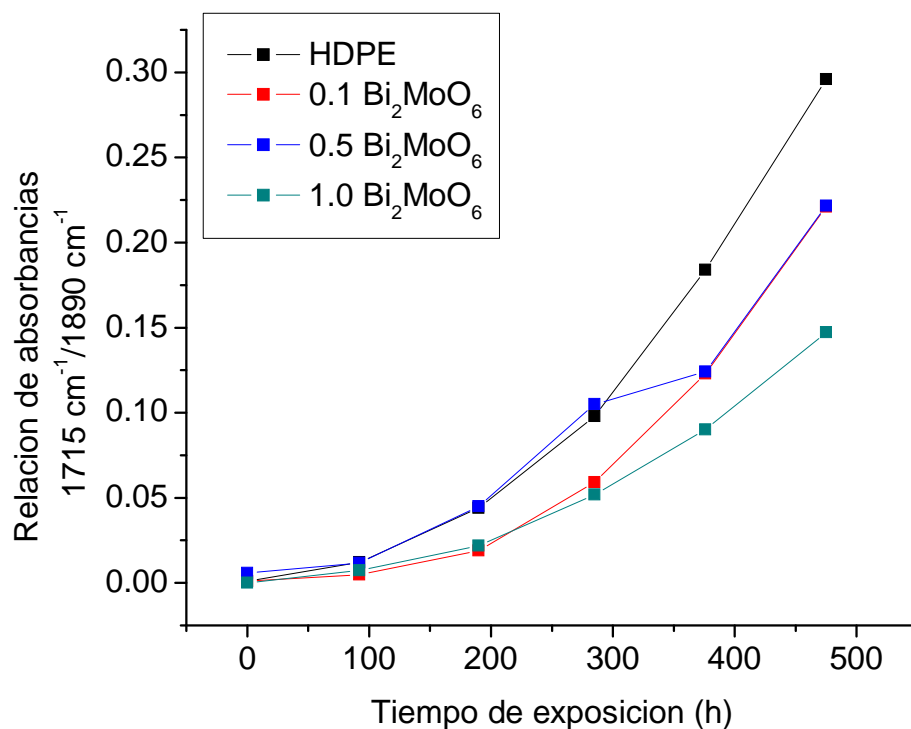


Figura 13. Relación de absorbancias de las películas HDPE virgen y HDPE-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> a diferente tiempo de exposición.

La relación de absorbancias de las películas con TiO<sub>2</sub> incorporado se muestra en la Figura 14, esta figura confirma el aumento de oxidación con la concentración de partículas en la matriz que concuerda con el espectro de FTIR de las películas de HDPE-TiO<sub>2</sub>, la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio presentada con el HDPE y en comparativo con los óxidos de bismuto es mucho mayor, esto relacionado íntimamente con la capacidad del material para generar pares electrón-hueco y estos promover la fotodegradación para reaccionar con el oxígeno del ambiente[22].

