



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

**“Dióxido de titanio funcionalizado con alcóxidos de silicio e imidazoles
como “filler” para una matriz polimérica”**

TESIS

Para obtener el título de

MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

Q. ADRIÁN AUSTRIA GUTIÉRREZ

ASESOR

Dr. JAVIER VALLEJO MONTESINOS

GUANAJUATO, GTO.



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

**"Dióxido de titanio funcionalizado con alcóxidos de silicio e imidazoles como
“filler” para matriz polimérica"**

TESIS

Para obtener el título de

MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

Q. ADRIÁN AUSTRIA GUTIÉRREZ

ASESOR

Dr. JAVIER VALLEJO MONTESINOS

SINODALES

Dr. JOSE ELÍAS PÉREZ LÓPEZ
Instituto de Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Dr. DAVID CONTRERAS LÓPEZ

Dr. RAMÓN ANTONIO ZARRAGA NÚÑEZ

Dra. ROSARIO GALINDO GONZÁLEZ

GUANAJUATO, GTO.

Declaratoria De Autenticidad Y Originalidad Del Trabajo De Tesis

Yo Adrián Austria Gutiérrez estudiante y el asesor el Dr. Javier Vallejo Montesinos del programa Maestría en ciencias Químicas del posgrado en Química de la Universidad de Guanajuato, con la tesis titulada “Dióxido de titanio funcionalizado con alcóxidos de silicio e imidazoles como “filler” para matriz polimérica”

SE DECLARA EN ESTE DOCUMENTO QUE:

Este trabajo de investigación de tesis es original y es para la obtención del título de maestría en ciencias químicas, no se ha copiado de otros trabajos de investigación, ni he utilizado ideas, fórmulas, y varias ilustraciones obtenidas de trabajos, trabajos, artículos, informes, etc. (digitales o versión impresa).

De lo contrario, se mencionara de manera clara y precisa la fuente o el autor en el texto, gráficos, tablas, tablas u otro contenido protegido por derechos de autor.

Se anuncia que el trabajo de investigación que se ha considerado para evaluación aún no ha recibido grado o título académico, ni ha sido publicado en ninguna parte.

Se sabe que la falta de respeto a los derechos de autor y el hecho de hurto serán sancionados por la universidad y / o la ley, por lo cual asume cualquier responsabilidad por las violaciones en el papel y los derechos de la obra. Presente.

Del mismo modo, por cualquier infracción o daño causado por la infracción de la normativa, se asumirá la responsabilidad ante la universidad o un tercero.

Dr. JAVIER VALLEJO MONTESINOS



Q. ADRIÁN AUSTRIA GUTIÉRREZ

Rumen

El dióxido de titanio está involucrado en la producción de pinturas, recubrimientos, adhesivos, papel, plásticos y caucho (por nombrar algunos) debido a esta gran cantidad de aplicaciones y la necesidad de ser amigables con el medio ambiente en aplicaciones de pintura acuosa y otras. Este proyecto tiene como objetivo funcionalizar el dióxido de titanio utilizando 1H-1-carboxilato de isopropil-imidazol y 3-aminopropiltrimetoxsilano (APTMS) para mejorar sus propiedades superficiales y su consiguiente dispersabilidad en medios acuosos. Las propiedades superficiales y térmicas se caracterizan por la técnica de potencial zeta, espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) lo que demuestra que este proceso de síntesis de nuevos materiales es amigable con el medio ambiente y seguro para su aplicación, proporcionando capacidades mejoradas en la partícula de dióxido de titanio, la confirmación de la presencia de las estructuras orgánicas acopladas al dióxido de titanio se obtiene utilizando la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) para carbono (^{13}C) y silicio (^{21}Si) de la muestra anterior, descubrimos que el potencial zeta de las partículas de TiO_2 cambió de una funcionalización a otra exhibiendo una buena dispersión cuando a la partícula se le agrega el APTMS e 1H-1-carboxilato de isopropil-imidazol cuando se une al revestimiento de la partícula, las mediciones de DSC demuestran que el imidazol unido al revestimiento de organosilicio exhibe una excelente estabilidad térmica de hasta 300 ° C, el DRX demuestra que se atenúa ligeramente por la capa de polisiloxano creada por la hidrólisis del APTMS, en el caso de imidazol no existe cambio alguno, el FTIR demuestra evidencia de la presencia de aminas, también se confirma la presencia de grupos metilo, y un carbonilo acetílico afirmando la adecuada unión de APTMS y el imidazol en el dióxido de titanio.

Al integrarse a una matriz polimérica, que en este proyecto se utiliza el polipropileno isostático (iPP) y el poliácido láctico (PLA), se realizan los estudios de DSC y caracterización no isotérmica para demostrar la integración correcta de la partícula en la matriz polimérica, se pudo apreciar que el comportamiento de la partícula modificada del TiO_2 dentro de la matriz polimérica es común para un compuesto polimérico que contienen agentes externos que actúan como relleno y agentes nucleantes. Para medir su degradación del polímero modificado con el TiO_2 y sus composites se realizan estudios de FTIR y de Microscopio de fuerza atómica (AFM). Donde el FTIR demuestra que se logró apaciguar los radicales libres en el polímero con ayuda de la partícula de dióxido de titanio. El AFM y el histograma de alturas se utilizan para ver la rugosidad de la superficie de las películas del PLA modificado con dióxido de titanio, donde se muestra un aumento de rugosidad en la superficie de la película con respecto a la degradación de la película.

Las propiedades químicas reportadas en la literatura hacen de cada uno de estos sistemas candidatos potenciales en la síntesis de nuevos materiales cuyo proceso se revela amigable con el medio ambiente y seguro para su aplicación. La presente investigación pretende dilucidar las características superficiales de un material híbrido cuyas propiedades mejoran aquellas observadas en el dióxido de titanio previo a la funcionalización ampliando el panorama de las posibles aplicaciones de este nuevo material basadas en las nuevas propiedades superficiales.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional De Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico que me brindo a lo largo de mis estudios de maestría.

Al Posgrado En Química De La División De Ciencias Naturales Y Exactas Universidad De Guanajuato, por el apoyo proporcionado en el transcurso de la maestría.

A la Universidad de Guanajuato por la oportunidad que me dio al hacer el posgrado.

Al Polymers Lab en el Instituto de Física en Universidad Autónoma de San Luis Potosí por el apoyo y la confianza.

Contenido

Rumen	IV
Glosario y Acrónimos	X
Hipótesis.....	XII
Justificación.....	XII
Objetivos del proyecto	XII
Objetivos Particulares	XII
Capítulo I	
Introducción	1
1.1 POLIPROPILENO (PP).....	2
1.1.1 Tipos de polipropileno y sus beneficios	4
1.1.2 Polipropileno Resistencia Química	4
1.1.3 ¿Cómo los aditivos ayudan a mejorar las propiedades del PP?.....	5
1.1.4 Desventajas de polipropileno	5
1.1.5 Áreas clave de aplicaciones de polipropileno	5
1.1.6 Condiciones de procesamiento de polipropileno.....	6
1.1.7 ¿El PP es tóxico? ¿Cómo reciclar PP?	7
1.2 Antecedentes de los polímeros biodegradables.....	7
1.3 Poli (ácido láctico) (PLA)	8
1.3.1 Características y propiedades típicas del ácido poliláctico.	8
1.3.2 Mejora de propiedades de PLA	9
1.3.3 Aplicaciones del ácido poli láctico.....	10
1.4 Estabilizadores de luz de amina impedida - Hindered amine light stabilizers	10
1.4.1 ¿Que son los absorbidores de UV y los HALS?.....	11
1.4.2 Los estabilizadores de luz de amina - Hindered amine light stabilizers.....	13
1.4.3 Mecanismo de acción	13
1.5 Óxido De Titanio (TiO ₂)	14
1.5.1 Pinturas, recubrimientos y plásticos.....	15
1.5.2 Beneficios ambientales.....	15
1.5.3 ¿Cuáles son las propiedades físicas del dióxido de titanio?	16
1.5.4 ¿Cuáles son las formas de dióxido de titanio?.....	16
1.6 Imidazol.....	17
1.6.1 Estructura y propiedades	18
1.7 Cinética de cristalización no isotérmica.....	18
1.8 Técnicas de caracterización.....	20

1.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	20
1.10 Difracción de rayos X	20
1.11 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	21
1.12 Resonancia Magnética Nuclear	22
1.12.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C	22
1.13 Microscopio de fuerza atómica (AFM)	23
Capítulo II	
Metodología experimental.....	48
2.1 Materiales y Reactivos	49
2.1.1 Sustancias	49
2.2 Metodología experimental.....	49
2.2.1 Silanización de dióxido de titanio.	49
2.2.2 Modificación de química del dióxido de titanio silanizado.....	50
2.2.3 Preparación de composites de iPP/TiO ₂	51
2.2.4 Preparación de composites de PLA/TiO ₂	51
2.3 Caracterización de los materiales.....	51
2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido DSC	51
2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	52
1.3.3 Resonancia Magnética Nuclear	52
1.3.4 Caracterización por AFM.....	53
Capítulo III	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
3. Resultados y discusión	55
3.1 Potencial Z de las partículas funcionalizadas de las nanopartículas de TiO ₂ P-25 (rutilo). 55	55
3.2 Caracterización por RMN de ^{13}C de las nanopartículas de TiO ₂ P-25 (rutilo).	56
3.3 Caracterización por RMN de ^{29}Si	56
3.4 Caracterización por FTIR.....	57
3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras funcionalizadas.....	58
3.6 Caracterización DRX de partículas de TiO ₂	59
3.7 Análisis: Cristalización no isotérmica de iPP.....	60
3.8 Análisis de cristalización no isotérmica del PLA.....	66
3.9 Degradación del PLA expuesto a rayos UV, caracterizadas con FTIR y AFM	71
Capítulo IV	
Conclusiones	74
Bibliografía	78

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura molecular del polipropileno [79].	4
Figura 2 Estructuras de cadena a) Actáctico b) Isotáctico c) Sindiotáctico[77].	4
Figura 3 El código de identificación del PP	7
Figura 4 Mecanismo de reacción de HALS [171]	11
Figura 5 Grafico de mecanismo de un HALS	12
Figura 6 Estructura parcial de un estabilizador de luz de amina impedita típico [171]	13
Figura 7 Estructura de ejemplo de un HAL comercial [171].....	13
Figura 8 La reacción inicial de un HAL con un polímero peroxy radical: este paso se estabiliza el polímero y convierte la HAL a su forma aminoxilo. [171].....	14
Figura 9 Molecula de Imidazo [251]	18
Figura 10 Resonancia estructuras de imidazol [236].	18
Figura 11 Valores aproximados de desplazamientos químicos en un espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C . [301].	22
Figura 12 Diagrama de un microscopio de fuerza atómica [301].....	23
Figura 13 a) ^1H - carboxiliato de isopropil – imidazol, b) 3 – aminopropol – trimetoxisilano (APTMS)	49
Figura 14 Silanización de dióxido de titanio.	50
Figura 15 Modificación de química del dióxido de titanio silanizado	50
Figura 16 Esquema de modificación de la partícula de dióxido de titanio.	51
Figura 17 Potencial Z a diversos pH de las partículas funcionalizadas	55
Figura 18 Espectro de RMN de ^{13}C de las partículas de TiO_2 funcionalizadas. 1) TiO_2S , 2) TiO_2SI ,	56
Figura 19 Espectro de RMN de ^{29}Si de las partículas de TiO_2 funcionalizadas. 1) TiO_2/S , 2) TiO_2/SI	57
Figura 20 Espectros de FTIR de las partículas de TiO_2 funcionalizadas.....	58
Figura 21 Curvas DSC de las diferentes partículas de TiO_2 funcionalizadas	59
Figura 22 Patrón de difracción de partículas de TiO_2 modificadas.....	60
Figura 23 Cinética de cristalización no isotérmica.....	61
Figura 24 Grafica de $\text{Log}(-\text{Ln}(1-\text{Xt}))$ vs log (t) para compuestos iPP.....	65
Figura 25 Cinética de cristalización no isotérmica del PLA.....	67
Figura 26 Grafica de $\text{Log}(-\text{Ln}(1-\text{Xt}))$ vs log (t) para compuestos PLA.....	71
Figura 27 Graficas normalizadas de los espectros FTIR de los compuestos PLA / TiO_2 (rutilo) a 0 horas y 96 horas	73
Figura 28 graficas normalizadas de los espectros de FTIR con zoom en varias regiones (2400-1900 cm $^{-1}$, 1700-1000 cm $^{-1}$ y 1000-600 cm $^{-1}$) para los compuestos PLA / TiO_2 (rutilo).	73
Figura 29 Graficas normalizadas de los espectros FTIR de los compuestos PLA / TiO_2 (anatasa) a 0 horas y 96 horas	75
Figura 30 graficas normalizadas de los espectros de FTIR con zoom en varias regiones (2400-1900 cm $^{-1}$, 1700-1000 cm $^{-1}$ y 1000-600 cm $^{-1}$) para los compuestos PLA / TiO_2 (anatasa).	76
Figura 31 Microscopias de AFM de las películas delgadas de PLA/ TiO_2 con nanopartículas de TiO_2 P-25 (rutilo).....	78
Figura 32 Histogramas de la distribución de las películas delgadas con nanopartículas de TiO_2 P-25 (rutilo).78	
Figura 33 Microscopias de AFM de las películas delgadas de PLA/ TiO_2 con nanopartículas de TiO_2 P-25 (rutilo).....	80
Figura 34 Histogramas de la distribución de las películas delgadas con nanopartículas de TiO_2 P-25 (rutilo)80	

INIDCE DE TABLAS

Tabla 1 Diferencia del Homopolímero y el Copolímero	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 2 Grupos químicos característicos y su correspondencia en número de onda.	21
Tabla 3 Efecto de la velocidad de enfriamiento bajo el proceso no isotérmico para los composites probados del iPP.	62
Tabla 4 Modelo Jeziorny del iPP.....	63
Tabla 5 Modelo Mo (Combinación Avrami–Ozawa) del iPP.	64
Tabla 6 Efecto de la velocidad de enfriamiento bajo el proceso no isotérmico para los composites probados del PLA	67
Tabla 7 Parámetros cinéticos no isotérmicos del modelo Jeziorny para PLA	69
Tabla 8 Parámetros cinéticos no isotérmicos del modelo Mo (Combinación Avrami–Ozawa) para PLA.....	70
Tabla 9 rugosidad media cuadrática (Rq) y rugosidad media aritmética (Ra) del Pla degradado y no degradado con nanopartículas de TiO ₂ P-25 (rutilo).	78
Tabla 10 rugosidad media cuadrática (Rq) y rugosidad media aritmética (Ra) del Pla degradado y no degradado con nanopartículas de TiO ₂ P-25 (rutilo).	80

Glosario y Acrónimos

APTMS: **3-aminopropiltrietoxisilano** se puede utilizar para el acoplamiento de polímero orgánico y cargas inorgánicas y el refuerzo de la unión para mejorar la mecánica, eléctrica y las propiedades de los materiales antienvejecimiento. Cuando se utiliza en resina termoplástica y termoestable tal como aldehído fenol, de poliéster, epoxi, PBT, poliamida y carbonato, este producto puede mejorar en gran medida la resistencia en seco y en húmedo de flexión, resistencia a la compresión, resistencia al corte y otras propiedades mecánicas físicas, así como propiedades eléctricas. 3-aminopropiltrietoxisilano también mejora la propiedad de humectación y dispersión de relleno en polímero.

Alcoxsilano: Los alcoxilanos son compuestos químicos derivados del silicio que consisten en un átomo de silicio unido a un grupo orgánico a través de un átomo de oxígeno (Si-OR).

Anatasa (TiO_2): Es una de las tres formas minerales del óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio (TiO_2). El término anatasa procede del griego ἀνά (ana, «estirado») y ἄνατασις (anatasis, «alargamiento»), en alusión a la longitud de las caras piramidales, más largas en relación a sus bases que las de otros minerales tetragonales. a: también conocida como octaedrita.

Cristalización No-Isotérmica: El enfriamiento desde el estado fundido en polímeros semicristalinos da lugar a un proceso de cristalización no-isotérmica, donde la cantidad y tipo de cristales formados afectan directamente a las propiedades físicas del material.

Copolímero: Se le denomina así al polímero que está formado por al menos 2 monómeros diferentes a lo largo de toda su cadena, el ABS o el SBR son ejemplos pertenecientes a esta familia.

Dióxido de Titanio (TiO_2): El óxido de titanio es un sólido inorgánico blanco cristalino cuya fórmula química es TiO_2 , por lo que también se le conoce como dióxido de titanio. Existe en tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y brookita.

Extrusión de polímero: La extrusión de polímeros es un proceso industrial mecánico, en donde se realiza una acción de moldeado del plástico, que, por flujo continuo con presión y empuje, se lo hace pasar por un molde encargado de darle la forma deseada.

El radical: Se define como una especie química extremadamente inestable y por tanto con gran poder reactivo al poseer electrones despareados.

Estabilizadores De Luz De Amina Impedida (HALS): Los estabilizadores de luz de amina (HALS), protegen a la resina del recubrimiento de los efectos fotoquímicos negativos producidos en los "radicales libres" por su neutralización, esto dificulta la degradación química. HALS se regeneran durante el proceso de neutralización, esto hace que proporcione protección a lo largo de la vida útil del recubrimiento

Homopolímero: Se le denomina así al polímero que está formado por el mismo monómero a lo largo de toda su cadena, el polietileno, poliestireno o polipropileno son ejemplos de polímeros pertenecientes a esta familia.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC): Es una técnica que empleamos para estudiar qué ocurre cuando un polímero es calentado, en otras palabras, analiza la transición térmica de un polímero.

La espectrometría de infrarrojos (FTIR): Es un método de análisis, que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en una muestra a partir del estudio de las longitudes de onda a las cuales absorben radiación infrarroja.

La resonancia magnética nuclear (RMN): Es un método espectroscópico capaz de proporcionar información acerca de la estructura de los polímeros, sobre las interacciones entre moléculas y sobre los movimientos moleculares.

Potencial Zeta: El potencial zeta describe la intensidad del campo eléctrico estático de la capa doble en el límite entre el grano y el fluido (plano de corte). Es utilizado para evaluar nanopartículas. Una expresión del mismo obtenida por ajuste de datos por Pride y Morgan para concentraciones de sales menores a 0.5 mol/L es: $\zeta=0.008 + 0.0261C$. Siendo ζ la concentración de sales del electrolito en mol/litro, y C el potencial zeta en volts.

Polipropileno (PP): El polipropileno (PP) es el polímero termoplástico, parcialmente cristalino, que se obtiene de la polimerización del propileno (o propeno).

Polipropileno Isotáctico (iPP): La distribución regular de los grupos metilo le otorga una alta cristalinidad entre 70 y 85%, gran resistencia mecánica y gran tenacidad. Es el tipo más utilizado hoy día en inyección de piezas (tapa-roscas, juguetes, contenedores, etc.) y en extrusión de película plana para fabricar rafia o como papel de envoltura, sustituto del celofán.

Poli (Ácido Láctico) (PLA): El poli (ácido láctico) o ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático termoplástico derivado de recursos renovables, de productos tales como almidón de maíz (en los Estados Unidos), tapioca (raíces, o almidón principalmente en Asia) o caña de azúcar (en el resto de mundo).

Polímeros orgánicos: Posee en la cadena principal átomos de carbono. Polímeros orgánicos vinílicos. La cadena principal de sus moléculas está formada exclusivamente por átomos de carbono. Poliolefinas, formados mediante la polimerización de olefinas. Polímeros estirénicos, que incluyen al estireno entre sus monómeros.

Polímeros inorgánicos: Además de carbono, tienen átomos de silicio, azufre, fosforo, oxígeno o nitrógeno en su cadena principal.

Polímeros: Es una noción cuyo origen etimológico se encuentra en la lengua griega y se refiere a algo formado por diversos componentes. Y es que así lo certifica su origen etimológico. Puede decirse que los polímeros son macromoléculas que se forman con la vinculación de otras clases de moléculas denominadas monómeros.

Imidazol: El imidazol es un intermediario de la biosíntesis de la histidina que se forma desde el imidazol glicerol fosfato con la pérdida de agua. De estructura cristalina, su fórmula molecular es $C_3H_4N_2$ y su masa molecular es 68 PM.

Rutilo: El rutilo es un mineral del grupo IV (de acuerdo a la clasificación de Strunz) cuya composición química es óxido de titanio (IV) (TiO_2). Descrito por vez primera por Abraham Gottlob Werner en 1803, su nombre procede del latín *rutilus*, «rojo», en referencia al color rojo intenso de algunas muestras, especialmente con luz transmitida.

Hipótesis

Usando química verde lograra que el 3-aminopropiltrimetoxisilano se incorporé al dióxido de titanio y el Isopropil-1-carboxilato-1H-imidazol en una sola estructura. De manera que el anillo heterocíclico actuará como una amina impedita promoviendo la migración de los radicales libres generados por la titania. La hidrofobicidad de los polisiloxanos, aunada a su resistencia a la radiación UV lo hace excelente candidato para disminuir las propiedades foto-catalíticas del óxido de titanio. En la integración del TiO₂ modificado en una matriz polimérica de tal manera que impedirá la liberación de los radicales libres en una oxidación causada por la degradación de los rayos UV, sin que el polímero pierda sus propiedades.

Justificación

Este proyecto se enfoca en la disminución de las propiedades catalíticas de partículas de TiO₂ inmersas en una matriz polimérica. Esto surge a raíz de la necesidad de incrementar el conocimiento científico correspondiente al aspecto de una química verde por usar solventes no agresivos y en poca cantidad como el DMSO y el etanol, en una de las ramas más utilizada de la industria como es el TiO₂ como pigmento blanco en los polímeros, un área de estudio no tan común en México. Esta necesidad ha surgido debido a la creciente importancia que han adquirido estos materiales poliméricos, tanto a nivel científico como en aplicaciones industriales. Al cumplir con los objetivos de este proyecto, se tendrá como resultado una estudio amplio y detallado de la ruta sintética de la funcionalización del óxido de titanio para una matriz polimérica, conociendo los factores de síntesis que tienen un efecto sobre esta polimerización, la forma en que afectan y, por consiguiente, las condiciones óptimas para obtener materiales poliméricos con determinadas características físico-químicas. Haciendo que se combinen el 3-aminopropiltrimetoxisilano dióxido de titanio y el isopropil-1H-imidazol isopropilo en una estructura aumentando la resistencia de los rayos UV sin perder las propiedades de pigmento del TiO₂, esto permitirá que en un polímero con TiO₂ no sea afectada por la foto-degradacionde.

Objetivos del proyecto

Estudiar el efecto del recubrimiento polimérico vía funcionalización con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) e Isopropil-1-carboxilato-1H-imidazol sobre el dióxido de titanio

Estudiar los efectos del dióxido de titanio en una matriz polimérica.

- Como inhibidor sobre la actividad foto catalítica del TiO₂ y
- Agente nucleante de cristales en la dispersión del TiO₂ en la matriz polimérica.

Objetivos Particulares

1. Funcionalizar el dióxido de titanio con APTMS.
2. Modificar la estructura resultante de la funcionalización con Isopropil-1-carboxilato-1H-imidazol.
3. Caracterizar estructuralmente las partículas obtenidas
4. Realizar el reforzamiento en una matriz polimérica con las partículas modificadas.
5. Estudiar el efecto de degradación del polímero causado por el TiO₂ recubierto con alcoxilanos e imidazoles.
6. Realizar los análisis correspondientes.

Capítulo I

Introducción

1.1 POLIPROPILENO (PP)

Los plásticos se utilizan ampliamente en muchas aplicaciones, como envases, materiales y productos de construcción y productos de higiene. A pesar de muchas ventajas, la contaminación ambiental causada por el descarte aleatorio de desechos plásticos ha representado una proporción global de más de 200 millones de toneladas por año. [1,2]. La cantidad de plástico que se desecha en el medio marino cada año es de cientos de miles de toneladas debido a su escasa de biodegradabilidad. [2]. Una de sus muchas deficiencias es que alrededor de un millón de animales marinos mueren cada año debido a que se sumergen en objetos de plástico flotantes o se enredan en desechos plásticos. Por ejemplo, el polietileno (HDPE y LDPE) y el polipropileno (PP) son los polímeros sintéticos más utilizados, y el 65% de los residuos de polímeros en Europa está compuesto por estos polímeros. [3,4]. Otros problemas relacionados con la contaminación marina de polímeros son los relacionados con partículas micro plásticas de menos de 5 mm de tamaño que son cada vez más preocupantes. La fuente primaria son micro perlas (<1 mm) usadas en cosméticos y agentes de limpieza y fragmentos de fibra del lavado de ropa, y una fuente secundaria como basura plástica y residuos descompuestos. Estas partículas están hechas principalmente de polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (tereftalato de etileno) (PET) y poliésteres. Son ingeridos por diversa fauna marina, incluidos zooplancton, mejillón, ostra, camarón, pescado, etc. y pueden ingresar a las cadenas alimenticias humanas a través de varias vías [3-5]. Aunque el PE de baja densidad (LDPE), el PE de alta densidad (HDPE) y el PP son inherentemente inadecuados para aplicaciones al aire libre porque son propensos a la fotooxidación, su atractivo rendimiento y su costo relativamente bajo han asegurado estas polimerizaciones. La estabilización de materiales ha atraído una atención generalizada. La investigación continua sobre aditivos adecuados para estos sistemas es el pilar de la industria de estabilización de polímeros en constante evolución. Por tanto, la mejora de la estabilidad de las poliolefinas está directamente relacionada con el progreso de los estabilizadores. [5]. Las poliolefinas y algunos otros polímeros deben ser transparentes a la luz solar del suelo, es decir, transparentes a una longitud de onda de ~ 290 nm. Los grupos absorbentes de luz relacionados con la fotooxidación de PP incluyen hidroperóxidos, peróxidos, residuos de catalizador (como TiO₂), cetonas, grupos terminales de metilcetona y complejos de transferencia de carga de oxígeno-hidrocarburo. Cada vez más personas creen que el hidroperóxido de PP es el grupo principal en la fotoquímica del polímero durante la exposición al aire libre. Sin embargo, algunos investigadores todavía creen que las impurezas de carbonilo también juegan un papel importante [5].

El polipropileno (PP) es un termoplástico semi cristalino que pertenece a la clase de poliolefinas y se puede utilizar en una variedad de aplicaciones, que incluyen envasado de alimentos, textiles, equipos de laboratorio, piezas de automóviles y películas transparentes. El PP es uno de los productos termoplásticos que tendrá un desarrollo importante en el futuro. Cabe mencionar que el polipropileno es un producto inerte y reciclable, su correcta incineración no causará contaminación y su tecnología de producción no causará un impacto real en el medio ambiente [6-8]. Esta es una característica atractiva en comparación con materiales alternativos (como polietileno, poliestireno y cloruro de polivinilo) que no tienen las propiedades requeridas descritas anteriormente.

Además, el PP tiene una alta resistencia al ataque químico porque está compuesto principalmente de átomos de carbono e hidrógeno, aunque en algunos casos tiene una pequeña presencia de átomos de oxígeno y nitrógeno que se incorporan a su estructura durante su polimerización. La no polaridad del PP le permite resistir ataques químicos de solventes polares, como los que se encuentran en: limpiadores, agentes humectantes y alcoholes. Sin embargo, la PP se ve afectada fácilmente en

presencia de hidrocarburos líquidos o solventes clorados que pueden causar agrietamiento o hinchazón, como ocurre con el ácido nítrico caliente o sulfúrico que causa degradación [8].

Comercialmente, el PP se produce polimerizando propileno en presencia de un estereocatalizador específico. Durante la reacción de polimerización, las moléculas de propileno se unen para formar moléculas de polipropileno largas. Esto se logra mediante compuestos organometálicos que conectan moléculas de propileno con grupos funcionales conectados a metales, proporcionando así sitios de reacción que causan conexiones de cadena de propileno y las moléculas crecen a través de la ruptura de dobles enlaces.

El polipropileno isotáctico (iPP) es la forma comercial más común de polipropileno. El IPP puede cristalizar en diferentes fases cristalinas según su estructura estereoquímica, peso molecular, temperatura de cristalización, presión aplicada durante el proceso de cristalización y adición de aditivos [6,8-12]. Las principales fases cristalinas se denominan α -, β -, γ - y formas esmécticas o mesogénicas [10,13-16]. La forma alfa es la forma principal de polipropileno obtenido en condiciones normales de procesamiento [8,17-20], pero debido a su especial dureza y resistencia al impacto, la forma beta puede ser la fase más interesante para algunas aplicaciones [8, 17,18,21-26]. Se informa ampliamente que la fase β de iPP es promovida por estrés mecánico, cambios en la temperatura de cristalización (T_c) y la adición de agentes nucleantes específicos. [6,10,11,17,18,21,27]. La mejora de estas propiedades permite ampliar el campo de aplicación del iPP y por lo tanto su impacto a nivel industrial.

De esta forma, para potenciar este tipo de cristales en los composites iPP se han utilizado diferentes agentes nucleantes. Entre estos agentes nucleantes, hay sustancias que contienen anillos aromáticos, metales de tierras raras (conocidos como GBM) y dicarboxilatos (como ácido pimélico y suberato de calcio) [6,8,11,12,26,28-30]. Sin embargo, todavía existe controversia acerca de su mecanismo de acción sobre la cadena iPP. En algunos casos, se ha estudiado la influencia de las partes polares y no polares del agente nucleante sobre la eficiencia de la formación de cristales β [8]. El efecto del agente nucleante sobre la formación de cristales β sintetizados. [8]. Derivado de estos estudios, se ha hallado que las sales de calcio de ácido pimélico y subérico han demostrado tener una eficacia muy alta para promover la cristalización de fase β sin efectos secundarios [8.11].

Actualmente, el PP es uno de los materiales termoplásticos más utilizados, y la producción mundial en 2012 superó los $53 \times 10^6 \text{ ta}^{-1}$. La popularidad de este polímero se debe a la combinación favorable de su costo razonable y una amplia gama de aplicaciones. La naturaleza de la construcción, el desarrollo de la química de catalizadores y la tecnología de polimerización en paralelo. La producción y desarrollo de homopolímeros y copolímeros de PP, desde sus monómeros hasta compuestos complejos de diferentes polímeros [6,8,11,66,67,299]. A través de la química del catalizador y la tecnología de polimerización, la producción se introduce en la relación estructura-propiedad. Describe las propiedades físicas básicas y el ámbito de aplicación del PP, cubriendo casi todos los tipos conocidos de polímeros termoplásticos. Preste especial atención a los aspectos de cristalinidad y multifase del diseño de desempeño. Estos aspectos tienen en cuenta la amplia gama de propiedades del recubrimiento de PP. Por ejemplo, el módulo en la composición no reforzada varía de 300 a 2000 MPa, e incluso tan alto como 9000 MPa en la composición. MPa. Reforzado con fibra [70-75,300].

El polipropileno es un termoplástico cristalino duro, rígido, producido a partir de monómero de propileno (o propileno). Es una resina de hidrocarburo lineal. La fórmula química del polipropileno es $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$. El PP es uno de los plásticos más baratos en la actualidad. [79].

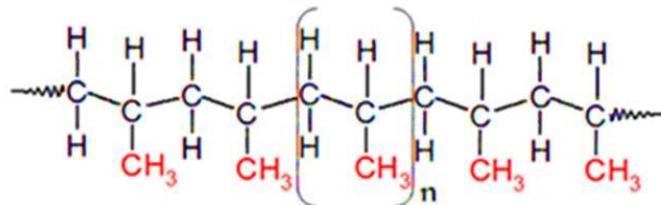


Figura 1 Estructura molecular del polipropileno [79].

El PP pertenece a la familia de los polímeros poliolefínicos y es uno de los tres polímeros más utilizados en la actualidad utilizados en:

- Industria automotriz
- Aplicaciones industriales
- Bienes de consumo
- Mercado de muebles

1.1.1 Tipos de polipropileno y sus beneficios

Después de la polimerización, el PP puede formar tres estructuras de cadena básica según la posición del grupo metilo.

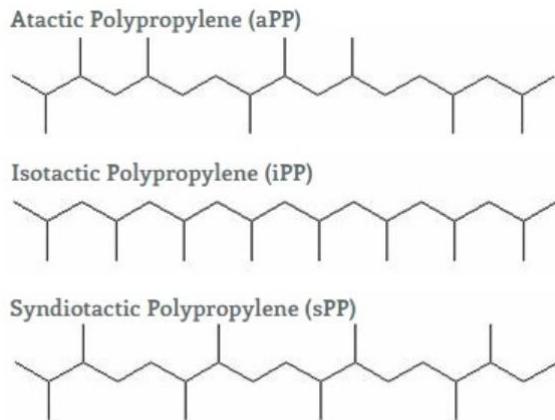


Figura 2 Estructuras de cadena a) Actáctico b) Isotáctico c) Sindiotáctico[77].

1.1.2 Polipropileno Resistencia Química

- Excelente resistencia a ácidos, alcoholes y bases diluidos y concentrados.

- Buena resistencia a aldehídos, ésteres, hidrocarburos alifáticos, cetonas.
- Resistencia limitada a hidrocarburos aromáticos y halogenados y agentes oxidantes.
- Inflamabilidad: el polipropileno es un material altamente inflamable
- El PP retiene propiedades mecánicas y eléctricas a temperaturas elevadas, en condiciones húmedas y cuando está sumergido en agua. Es un plástico repelente al agua.
- El PP tiene buena resistencia al agrietamiento por estrés ambiental.
- Es sensible a los ataques microbianos, como las bacterias y el moho.
- Presenta buena resistencia a la esterilización por vapor.

1.1.3 ¿Cómo los aditivos ayudan a mejorar las propiedades del PP?

Los aditivos poliméricos, como clarificadores, retardadores de llama, fibras de vidrio, minerales, cargas conductoras, lubricantes, pigmentos y muchos otros aditivos, pueden mejorar aún más las propiedades físicas y / o mecánicas del PP.

El PP tiene poca resistencia a los rayos UV, por lo que en comparación con otros, los aditivos como las aminas impidiadas pueden proporcionar estabilidad a la luz y prolongar la vida útil.

El desarrollo y uso de nuevos aditivos, en el último proceso de polimerización y las soluciones mixtas han mejorado significativamente las propiedades del polipropileno. Por lo tanto, el PP actual ya no es una solución de bajo costo, sino más bien un material de alto rendimiento que puede competir con los plásticos de ingeniería tradicionales e incluso con los metales (por ejemplo, fibra de vidrio) [66,78-80,82-84].

1.1.4 Desventajas de polipropileno

1. Mala resistencia a los rayos UV, a los golpes y a los arañazos.
2. Fracturas por debajo de -20 ° C.
3. Al ser atacados por ácidos altamente oxidantes, se hinchan rápidamente en solventes clorados y aromáticos.
4. La estabilidad al envejecimiento por calor se ve afectada negativamente.
5. Cambios dimensionales posteriores al moldeo debido a los efectos de cristalinidad: esto se puede resolver con agentes nucleantes.
6. Mala adherencia de pintura.

1.1.5 Áreas clave de aplicaciones de polipropileno

El polipropileno se usa ampliamente en diversas aplicaciones debido a su buena resistencia química y soldabilidad. Algunos usos comunes del polipropileno incluyen:

Aplicaciones de empaque: buenas propiedades de barrera, alta resistencia, buen acabado superficial y bajo costo hacen que el polipropileno sea una opción ideal para diversas aplicaciones de empaque.

Embalaje flexible: la excelente transparencia óptica y la baja permeabilidad a la humedad de la película PP la hacen adecuada para el embalaje de alimentos. Embalaje de película retráctil, película industrial electrónica, aplicaciones de artes gráficas, hojas para pañales desechables y hojas de sellado y otros mercados. La película de PP se puede utilizar como película fundida o PP orientado biaxialmente (BOPP) [85-87].

Envases rígidos: soplado de PP para producir cajas, botellas y latas. Los envases de PP de paredes delgadas se utilizan normalmente para el envasado de alimentos.

Bienes de consumo: el polipropileno se utiliza en una variedad de productos para el hogar y aplicaciones de productos de consumo, incluidas piezas translúcidas, artículos para el hogar, muebles, electrodomésticos, equipaje y juguetes, etc.

Aplicaciones automotrices: debido a su bajo costo, excelentes propiedades mecánicas y moldeabilidad, el polipropileno se usa ampliamente en piezas automotrices. Las aplicaciones principales incluyen cajas y bandejas de batería, parachoques, guardabarros, molduras interiores, paneles de instrumentos y molduras de puertas. Otras características clave de las aplicaciones automotrices de PP incluyen un bajo coeficiente de expansión térmica lineal y gravedad específica, alta resistencia química y buena resistencia a la intemperie, procesabilidad y equilibrio impacto / rigidez.

Fibras y tejidos: una gran cantidad de PP utilizados en los segmentos del mercado se denominan fibras y tejidos. La fibra de PP se utiliza en una variedad de aplicaciones, que incluyen rafia / película dividida, cinta, flejado, filamento continuo a granel, fibra cortada, hilado y filamento continuo [86]. Las cuerdas y cordones de PP son muy fuertes y resistentes a la humedad, lo que las hace ideales para aplicaciones marinas [85,87].

Uso médico: El polipropileno se utiliza para diversos fines médicos debido a su alta resistencia química y bacteriana. Además, el PP de grado médico muestra una buena resistencia a la esterilización por vapor. Las jeringas desechables son la aplicación médica más común del polipropileno. Otras aplicaciones incluyen frascos médicos, equipos de diagnóstico, placas de Petri, frascos intravenosos, frascos de muestras, bandejas de alimentos, botes y pastilleros, etc.

Aplicaciones industriales: Las láminas de polipropileno se utilizan ampliamente en los campos industriales para producir tanques de ácido y químicos, placas, tuberías, contenedores de transporte reciclables (RTP), etc. Debido a su alta resistencia a la tracción, resistencia a altas temperaturas y resistencia a la corrosión [8,11,12,30,48,67,72,75,85].

1.1.6 Condiciones de procesamiento de polipropileno

El polipropileno se puede procesar mediante casi todos los métodos de procesamiento. Los métodos de procesamiento más típicos incluyen: moldeo por inyección, extrusión, moldeo por soplado y extrusión general [2,6,7,11,25,70,73,74,78,83,84,87].

1. Moldeo por inyección

- a. Temperatura de fusión: 200-300 ° C
- b. Temperatura del molde: 10-80 ° C
- c. El secado no es necesario si se almacena correctamente
- d. La alta temperatura del molde mejorará el brillo y la apariencia de la pieza.

- e. La contracción del molde se encuentra entre 1.5 y 3%, dependiendo de las condiciones de procesamiento, la reología del polímero y el grosor de la pieza final.
- 2. Extrusión (tubos, películas sopladas y fundidas, cables, etc.)
 - a. Temperatura de fusión: 200-300 ° C
 - b. Relación de compresión: 3: 1
 - c. Temperaturas del cilindro: 180-205 ° C
 - d. Pre-secado: No, 3 horas a 105-110 ° C (221-230 ° F) para volver a triturar.
- 3. Moldeo por soplado.
- 4. Moldeo por compresión.
- 5. Moldeo rotacional.
- 6. Moldeo por inyección y soplado.
- 7. Extrusión soplado y moldeo.
- 8. Moldeo por inyección estiramiento soplado.
- 9. Extrusión de uso genera.

1.1.7 ¿El PP es tóxico? ¿Cómo reciclar PP?

Según el tipo de resina utilizada, todos los plásticos tienen un "código de identificación de resina / código de reciclaje de plástico". El código de identificación de la resina PP es 5.



Figura 3 El código de identificación del PP

El uso de PP se considera seguro porque, desde el punto de vista de la seguridad y la salud en el trabajo, el PP no tiene un efecto evidente sobre la toxicidad química. [88,99].

1.2 Antecedentes de los polímeros biodegradables.

La gente ha utilizado polímeros durante miles de años. Leo Hendrik Baekeland inventó el primer polímero sintético en 1907. Esta es una resina fenólica termo endurecible llamada baquelita. En las últimas décadas, con la invención de métodos de polimerización catalítica altamente eficaces, el rápido desarrollo de polímeros ha hecho grandes contribuciones a la tecnología. Dado que las materias primas poliméricas (polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo) se pueden producir de forma económica, su uso se ha utilizado en la producción en masa de envases desechables. Por tanto, la contaminación por polímeros se ha convertido en un problema muy grave en todo el mundo. Por lo tanto, buscando polímeros degradables con mejor capacidad de descomposición que los plásticos convencionales, los polímeros de biomasa son el primer paso para brindar alternativas que ayuden a reducir el problema de los desechos plásticos. [91-96].

1.3 Poli (ácido láctico) (PLA)

A principios del siglo XIX, Pelouze descubrió el PLA cuando concentraba ácido láctico mediante un proceso de destilación de agua para formar PLA de bajo peso molecular. Este es el primer proceso de policondensación de ácido láctico para producir PLA y lactida de bajo peso molecular [31-37]. La lactida es un prepolímero o producto intermedio utilizado para la conversión en PLA de alto peso molecular. Este proceso de policondensación produce PLA de baja pureza y bajo rendimiento. Aproximadamente un siglo después, el científico de DuPont, Wallace Carothers, descubrió que calentar lactida al vacío puede producir PLA. Generalmente, el ácido láctico monomérico de PLA se puede obtener a partir de la fermentación de glucosa por bacterias. La glucosa se deriva del almidón vegetal. Por tanto, el PLA es un polímero elaborado a partir de recursos renovables, que tiene el potencial de reducir nuestra dependencia de los plásticos convencionales basados en recursos fósiles. En los últimos años, la investigación de EPL ha avanzado mucho, con muchos inventos y publicaciones en todo el mundo [31,34,36,38,39].

El PLA o polilactida (también conocido como ácido poliláctico, un polímero de ácido láctico) es un termoplástico biodegradable comercial de uso general basado en ácido láctico. El monómero de ácido láctico (LA) se puede producir a partir de recursos 100% renovables, como el maíz y la remolacha azucarera [28,31,33,36,39-42]. El ácido poliláctico (PLA) se produce a partir del monómero de ácido láctico (LA). El PLA se puede producir mediante dos métodos: el más utilizado es la policondensación directa (DP) y la polimerización por apertura de anillo (ROP). Aunque DP es más simple que ROP en la producción del PLA, ROP puede producir PLA quebradizo y de bajo peso molecular. [31].

El ácido láctico es el ingrediente básico para la producción de PLA. Tienen estereoisómeros quirales L (-) y D (+). El ácido láctico natural está principalmente en forma L, y si el ácido láctico sintetizado químicamente puede ser una mezcla racémica de D y L. LA es una sustancia biológicamente estable y muy soluble en agua. La aplicación de ácido láctico es la fabricación de materiales poliméricos biodegradables [31-37,44]. También se utiliza en la industria alimentaria para aportar amargor a las bebidas. La adición de ácido láctico en forma de lactato de calcio puede prolongar la vida útil de la carne, las aves y el pescado al controlar la capacidad de las bacterias patógenas mientras se mantiene el sabor original de la comida. [45-47].

1.3.1 Características y propiedades típicas del ácido poliláctico.

El PLA es un polímero de base biológica, biodegradable y bio compatible que ha demostrado ser una alternativa prometedora a los polímeros a base de petróleo.

- Sus propiedades están a la par con los polímeros ampliamente utilizados actualmente como PET, PVC, etc.
- Grados de alto rendimiento que son un excelente reemplazo para PS (poliestireno), PP (polipropileno) y ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) en aplicaciones más exigentes.

Sin embargo, en comparación con sus contrapartes a base de petróleo, la viabilidad comercial del PLA estuvo limitada por sus altos costos de producción en el año anterior.

Hoy, al optimizar los procesos de producción de ácido láctico y PLA, y al aumentar la demanda de PLA, se puede lograr una reducción en su precio.

La mayoría de los productos PLA comerciales son polímeros semi cristalinos con altos puntos de fusión. 180 ° C y la temperatura de transición vítreo está en el rango de 55-60 ° C, porque el PLA tiene un cierto contenido cristalino para mejorar la calidad del producto final.

- El PLA es un termoplástico de alta resistencia y alto módulo con buena apariencia
- Tiene alta rigidez y resistencia, comparable al poliestireno (PS) a temperatura ambiente.
- Se requiere menos energía en su producción en comparación con otros plásticos y tiene un mejor procesamiento térmico

Un mayor desarrollo de compuestos, nano compuestos y bio compuestos está ampliando las propiedades y las posibles aplicaciones de PLA.

Sin embargo, todavía hay algunas desventajas asociadas con el polímero:

- Su temperatura de transición vítreo es baja ($T_g \sim 55^{\circ}C$)
- Su baja ductilidad, baja resistencia al impacto y fragilidad limita su uso en comparación con otros termoplásticos como el ABS.
- Tiene una baja tasa de cristalización y resultados de procesamiento principalmente en productos amorfos
- En comparación con el PET (poliéster aromático), el PLA es mucho más susceptible a la hidrólisis química y biológica.
- Es térmicamente inestable y tiene un bajo rendimiento de barrera de gas.
- Tiene poca flexibilidad y requiere largos ciclos de molde.
- Es relativamente hidrofóbico.
- Tiene una tasa de degradación lenta [44,45,61,83,90,91,97,98,110,114-120].

1.3.2 Mejora de propiedades de PLA

Las propiedades del PLA se pueden cambiar o mejorar mediante el uso de aditivos y el desarrollo de mezclas de polímeros. Algunos ejemplos son:

Plastificación: el monómero de lactida es un plastificante excelente para el PLA, pero tiende a migrar a la superficie del PLA. Otros plastificantes, como los ésteres de citrato y el PEG de bajo peso molecular, solo muestran una modesta mejora en la tenacidad, pero esto se acompaña de una pérdida significativa de tensión de tracción y módulo de tracción a la rotura.

Los rellenos minerales Como la carga de ppt CaCO₃ es del 30%, puede mejorar en gran medida la resistencia al impacto del PLA. También se ha descubierto que los modificadores de impacto pueden mejorar el rendimiento del PLA, pero agregar modificadores de impacto afectará la compostabilidad del PLA.

Mezcla de polímeros: La policaprolactona (PCL) mezcla PLA / PCL también es un poliéster degradable, debido a su baja T_g , características de caucho, alargamiento a la rotura de aproximadamente 600%, lo que lo convierte en una opción ideal para polilactida endurecida.

La mezcla de PLA y PHA ha mostrado una mejora significativa en la resistencia al impacto, y el módulo y la resistencia se han reducido, y no afecta el contenido de base biológica y la compostabilidad del PLA. [99,106-108,121].

El desarrollo de nano composites PLA. El uso de nano filetes representa una mejor alternativa a los materiales compuestos tradicionales. Debido a su mayor área de superficie, mejor adhesión a la matriz y relación de aspecto, estos nano cargas (sílice coloidal, copos de arcilla, etc.) tienen enormes ventajas sobre las partículas grandes o finas tradicionales. Por ejemplo, los nanocomuestos de arcilla PLA muestran mejores propiedades mecánicas, de barrera óptica y térmica. [122].

1.3.3 Aplicaciones del ácido poli láctico.

Polímero aprobado para contacto con alimentos para embalaje

PLA es un polímero aprobado por la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) para usar un material en contacto con alimentos. Se puede usar como un polímero de envasado de alimentos para productos de corta vida útil como frutas y verduras.

Las aplicaciones comunes de empaque de polilactidas incluyen como envases, vasos para beber, copas de helado y ensalada, envoltorios y paquetes de ampollas [105,108].

Los compuestos basados en PLA y en PLA de base biológica son relativamente nuevos para aplicaciones automotrices y eléctricas de alta gama. Estos compuestos muestran una mejor resistencia a la tracción y características de impacto y, por lo tanto, podrían usarse para partes interiores de automóviles o cascos de seguridad [105,110].

El PLA también es adecuado para aplicaciones de fibra textil como camisas, alfombras, ropa de cama, colchones, ropa deportiva, etc. debido a su baja absorción de humedad, baja capacidad de generación de humo y buena resistencia a la luz UV.

1.4 Estabilizadores de luz de amina impedida - Hindered amine light stabilizers

Los estabilizadores de luz de amina impedida (HALS) son un subconjunto cada vez más importante de absorbentes y estabilizadores de UV porque son muy efectivos contra la degradación de polímeros inducida por el calor y la luz. Se cree que su alta eficacia se deriva de un conjunto complejo de reacciones [53-57]. En 1989, Denisov propuso un mecanismo en el que la amina precursora se oxida al correspondiente radical libre de óxido de nitrógeno mediante una reacción inicial con hidroperóxido o radicales libres con centros de oxígeno. Luego, el radical de óxido de nitrógeno consume el radical centrado en carbono para formar una alcoxiamina. Este mecanismo se denominó posteriormente ciclo de Denisov. El ciclo de Denisov muestra que los radicales de nitróxido pueden reaccionar con radicales libres de polímeros para formar alcoxiaminas, formar oxiaminoésteres con radicales alcoxi o formar nitróxidos con cetonas y productos alcohólicos. Reacción del grupo radical peroxy. Los oxiaminoésteres se someten a reacciones de transferencia de hidrógeno intramolecular para producir hidroxilamina y cetonas [140-153]. El trióxido reacciona con un alcohol secundario para formar hidroxilamina, cetona e hidroperóxido a través de un mecanismo sinérgico que implica estados de transición de anillo de seis miembros. Posteriormente, la hidroxilamina se transfiere de

nuevo al correspondiente óxido de nitrógeno transfiriendo hidrógeno al radical alquilo, alcoxi o peroxy, convirtiendo así la hidroxilamina de nuevo en el correspondiente óxido de nitrógeno. La posible reacción secundaria, el reformado de aminas de tipo HALS, se produce mediante la donación de hidrógeno al radical amino, que es el producto de la descomposición directa del trióxido en radicales amino, hidroxilo y dioxilo. [154-161].