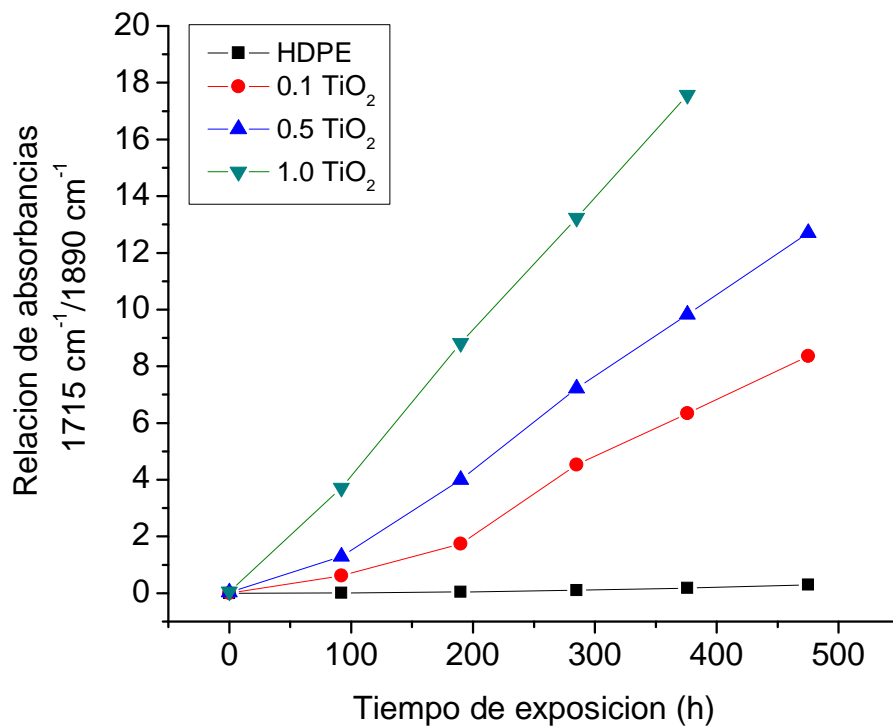


Figura 14. Relación de absorbancias de las películas HDPE virgen y HDPE-TiO<sub>2</sub> a diferente tiempo de exposición.

Las partículas de BiVO<sub>4</sub> y Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> promueven la absorción de los fotones que inciden a la muestra durante la irradiación con lámparas de arco de xenón. De tal manera, que la formación de radicales originados por la absorción de fotones por parte del polímero, se reduce al ser ahora absorbidos por los óxidos semiconductores. Este fenómeno se ha observado en partículas de TiO<sub>2</sub> y ZnO

(REF), los cuales también han presentado una reducción de la fotooxidación de polímeros como HDPE y PP.

### 3.4 Efecto de las partículas de $\text{BiVO}_4$ , $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , $\text{TiO}_2$ en la pérdida en peso de las películas de HDPE

La Figura 4 muestra la pérdida en peso de las películas de HDPE virgen puro desde 0h hasta 475h de exposición. En un período de exposición de 475 horas, las películas no mostraron una pérdida en peso significativa, lo que concuerda con la literatura [32], [16].

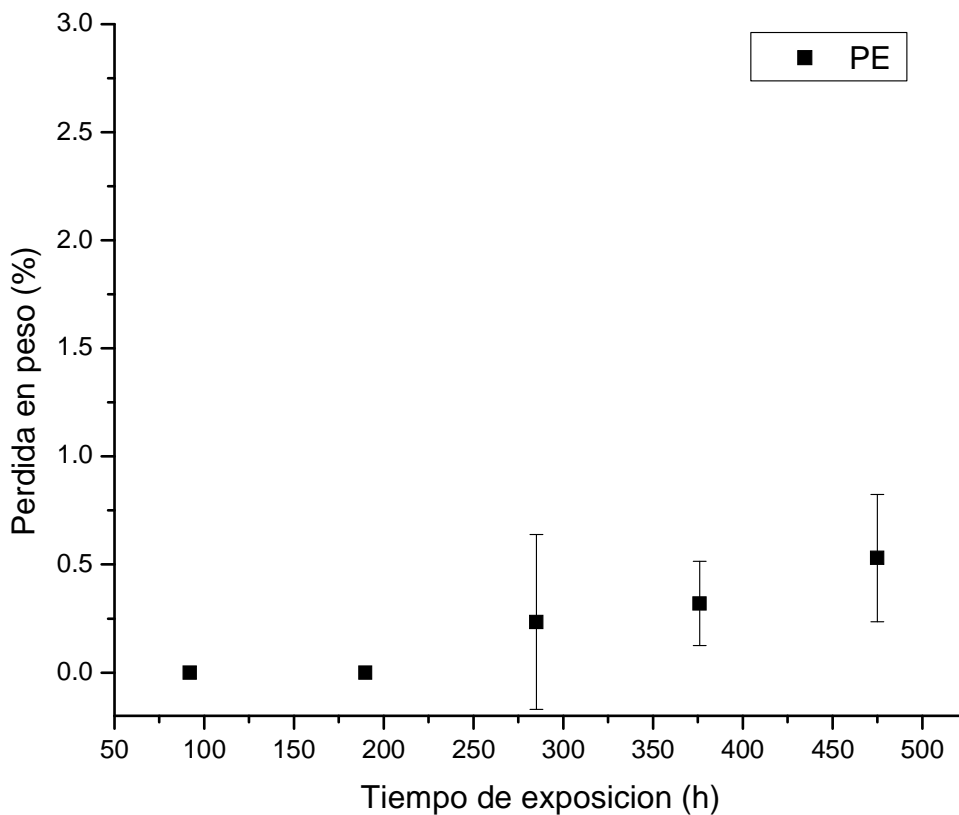


Figura 4. Pérdida en peso de películas de HDPE puro durante 475 h.