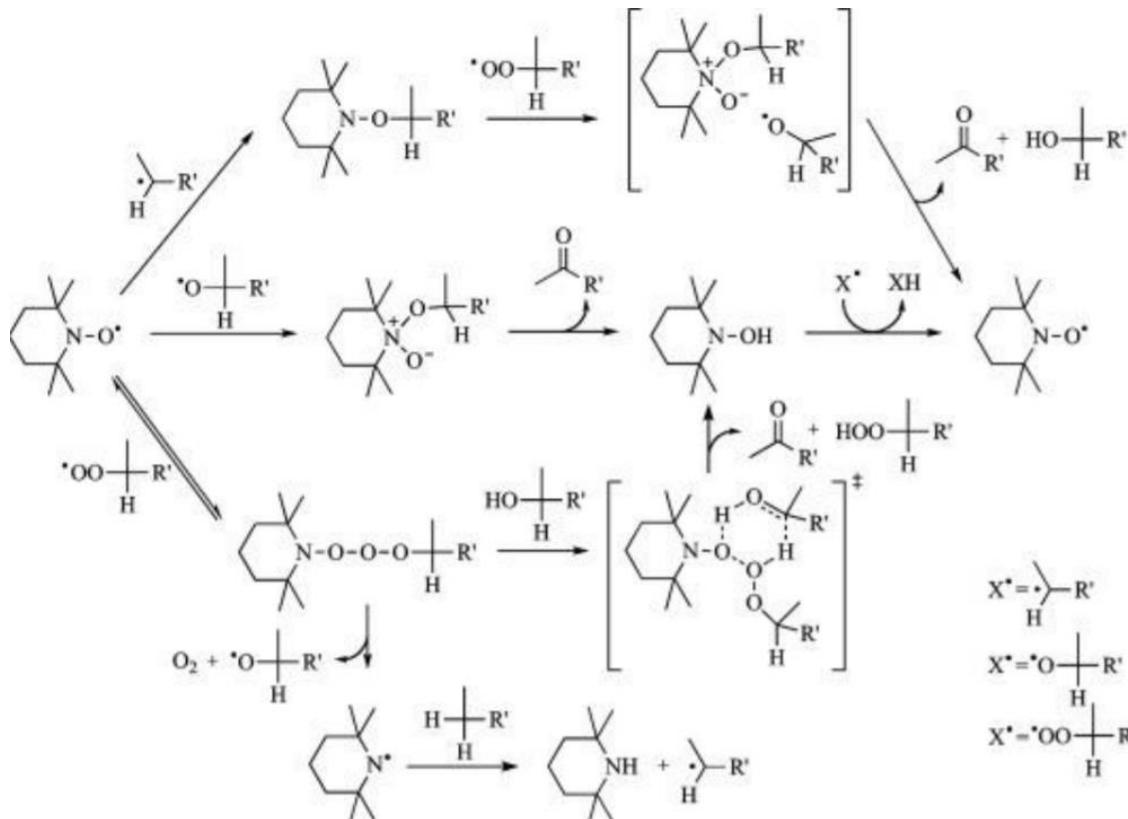


Figura 4 Mecanismo de reacción de HALS [171]

Monómeros: debido a su bajo peso molecular y punto de fusión, tienen una estabilidad térmica limitada y migran fácilmente a la superficie, y también pueden impartir color al sustrato.

Poliméricos: Tienen un mayor peso molecular y menor migración a la superficie.

Sin interacción: el tipo de amina terciaria, que minimiza la interacción con otros ingredientes (pigmentos y cargas) en la formulación y evita reacciones secundarias [53-55,57].

Combinación con absorbentes de UV: especialmente con triazina. Sin embargo, no existe un mecanismo preciso que describa cómo se realizan las correlaciones observadas en el desempeño de las formulaciones que las contienen. [65,145,151].

1.4.1 ¿Qué son los absorbedores de UV y los HALS?

Ciertos elementos absorben ciertos rayos ultravioleta de la luz solar, los convierten en calor y luego los disipan a través de la superficie del recubrimiento. Los estabilizadores de luz a base de amina

(HALS) no absorben la radiación, sino que protegen la resina de recubrimiento de la acción fotoquímica negativa generada por los "radicales libres" debido a la neutralización, que dificulta la degradación química. HALS se regenera durante el proceso de neutralización, lo que le permite brindar protección durante toda la vida útil del recubrimiento. [162-168].

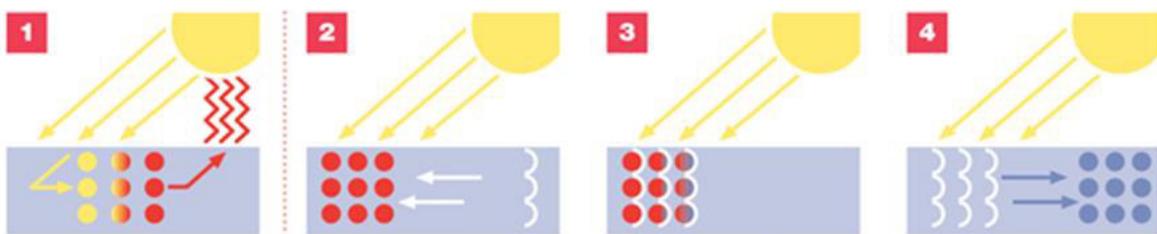


Figura 5 Grafico de mecanismo de un HALS

Cuando un polímero se somete a esfuerzo cortante, calor, luz, aire, agua, radiación o carga mecánica, su composición y peso molecular comienzan a cambiar. Esto inicia una reacción química que conduce a cambios en las propiedades físicas y ópticas del polímero.

Existen varios aditivos que pueden usarse para proteger los plásticos de la degradación ultravioleta (UV). La elección del estabilizador UV depende de muchos factores, como la aplicación, el espectro de absorción del polímero y el efecto del estabilizador sobre el color del producto y la esperanza de vida. Otro factor a considerar es la toxicidad, ya que la mayoría de los estabilizadores UV orgánicos tienden a migrar a la superficie.

Un grupo desarrolla estabilización UV al eliminar la luz para restringir la penetración de UV en el polímero. El otro grupo interrumpió la reacción química en cadena provocada por los radicales libres. Durante el proceso de degradación UV, varios otros grupos operan con diferentes mecanismos y tiempos.

Los filtros UV son en realidad pigmentos. Hacen que el polímero sea translúcido u opaco y absorben o reflejan la luz ultravioleta, protegiendo así el polímero. El negro de carbón (1-2% en peso), el dióxido de titanio y otros pigmentos son filtros UV eficaces.

Los absorbentes de UV son la categoría más antigua y más grande de estabilizadores de UV. Inhiben el inicio del proceso de degradación. Dichos materiales compiten con los polímeros por la energía ultravioleta y ganan porque su capacidad de absorción es órdenes de magnitud mayor que la de los polímeros. [169-179].

La benzofenona se utiliza en poliolefinas, poliésteres insaturados, PVC, poliésteres termoplásticos y acrílicos. Este absorbente de UV puede causar colores ofensivos durante la composición, el procesamiento o la intemperie. [180-182].

Los benzotriazoles se usan en poliestireno, ABS, policarbonato y poliéster termoestable. Muestran un buen color inicial y estabilidad del color a largo plazo [183,184].

Los ésteres de arilo se usan en productos celulósicos y algunas aplicaciones de poliolefinas. Tienen aceptación de la FDA y muestran un buen color inicial, aunque algunos tipos pueden causar decoloración.

Las oxanilidas exhiben un color muy bajo y baja volatilidad y son adecuadas para aplicaciones de procesamiento a alta temperatura [185].

1.4.2 Los estabilizadores de luz de amina - Hindered amine light stabilizers

Los estabilizadores de luz de amina (HALS) son compuestos que contienen grupos funcionales amina y se pueden usar como estabilizantes en plásticos y polímeros. Estos compuestos suelen ser derivados de tetrametilpiperidina y se utilizan principalmente para proteger los polímeros de la fotooxidación. A diferencia de otras formas de degradación de polímeros (como la ozonólisis). También se utilizan cada vez más como estabilizadores de calor, especialmente para niveles de calor bajos a medios, pero siguen siendo inferiores a los antioxidantes fenólicos tradicionales durante el procesamiento de polímeros a alta temperatura (como el moldeo por inyección) eficaz. [65,140-143,148,149,153,154,186,187].

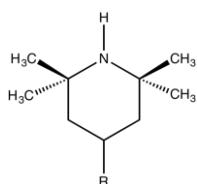


Figura 6 Estructura parcial de un estabilizador de luz de amina impedida típico [171]

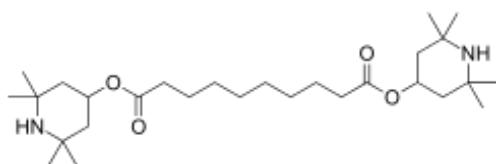


Figura 7 Estructura de ejemplo de un HAL comercial [171]

1.4.3 Mecanismo de acción

HALS no absorbe la radiación ultravioleta, pero inhibe la degradación del polímero mediante la eliminación continua y cíclica de los radicales libres generados por la fotooxidación del polímero. Después de Evguenii T. Denisov, el proceso general a veces se llama ciclo de Denisov, y el proceso es demasiado complicado. En términos generales, los radicales peroxyde polímero ($\text{ROO} \cdot$) y los radicales alquilo de polímero ($\text{R} \cdot$) formados por la reacción de HALS con polímeros y oxígeno reaccionan para evitar una mayor oxidación de radicales libres. A través de estas reacciones, los HALS se oxidan a sus correspondientes radicales aminooxi, pero pueden volver a su forma de amina original a través de una serie de otras reacciones radicales. La alta eficiencia y la longevidad de HALS son debido a este proceso cíclico en el que los HALS se regeneran en vez de consumirse durante el proceso de estabilización [54-57,155-161,166].

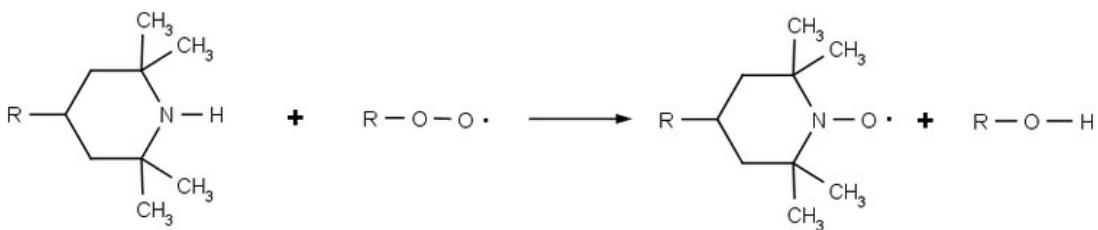


Figura 8 La reacción inicial de un HAL con un polímero peroxi radical: este paso se estabiliza el polímero y convierte la HAL a su forma aminoxilo. [171]

1.5 Óxido De Titanio (TiO_2)

Recientemente se ha informado de importantes avances en la modificación de partículas. Estos estudios han mejorado la eficiencia de los sistemas de nucleación selectiva. Incluso se han obtenido resultados novedosos con partículas de óxido de titanio, que no se pueden modificar para obtener rendimientos selectivos superiores al 90%. [6,10,11].

En la actualidad, el óxido de titanio (TiO_2) es el sistema cristalino más estudiado en la ciencia de superficies de óxido de metal, y su forma de rutilo y anatasa son los más importantes. Por su amplia gama de usos, este material es muy importante en la sociedad actual. Las muchas aplicaciones del TiO_2 incluyen catálisis heterogénea, fotocatálisis, células solares para generar hidrógeno y electricidad, como sensor de gas, como pigmento blanco, como recubrimiento protector anticorrosión, como recubrimiento óptico. En equipos electrónicos como cerámicas y varistores [48-50]. Descubrió que la aplicación de nano estructuras en baterías de litio y dispositivos electrónicos es la más importante [49,50]. Los defectos del cristal de TiO_2 juegan un papel muy importante en diversos fenómenos superficiales [49].

El agua es el adsorbente más importante de la superficie del TiO_2 . Muchas de sus aplicaciones, como casi todos los procesos fotocatalíticos, se llevan a cabo en un entorno acuoso. El vapor del medio ambiente interactúa con la superficie del TiO_2 y los grupos hidroxilo de la superficie pueden afectar fácilmente el proceso de adsorción y reacción [11,10,49]. Recientemente, TiO_2 ha encontrado nuevas investigaciones y aplicaciones en la ciencia de los nano materiales. Esto se debe a la diversidad de métodos de acceso. Las aplicaciones de estos nano materiales son principalmente dispositivos fotocatalíticos, fotovoltaicos y electrocrómicos. [50].

Otro método para usar sílice y alúmina implica el revestimiento con polímeros. Los hechos han demostrado que este tipo de recubrimiento puede prevenir eficazmente la degradación de los tintes orgánicos [29,51]. Proyectos similares muestran que el uso de un compuesto derivado de alcóxido de silicio como recubrimiento puede producir partículas de óxido de titanio súper hidrófobas. [52]. Esto hace a los polisiloxanos resultantes una excelente opción para pasivar las propiedades foto-catalíticas del óxido de titanio manteniendo sus propiedades de pigmento blanco.

El dióxido de titanio (TiO_2) es una sustancia de color blanco brillante que se utiliza principalmente como tinte reactivo en muchos productos comunes. También tiene muchas cualidades poco conocidas

que lo convierten en un ingrediente extremadamente útil e importante en nuestra lucha contra el cambio climático y la prevención del cáncer de piel. [188-197].

El TiO₂ es muy elogiado por su color ultra blanco, su capacidad para dispersar la luz. Es un ingrediente popular y aparece en cientos de productos que vemos y usamos todos los días. Nuestra economía y calidad de vida han traído beneficios importantes. Generalmente hablando.

Las aplicaciones del TiO₂ incluyen pintura, plástico, papel, medicamentos, protector solar y alimentos. Como fotocatalizador, se puede agregar dióxido de titanio a pintura, cemento, ventanas y azulejos para descomponer los contaminantes ambientales. [6,10,11].

El dióxido de titanio es un compuesto inorgánico blanco que se ha utilizado en varios productos durante aproximadamente 100 años. No es tóxico, no es reactivo y es luminoso, y puede aumentar de manera segura la blancura y el brillo de muchos materiales, dependiendo de él. Es el pigmento más blanco y brillante conocido y es reflectante. También puede dispersar y absorber los rayos ultravioleta [48-50].

1.5.1 Pinturas, recubrimientos y plásticos.

Cuando se utiliza exclusivamente como pigmento en la pintura, el TiO₂ se denomina Blanco de titanio, Blanco de pigmento 6 o CI77891. Debido a sus poderosas cualidades blanqueadoras puras, también se le llama "blanco perfecto" o "más blanco" [198-201].

Ahora, el dióxido de titanio es uno de los pigmentos más utilizados en el mundo y es la base de la mayoría de los recubrimientos [202,203]. También se encuentra en revestimientos y plásticos. Estos usos del dióxido de titanio representan más del 50% de sus usos globales [8,11].

Su alto índice de refracción significa que, como pigmento, puede dispersar la luz visible. Cuando se aplica a una superficie o se incorpora a un producto, esto dará como resultado un color opaco y producirá una calidad brillante y reflectante [204]. Por las mismas razones, también se encuentra en marcos de ventanas de plástico [205,206].

1.5.2 Beneficios ambientales

Debido a sus diversas propiedades, se ha descubierto que el dióxido de titanio es útil para muchas aplicaciones ecológicas diferentes [49].

Además, su opacidad significa que no necesita aplicarse en capas gruesas o dobles, lo que mejora la eficiencia de los recursos y evita el desperdicio [10,11,30,50].

Los investigadores están descubriendo nuevos usos potenciales para esta forma de dióxido de titanio. Esto incluye la producción de energía limpia. [215-221].

Como fotocatalizador, también se ha demostrado que el TiO₂ puede sufrir hidrólisis (descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno).

Además, una célula solar disponible se llama célula de Grätzel [222].

1.5.3 ¿Cuáles son las propiedades físicas del dióxido de titanio?

El dióxido de titanio tiene una serie de características únicas que lo hacen ideal para muchas aplicaciones diferentes.

Tiene un punto de fusión extremadamente alto de 1,843°C y un punto de ebullición de 2,972°C, por lo que ocurre naturalmente como un sólido e, incluso en su forma de partículas, es insoluble en agua. TiO₂ también es un aislante.

A diferencia de otros materiales blancos que pueden aparecer ligeramente amarillos a la luz, debido a la forma en que el TiO₂ absorbe la luz ultravioleta, no tiene esta apariencia y aparece como blanco puro.

Es importante destacar que el dióxido de titanio también tiene un índice de refracción muy alto (su capacidad para dispersar la luz), incluso más alto que el diamante. Esto lo convierte en una sustancia increíblemente brillante y un material ideal para el uso de diseño estético.

Otra propiedad crucial del dióxido de titanio es que puede mostrar actividad fotocatalítica bajo luz UV. Esto lo hace efectivo para la purificación ambiental, para diferentes tipos de recubrimientos protectores, esterilización e incluso en la terapia contra el cáncer.

- Brillantez, intensidad de color, opacidad y perles cencia a diferencia de cualquier otra sustancia.
- Al ser no tóxico y no reactivo, puede usarse en alimentos y productos farmacéuticos sin afectar a otros ingredientes.
- Se utiliza como fotocatalizador en paneles solares, así como para reducir contaminantes en el aire [6,11,50,188,192,194-197,203,207,208,212,214,218,223].

1.5.4 ¿Cuáles son las formas de dióxido de titanio?

El TiO₂ tiene diferentes cualidades, dependiendo de si se produce como grado de pigmento o grado de nano material. Ambas formas son insípidas, insípidas e insolubles.

El tamaño de las partículas de TiO₂ de grado pigmentario es de aproximadamente 200-350 nm, y esta forma representa el 98% de la producción total. Se utiliza principalmente para aplicaciones de opacidad superficial y dispersión de luz, como pintura, lo que incluye su uso como base para pinturas de varios colores o como blanco "brillante" independiente.

El TiO₂ nano o ultra fino está compuesto por partículas primarias de menos de 100 nm. En este grado, el dióxido de titanio es transparente (incoloro) y tiene características de absorción y dispersión de UV mejoradas en comparación con el pigmento de mayor tamaño de partícula TiO₂. [10,11,30,48,50,51,192,197,224-227].

1.6 Imidazol

Por otro lado, los imidazoles son moléculas heterocíclicas aromáticas de 5 miembros que contienen 2 átomos de N y se comportan de manera diferente: una es similar al nitrógeno pirrol y la otra similar a la piridina [11]. El hecho de que dos átomos de nitrógeno coexistan en la misma molécula hace que el anillo de imidazol sea un excelente sensor de metales. Esta propiedad molecular marcará la pauta para el sistema químico porque puede utilizarse en un sistema aceptor de aniones porque actúa como donante de electrones. Sin embargo, la acidez del enlace N-H se puede cambiar cambiando las propiedades electrónicas de sus sustituyentes. [58-62]. Las propiedades farmacológicas y biológicas de estas moléculas y sus derivados se han estudiado recientemente, incluida la regulación de la homeostasis del calcio intracelular, que se asocia con la neurotoxicidad A β asociada con la enfermedad de Alzheimer [63]. Por otro lado, los imidazoles sustituidos tienen actividades insecticidas, antiparasitarias y agroquímicas [64]. Sin embargo, debido a la reacción eficiente de estas moléculas sin la necesidad de solventes, ha llamado la atención de la gente y brinda una alternativa verde para la obtención de nuevos materiales [65].

El imidazol es un intermediario en la biosíntesis de histidina y se forma a partir de imidazol glicerol fosfato en condiciones de deshidratación. Tiene una estructura cristalina con una fórmula molecular de C₃H₄N₂ y un peso molecular de 68,077 g / mol [235-238]. Pertenece a la familia de los compuestos aromáticos y se caracteriza por un anillo pentagonal que contiene nitrógeno. Tiene propiedades anfóteras y ciertos derivados mantendrán esta propiedad [11,58-62]. Sus moléculas se han convertido en la base para el desarrollo de muchos fármacos:

- Antihipertensores.
- Antihistamínicos H₂.
- Inmunomoduladores: Levamizol.
- Antibacterianos y antiprotozoarios: Metronidazol.
- Antihelmínticos: Tiabendazol, Mebendazol.
- Antifúngicos: clotrimazol, miconazol, econazol, ketoconazol, butoconazol, oxiconazol, sulconazol, bifonazol, tioconazol, fluconazol e itraconazol como más importantes.
- Antitiroideos: Carbimazol y Metimazol.

Aunque no se puedan considerar derivados directos, forma parte de la molécula de otros fármacos como la teofilina o la mercaptopurina.

La investigación sobre los benzimidazoles se llevó a cabo en la década de 1940. Desde entonces, al mismo tiempo, dos empresas farmacéuticas: Bayer AG y Janssen Pharmaceutica han estudiado diferentes tipos de pirroles en aplicaciones clínicas en las décadas de 1950 y 1960, hasta el comienzo de la era del imidazol que se puede considerar. En 1969, cuando las dos organizaciones publicaron su propia experiencia con clotrimazol y miconazol [238-240].

Además de su importancia en la industria farmacéutica, también se utiliza en la industria de componentes electrónicos, tecnología fotográfica e incluso en la fabricación de materiales anticorrosivos e ignífugos. También sirve como base para la obtención de imágenes y espectros celulares mediante resonancia magnética [11,60,61].

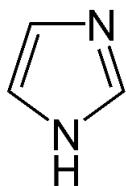


Figura 9 Molecula de Imidazo [251]

1.6.1 Estructura y propiedades

El imidazol es un anillo plano de 5 miembros. Existe en dos formas tautoméricas equivalentes porque el hidrógeno se puede unir a uno u otro átomo de nitrógeno. El imidazol es un compuesto altamente polar, lo que puede demostrarse por su momento dipolar eléctrico de 3.67 D. Es muy soluble en agua. Debido a la presencia de un anillo plano que contiene 6 electrones pi (un par de electrones de un átomo de nitrógeno protonado y un par de electrones de los cuatro átomos restantes del anillo), el compuesto se clasifica como un compuesto aromático [11,236-240]. Algunas estructuras de resonancia del imidazol se muestran a continuación:

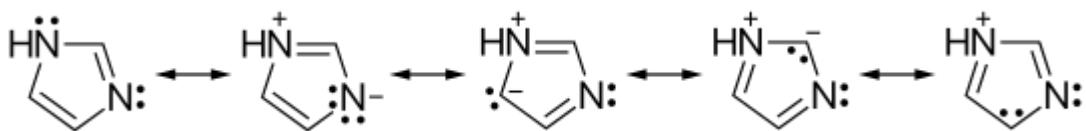


Figura 10 Resonancia estructuras de imidazol [236]

1.7 Cinética de cristalización no isotérmica.

Como en estudios anteriores, utilizamos la ecuación de Avrami originalmente establecida para el proceso de cristalización isotérmica:

$$X_t = 1 - e^{-Z_t t^n} \quad (1)$$

donde X_t se refiere a la cristalinidad relativa, el término n se refiere a un mecanismo constante n , Z_t es una constante de velocidad compuesta (aquí está contenida la información sobre el parámetro de nucleación y velocidad de crecimiento), y finalmente t es el tiempo de cristalización. La cristalinidad relativa X_t se deriva de la siguiente ecuación:

$$X_t = \frac{\int_{t_0}^t (dH_c/dt) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} (dH_c/dt) dt} \times 100 \quad (2)$$

En el enfoque que estamos empleando; La entalpía de la cristalización generada durante un intervalo de tiempo infinitesimal (dH_c) se integra durante un tiempo de lapso que varía desde un tiempo de inicio t_0 hasta un tiempo final de t_∞ , respectivamente. Eq. 1 se expresa en su forma logarítmica como:

$$\log(-\ln(1 - X_t)) = \log Z_t + n \log t \quad (3)$$

Para corregir aún más la precisión de este modelo en un proceso no isotérmico, existe la corrección Jeziorny realizada para el parámetro, Z_t , (ver Ec. 4). La idea detrás de esta ecuación es la importancia de la velocidad de enfriamiento, φ

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \varphi \quad (4)$$

Como se indicó anteriormente, este modelo se sustenta en el supuesto de que un proceso no isotérmico es la integración en un número infinito de pequeños pasos isotérmicos:

$$1 - X_T = e^{-K(T)} / \varphi^m \quad (5)$$

donde $K(T)$ es la función de enfriamiento, m corresponde a un exponente de Ozawa (que está relacionado con la dimensión del crecimiento del cristal). Para asegurar la correcta adecuación a todos los sistemas de polímeros, se puede obtener otra ecuación de la combinación de las ecuaciones 1 y 5, para dar las siguientes ecuaciones:

$$\ln(\varphi) = \ln F(T) - a \ln t \quad (6)$$

y

$$F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m} \quad (7)$$

donde el logaritmo de la velocidad de enfriamiento resulta de la diferencia de $F(T)$ (este término se refiere al valor de la velocidad de enfriamiento que condujo a un grado de cristalinidad definido en un tiempo de cristalización unitario) y el producto de la relación del exponente de Avrami a y el logaritmo del tiempo de cristalización t . $F(T)$ es proporcional a la relación entre la función de enfriamiento y el término Jeziorny al inverso del, al exponente de Ozawa, m .

Utilizamos el método de Kissinger para evaluar el cambio en la energía de activación (ΔE) del proceso de cristalización [293-296]. Este método asocia la variación de la temperatura máxima de cristalización con la velocidad de enfriamiento obtenida por un valor de correlación de ΔE . Sin embargo; el método tiene sus limitaciones en la forma en que la ecuación de Kissinger no puede emplearse para evaluar la energía de activación de procesos más allá del enfriamiento [295]. Friedman y Vyazovkin abordaron este problema mediante el uso de métodos isoconversionales [297]. Por esta razón, utilizamos el método de Friedman [9,296,298], donde la progresión de la energía de activación se consideraba en función del grado de cristalinidad, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\ln \left(\frac{dX}{dt} \right)_{X,i} = A - \frac{\Delta E_X}{RT_{X,i}} \quad (8)$$

siendo ΔE_X la energía de activación efectiva en una conversión dada, X , con una tasa de cristalización instantánea $(dX/dt)_{X,i}$ en un rango de temperaturas para esa conversión T_X , variando las tasas de enfriamiento (i).

1.8 Técnicas de caracterización

Es de suma importancia la caracterización de los materiales porque permite descubrir sus características tanto físicas como químicas, obteniendo la mayor información cuantitativa y cualitativa para retroalimentar la investigación y tomar estrategia, para cambiar o mejorar. La caracterización de nuevos o desconocidos materiales, se puede descifrar cada cosa y así propiedades para saber la capacidad que poseen para poder trabajar con ellos dependiendo de su capacidad. Las propiedades de los polímeros son muy extensas y por lo mismos existen mucho interés para su uso, y por ello si se genera un nuevo producto se debe estudiar con una gran precisión.

1.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las temperaturas a las que ocurren las transiciones físicas son importantes. Mediante la calorimetría se pueden observar algunos cambios muy sutiles de la estructura cuando la muestra de polímero es comparada con otro material, que está sometido a un proceso de calentamiento, pero que no sufre ninguna transición. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) opera midiendo la cantidad de calor requerida para mantener la temperatura de la muestra en un valor dado por el programa de temperatura. La medición se hace determinando el flujo de calor de la muestra con un termopar externo, la medición se compara con la de un material de referencia que tiene un calor específico conocido. El calor específico de la muestra se determina comparando la lectura obtenida del instrumento, corregida contra el blanco, a una temperatura constante, con la obtenida a una velocidad constante de calentamiento o enfriamiento [275].

1.10 Difracción de rayos X

La base de la tecnología de difracción se basa en la interacción entre la estructura cristalina de un sólido y una fuente de rayos X. Esta estructura cristalina existe en muchos sólidos naturales y artificiales y se compone de repeticiones periódicas de átomos o moléculas. Se forman en tres direcciones en el espacio. En una estructura tridimensional, se pueden dibujar infinitos planos paralelos, cada uno de los cuales pasará por una serie de puntos. Si se adopta uno de estos planos, habrá otro plano a una cierta distancia, y la distribución de los puntos de intersección en este plano será de manera similar, la distancia entre estos dos planos se llama espaciamiento plano "d", y tendremos infinitos planos paralelos en múltiplos de "d". Si el haz de rayos X incide en dos de estos planos de la estructura, se producirán los siguientes fenómenos:

Si el frente de onda difractado por el primer plano se difracta en un ángulo θ , entonces el frente de onda del segundo plano también se difracta en un ángulo θ . Se producirán interferencias destructivas y se cancelarán entre sí, pero si los dos están en fase y se cancelan entre sí, habrá interferencia constructiva y el haz difractado no se cancelará y será detectable. Esto ocurre cuando la diferencia en el recorrido entre los dos bordes de ataque es coherente cuando el múltiplo de la longitud de onda λ , matemáticamente: $2d \sin\theta = n\lambda$ (ley de Bragg), dado que la distancia entre cada familia del plano es d , detectaremos estos planos en diferentes ángulos, y los resultados serán diferentes según la estructura medida, por lo que podemos caracterizar según Diferentes "picos" de detección componen cada fase de la muestra, que en realidad es el reflejo de cada plano de fase.

1.11 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La espectroscopia de infrarrojo es una de las herramientas, comúnmente más usadas para el estudio de los polímeros. Los átomos de una molécula vibran debido a la energía térmica, cada molécula tiene un punto de vibración resonante, análoga a la resonancia de estructuras mecánicas. Por lo tanto, la radiación electromagnética que incide en un material es absorbida únicamente en frecuencias correspondientes a las vibraciones moleculares, por lo que, si se grafica la intensidad de radiación transmitida contra la frecuencia, se obtienen las bandas de absorción del material (espectro de absorción). La espectroscopia IR permite medir los niveles de energía vibracional de las moléculas. En muestras de polímeros, los aditivos tales como cargas, antioxidantes, lubricantes y agentes desmoldantes pueden generar interferencias espectrales, sin embargo, excepto por las cargas y plastificantes, los aditivos de proceso y estabilizadores generalmente consisten en aproximadamente el 1% del total del polímero y contribuyen muy poco en el espectro.

La escala de número de onda es directamente proporcional a la energía y frecuencia vibracional de la unidad absorbida. Que son las posiciones de las bandas infrarrojas características de algunos grupos funcionales en cadenas poliméricas.

Tabla 1 Grupos químicos característicos y su correspondencia en número de onda [301].

Grupo	Intervalo de frecuencia (cm^{-1})
Vibraciones por estiramiento C-H	
=C-H	3280-3340
=C-H	3000-3100
C-CH ₃	28,722,962
O-CH ₃	2815-2832
N-CH ₃ (aromático)	2810-2820
N-CH ₃ (alifático)	2780-805
CH ₂	28,532,926
CH	2880-2900
Vibraciones por estiramiento C=O	
No conjugado	1700-1900
Conjugado	1650
Amidas	
Vibraciones flexionantes C-H	
CH ₂	1405-1465
CH ₃	1355-1395, 1430-1470

1.12 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un fenómeno de absorción, similar ultravioleta (UV) e infrarrojo (IR), pero la energía de la RMN es de radiofrecuencia radiación por núcleos expuestos a un campo magnético. La RMN se utiliza para estudiar una gran variedad de núcleos, como son ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P y ^{29}Si . La teoría de la resonancia magnética nuclear consiste en que un núcleo de cualquier elemento existente que tenga número atómico o un número de masa impar tiene entonces un espín nuclear que puede ser observado por un espectrómetro de RMN. Comúnmente, las muestras que se requieren analizar no constan de un núcleo aislado, sino de compuestos con una gran cantidad de enlaces y núcleos adyacentes (apantallamientos). Debido a que en una molécula existen diferentes núcleos y acomodamientos de los mismos, los apantallamientos son distintos entre sí, provocando que cada núcleo resuene a distinta frecuencia generando así varias señales características para cada entorno químico.

1.12.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C .

La resonancia magnética nuclear de ^{13}C es complementaria a la de ^1H . Las señales en el espectro de ^{13}C son líneas verticales, es decir, no hay desdoblamientos de espín-espín. Esto se debe a que sólo el 1% de los átomos de carbono entran en resonancia, y, por tanto, existe una probabilidad muy pequeña de que un núcleo de ^{13}C esté adyacente a otro núcleo de ^{13}C .

Estructura	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	$\text{R}-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	
J (Hz)	0	8-35	15-20	20-60	30-40	65-85	100-150

Estructura		$\text{I}-\text{C}-\text{Br}-\text{C}-$	$\text{Cl}-\text{C}-$	$\text{N}-\text{C}-$	$\text{O}-\text{C}-$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \end{math>$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{H} \end{math>$	
J (Hz)	110-170	0-40	25-65	35-80	40-60	50-80	165-185	175-185	190-200

Figura 11 Valores aproximados de desplazamientos químicos en un espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C . [301].

1.13 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés Atomic Force Microscope) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nano newtons. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm . El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nano métricas ($10^{-9} \text{ m} = 1\text{nm}$)

El microscopio de AFM puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza.

En medidas de fuerza la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón. La medida se expresa entonces representando fuerza (F) frente a altura (Z) sobre la muestra. Las medidas de fuerza son útiles en estudios de fuerzas de adhesión y permiten estudiar a nivel de una sola molécula interacciones específicas entre moléculas (ej: interacción antígeno-anticuerpo, interacción entre hebras complementarias de ADN) o interacciones estructurales de las biomoléculas (plegado de proteínas) así como caracterizar la elasticidad de polímeros. También es útil en estudios de indentación de materiales blandos (polímeros) que permitan caracterizar propiedades elásticas de la muestra como el módulo de elasticidad o viscoelásticas.

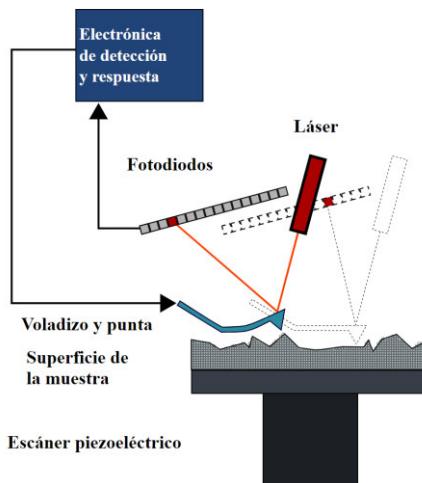


Figura 12 Diagrama de un microscopio de fuerza atómica [301].

Capítulo II

Metodología

experimental

2.1 Materiales y Reactivos

2.1.1 Sustancias

- Nanopartículas de TiO₂ Degussa P-25 en su forma cristalina de rutilo con un tamaño de partícula <25 nm.
- Nanopartículas de TiO₂ DuPont Ti-Pure R-104 en su forma cristalina de anatasa.
- 3 – aminopropol – trimetoxisilano (APTMS) al 97% de Sima Aldrich.
- 1H - carboxiliato de isopropil – imidazol al 95% de Sigma Aldrich.

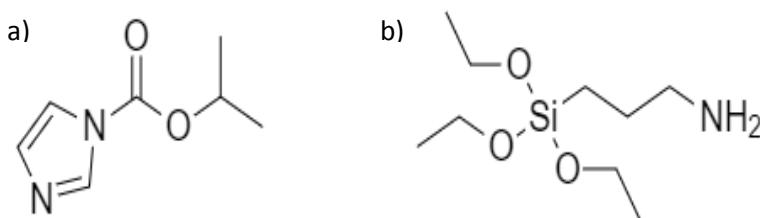


Figura 13 a) 1H - carboxiliato de isopropil – imidazol, b) 3 – aminopropol – trimetoxisilano (APTMS)

2.2 Metodología experimental

2.2.1 Silanización de dióxido de titanio.

Se modificó químicamente la superficie de dióxido de titanio mediante proceso de silanización utilizando APTMS como agente acoplante. Los reactivos se mezclaron en proporción de 1:1 utilizando etanol como disolvente. Para lograr la incorporación del dióxido de titanio a la mezcla se agito durante 24 h a temperatura ambiente en una parrilla de agitación.

Posterior a las 24 h de agitación, el etanol restante se evaporó en un horno a 100°C durante una hora.

Una vez obtenido el polvo, fue conveniente triturarlo en un mortero de porcelana a fin de obtener un polvo más fino posible, subsecuentemente reservar en viales, como se muestra en la **figura 24**.

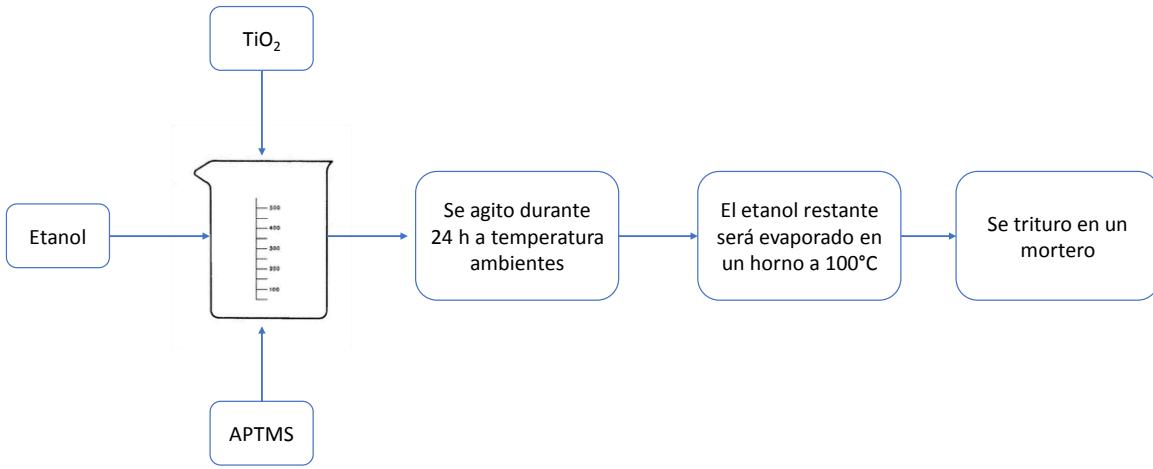


Figura 14 Silanización de dióxido de titanio.

2.2.2 Modificación de química del dióxido de titanio silanizado.

El producto obtenido de la etapa anterior se expuso al 1H-carboxilato de isopropil – imidazol en proporción de 1:1 en peso. Para propiciar la incorporación del imidazol antes mencionado, la mezcla se dejó reaccionando durante 24 horas a temperatura ambiente con DMSO y en agitación continua.

Una vez transcurridas las 24h de agitación, el producto obtenido se colocó en un horno a 100°C durante una hora o hasta obtener un polvo completamente seco. Se trituro este material en un mortero de porcelana al fin de obtener un polvo tan fino como sea posible, como se muestra en la **figura 25**.



Figura 15 Modificación de química del dióxido de titanio silanizado

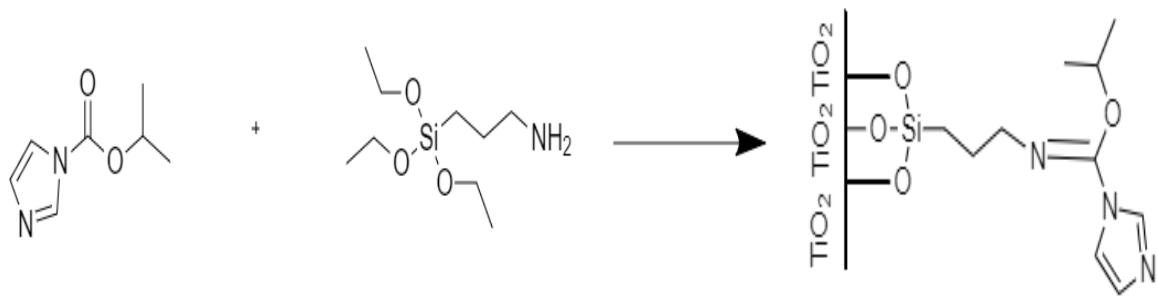


Figura 16 Esquema de modificación de la partícula de dióxido de titanio.

2.2.3 Preparación de composites de iPP/TiO₂

En un sistema de recirculación se colocó un matraz con xileno las perlas de iPP en una porción de 1:20 (g/mL). Se colocó un agitador magnético y se calentó en la parrilla a 80°C por 30 minutos y después a una temperatura entre 140°C-160°C por entre 2 a 3 horas, observando el comportamiento de la solución con agitación de entre 200 y 450 rpm.

2.2.4 Preparación de composites de PLA/TiO₂

Los composites de PLA/TiO₂ recubierto se prepararon usando una extrusora de un tornillo de co-rotación. Para lograr esto se agregó los gránulos de poliácido láctico vírgenes con un porcentaje en peso de 0.5 de TiO₂ dentro de la una extrusora de un tornillo de co-rotación a una temperatura de 110 °C.

2.3 Caracterización de los materiales.

2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido DSC

Para el comportamiento térmico de los materiales obtenidos, tanto los polímeros como el TiO₂ modificado, se llevó a cabo una calorimetría diferencial de barrido utilizando un equipo TA DSA Q2000 en capsulas de aluminio herméticas tipo Tzero. El procedimiento fue el siguiente:

Se estabiliza a 40°C para poder abrir el compartimiento de muestra con seguridad. Se pesa la cantidad de muestra a agregar, esto va en el orden de los 5mg a los 20mg dependiendo del material. Se colocan tanto la capsula vacía de referencia y la capsula con la muestra en sus respectivos porta muestras y se cierra la cámara. Se deja correr el equipo.

El programa que se corrió en estos análisis fue el siguiente:

1. Equilibrar a 20°C.
2. Modular temperatura 1°C/min.
3. Calentar la muestra desde 20°C a 2.5 °C /min hasta 200°C.
4. Mantener a 3 minutos a 200 °C.
5. Enfriar la muestra hasta 25°C a una tasa de 20°C/min.
6. Calentar la muestra hasta desde 20°C a 5 °C /min hasta 200°C.
7. Mantener a 3 minutos a 200 °C.
8. Enfriar la muestra hasta 25°C a una tasa de 20°C/min.
9. Calentar la muestra hasta desde 20°C a 10 °C /min hasta 200°C.
10. Mantener a 3 minutos a 200 °C
11. Enfriar la muestra hasta 25°C a una tasa de 20°C/min.
12. Calentar la muestra hasta desde 20°C a 20 °C /min hasta 200°C.
13. Mantener a 3 minutos a 200 °C
14. Enfriar la muestra hasta 25°C a una tasa de 20°C/min.

La duración de cada análisis fue de 180 minutos. Una vez terminado el procedimiento, se saca la capsula de la muestra y se determina la diferencia de peso.

2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) fueron obtenidos mediante el Espectroscopio FTIR-ATR Perkin Elmer, modelo Spectrum 100.

El espectro fue analizado en un rango 4000 a 650 cm⁻¹ con 16 scans por espectro para la muestra. Se ajusta los parámetro 650 cm⁻¹ a 16 escaneos. Se ajusta un break ground, esto hace que tengamos un blanco para la comparación. Se ajusta el equipo para mayor detención y no se encuentre ruido. Por último se deja correr.

Una vez obtenido la muestra se guarda la información.

1.3.3 Resonancia Magnética Nuclear

Para ver cómo está conformado el polímero mezclado con TiO₂ modificado, es decir, de qué modo está colocado los carbonos, para poder apreciar su posición, su cantidad y conformación., para poder apreciar si se realizó una unión adecuada. Se utilizó el equipo *bruker avance iii 400 mhz*, en tubos especializados para *RNM*. El procedimiento fue el siguiente: Se coloca la muestra en cloroformo deuteroado para que se disuelva la muestra hasta alcanzar una altura en el tubo de 5 cm. Se revisar que él tuvo este completamente limpio y perfectamente identificada con las claves correspondientes. Se pidió sacar la resonancia del carbono (¹³C) y del silicio (²⁹Si). Como se

utilizó un equipo *bruker avance iii 400 mhz*, operada solo por personal autorizado no posible manipular el equipo ni el equipo de cómputo.

1.3.4 Caracterización por AFM

Las mediciones de rugosidad se llevaron a cabo por un equipo Atomic Force Microscopy (AFM) Dimension Edge, Bruker. Las imágenes AFM se obtuvieron utilizando el modo de tapping a temperatura ambiente, con una punta de silicio (Modelo: OTESPA-R3), velocidad de escaneo de 1,4 $\mu\text{m} / \text{s}$, resolución de imagen de 512x512 y rango X-Y de 2 μm , montada en un voladizo rectangular con una constante de resorte promedio de $k = 45 \text{ N} / \text{m}$ y una frecuencia de resonancia promedio de $f_0 = 320 \text{ kHz}$. Se ajusta el equipo para mayor detención y no se encuentre ruido. Una vez coloca la muestra en una superficie plana que no afecta la medición, se localiza la zona donde se quiere analizar. Se deja correr analizando la muestra. Al final son entregados los resultados e interpretados.

Capítulo III

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. Resultados y discusión

3.1 Potencial Z de las partículas funcionalizadas de las nanopartículas de TiO₂ P-25 (rutilo).

En la **figura 26** se observa la gráfica de potencial Z haciendo un barrido de pH, se le hizo un análisis tanto al TiO₂ S (dióxido de titanio silanizado) como TiO₂ SI (dióxido de titanio con imidazol). Los resultados que se nos muestran revelan que a pH bajos (3 a 5) el potencial Z se encuentra en un rango de 20 a -10 mV esto nos dice que serán propensas a aglomerarse, a pH muy ácidos. A partir de pH de 6 a 11 (pH alcalinos o neutro) el Potencial Z se encuentra de -30 a -50 mV, esto quiere decir, que la estabilidad de las partículas coloidales es buena, lo que significa que permanecerán dispersadas sin aglomerarse [52]. En otras palabras, en pH neutros o alcalinos las partículas modificadas no tienden a aglomerarse, dispersándose mejor, haciendo que se mezcle en el medio. En el caso del Potencial Z TiO₂ sin modificar aparece un rango de -10 a 10, esto quiere decir, que se aglomera en todo los puntos del barrido haciendo malo para hacer composites. Este resultado es positivo y nos permitió que se considerará usarlo para hacer composites en matrices poliméricas y analizar su cristalización.

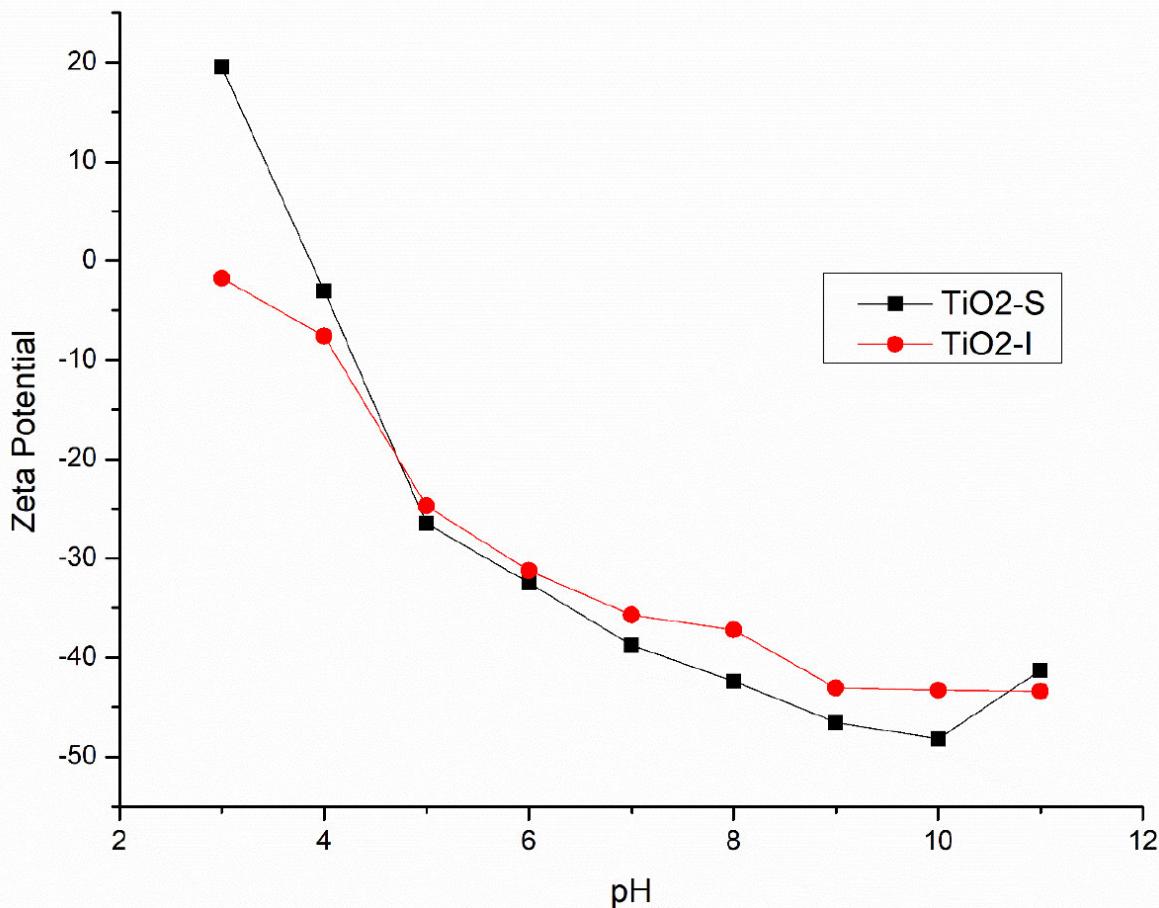


Figura 17 Potencial Z a diversos pH de las partículas funcionalizadas

3.2 Caracterización por RMN de ^{13}C de las nano partículas de TiO_2 P-25 (rutilo).

El RMN de ^{13}C se muestra en la **figura 27** mostró señales a δ : 158.15, 136.19, 60.25, 44.08, 22.71 y 10.87 ppm que corresponden a los carbonos de -CO₂R, imidazol (heteroaromáticos), C-OR, C-NR, CH (alcanos saturados) respectivamente, en contraste con los cambios químicos de los APTMS: 44, 27, 7 ppm. Esta técnica nos indica cómo está conformado la partícula de TiO_2 funcionalizado, viendo como el carbono que están presentes en el imidazol y el amino están interactuando en la muestra analizada de las nano partículas de TiO_2 P-25 (rutilo) funcionalizada.