Se determinó la pérdida en peso para cada formulación de las películas de HDPE-BiVO<sub>4</sub>, las cuales tuvieron un envejecimiento de 475 horas. La Figura 5 muestra la pérdida en peso de las películas con la incorporación de BiVO<sub>4</sub>.

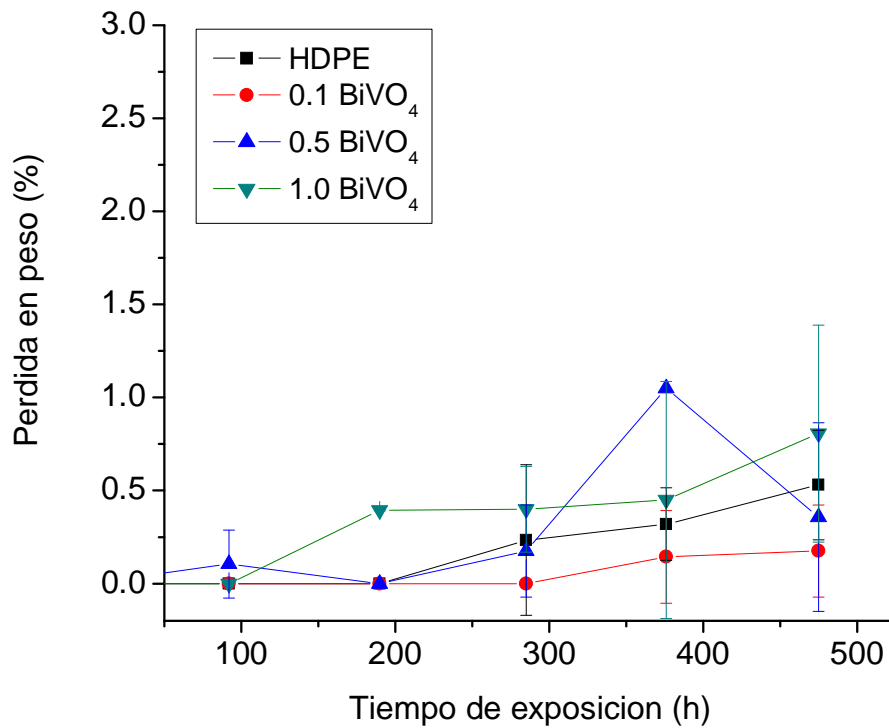


Figura 5. Pérdida en peso de películas HDPE-BiVO<sub>4</sub>, (a) 0.1 % en peso, (b) 0.5 % en peso y (c) 1.0 % en peso.

De acuerdo a los resultados de pérdida en peso para las películas HDPE-BiVO<sub>4</sub> se puede observar que no hay una pérdida en peso significativa para una exposición de 475 horas, tal y como pasa con el HDPE puro. Cabe señalar que,

para una mayor concentración de catalizador hay un ligero incremento en la pérdida en peso. Este comportamiento es análogo al que muestran los resultados de pérdida en peso de HDPE puro.

Se determinó la pérdida en peso para las películas de HDPE-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, las cuales tuvieron un envejecimiento de 475 horas. La Figura 6 muestra la pérdida en peso para cada una de las concentraciones del compuesto.