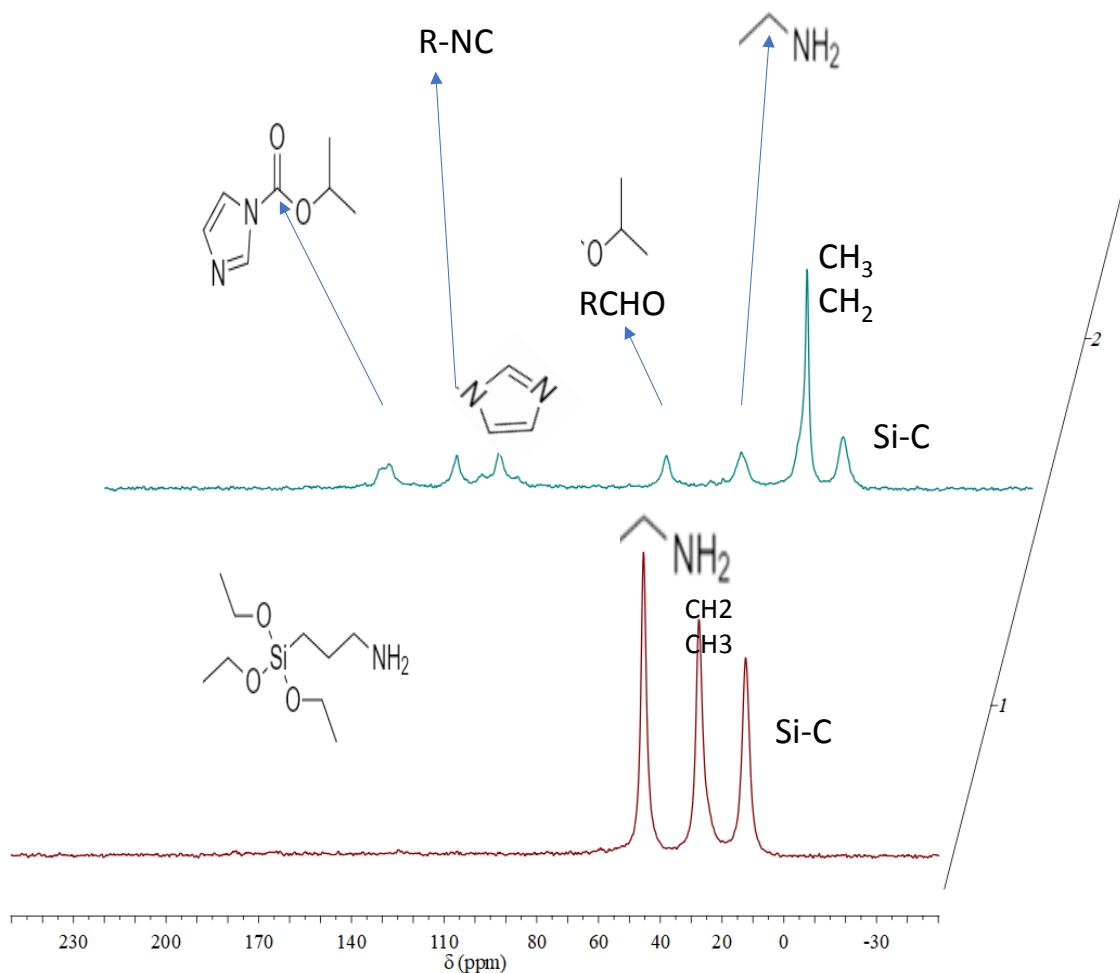


Figura 18 Espectro de RMN de ^{13}C de las partículas de TiO_2 funcionalizadas. 1) TiO_2S , 2) TiO_2SI ,

3.3 Caracterización por RMN de ^{29}Si

^{29}Si mostró señales a δ : -67 ppm que corresponde a la red de siloxano derivada de la hidrólisis del APTMS. Es importante notar la del cambio químico a -59 ppm que indica la presencia de OH que interactúa con el silicio como se informa en la literatura [5,68,69], como se muestra en la **figura 28**. Esta técnica nos indica cómo el silicio del APTMS se comporta, también cómo se logra apreciar que

existe una hidrólisis en O-Si donde se observa el entre cruzamiento de la red generada por el AMPTS por unirse a TiO_2 esto provocando la existencia de OH.

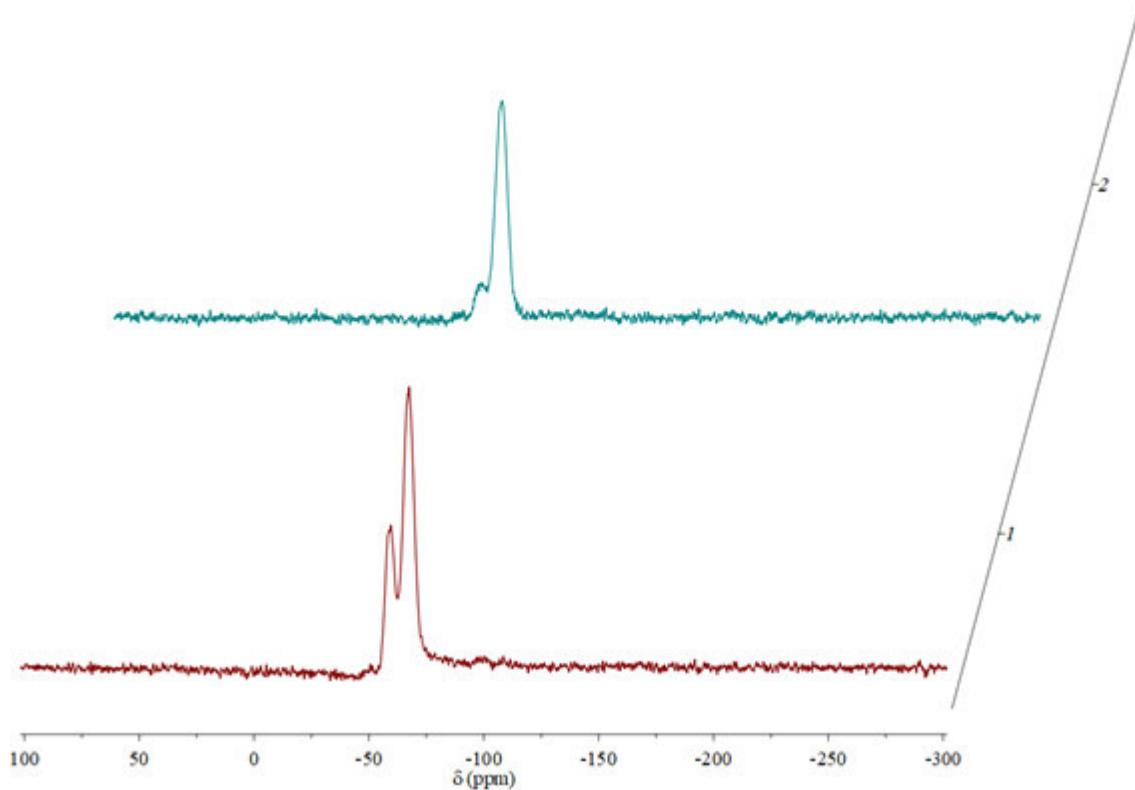


Figura 19 Espectro de RMN de ^{29}Si de las partículas de TiO_2 funcionalizadas. 1) TiO_2/S , 2) TiO_2/SI

3.4 Caracterización por FTIR.

Por su parte, en **figura 29**, las bandas principales en IR muestran señales a 3100 cm^{-1} son evidencia de la presencia de aminas cuya confirmación se presenta en las señales ubicadas en 1560 y 750 cm^{-1} , esta última observada principalmente en aminas primarias. Aquellos entre 2900 y 3000 cm^{-1} junto con los encontrados en 1470 y 1380 cm^{-1} confirman la presencia de grupos metilo, mientras que el pico ubicado en 1695 cm^{-1} junto con ambas señales ubicadas en 1260 y 1230 cm^{-1} son característicos de un carbonilo acetílico. Observando espásticamente el caso TiO_2 sin modificar en la región de 1000 a 400 cm^{-1} . Las bandas características de esta región están ubicadas a 500 y 760 cm^{-1} y se pueden asociar al grupo funcional $Ti-O-Ti$, la banda a 600 cm^{-1} también se puede asociar al modo vibracional del grupo $Ti-O$, las bandas alrededor de 560 y 674 cm^{-1} son características del rutilo. Al comparar el TiO_2 con TiO_2-S y TiO_2-I solo tiene en común en el área de 1000 a 400 cm^{-1} disminuyendo la intensidad (atenuando las vibraciones los enlace del titanio y el oxígeno), esto nos dice que si se logró acoplar con éxito el imidazol y el amino mostrando las señales ya mencionadas.

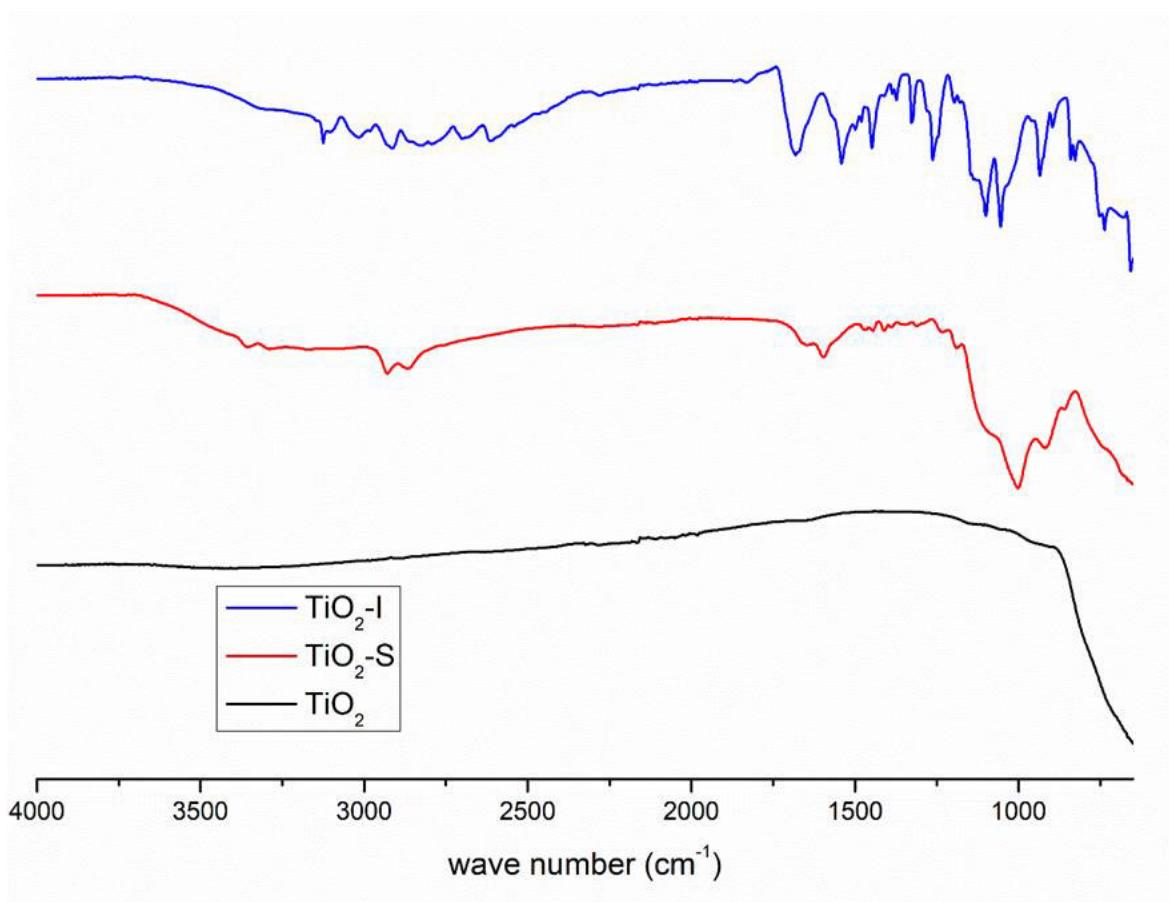


Figura 20 Espectros de FTIR de las partículas de TiO_2 funcionalizadas

3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras funcionalizadas

De la caracterización de DSC encontramos lo siguiente: se encontró que el exceso de APTMS y el isopropil 1H-imidazol-1-carboxilato se evaporaron en las curvas que corresponden a las partículas de TiO_2 funcionalizadas con APTMS ($\text{TiO}_2\text{-S}$) con una temperatura de 80 ° C. Por otro lado, la muestra funcionalizada con el imidazol mostró una reorganización de los anillos de imidazol en la estructura a 210 ° C. Las curvas se representan en la **figura 30**. En la gráfica se mostró que solo se evaporó el exceso de APTMS y de imidazol, el dióxido de titanio modificado no sufre variación alguna lo que se muestra es el exceso que contiene de las partículas del APTMS y el imidazol, en otras palabras no aumenta ni disminuye la resistencia del TiO_2 .

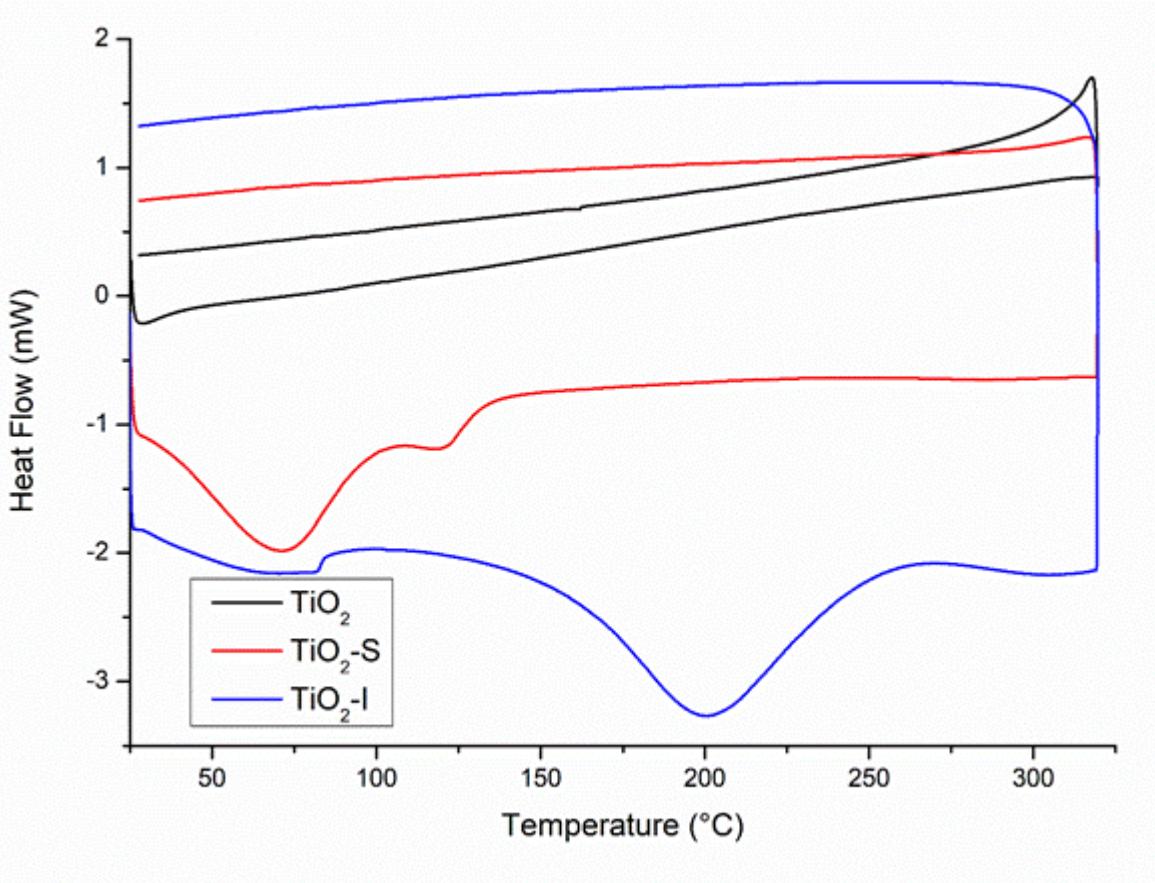


Figura 21 Curvas DSC de las diferentes partículas de TiO_2 funcionalizadas

3.6 Caracterización DRX de partículas de TiO_2

En la **figura 31** se puede ver claramente que el patrón de difracción de DRX disminuyó la intensidad de la señal, viéndose reducido el tamaño ligeramente por la capa de polisiloxano creada por la hidrólisis del APTMS. Esto indica que el método de funcionalización no genera capas de suficiente grosor que modifiquen las cualidades de TiO_2 . En el caso de la modificación de imidazol, la adición con del APTMS e imidazol es superficial, con lo que no cambió el patrón DRX debido que se notó que no hubo un ensanchamiento de los picos, lo que quiere decir, que no hubo un cambio de tamaño en el crista de TiO_2 , lo que indica que el recubrimiento de la partícula era muy delgado, como se muestra en la literatura [300].

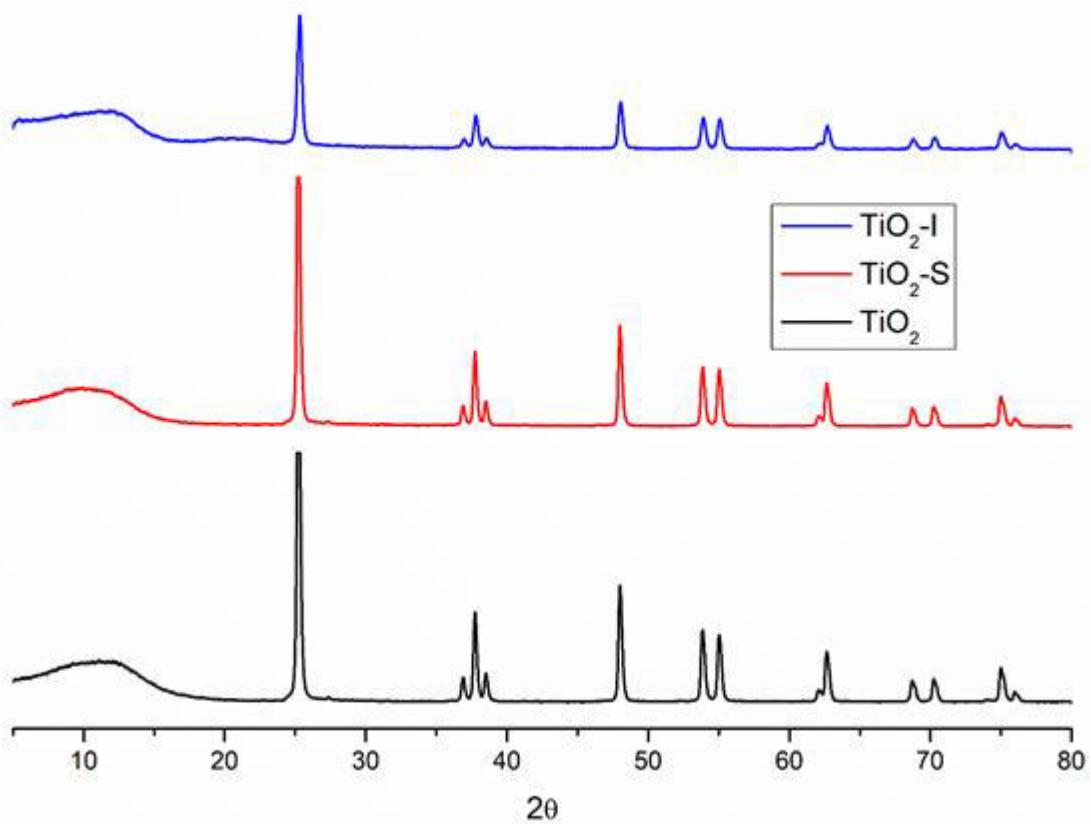


Figura 22 Patrón de difracción de partículas de TiO_2 modificadas.

3.7 Análisis: Cristalización no isotérmica de iPP.

El comportamiento de iPP y los compuestos modificados, como son iPP/ TiO_2 , iPP/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ e iPP/ $\text{TiO}_2\text{-SI}$ se realizó bajo un proceso de cristalización no isotérmica, donde se investigó a diferentes velocidades de enfriamiento (ϕ) (2,5, 5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). En la **figura 32** se representan los termogramas correspondientes a la evolución de la cristalinidad relativa en función del tiempo a diferentes velocidades de cristalización, es decir, se puede observar la evolución de la cristalización con respecto al tiempo para cada velocidad de cristalización, para comparar el iPP y los compuestos modificados, iPP/ TiO_2 , iPP/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ e iPP/ $\text{TiO}_2\text{-SI}$, donde se puede observar en el crecimiento de cristal relativo, mostrando que no existe un cambio al ingresar las partículas de TiO_2 y sus modificaciones con excepción de iPP/ $\text{TiO}_2\text{-S}$ disminuyendo el tiempo en la formación de cristales, pero sin embargo, el iPP, iPP/ TiO_2 , e iPP/ $\text{TiO}_2\text{-SI}$ se mantienen igual. Si se mide el flujo de calor en función de la temperatura, generalmente se observa un máximo. A velocidad de enfriamiento (ϕ) bajas, la velocidad de nucleación son bajas y a velocidad de enfriamientos altos la velocidad nucleación incrementa, donde podemos apreciar que solo disminuye el iPP/ $\text{TiO}_2\text{-SI}$, este comportamiento es común para un compuesto polimérico que contienen agentes externos que actúan como fillers y agentes nucleantes, favoreciendo la formación de estructura cristalinas mientras funciona como centro de nucleación para el alojamiento de las cadenas de polímeros durante este proceso. Por ultimo

las gráficas de cristalinidad relativa contra la temperatura muestran una semejanza relativa entre iPP, iPP/TiO₂, iPP/TiO₂-S e iPP/TiO₂-SI debido a que la cristalinidad del polímero no es afectada por la introducción del TiO₂. Con esta información podemos decir que al introducir el TiO₂ funcionalizado no afecta a la cristalización del iPP ya que se acopla perfectamente a la cadena polimérica y no contiene elementos que interaccionan con la cristalización en las diferentes velocidades de enfriamiento.

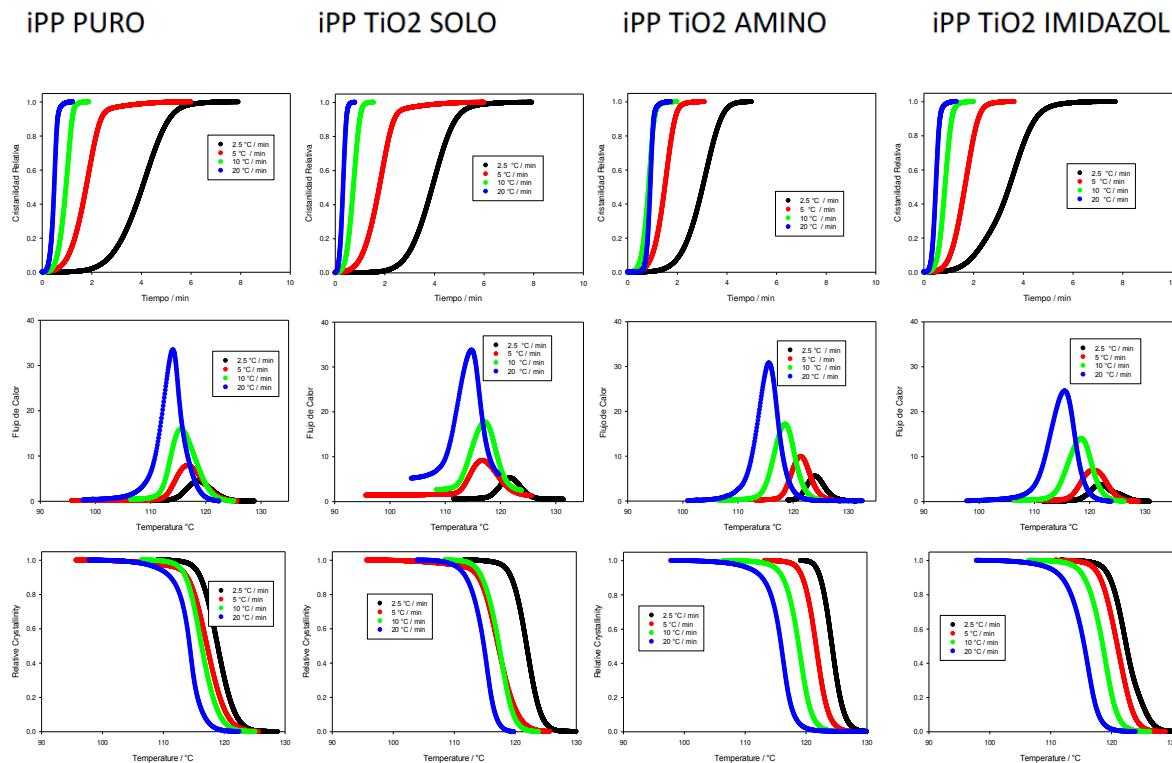


Figura 23 Cinética de cristalización no isotérmica.

La tabla 3 muestra los valores de los tiempos de cristalización, como también la temperatura de cristalización y el ΔH_c de cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento, esto se hizo para comparar las velocidades de enfriamiento de cada uno de los iPP, iPP/TiO₂, iPP/TiO₂-S e iPP/TiO₂-SI. Se puede apreciar a mayor velocidad de enfriamiento es menor el tiempo de cristalización, esto es para todos los casos. En la parte de la temperatura de cristalización entre mayor sea la velocidad de enfriamiento menor es la temperatura. De igual forma el ΔH_c a mayor velocidad de enfriamiento, menor es el ΔH_c . En la comparación de cada uno de los iPP, iPP/TiO₂, iPP/TiO₂-S e iPP/TiO₂-SI, la modificación superficial de estas partículas con el alcoxisilano disminuye los tiempos, mientras que la modificación con el imidazol se mantiene constante el número de cristales formados y permanecen prácticamente iguales al iPP puro. La temperatura de cristalización es muy semejante entre todos, sin cambios aparentes. En el caso del ΔH_c de los iPP/TiO₂, iPP/TiO₂-S e iPP/TiO₂-SI van disminuyendo, esto quiere decir que requiere menos J/g, pero en el caso del iPP puro es muy parecido al iPP/TiO₂-S. Con esto podemos deducir que permite un mayor control del proceso durante la extrusión o posterior aplicación, y también nos decir que al introducir el TiO₂ modificado, no afecta al iPP haciendo un perfecto agente nucleante.

Tabla 2 Efecto de la velocidad de enfriamiento bajo el proceso no isotérmico para los composites probados del iPP.

Φ / K	Neat iPP										$\Delta t_c / min$	$T_p / ^\circ C$	$\Delta H_c / J^*g^-1$
min^{-1}	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5	x=0.6	x=0.7	x=0.8	x=0.9	x=0.9			
t _c / min													
2.5	1.75	2.80	3.24	3.56	3.82	4.05	4.28	4.51	4.77	5.13	7.74	5.99	121.6 9
5	0.47	1.07	1.32	1.50	1.65	1.78	1.91	2.04	2.18	2.39	5.84	5.37	119.7 1
10	0.33	0.62	0.74	0.83	0.90	0.97	1.03	1.09	1.15	1.22	1.84	1.51	117.1 9
20	0.16	0.32	0.38	0.43	0.46	0.49	0.52	0.55	0.58	0.63	1.21	1.04	114.7 8
iPP/TiO ₂													
Φ / K	iPP/TiO ₂										$\Delta t_c / min$	$T_p / ^\circ C$	$\Delta H_c / J^*g^-1$
min^{-1}	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5	x=0.6	x=0.7	x=0.8	x=0.9	x=0.9			
2.5	1.99	2.89	3.26	3.51	3.72	3.92	4.11	4.31	4.54	4.87	7.76	5.77	118.5 2
5	0.47	1.07	1.32	1.50	1.65	1.78	1.91	2.04	2.18	0.90	5.84	5.37	116.7 1
10	0.21	0.45	0.55	0.62	0.68	0.74	0.79	0.85	0.91	1.00	1.51	1.30	115.5 4
20	0.08	0.18	0.23	0.26	0.29	0.32	0.35	0.38	0.41	0.46	0.77	0.70	114.0 5
iPP/TiO ₂ -S													
Φ / K	iPP/TiO ₂ -S										$\Delta t_c / min$	$T_p / ^\circ C$	$\Delta H_c / J^*g^-1$
min^{-1}	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5	x=0.6	x=0.7	x=0.8	x=0.9	x=0.9			
2.5	1.28	2.11	2.45	2.68	2.86	3.03	3.19	3.35	3.53	3.77	4.93	3.64	123.9 3
5	0.53	1.00	1.18	1.31	1.41	1.50	1.59	1.68	1.78	1.92	3.03	2.50	121.4 1
10	0.30	0.56	0.66	0.73	0.79	0.85	0.90	0.95	1.01	1.09	1.94	1.64	118.5 3
20	0.59	0.75	0.81	0.85	0.89	0.92	0.95	0.97	1.01	1.06	1.71	1.12	115.6 3
iPP/TiO ₂ -SI													
Φ / K	iPP/TiO ₂ -SI										$\Delta t_c / min$	$T_p / ^\circ C$	$\Delta H_c / J^*g^-1$
min^{-1}	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5	x=0.6	x=0.7	x=0.8	x=0.9	x=0.9			
2.5	1.08	2.04	2.53	2.91	3.20	3.44	3.67	3.89	4.15	4.51	7.53	6.45	121.9 76.84
5	0.59	1.07	1.27	1.42	1.54	1.66	1.77	1.89	2.02	2.20	3.57	2.98	120.6 3

10	0.31	0.56	0.67	0.74	0.80	0.86	0.91	0.97	1.04	1.14	1.95	1.65	118.5 4	74.77
20	0.18	0.32	0.38	0.42	0.46	0.49	0.52	0.55	0.59	0.65	1.27	1.09	115.4 8	72.84

En la Tabla 4, se muestra los parámetros del análisis de Jeziorny. El valor n suele ser un valor entero y depende del mecanismo de cristalización, que permanece casi constante para la muestra con Imidazol estudiada, donde nos dice la dimensionalidad de crecimiento, tipo de nucleación y rapidez de crecimiento.

Los valores de Z_c se incrementan al aumentar ϕ en cada muestra, lo que indica que la tasa de cristalización de iPP y sus composites en una ϕ más rápida son más altos y en una ϕ lenta son más baja. Para este caso la diferencia fue mínima para todas las muestras. Para el caso de Z_t sucede lo mismo. El tipo de nucleación en todos los casos es del tipo esférico. Esto se puede concluir que la cristalización y el tamaño de este depende de agentes nucleantes como el TiO_2 y sus composites favoreciendo la velocidad de la cristalización como su tamaño.

Se demuestra que el compuesto iPP/ TiO_2 -SI presenta tasas de n casi constantes en comparación con el iPP puro. Sin embargo, los compuestos con TiO_2 no modificados exhiben diferencias con los compuestos iPP- TiO_2 -S que tiene valores mayores, en este orden de valores se vuelve a presentar cuando se funcionaliza con imidazoles. Al momento esto nos indica que las ventajas observadas por la modificación con alcóxido se pierden en cierta medida cuando los materiales son modificados con imidazoles, lo que implicaría que el hetero anillo del imidazol se vuelve un impedimento que cambia la actividad superficial al momento de que las cadenas de iPP cristalicen. Los Z_c son constantes entre sí, esto quiere decir, que la cristalización del iPP y modificado con el TiO_2 (con sus composites) no afecta.

Tabla 3 Modelo Jeziorny del iPP

Sample		Cooling Rate / K min ⁻¹	n	Z _t	Z _c
Neat iPP	2.5	6	0.0006	0.05	
	5	3	0.07	0.60	
	10	4	0.84	0.98	
	20	4	19.14	1.16	
Sample		Cooling Rate / K min ⁻¹	n	Z _t	Z _c
iPP/TiO₂	2.5	6	0.0002	0.03	
	5	4	0.07	0.60	
	10	4	2.25	1.08	
	20	3	28.71	1.18	
Sample		Cooling Rate / K min ⁻¹	n	Z _t	Z _c

iPP/TiO₂-S	2.5	5	0.0018	0.08
	5	5	0.10	0.63
	10	4.	1.50	1.04
	20	5	1.54	1.02
Sample				
	Cooling Rate / K min ⁻¹	n	Z _t	Z _c
iPP/TiO₂-SI	2.5	4	0.0059	0.13
	5	4	0.08	0.60
	10	4	1.35	1.03
	20	4	16.29	1.15

En la Tabla 5 se muestra los análisis de modelo de Mo donde F(t) es un parámetro relacionado con la velocidad de enfriamiento. Los valores de F(t) aumentan con la cristalinidad, indicando que a mayor tiempo de cristalización es necesaria una mayor velocidad de enfriamiento para alcanzar un porcentaje de cristalinidad más alto. Esto implica que, en el proceso de formación de los cristales, el movimiento de las cadenas moleculares es cada vez más lento, dificultando la formación de otros nuevos. Como puede observarse en la tabla 5, los valores de a se mantienen prácticamente constantes.

En el caso de iPP/TiO₂-S siendo los valores más alto, en comparación de los otros, esto hace que requiera más tiempo para cristalizar (a mayores velocidades de enfriamiento), que los demás. Siendo el de los valores más bajos iPP/TiO₂ esto quiere decir que requiere menor tiempo. El iPP y el iPP/TiO₂-S sus valores son iguales, donde podemos concluir que el imidazol no afecta a la cristalización del iPP y es un compuesto estable.

Tabla 4 Modelo Mo (Combinación Avrami–Ozawa) del iPP.

X _t /%	10	30	50	70	90
Neat iPP					
F(t)	6.22	8.30	9.63	10.80	12.34
a	0.96	0.99	1.00	1.00	0.99
X _t /%	10.00	30.00	50.00	70.00	90.00
iPP/TiO₂					
F(t)	5.44	6.86	7.85	8.82	8.13
a	0.75	0.80	0.83	0.85	0.80
X _t /%	10.00	30.00	50.00	70.00	90.00
iPP/TiO₂-S					
F(t)	6.80	9.25	10.99	12.64	14.94
a	1.31	1.38	1.40	1.41	1.41

	X _t /%	10.00	30.00	50.00	70.00	90.00
iPP/TiO₂-SI						
F(t)		5.45	7.58	8.92	10.19	12.06
a		1.12	1.07	1.06	1.06	1.07

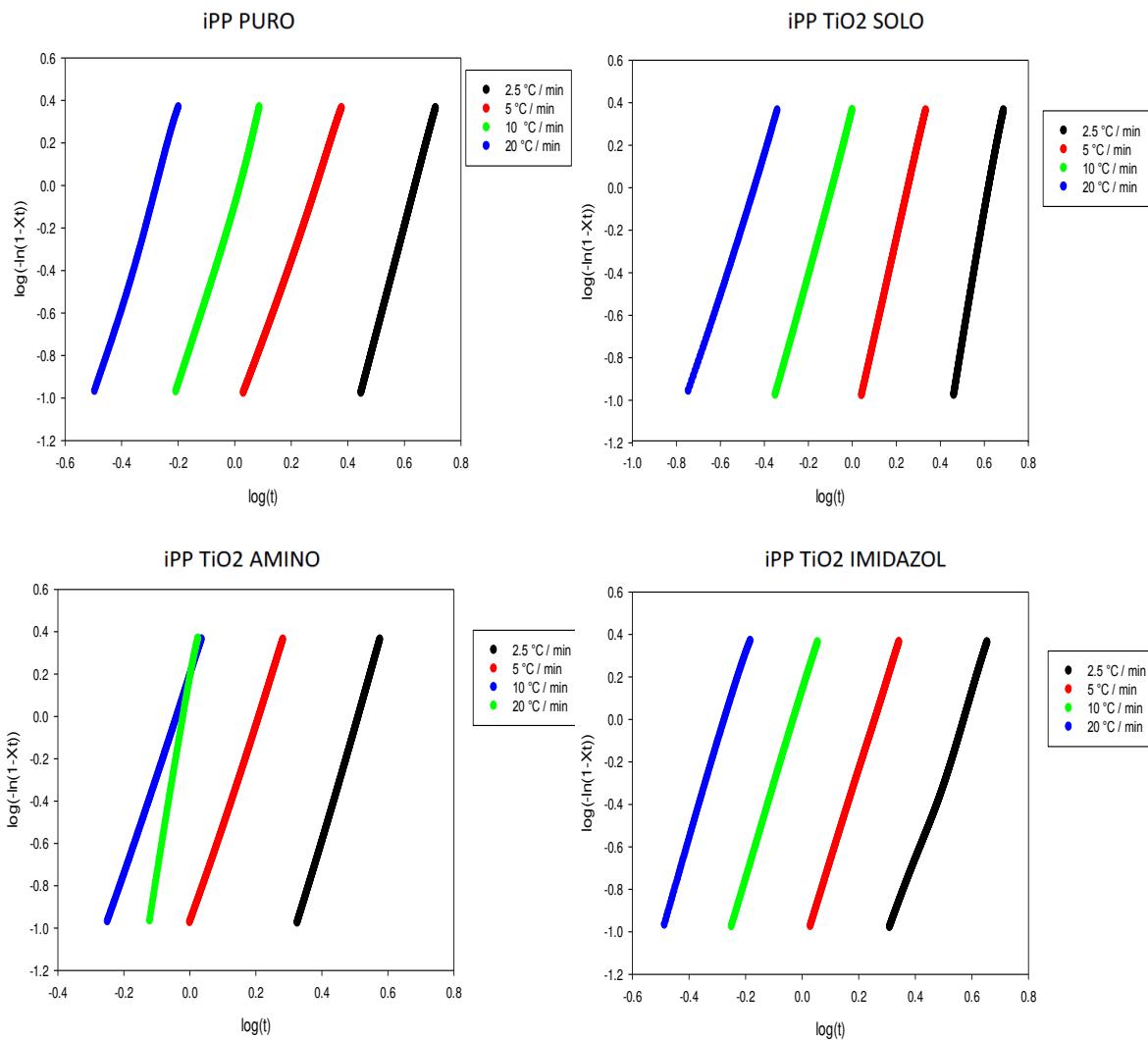


Figura 24 Grafica de Log (-Ln (1-X_t)) vs log (t) para compuestos iPP.

3.8 Análisis de cristalización no isotérmica del PLA.

También se hizo un análisis a otro polímero siendo ahora el caso del PLA y sus composites con TiO₂. El PLA y sus composites con TiO₂ modificado se investigaron bajo diferentes velocidades de enfriamiento 2.5, 5, 10 y 20 °C min⁻¹. Se calculó las curvas de cristalización como función de la temperatura, a cada velocidad de enfriamiento (ϕ).

En la **figura 34**, se representan los termogramas del PLA puro con los composites de TiO₂ y se puede apreciar la evolución de la cristalización con respecto al tiempo para cada velocidad de cristalización (PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S y PLA/TiO₂-SI), donde se aprecia que no existe un cambio al ingresar las partículas de TiO₂ en comparación con el PLA y el PLA/TiO₂-SI, al introducir el PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S se reduce el tiempo de cristalización con respecto al PLA sin modificar, esto se puede concluir que el óxido de titanio si reduce el tiempo de cristalización. Si se mide el fuljo de calor en función de la temperatura se observa el máximo. A velocidad de enfriamiento bajas la velocidad de nucleación son bajas y a velocidad de enfriamientos altos la velocidad de nucleación son altas, se puede apreciar que PLA/TiO₂-S es el pico más grande en menos temperaturas pero no es un cambio significativo comparada con los demás, con respecto a PLA, PLA/TiO₂ y PLA/TiO₂-SI no tiene cambios entre ellos, este comportamiento es común para un compuesto polimérico que contienen agentes externos que actúan como fillers y agentes nucleantes, favoreciendo la formación de estructura cristalinas mientras funciona como centro de nucleación para el alojamiento de las cadenas de polímeros durante este proceso. Por ultimo las gráficas de cristalinidad relativa contra la temperatura muestran una semejanza entre PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI debido a que la cristalinidad del polímero no es afectada por la introducción del TiO₂, en otras palabras, el TiO₂ modificado es un exente agente nucleante debido a que se acoplo correctamente a la cadena Polimérica del PLA y no tiene elementos interactúa con la cristalización.

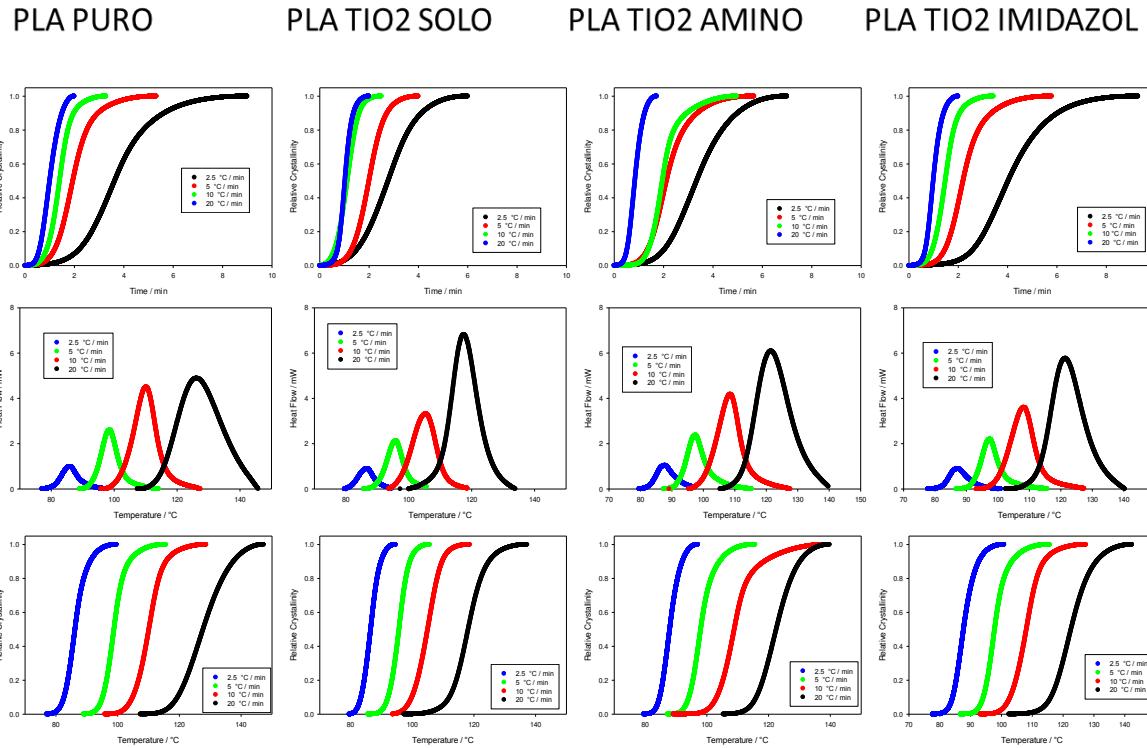


Figura 25 Cinética de cristalización no isotérmica del PLA

En la tabla 6 se muestran los valores de los tiempos de cristalización, como también la temperatura de cristalización y el ΔH_c de cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento, esto se hizo para comparar las velocidades de enfriamiento de cada uno del PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI. En todos los casos aparece que a mayor velocidad de enfriamiento es menor el tiempo de cristalización y viceversa, al ser menor la velocidad de enfriamiento. En T_c a mayor sea la velocidad de enfriamiento es menor la temperatura que se requiere para la cristalización. De igual forma al comparar entre el PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI son iguales, no existe diferencia entre ellos. Y por último el ΔH_c a mayor velocidad de enfriamiento, menor es el ΔH_c . En la comparación de cada uno del PLA y el TiO₂ con sus composites, los valores son muy parecidos y no existe un cambio muy significativo entre ellos, esto quiere decir que el ΔH_c mostrado en este análisis no cambia y tiene la misma estabilidad térmica en todos los casos estudiados. Con esto podemos deducir que permite un mayor control del proceso durante la extrusión o posterior aplicación, y también nos decir que al introducir el TiO₂ modificado, no afecta al PLA haciendo un perfecto agente nucleante.

Tabla 5 Efecto de la velocidad de enfriamiento bajo el proceso no isotérmico para los composites probados del PLA

$\phi / K \text{ min}^{-1}$	Neat PLA												$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$
	t_c / min												$\Delta t_c / \text{min}$
	x=0.0	x=0.	x=0.9		$T_p / {}^\circ\text{C}$								
	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9		
2.5	1.06	2.23	2.71	3.05	3.35	3.63	3.93	4.29	4.79	5.64	8.90	7.85	86
													20.3
													9

5	0.63	1.23	1.47	1.65	1.80	1.94	2.09	2.27	2.51	2.97	5.25	4.62	98.6	28.1 1
10	0.48	0.90	1.08	1.21	1.31	1.40	1.50	1.60	1.74	1.98	3.25	2.77	110.1 6	31.7 5
20	0.32	0.60	0.73	0.83	0.91	1.00	1.10	1.20	1.33	1.77	1.98	1.66	126.2 6	33.2
<hr/>														
Φ / K min⁻¹	PLA / TiO₂										Δt_c / min	T _p / °C	ΔH_c / J*g ⁻¹	
<i>t_c / min</i>														
	x=0.0 1	x=0. 1	x=0. 2	x=0. 3	x=0. 4	x=0. 5	x=0. 6	x=0. 7	x=0. 8	x=0. 9	x=0.9 9			
2.5	0.64	1.54	1.96	2.26	2.53	2.78	3.02	3.29	3.62	4.14	5.94	5.30	86.74	22.8
5	0.75	1.31	1.56	1.73	1.87	2.00	2.13	2.27	2.45	2.73	3.96	3.21	95.91	25.3 5
10	0.23	0.62	0.79	0.92	1.02	1.12	1.21	1.31	1.43	1.60	2.47	2.24	105.3 4	28.0 6
20	0.40	0.74	0.84	0.91	0.97	1.02	1.08	1.15	1.24	1.37	1.98	1.58	117.5	30.5 4
<hr/>														
Φ / K min⁻¹	PLA/TiO₂-S										Δt_c / min	T _p / °C	ΔH_c / J*g ⁻¹	
<i>t_c / min</i>														
	x=0.0 1	x=0. 1	x=0. 2	x=0. 3	x=0. 4	x=0. 5	x=0. 6	x=0. 7	x=0. 8	x=0. 9	x=0.9 9			
2.5	1.07	2.06	2.48	2.79	3.07	3.34	3.63	3.96	4.38	5.00	6.94	5.86	87.76	26.3 2
5	0.79	1.38	1.63	1.81	1.96	2.12	2.29	2.50	2.82	3.37	5.59	4.80	97.55	30.5 4
10	0.94	1.41	1.60	1.74	1.85	1.96	2.07	2.20	2.43	2.95	4.91	3.98	108.4 9	37.5
20	0.28	0.53	0.63	0.71	0.77	0.84	0.91	0.99	1.09	1.24	1.70	1.42	121.4 3	40.6 4
<hr/>														
Φ / K min⁻¹	PLA / TiO₂-SI										Δt_c / min	T _p / °C	ΔH_c / J*g ⁻¹	
<i>t_c / min</i>														
	x=0.0 1	x=0. 1	x=0. 2	x=0. 3	x=0. 4	x=0. 5	x=0. 6	x=0. 7	x=0. 8	x=0. 9	x=0.9 9			
2.5	1.48	2.64	3.09	3.42	3.73	4.03	4.35	4.74	5.25	6.03	9.18	7.70	87.18	23.6 6
5	0.89	1.48	1.73	1.90	2.05	2.20	2.36	2.55	2.83	3.35	5.71	4.82	97.43	27.5 3
10	0.55	0.97	1.15	1.27	1.38	1.48	1.58	1.68	1.82	2.07	3.39	2.84	108.2 1	33.4 5
20	0.39	0.68	0.78	0.86	0.92	0.99	1.06	1.14	1.25	1.42	1.98	1.59	121.5	33.5 8

En la Tabla 7, es el análisis de Jeziorny para las muestras estudiadas, donde muestran la dimensionalidad de crecimiento, tipo de nucleación y rapidez de crecimiento.

Los valores de Z_c se incrementan al aumentar φ en cada muestra, entre más rápida sea el φ, son los valores más altos y en una φ lenta los valores son más bajos. Para los valores de Z_c de las muestras PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI son prácticamente iguales, esto nos indica que la

modificación por el imidazol y su hetero anillo se vuelve un impedimento que calma los radicales libres de la superficie. Como los valores de Z_c son constantes entre sí, la cristalización del PLA y el PLA modificado con TiO_2 no es afectada. El Z_t aumenta con respecto al incremento de ϕ , como también pasa con el Z_c . El tipo de nucleación en todos los casos es del tipo esférico, en cada uno de ellos sin excepción. Las muestras PLA, PLA/ TiO_2 , PLA/ TiO_2 -S e PLA/ TiO_2 -SI presentan tasas de n casi constantes. Al final esto se puede concluir que la cristalización y el tamaño de este depende de agentes nucleantes como el TiO_2 y sus compositos favoreciendo la velocidad de la cristalización como su tamaño sin afectar las propiedades que tiene el PLA.

Tabla 6 Parámetros cinéticos no isotérmicos del modelo Jeziorny para PLA

Sample				
	Cooling Rate / K min ⁻¹	N	Z_t	Z_c
Neat PLA	2.5	3	0.008	0.15
	5	4	0.06	0.57
	10	4	0.17	0.84
	20	3	0.65	0.98
Sample				
	Cooling Rate / K min ⁻¹	n	Z_t	Z_c
PLA /TiO_2	2.5	3	0.008	0.14
	5	4	0.06	0.59
	10	4	0.17	0.80
	20	3	0.65	1.0
Sample				
	Cooling Rate / K min ⁻¹	n	Z_t	Z_c
PLA/TiO_2-S	2.5	3	0.0099	0.16
	5	3	0.05	0.54
	10	4	0.04	0.72
	20	4	1.20	1.01
Sample				
	Cooling Rate / K min ⁻¹	n	Z_t	Z_c
PLA/TiO_2-SI	2.5	4	0.0038	0.11
	5	4	0.03	0.50
	10	4	0.13	0.81
	20	4	0.64	0.98

Al aplicar la ecuación. (7) a los datos de cristalización, se obtuvo una buena dependencia lineal entre $\ln F(t)$ y $\ln \phi$. Esta observación confirma la aplicabilidad del modelo de Mo para PLA que se muestra

en la tabla 8. En la tabla 8 muestra los valores F(t) que es un parámetro relacionado con la velocidad de enfriamiento. “a” es una constante del modelo de Mo. Los valores de F(t) obtenidos muestran un aumento de la cristalinidad con respecto al aumento del tiempo, esto quiere decir, que a mayor tiempo de cristalinidad se requiere mayor velocidad de enfriamiento para alcanzar un buen porcentaje de cristalinidad. Esto implica que en el proceso de formación de cristales del PLA el movimiento de las cadenas es cada vez más lento, dificultando la formación de más cristales. Los valores de “a” se mantienen constantes entre ellos.

Puede ser visto que el compuesto del PLA puro presenta tasas de cristalización constantes en comparación con los demás. Sin embargo, los compuestos con TiO₂-S presentan tasa de cristalización casi constante exhibiendo diferencias con los compuestos TiO₂-SI, que tiene valores muy diferentes. Esto nos indica que las ventajas observadas por la modificación con alcóxido son muy notorias, cuando los materiales son modificados con imidazoles implica que el hetero anillo del imidazol se vuelve un impedimento que cambia la actividad.