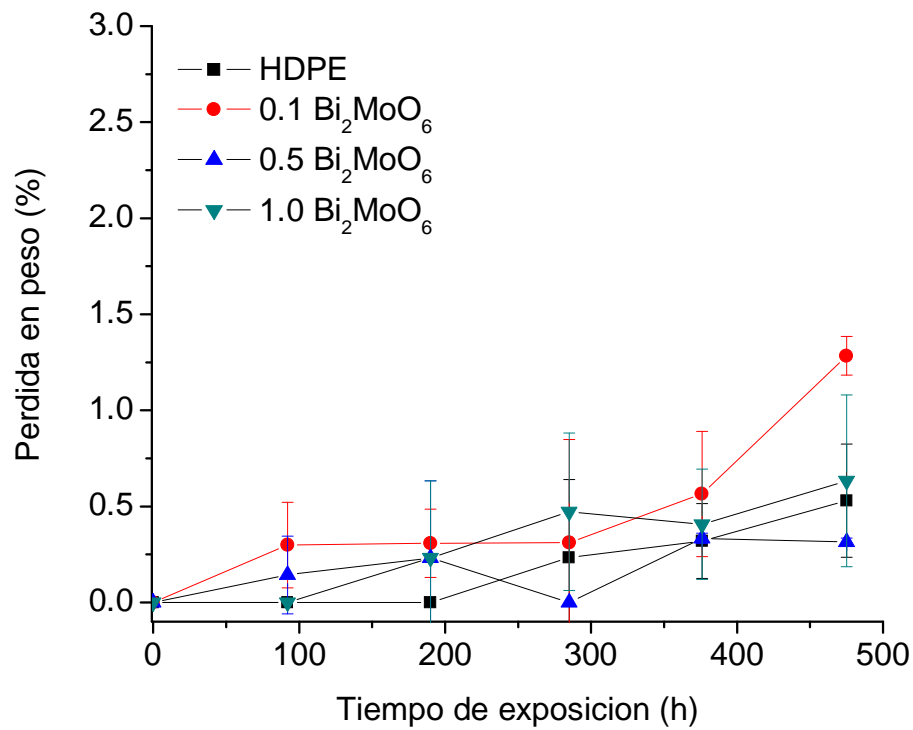


Figura 6. Pérdida en peso de películas HDPE-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, (a) 0.1 % en peso, (b) 0.5 % en peso y (c) 1.0 % en peso.

Se puede observar que en comparación con las películas de HDPE-BiVO<sub>4</sub>, las películas de HDPE-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> tienen una pérdida en peso menor. Otro punto a resaltar es el aumento de la pérdida en peso con el incremento de concentración de catalizador en el polímero. El comportamiento es similar a las películas de HDPE puro y HDPE-BiVO<sub>4</sub> teniendo una baja pérdida en peso durante 475 horas de exposición.

Se determinó la pérdida en peso para las películas de HDPE-TiO<sub>2</sub>, las cuales tuvieron un envejecimiento de 475 horas. La Figura 7 muestra la pérdida en peso para cada una de las concentraciones del compuesto.

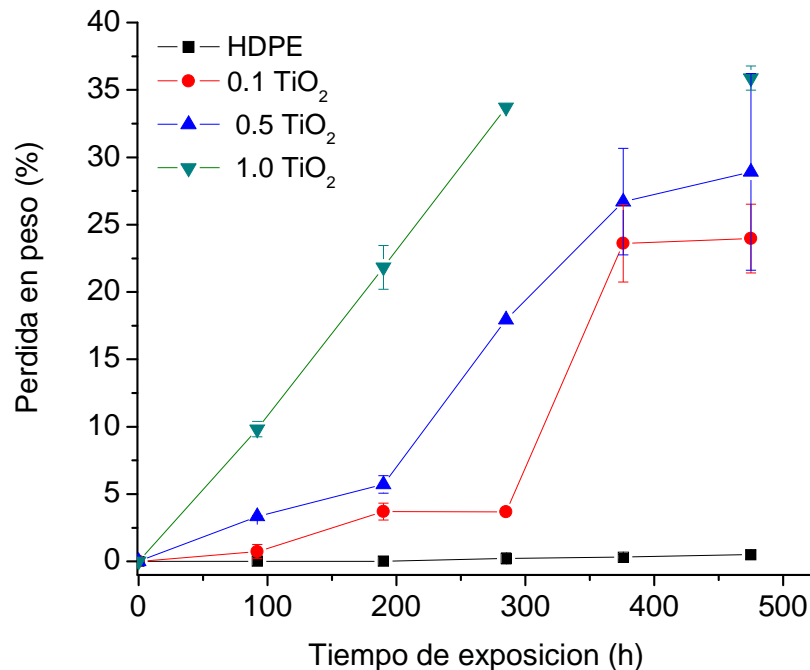


Figura 7. Pérdida en peso de películas HDPE-TiO<sub>2</sub>, (a) 0.1 % en peso, (b) 0.5 % en peso y (c) 1.0 % en peso.