Tabla 7 Parámetros cinéticos no isotérmicos del modelo Mo (Combinación Avrami–Ozawa) para PLA

X _t /%	10	30	50	70	90
Neat PLA					
F(t)	8.27	13.49	17.80	22.85	37.30
a	1.60	1.60	1.61	1.60	1.63
X _t /%	10.00	30.00	50.00	70.00	90.00
PLA /TiO₂					
F(t)	6.83	12.23	16.43	20.93	28.50
a	1.77	1.85	1.82	1.79	1.74
X _t /%	10.00	30.00	50.00	70.00	90.00
PLA /TiO₂-S					
F(t)	9.23	13.65	17.44	22.20	31.12
a	1.41	1.45	1.47	1.49	1.44
X _t /%	10.00	30.00	50.00	70.00	90.00
PLA /TiO₂-SI					
F(t)	10.10	14.79	18.32	22.29	30.17
a	1.52	1.51	1.49	1.46	1.42

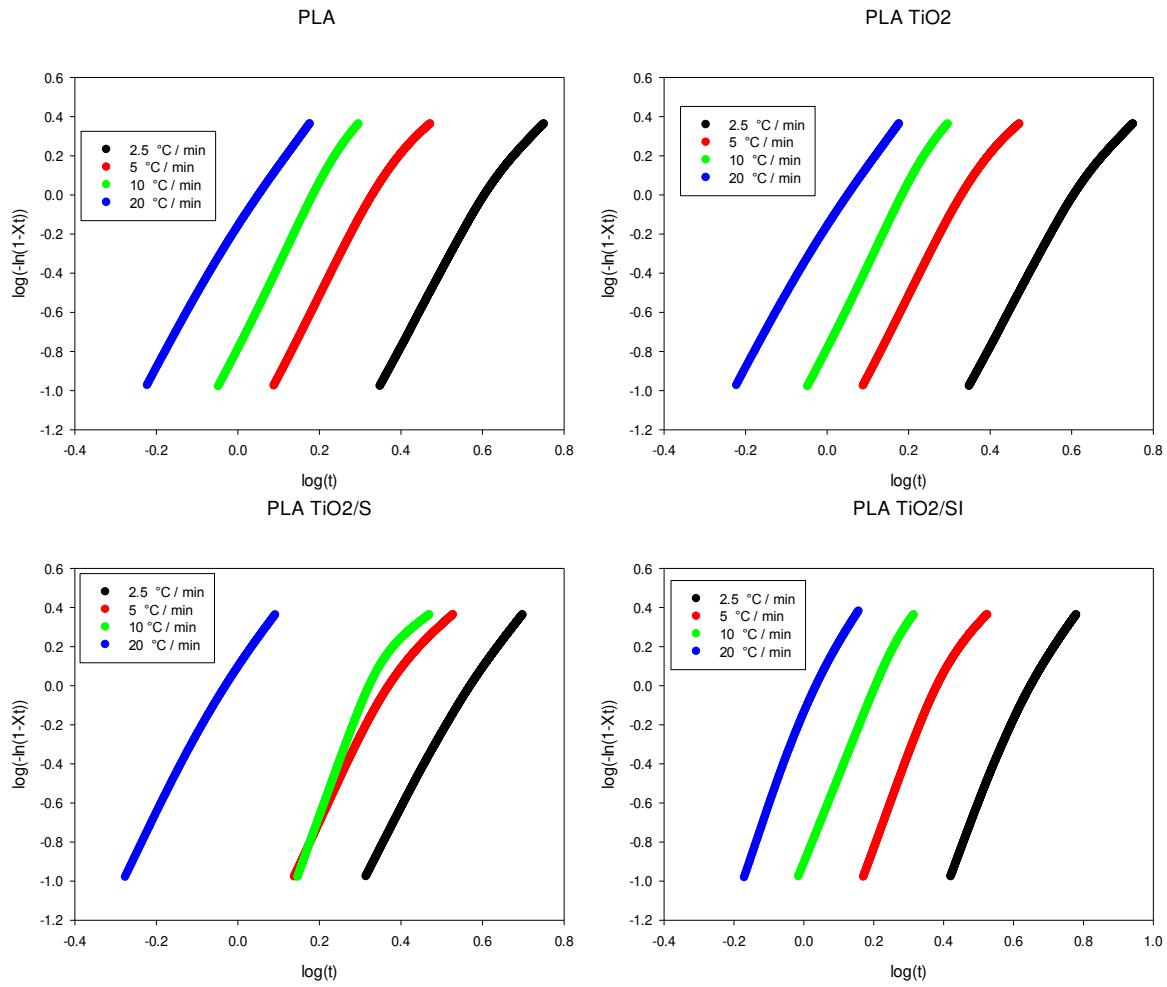


Figura 26 Grafica de Log(-Ln(1-Xt)) vs log (t) para compuestos PLA.

3.9 Degradación del PLA expuesto a rayos UV, caracterizadas con FTIR y AFM

3.9.1 Degradación del PLA con nanopartículas de TiO_2 P-25 (rutilo) caracterizadas con FTIR

Para medir la degradación del PLA y PLA modificado en películas con un grosor 1.2 mm con un tamaño de 0.5 cm por 0.5 cm (en todo los casos), fueron expuestos a 96 horas a una luz ultravioleta (se utilizó un lámpara para secado de uñas con especificaciones: potencia: 9W, longitud de onda: 365 nm, calor emitido = 92160 J a una distancia de 5 cm de la muestra y el foco), para poder ser comparada con PLA y PLA modificado sin degradación (0 horas). Luego a cada uno se analizó con ATR en el infrarrojo. En la figura 36 y figura 37 se muestra la comparación de la degradación del PLA con nano partículas de TiO_2 Degussa P-25 en su forma cristalina de rutilo con un tamaño de partícula <25 nm.

De acuerdo con la literatura [281-288] los puntos de nuestro interés o los más importantes son: 3501, 1750, 1450, 1368, 1220, 1000, 870, 750 cm^{-1} . La señal correspondiente a la banda relacionada con hidroperóxidos y grupos hidroxilo (3500 cm^{-1}), muestra que el PLA puro aumentó su intensidad a lo

largo de las 96 horas, mientras que el PLA / TiO₂ disminuyó, esto debido a la fotodegradación. Las muestras silanizadas y con imidazol dan un rango de intensidad más bajo, siendo el imidazol el más bajo de todos. Esto indica que el imidazol está inhibiendo la dissociación del agua. Las bandas de estiramiento de los CH₂ y CH₃ en la región 3000 y 2950 cm⁻¹ dan señales más intensas en las muestras del PLA puro y del PLA / TiO₂ que las muestras funcionalizadas. En el caso del imidazol, mantuvo la intensidad, mientras que las otras muestras indicaron una mayor interacción con la luz. En la región de 2350 a 1900 cm⁻¹ mostró una variación con el tiempo, lo que indica que el proceso de la liberación de radicales se está llevando a cabo, formando alquenos o triples insaturaciones en la cadena de PLA a medida que pasa el tiempo. Sin embargo, las señales indican que este fenómeno no es constante y puede disminuir para luego aumentar. Las muestras del PLA puro, las muestras silanizadas y las muestras funcionalizadas con el imidazol, tuvieron el menor cambio con el tiempo, siendo el imidazol el más constante en la evolución de las señales, lo que indica una posible restricción de los radicales libres. En las señales de la región de 2000 a 1000 cm⁻¹ mantuvieron sus intensidades a lo largo del tiempo, mostrando un comportamiento similar siendo la muestra de imidazol la que menos cambios tiene. Finalmente, en la región de 1000 a 650 cm⁻¹ que están asociadas a la cristalinidad de la cadena, se observa que las muestras hubo un gran cambio muy significativo, se observa que la muestra con un cambio a lo largo de las 96 horas es el PLA / TiO₂, con mayor porcentaje de crecimiento de señal. las muestras de PLA, PLA / TiO₂-S y PLA / TiO₂-SI si hay aumento de señal, es decir, en su cristalinidad hubo un pequeño cambio. Sobre la base de este análisis, el uso de los imidazoles en óxido de titanio su forma cristalina de rutilo, como inhibidores de la fotodegradación es una ruta prometedora para mejorar la vida útil de los polímeros en exteriores.

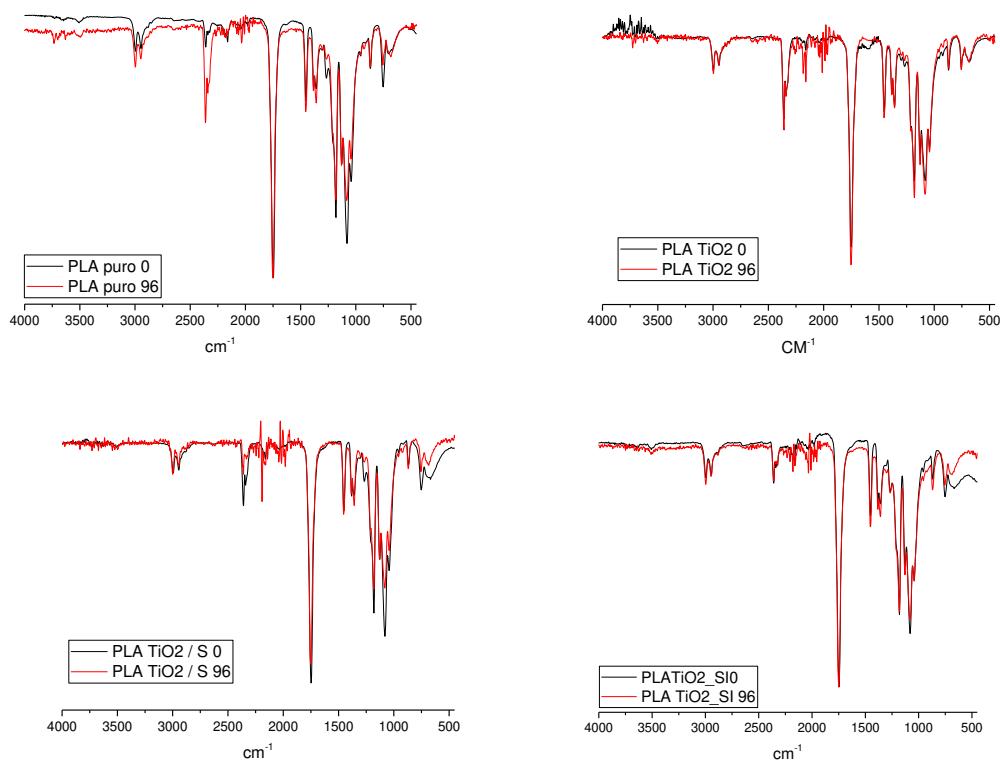


Figura 27 Graficas normalizadas de los espectros FTIR de los compuestos PLA / TiO₂ (rutilo) a 0 horas y 96 horas

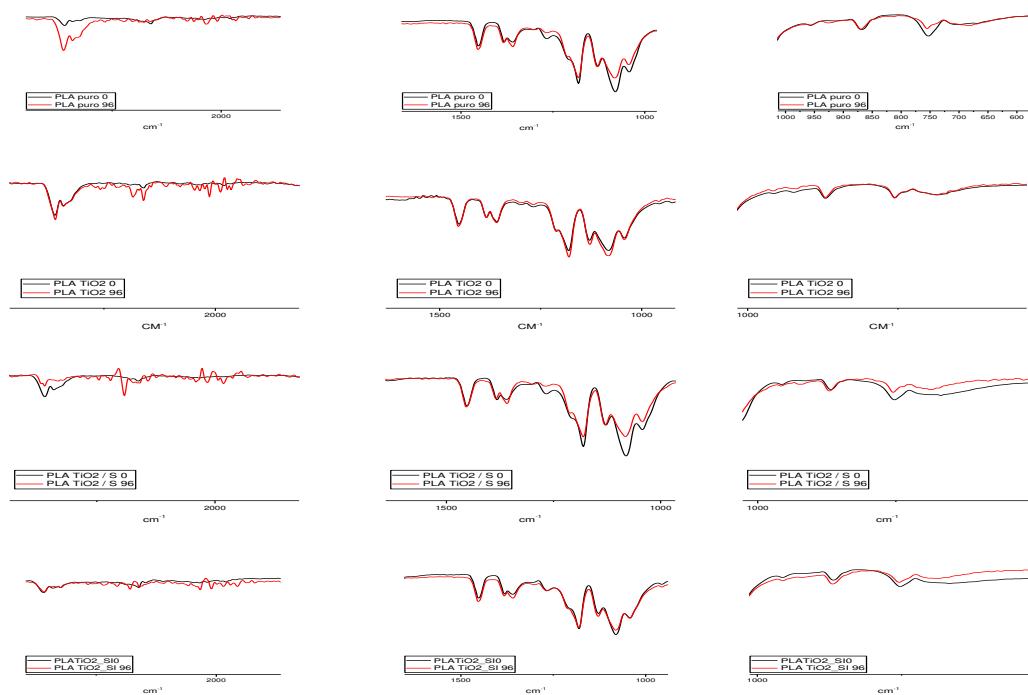


Figura 28 graficas normalizadas de los espectros de FTIR con zoom en varias regiones (2400-1900 cm⁻¹, 1700-1000 cm⁻¹ y 1000-600 cm⁻¹) para los compuestos PLA / TiO₂ (rutilo).

3.9.2 Degradación del PLA con nano partículas de TiO₂ R-104 (anatasa) caracterizadas con FTIR

Se realizó también la degradación del PLA, pero en este caso fue modificado con TiO₂ DuPont Ti-Pure R-104 en su forma cristalina de anatasa. Igual que en el anterior punto fue expuesto a 96 horas a una luz ultravioleta para controlar la degradación, y así poder comprada con PLA y sus composites no degradados (0 horas). Se analizó con ATR en el infrarrojo. En la **figura 38** y **figura 39** se muestra la comparación de la degradación del PLA con nano partículas de TiO₂ R-104 en su forma de anatasa.

Como ya sea mencionado anterior mente, se retomará los puntos en las señales más importantes (3501, 1750, 1450, 1368, 1220, 1000, 870, 750 cm⁻¹) para ver si existe una degradación en el material. La señal de 3500 cm⁻¹ donde se encuentran los hidroperóxidos y los grupos hidroxilo muestran en el PLA puro un aumento en su intensidad a 96 horas, mientras el PLA/TiO₂ se ve una clara disminución, esto debido a la fotodegradación. Las muestras de PLA/TiO₂-S y PLA/TiO₂-SI da una señal más baja, siendo el PLA/TiO₂-SI más bajo de todos. Podemos concluir de esto, que el imidazol está inhibiendo la disociación del agua como era de esperarse. Las muestras del PLA puro y PLA/TiO₂ dan más intenso las señales en 3000 y 2900 cm⁻¹ correspondientes del estiramiento de los CH₂ y CH₃ siendo el menos intenso en las señales de PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI. El imidazol fue el menos intenso tanto a 0 horas como a 96 horas, es decir, que las otras muestras interactúan más con los rayos UV. En la región de 2350 a 1900 cm⁻¹ mostró una variación con el tiempo, lo que indica que el proceso de la liberación de radicales se está llevando a cabo, formando alquenos o triples insaturaciones en la cadena de PLA a medida que pasa el tiempo. Las muestras del PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI, tuvieron el menor cambio con el tiempo, siendo el PLA/TiO₂-SI el más constante, lo que indica una posible disminución de los radicales libres. En las señales de la región de 2000 a 1000 cm⁻¹ mantuvieron sus señales intensas incluso a las 96 horas. Finalmente, en la región de 1000 a 650 cm⁻¹ que están asociadas a la cristalinidad de la cadena, que se observa que la muestra con cambios a lo largo del tiempo es el PLA puro que disminuyó con el tiempo de manera visible. Las muestras de PLA / TiO₂-S y PLA / TiO₂-SI y su cristalinidad hubo cambios considerables, sobre todo el de PLA /TiO₂, donde mostro un mayor porcentaje de su intensidad en la señal. Sobre la base de este análisis, el uso de los imidazoles como inhibidores de la fotodegradación [281-288].

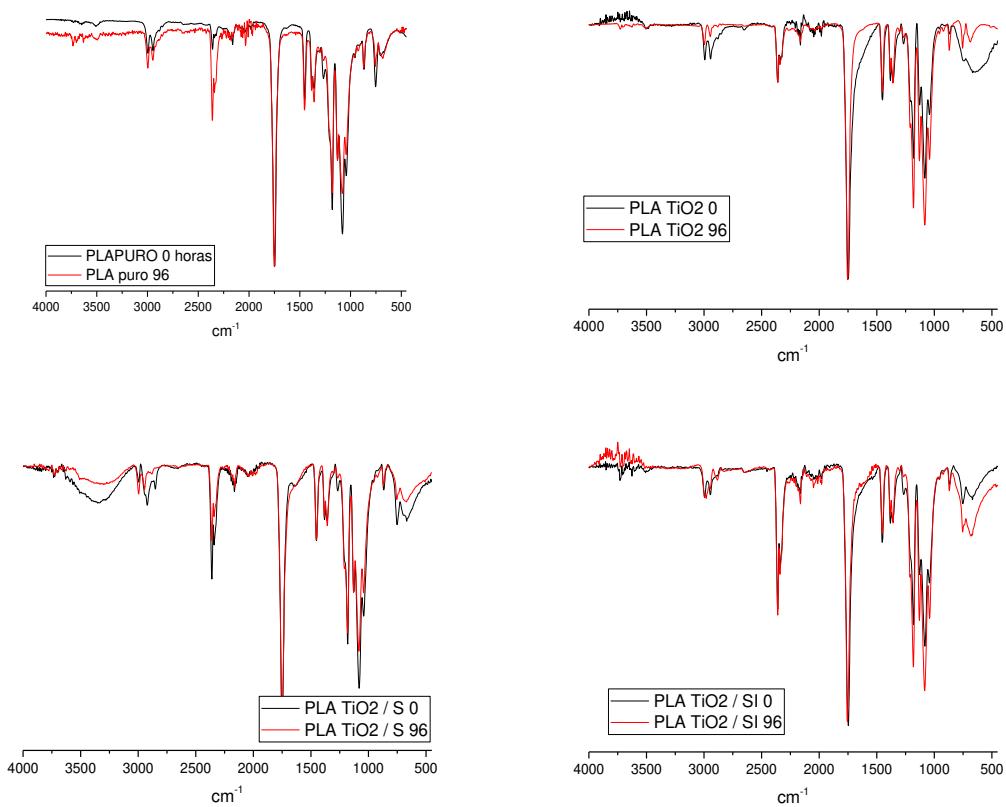


Figura 29 Graficas normalizadas de los espectros FTIR de los compuestos PLA / TiO₂ (anatasa) a 0 horas y 96 horas

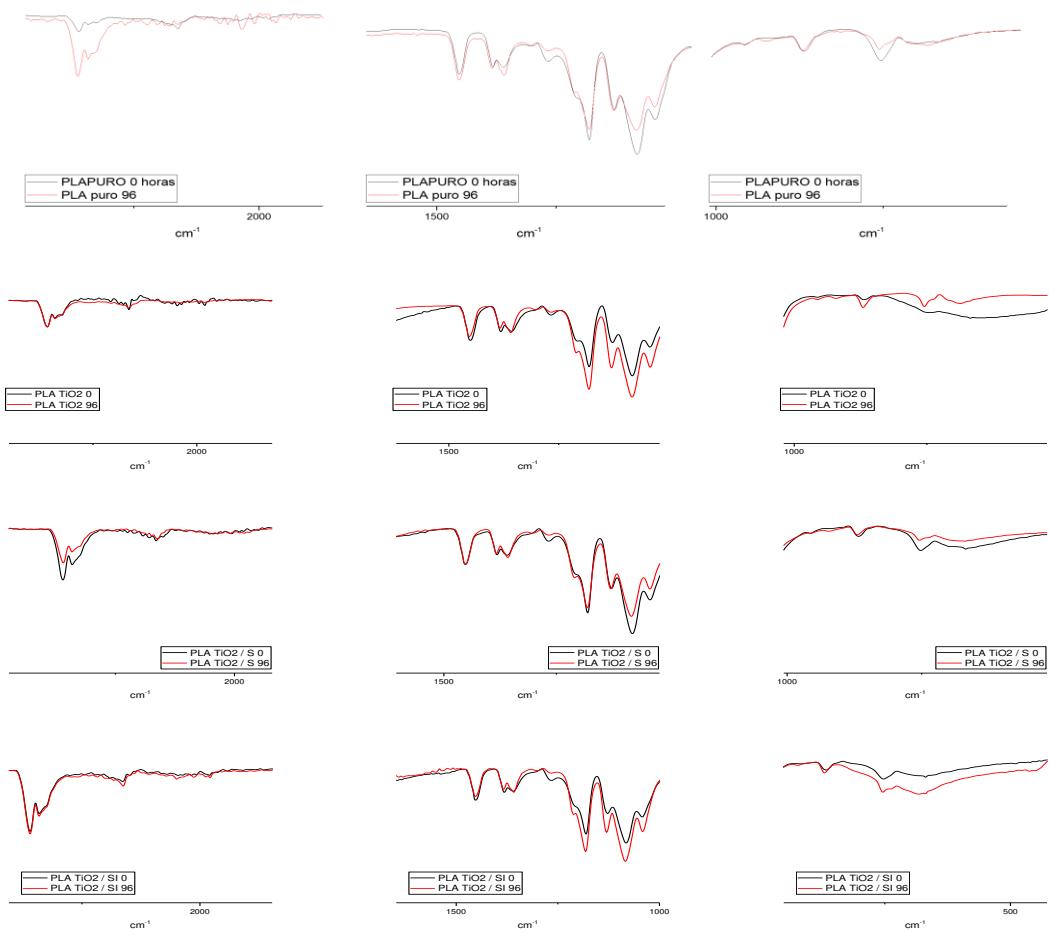


Figura 30 graficas normalizadas de los espectros de FTIR con zoom en varias regiones (2400-1900 cm⁻¹, 1700-1000 cm⁻¹ y 1000-600 cm⁻¹) para los compuestos PLA / TiO₂ (anatasa).

3.9.3 Degradación del PLA con nano partículas de TiO₂ P-25 (rutilo) caracterizadas con AFM

Para hacer la película se empleó la técnica de disolución con cloroformo hasta que se disuelve por completo, una vez disuelto se le agrego el TiO₂ en un agitación constante para obtener una mezcla homogéneo, una vez teniendo la mezcla se vierte en una superficie completamente liza hasta llegar a un grosor de 1.2 mm, luego se deja evaporar lentamente el cloroformo para que quede una película seca y fácil de manipular. Para la hacer la degradación de las películas se utilizó una lámpara de luz ultravioleta (potencia: 9W, longitud de onda: 365 nm, calor emitido = 92160 J a una distancia de 5 cm de la muestra y el foco) a un tiempo según requerido para la degradación.

Se obtuvieron imágenes topográficas (la morfología superficial) mediante el uso del microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo tapping utilizando una punta de silicio dopada con antimonio. Fueron investigadas los parámetros de rugosidad, la morfología superficial, histogramas de altura, rugosidad media cuadrática (Rq) y rugosidad media aritmética (Ra). Esto se realizó para monitorear el grado de degradación que presentaban las películas tras estar expuestas a rayos UV [289-292].

En la **figura 40** se muestra el mapa topográfico 2D, en donde se separa PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI en degradado y no degradado donde el dióxido de titanio esta funcionalizado con nano partículas de TiO₂ P-25 (rutilo). En la parte de PLA no degradado podemos observar que existe rugosidad amorfa, mediante la introducción del TiO₂ solo y funcionalizado en la película, la rugosidad superficial disminuyo, debido que las partículas de TiO₂ ayudaron al acomodamiento de las cadenas poliméricas del PLA, es de notar que es posible ver las partículas y unos huecos en la superficie de las películas de PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI aumentando su homogenosidad en la superficie bajando su rugosidad, donde PLA/TiO₂ posé menos rugosidad y gradualmente aumenta con PLA/TiO₂-S (las partículas y los huecos) aumentando también la altura de la superficie sin aumentar al rugosidad, Para PLA/TiO₂-SI pose la mayor altura de picos en la imagen, se ve con mayores partículas y mayor huecos pero aun así la rugosidad no es muy grande en la superficie de la película. En la segunda parte de PLA degradado podemos observar de la **figura 40**, en la parte del PLA puro disminuyo la rugosidad debido a la degradación en forma de capas, es decir, por la degradación se retiró una parte de la superficie de la película haciéndola más liza que la no degradada, también se puede aprecia la formación de más huecos y algunos más grandes, en PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI existe un cambio considerable en la superficie de las películas degradadas, donde se pierde la homogeneidad, apreciando la degradación más notoria, viendo un granulado intenso y huecos por toda la superficie , esto quiere decir, existe un aumento enorme en la rugosidad como en la alturas de la imagen. Esto podemos concluir que se aprecia un daño en la superficie del material. En la **figura 41** son los histogramas del perfil de altura de cada muestra (PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI) degradado y no degradado, donde el PLA puro sin degradar tiene el histograma de alturas más ancho (tiene muchas alturas en toda la superficie) por la rugosidad que posee, en la superficie de PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI se acorto significativamente la distribución de los histogramas, esto quiere decir que la superficie es más homogénea, pero con alturas más grandes, esto debido a las partículas que se encuentran en la superficie. En caso de las alturas son las mismas, también la distribución no es muy diferente entre ellos, esto nos dice que no existe tanta rugosidad y que el PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S no modifica la superficie. PLA/TiO₂-SI es muy parecido con PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S en la distribución del histograma, pero tiene picos más grandes debido a la partícula. En la parte de los histogramas degradados, más específico en el PLA puro se ve la distribución más pequeña y delgada debido a la degradación por capas hace que el más liso quitando la capas dejando pocos picos con pocas alturas. En los histogramas de PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S, PLA/TiO₂-SI es una distribución más amplia en las alturas debido a la degradación, esto quiere decir, que existe muchos picos de alturas diferentes por la aglomeración que se puede verse en las imágenes de AFM mencionados anteriormente. Se colocó la tabla 9 de rugosidad media cuadrática (Rq) y rugosidad media aritmética (Ra,) para ver el grado de rugosidad que tiene cada muestra y poder ser comparada entre ellas ya sea degradada o no degradada, en el caso de Ra sin degradar van aumentando conforme se añade en las películas del PLA el dióxido de titanio modificado, es de hacerse notar que el PLA TiO₂ / S tiene la rugosidad parecida al PLA puro. En el caso de la tabla en Rq donde no está degradado la rugosidad aumenta con forme se a PLA < PLA/TiO₂ < PLA/TiO₂-S < PLA/TiO₂-SI. En la tabla 9 en la parte de las películas degradadas hay un aumento al doble de la rugosidad donde se aprecia que el comportamiento del Ra del PLA silanizado es parecido a PLA puro. En el caso de la parte de Rq su rugosidad aumenta PLA < PLA/TiO₂ < PLA/TiO₂-S < PLA/TiO₂-SI siendo el imidazol el más rugoso

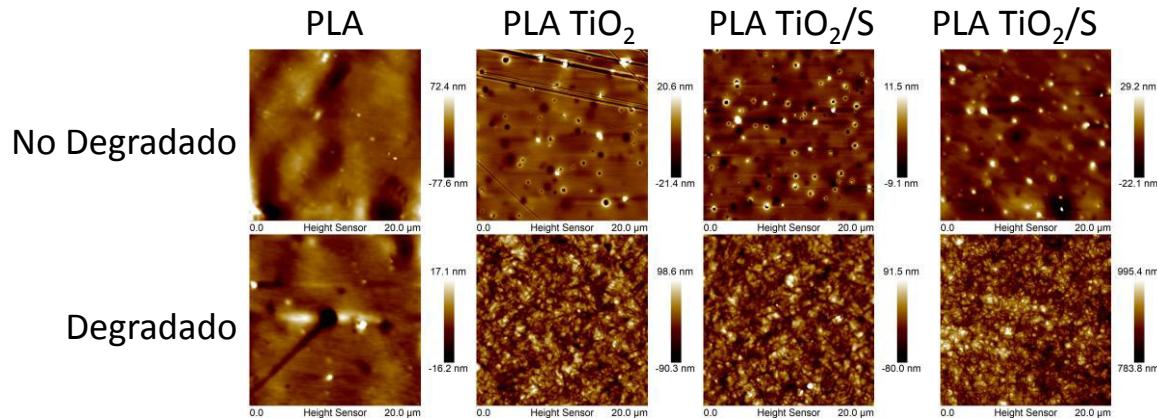


Figura 31 Microscopias de AFM de las películas delgadas de PLA/TiO₂ con nano partículas de TiO₂ P-25 (rutilo)

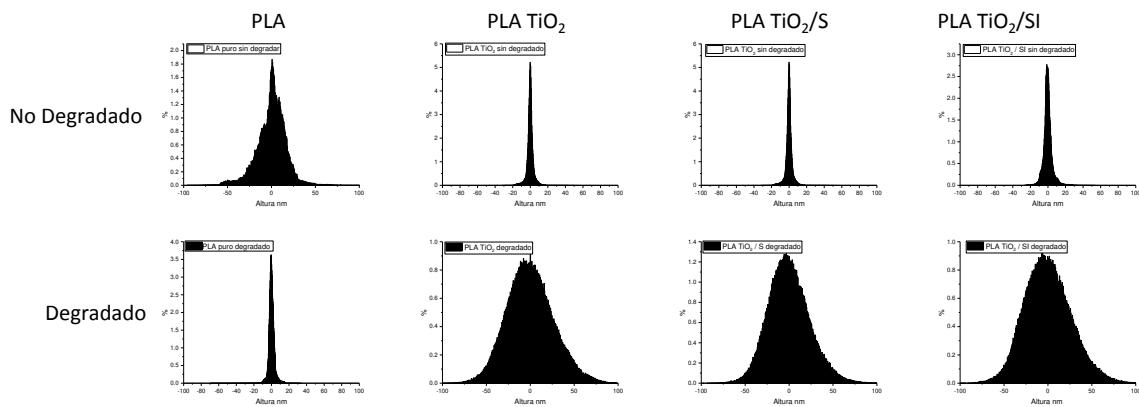


Figura 32 Histogramas de la distribución de las películas delgadas con nano partículas de TiO₂ P-25 (rutilo).