Se puede observar que el compuesto con partículas de óxido de titanio da una pérdida de peso significativa, alcanzando 35% de pérdida en peso para una exposición de 475 h con una concentración de 1% de catalizador. Otro punto a resaltar es el aumento de la pérdida en peso con el incremento de concentración de catalizador en el polímero.

### **3.5 Superficie de las películas expuestas a irradiación de lámparas de arco de xenón.**

La **Figura 15** muestra la superficie de las películas expuestas durante 475 h de los compósitos con cada uno de los catalizadores en la concentración más alta (1.0 %), y su comparativo con el HDPE virgen. La principal característica de estudio en la superficie de las películas son las cavidades (erosiones) que se presentan en cada una de las películas, considerando el tamaño y cantidad de erosiones que hay por área. Estas erosiones son causadas por la reacción de oxidación que se lleva a cabo en la superficie del polímero en contacto con el oxígeno del ambiente[33]. La película de HDPE virgen presenta erosiones muy pequeñas en la superficie, y en la mayor parte del área se mantiene una superficie lisa. Esto indica que la autooxidación del polímero iniciada por la irradiación térmica no es llevada a cabo de manera significativa durante el período de exposición evaluado, probablemente debido a los estabilizadores incorporados durante el proceso de fabricación del material. El compuesto de HDPE-BiVO<sub>4</sub> presenta una erosión mayor a comparación con el HDPE virgen. En comparativo con las películas de HDPE-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> se observa que las

cavidades de éstas son más profundas que las de HDPE-BiVO<sub>4</sub>, esto confirma los resultados de relación de absorbanza donde las películas con Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> incorporado presentan un mayor nivel de oxidación. Las películas con TiO<sub>2</sub> incorporado presentan una alta densidad de erosiones, esto confirma los resultados de pérdida en peso y relación de absorbanzas, donde las películas presentan un alto nivel de oxidación.

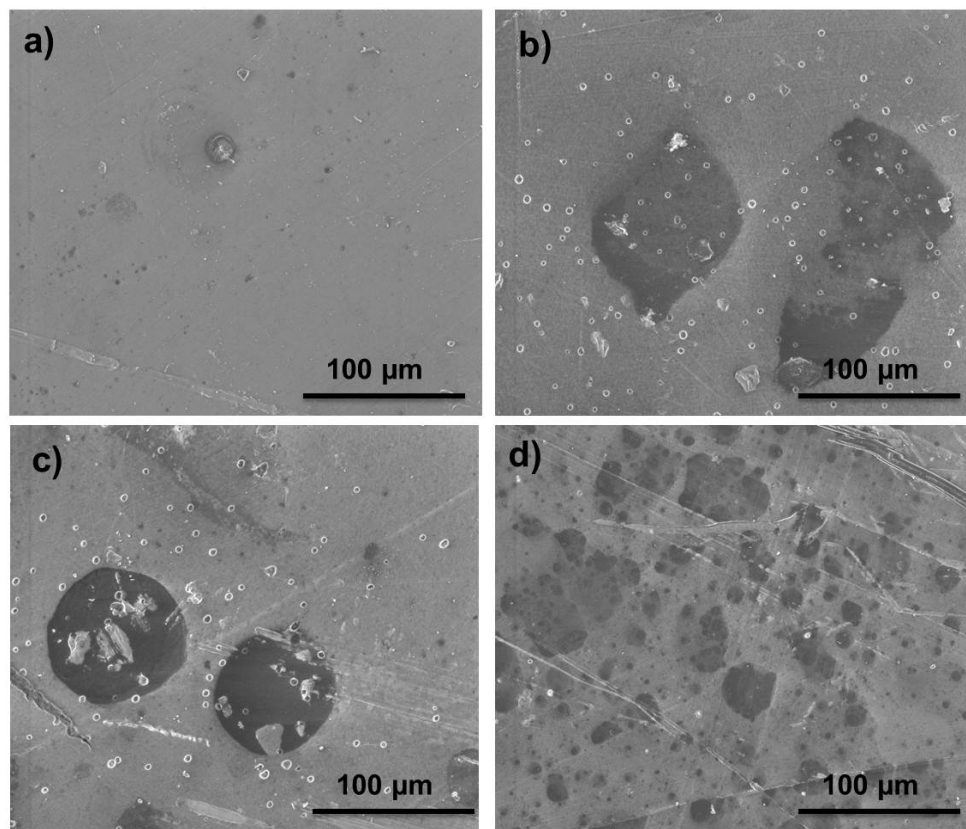


Figura 15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de superficie de películas expuestas 475 h de a) HDPE virgen y HDPE con 1.0 % de b) BiVO<sub>4</sub>, c) Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> y d) TiO<sub>2</sub>.

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

- Se prepararon exitosamente mediante el método de co-precipitación partículas de los óxidos semiconductores  $\text{BiVO}_4$  en fase monoclinica y  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ .
- Se incorporaron partículas de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{TiO}_2$  en HDPE utilizando el mezclado en fundido sin inducir un proceso oxidativo durante el mezclado.
- Las películas del material compuesto HDPE/ $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  expuestas durante 475 horas, mostraron una mayor oxidación y degradación que las películas HDPE/ $\text{BiVO}_4$ , sin embargo la pérdida en peso no fue significativa para ninguno de las películas.
- Las películas preparadas con  $\text{TiO}_2$  mostraron una pérdida alrededor del 35% en peso, además de que mostraron un mayor nivel de oxidación evidenciado por la relación de absorbancias.
- Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de las películas con los óxidos semiconductores mostraron una poca dispersión de las partículas en la matriz, y una tendencia a la formación de agregados, además de incompatibilidad con el HDPE.
- La morfología superficial de cada una de las películas con óxidos semiconductores revelaron erosiones, las cuales son evidencia de degradación, siendo más grandes con el  $\text{TiO}_2$  seguido del  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{BiVO}_4$ .

- Los óxidos de bismuto parecen mostrar un efecto absorbedor de luz y reducir la fotodegradación del HDPE. Probablemente se deba a la recombinación del par electrón-hueco de los materiales.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. Brent Strong, *Plastics Materials and Processing*. (Pearson Prentice Hall, ed. 3rd, 2006).
2. M. Kolybaba *et al.*, Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future, *The Society for engineering in agricultural, food and biological systems*, (2003).
3. Yiu-Wing Mai, Zhong-Zhen Yu, Eds., *Polymer nanocomposites*, (Woodhead Publishing Limited, 2006).
4. Manas Chanda, Salil K. Roy, *Plastics Fabrication and Recycling*. (CRC Press, 2009).
5. Anthony L. Andrady, *Plastics and the Environment*. (John Wiley & Sons, 2003).
6. Miguere Uribe Velasco, *Los Polimeros, síntesis, caracterización, degradación y reología*. (IPN, 2007).
7. Annamalai Pratheep Kumara, Dilip Depana, Namrata Singh Tomerb, Raj Pal Singha, Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives, *Progress in Polymer Science*, 479 (2009).
8. Baljit Singh, Nisha Sharma, Mechanistic implications of plastic degradation, *Polymer Degradation and Stability* **93**, 561 (2008).
9. Gächter R., Müller H., Klemchuk P.P., *Plastics Additives Handbook: Stabilizers, Processing Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*. (ed. 4th, 1990).
10. Jitendra K. Pandey, K. Raghunatha Reddy, A. Pratheep Kumar, R.P. Singh, An overview on the degradability of polymer nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* **88**, 234 (2005).
11. Zweifel H., *Stabilization of Polymeric Materials*. (Springer, 1998).
12. D. Feldman, Polymer Weathering: Photo-Oxidation, *Journal of Polymers and the Environment* **10**, (2002).
13. Phaneshwar Katangur, Prabir K. Patra, Steven B. Warner, Nanostructured ultraviolet resistant polymer coatings, *Polymer Degradation and Stability* **91**, 2437 (2006).
14. N.Tz. Dintcheva, F.P. La Mantia, V. Malatesta, Photo-oxidation behaviour of polyethylene/multi-wall carbon nanotube composite films, *Polymer Degradation and Stability* **94**, 162 (2009).
15. G.L. Liu *et al.*, Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene-goethite composite film under UV-light irradiation, *Journal of Hazardous Materials* **172**, 1424 (2009).
16. Xu Zhao, Zongwei Li, Yi Chen, Liyi Shi, Yongfa Zhu, Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst under solar light irradiation, *Applied Surface Science* **254**, 1825 (2008).
17. Bunsho Ohtani, Shuji Adzuma, Hiroshi Miyadzu, Sei-ichi Nishimoto, Tsutomu Kagiya, Photocatalytic degradation of polypropylene film by dispersed titanium dioxide particles, *Polymer Degradation and Stability* **23**, 271 (1989).
18. Sarinya Shawaphun, Thara Manangan, Sirirat Wacharawichanant, Thermo- and Photo-Degradation of LDPE and PP Films Using Metal Oxides as Catalysts, *Advanced Materials Research* **93 - 94**, 505 (2010).
19. T. Manangan, S. Shawaphun, D. Sangsansirir, J. Changcharoen, S. Wacharawichanant, Nano-Sized Titanium Dioxides as Photo-Catalysts in Degradation of Polyethylene and Polypropylene Packagings, *Science Journal Ubon Ratchathani University* **1**, 14 (2010).
20. Sampa Chakrabarti, Basab Chaudhuri, Sekhar Bhattacharjee, Paramita Dasb, Binay Kanti Dutta, Degradation mechanism and kinetic model for photocatalytic oxidation of



- PVC.ZnO composite film in presence of a sensitizing dye and UV radiation, *Journal of Hazardous Materials* **154**, 230 (2008).
21. Xu Dong Chen, Zhi Wang, Zheng Fu Liao, Yu Liang Mai, Ming Qiu Zhang, Roles of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles in photooxidation of polyurethane, *Polymer Testing* **26**, 202 (2007).
  22. Masahiro Miyauchi, Yongjin Li, Andhiroshi Shimizu, Enhanced Degradation in Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and Biodegradable Polymer, *Environment Science Technology* **42**, 4551 (2008).
  23. Guangshuo Wang *et al.*, A Comparative Study of TiO<sub>2</sub> and Surface-Treated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Thermal and Mechanical Properties of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* **125**, 3871 (2012).
  24. Ling Z., Lihong T., A new polystyrene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite film and its photocatalytic degradation, *Applied Catalysis* **264**, 42 (2004).
  25. Zao H., Li R.K.Y., A study on photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropilene nanocomposites, *Polymer* **47**, 17 (2006).
  26. A. Martínez de la Cruz, U.M. García Pérez, Photocatalytic properties of BiVO<sub>4</sub> prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation, *Materials Research Bulletin* **45**, 135 (2010).
  27. A. Martínez de la Cruz, S. Obregón Alfaro, Synthesis and characterization of  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> prepared by co-precipitation: photoassisted degradation of organic dyes under Vis-irradiation, *Journal of Molecular Catalysis* **320**, 85 (2010).
  28. Jianqiang Yu, Yan Zhang, Akihiko Kudo, Synthesis and photocatalytic performances of BiVO<sub>4</sub> by ammonia co-precipitation process, *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 223 (2009).
  29. Wasim Asghar *et al.*, Comparative Solid Phase Photocatalytic Degradation of Polythene Films with Doped and Undoped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials* **2011**, 8 (2010).
  30. Jan. F. Rabek, *Polymer Photodegradation Mechanisms and experimental methods*. (Chapman & Hall).
  31. J. Romeu, P. Pagés, F. Carrasco, Detección mediante espectrofotometría FTIR de cambios microestructurales por envejecimiento artificial de un copolímero polipropileno/polietileno, *Plásticos Modernos* **74**, 7 (1997).
  32. Xu Zhao, Zongwei Li, Yi Chen, Liyi Shi, Yongfa Zhu, Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis* **268**, 101 (2007).
  33. I. Grigoriadou *et al.*, Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability, *Polymer Degradation and Stability* **96**, 151 (2011).