Tabla 8 rugosidad media cuadrática (Rq) y rugosidad media aritmética (Ra) del Pla degradado y no degradado con nano partículas de TiO₂ P-25 (rutilo).

Sin Degradar		
	Ra (μm)	Rq (μm)
PLA Neat	0.00266	0.00322
PLA TiO ₂	0.00319	0.00504
PLA TiO ₂ / S	0.00276	0.00533
PLA TiO ₂ / SI	0.00456	0.00681

Degrado		
	Ra (μm)	Rq (μm)
PLA Neat	0.00455	0.00692
PLA TiO ₂	0.0223	0.028
PLA TiO ₂ / S	0.0199	0.0257
PLA TiO ₂ / SI	0.0259	0.0267

3.9.4 Degradación del PLA con nano partículas de TiO₂ R-104 (anatasa) caracterizadas con AFM

Se obtuvieron imágenes topográficas (la morfología superficial) mediante el uso del microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo tapping utilizando una punta de silicio dopada con antimonio. Fueron investigadas los parámetros de rugosidad, la morfología superficial, histogramas de altura, rugosidad

media cuadrática (R_q) y rugosidad media aritmética (R_a). Esto se realizó para monitorear el grado de degradación que presentaban las películas tras estar expuestas a rayos UV.

En la **figura 42** se muestra el mapa topográfico 2D, en donde se separa PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI en degradado y no degradado donde el dióxido de titanio esta funcionalizado con nano partículas de TiO₂ R-104 (anatasa). En el PLA puro sin degradar se puede apreciar la superficie huecos pequeños. Al agregar el TiO₂ la rugosidad disminuyo, sin embargo se aprecio estrías en la superficie y huecos más grande en algunas partes del PLA , la imagen de PLA/TiO₂-S se ve los huecos grande todavía, pero en este caso se logra a preciar un granulado de las partículas de dióxido de titanio en toda la superficie, en PLA/TiO₂-SI se define más las partículas en toda la superficie siendo el granulado no tan grande haciendo que la superficie se más homogénea, sigue viéndose las estrías de las películas. En las imagenes de las películas degradadas del PLA puro se ve un granulado en la superficie con poca rugosidad. PLA/TiO₂ se ve la degradación por que se encuentra huecos muy grandes en partes de la superficie donde ya se ve aglomeraciones blancas aumentando la rugosidad de la superficie, la aglomeración que se empieza a formar debe ser las partículas de TiO₂. En PLA/TiO₂-S en las aglomeraciones son más notorias juntando se mas formando valles y picos en la superficie donde la superficie este granulado con huecos en todas partes. En el caso de PLA/TiO₂-SI hay un cambio muy notorio debido que la rugosidad disminuyo considerablemente y se encuentra con porosidad en la superficie con huecos, las partículas se encuentran en la superficie, pero dispersa. En la **figura 43** se muestran los histogramas de los perfiles de alturas, de cada uno de las películas degradadas y no degradadas (PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI) donde el PLA puro sin degradar tiene el histograma de alturas más ancho (tiene muchas alturas en toda la superficie) por la rugosidad que posee, en la superficie de PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI se acorta significativamente la distribución de los histogramas, esto quiere decir que la superficie es más homogénea, pero con alturas más grandes, esto debido a las partículas que se encuentran en la superficie. En caso de las alturas son las mismas, también la distribución no es muy diferente entre ellos, esto nos dice que no existe tanta rugosidad y que el PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S, PLA/TiO₂-SI modifica la superficie. En la parte de los histogramas degradados más específico en el PLA puro y PLA/TiO₂-SI se ve la distribución más pequeña y delgada debido a la degradación por capas hace que sea más liso quitando la capas dejando pocos picos con pocas alturas, aunque tenga el imidazol no afecta la rugosidad. En los histogramas de PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S, es una distribución más amplia en las alturas debido a la degradación, esto quiere decir, que existen muchos picos de alturas diferentes por la aglomeración que se puede verse en las imágenes de AFM mencionados anteriormente. Se agregó la tabla 10 de rugosidad media cuadrática (R_q) y rugosidad media aritmética (R_a) para ver el grado de rugosidad que tiene cada muestra y poder ser comparada entre ellas ya sea degradada o no degradada, en el caso de Ra sin degradar, van aumentando conforme se añade de dióxido de titanio modificado (PLA < PLA/TiO₂ < PLA/TiO₂-S < PLA/TiO₂-SI.). En el caso de la tabla en R_q donde no está degradado la rugosidad aumenta con forme se a PLA < PLA/TiO₂ < PLA/TiO₂-S < PLA/TiO₂-SI. En la tabla en la parte de las películas degradadas hay un aumento al doble de la rugosidad donde se aprecia el comportamiento, siendo que el Ra aumento la rugosidad de forma que el PLA < PLA/TiO₂ < PLA/TiO₂-S < PLA/TiO₂-SI. En el caso de la parte de R_q su rugosidad aumenta PLA < PLA/TiO₂ < PLA/TiO₂-S < PLA/TiO₂-SI siendo el imidazol el más rugoso [289-292].

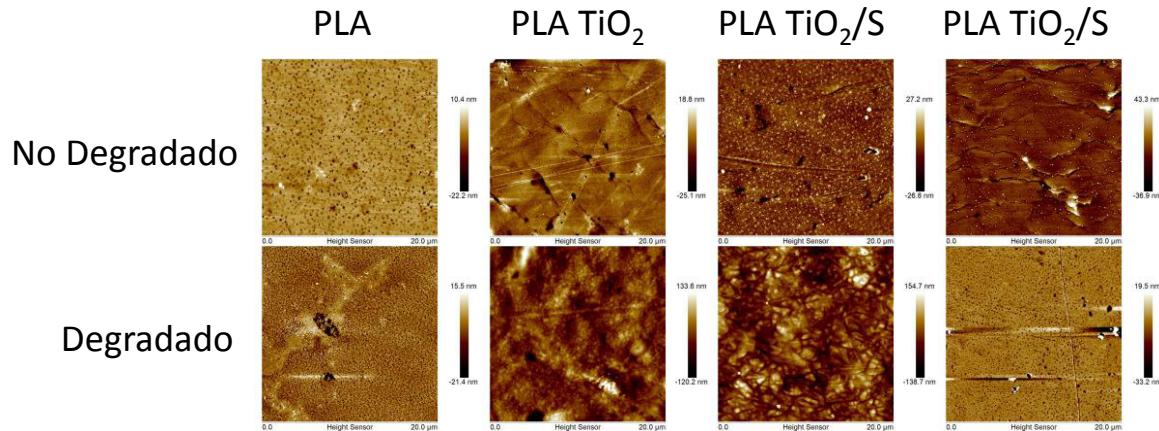


Figura 33 Microscopias de AFM de las películas delgadas de PLA/TiO₂ con nano partículas de TiO₂ P-25 (rutilo).

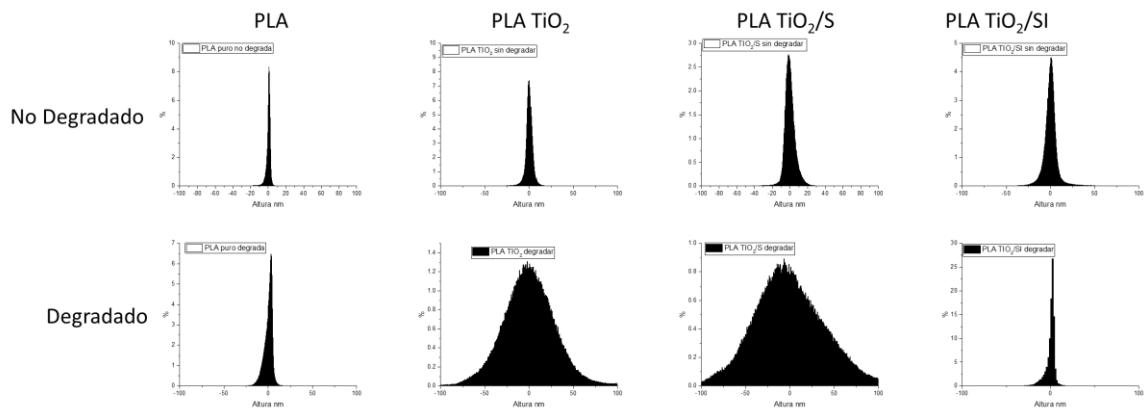


Figura 34 Histogramas de la distribución de las películas delgadas con nano partículas de TiO₂ P-25 (rutilo)

Tabla 9 rugosidad media cuadrática (Rq) y rugosidad media aritmética (Ra) del Pla degradado y no degradado con nano partículas de TiO₂ P-25 (rutilo).

Sin Degradar		
	Ra (μm)	Rq (μm)
PLA	0.00202	0.0039
PLA TiO ₂	0.0031	0.00549
PLA TiO ₂ / S	0.00492	0.00723
PLA TiO ₂ / SI	0.00596	0.00928

Degradado		
	Ra (μm)	Rq (μm)
PLA	0.00402	0.00574
PLA TiO ₂	0.0297	0.0401
PLA TiO ₂ / S	0.0402	0.0522
PLA TiO ₂ / SI	0.0667	0.0825

Capítulo IV

Conclusiones

Conclusiones

Se llevó a cabo de manera correcta, usando química verde (por no usar solventes agresivos como el DMSO o contaminante, también se usa una cantidad mínima) para ser amigable con el medio ambiente, la unión del APTMS e isopropil 1H-imidazol-1-carboxilato con dióxido de titanio formando un compuesto estable. Se agregó con éxito la partícula de dióxido de titanio funcionalizado como agente externo que actúan como fillers y agentes nucleantes en dos matrices poliméricas correctamente, siendo el polipropileno isostático y el políacido láctico.

En la reacción del 3-aminopropiltrimetoxsilano e Isopropil-1-carboxilato-1H-imidazol incorporado con éxito en el dióxido de titanio en una sola estructura. Se observó una clara tendencia en las moléculas de -CO₂R, imidazol (heteroaromáticos), C-OR, C-NR, CH (alcanos saturados) respectivamente, en contraste con los cambios químicos de los APTMS unidos a la partícula de TiO₂. Se aprecia la red de siloxano derivada de la hidrólisis del APTMS esto indica la presencia de OH que interactúa con el silicio visto en los espectros de RMN. En el espectro de FTIR muestran señales a 3100 cm⁻¹ de las aminas en la molécula y en 1560 y 750 cm⁻¹, que es de las aminas primarias que se encuentran en el dióxido de titanio cuando se funcionalizan. En 2900 y 3000 cm⁻¹ junto con 1470 y 1380 cm⁻¹ son los grupos metilo, y en 1695 cm⁻¹ junto con 1260 y 1230 cm⁻¹ son característicos de un carbonilo acetílico incorporada en una sola molécula, en el área de 1100 cm⁻¹ se encuentra las señales de los enlaces de C-O (de alargamiento) y la señal C-N (de alargamiento) de que se encuentran en el APTMS, las bandas 500 y 760 cm⁻¹ se pueden asociar al grupo funcional Ti-O-Ti, la banda a 600 cm⁻¹ también se puede asociar al modo vibracional del grupo Ti-O. De la caracterización de DSC se demostró que se evaporaron las partículas de TiO₂ funcionalizadas con APTMS (TiO₂-S) a una temperatura de 80 °C. Por otro lado, la muestra funcionalizada con el imidazol mostró una reorganización de los anillos de imidazol en la estructura a 210 °C. Con el APTMS no se genera capas de suficiente grosor para modificar las cualidades de TiO₂. Con el imidazol no hubo cambio debido a que la partícula era muy delegada, esto se ve claramente en DRX. Se aprecia a pH neutros o a pH alcalinos a (- 30 a -50 eV) una buena estabilidad de las partículas coloidales, manteniéndose dispersas en el medio sin aglomerarse. Todo esto se realizó para comprobar la integración correcta APTMS e isopropil 1H-imidazol-1-carboxilato con dióxido de titanio. En otras palabras, la hipótesis se corrobora por qué se puede ver por RMN que no existen sustancias con radicales libres porque no se muestra en los señales como debería, y se confirma por FTIR, en la que se reduce la señal de los radicales libres, reduciendo o inhibiendo la actividad fotocatalítica del TiO₂.

Para ver en la integración adecuada de las partículas modificadas del dióxido de titanio en una matriz polimérica se realizó la caracterización no isotérmica a diferentes velocidades de enfriamiento (ϕ) 2,5, 5, 10 y 20 °C/min tanto para el iPP y e PLA. Para ver el comportamiento en el iPP en donde se observa el crecimiento de cristalinidad relativa, no existe un cambio al ingresar las partículas de TiO₂ modificada con excepción de iPP/ TiO₂-S disminuyendo el tiempo en la formación de cristales, sin embargo, el iPP, iPP/TiO₂, e iPP/TiO₂-SI se mantienen igual. A velocidad de enfriamiento (ϕ) bajas la velocidad nucleación son bajas y a velocidad de enfriamientos altos la velocidad nucleación se incrementan, este comportamiento es común para un compuesto polimérico que contienen agentes externos que actúan como fillers y agentes nucleantes. Las gráficas de cristalinidad relativa contra la temperatura muestran una semejanza relativa entre iPP, iPP/TiO₂, iPP/TiO₂-S e iPP/TiO₂-SI debido a que la cristalinidad del polímero no es afectada por la introducción del TiO₂. Se puede apreciar a mayor velocidad de enfriamiento es menor tiempo de cristalización, esto es para todos los casos. a mayor velocidad de enfriamiento, menor es el ΔH_c , con esto podemos deducir que permite un mayor

control del proceso durante la extrusión o posterior aplicación, y también nos decir que al introducir el TiO₂ modificado, no afecta al iPP haciendo un perfecto agente nucleante. Los Z_c son constantes entre sí, esto quiere decir, que la cristalización del iPP y el iPP modificado con el TiO₂ (con sus composites) no afectan al tipo de nucleación, en todos los casos es del tipo esférico. Z_t aumenta con respecto a la velocidad de cristalización este comportamiento común en un análisis Jeziorny. En el modelo de Mo relacionado con el parámetro de velocidad de enfriamiento indica que a mayor tiempo de cristalización es necesaria una mayor velocidad de enfriamiento para alcanzar un porcentaje de cristalinidad más alto. Con esta información podemos decir que al introducir el TiO₂ funcionalizado no afecta a la cristalización del iPP debido a que no afecta la cristalización ya que se acopla perfectamente a la cadena polimérica además no contiene elementos que interaccionan con las diferentes velocidades de enfriamiento. En el caso del comportamiento de dióxido de titanio funcionalizado en el PLA se observa que el crecimiento de cristal con respecto al tiempo es parecido el PLA sin modificar y el PLA/TiO₂-SI. A velocidad de enfriamiento bajas la velocidad nucleación son bajas y a velocidad de enfriamientos altos la velocidad nucleación es altas, la cristalinidad relativa contra la temperatura muestra semejanza PLA, PLA/TiO₂, PLA/TiO₂-S e PLA/TiO₂-SI debido a que la cristalinidad del polímero no es afectada por la introducción del TiO₂. En T_c a mayor sea la velocidad de enfriamiento es menor la temperatura que se requiere para la cristalización. A mayor velocidad de enfriamiento, menor es el ΔH_c. Los valores Z_c y Z_t aumentan al aumentar φ en cada muestra, entre más rápida sea el φ, son los valores más altos y en una φ lenta los valores son más bajos. En el modelo de Mo dice que a mayor tiempo de cristalinidad se requiere mayor velocidad de enfriamiento para alcanzar un buen porcentaje de cristalinidad esto implica que en el proceso de formación de cristales del PLA el movimiento de las cadenas es cada vez más lento, dificultando la formación de más cristales. Esto permite un mayor control del proceso durante la extrusión o posterior aplicación, y también nos decir que al introducir el TiO₂ modificado, no afecta al PLA haciendo un perfecto agente nucleante. Y además que la cristalización y el tamaño de este depende de agentes nucleantes como el TiO₂ y sus composites favoreciendo la velocidad de la cristalización como su tamaño sin afectar las propiedades que tiene el PLA.

Para saber si el dióxido de titanio tanto del rutilo como anatasa logró su objetivo, se degradaron las películas de PLA funcionalizadas y fueron comparadas con películas que no fueron degradadas. Uno de los métodos para ver la degradación de un polímero es el FTIR y AFM. Tomando en cuenta los puntos de interés en los espectros de FTIR para ver la degradación en el caso del rutilo nos muestra una disminución de intensidad en los picos correspondientes a hidroperóxidos y grupos hidroxilo, en la banda de 2000 a 1900 cm⁻¹ (bandas de estiramiento de los CH₂ y CH₃) muestra que en el caso del imidazol mantuvo la intensidad, mientras que las otras muestras indicaron una mayor interacción con la luz. En la región de 2350 a 1900 cm⁻¹ mostró una variación con el tiempo, lo que indica que el proceso de la liberación de radicales se está llevando a cabo, formando alquenos o triples insaturaciones en la cadena de PLA a medida que pasa el tiempo. En las señales de la región de 2000 a 1000 cm⁻¹ mantuvieron sus intensidades. En la región de 1000 a 650 cm⁻¹ que están asociadas a la cristalinidad de la cadena, se observa que las muestras hubo un gran cambio muy significativo. En el análisis del AFM existe un aumento de la rugosidad y cambio de la topografía viendo una aglomeración superficial de las películas degradadas, apreciándose un cambio significativo, en las gráficas de histograma se corrobora la información, con esto se puede concluir que si existe una degradación en la superficie de las películas.

Para el caso del dióxido de titanio en su forma de anatasa se realizó los mismos estudios dando como resultado en el FTIR: La señal de 3500 cm⁻¹ donde se encuentran los hidroperóxidos y los grupos hidroxilo se ve una clara disminución en las películas degradadas debida que no genera más radicales

libres. Las muestras dan menos intensidad en las señales en 3000 y 2900 cm⁻¹. En la región de 2350 a 1900 cm⁻¹ mostró una liberación de radicales, formando alquenos o triples insaturaciones. en la región de 1000 a 650 cm⁻¹ que están asociadas a la cristalinidad de la cadena, que se observa que el pico disminuyó con el tiempo de manera visible. Para las pruebas de AFM se ve claramente un degradación en la superficie por que arroja una aumento en la rugosidad y en el histograma de las películas de PLA, PLA/TiO₂ y PYLA/TiO₂-S pero el caso PLA/TiO₂-SI se ve en la superficie el dióxido de titanio pero con una menos rugosidad comparada con las muestras anteriores, se cree que este es debido a la forma que se degrada que fue por capa en vez de un erosión en la superficie de la películas.

Se unieron con éxito el APTMS e isopropil 1H-imidazol-1-carboxilato con dióxido de titanio formando un compuesto estable. Las caracterizaciones como la resonancia magnética nuclear, el análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, DRX, DSC (donde muestran una estabilidad térmica de hasta 300°C) del compuesto de dióxido de titanio arrojaron señales claras de los grupos funcionales encontrados en las moléculas acopladas de APTMS e isopropil 1H-imidazol-1-carboxilato al dióxido de titanio en la fase experimental. El potencial Z muestra la clara tendencia a la dispersión de las partículas del TiO₂ funcionalizado con el isopropil 1H-imidazol-1-carboxilato. Se observó que la modificación con imidazoles puede ser una alternativa confiable ya que es un método verde que no modifica en gran medida la capacidad de las partículas de TiO₂ al interactuar con otras matrices poliméricas y en disolución. Se espera que este hetero anillo de una funcionalidad extra en términos de fotodegradación de matrices poliméricas. En las matrices poliméricas funcionalizadas con el dióxido de titanio como el iPP se observó una exitosa unión mostradas en las pruebas no isotérmicas. El PLA con las pruebas no isotérmica se ve un acoplamiento con el dióxido de titanio fue excelente. Al ser puesto en degradación el PLA demuestra una tendencia clara que el imidazol logra apaciguar a los radicales libres. Por lo tanto, el imidazol es excelente para evitar la liberación de radicales libres en el dióxido de titanio en un matriz polimérica, deteniendo así la degradación del polímero con una química verde por usar disolventes suaves como el DMSO o el etanol en pocas cantidades.

De acuerdo con la funcionalizaciones ya reputadas de los materiales como el dióxido de titanio modificado tanto con el imidzol y el APTMS mejor a apaciguar la liberación de radicales libres, en los funcioalizaciones reportadas de las matrices polimérica modificada con el dióxido de titanio funcionalizado si existe unión entre las partículas y el polímero, mostrando una clara tendencia de imidazol que intenta apagar los radicales libres, con esta información el parámetro de degradación se puede inhibir alargando la vida útil de un polímero. De esta manera merece que se realicen más estudios en este tema.

Bibliografía

1. *Nanotechnology Applications for Clean Water.* **Qi Li, Pinggui Wu, JianKu Shang.** UE : William Andrew, 2009.
2. *Market Study: Titanium Dioxide.* **Ceresana.** germany : Ceresana , 2002.
3. *INORGANIC POLYMERS.* New York : Oxford University Press, Inc., 2005.
4. *Introducción a la ciencia de los polímeros .* **Ramos, Francisco López Serrano y Mendizábal Mijares , Eduardo .**Guadalajara : s.n., 2015.
5. *Effective method for the synthesis of pimelic acid/TiO₂ nanoparticles with a high capacity to nucleate β-crystals in isotactic polypropylene nanocomposites.* **J.A. Gonzalez-Calderon, J. Vallejo-Montesinos, J.M. Mata-Padilla, E. Pérez, A. Almendarez-Camarillo.** 2015, J. Mater. Sci. 50, págs. 7998–8006.
6. *Conversion of growth and recrystallisation of β-phase in doped iPP.* **J.X. Li, W.L. Cheung.** 1999, Polymer (Guildf). 40, págs. 2085–2088.
7. *Mechanical properties, crystallization and degradation of polypropylene due to nucleating agents.* **J. Vallejo-Montesinos, U.M. Muñoz, J.A. Gonzalez-Calderon.** 2016, fillers and additives.
8. *A novel montmorillonite with???-nucleating surface for enhancing???-crystallization of isotactic polypropylene.* **X. Dai, Z. Zhang, C. Wang, Q. Ding, J. Jiang, K. Mai.** 2013, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 49, págs. 1-8.
9. *Non-isothermal crystallization analysis of isotactic polypropylene filled with titanium dioxide particles modified by a dicarboxylic acid.* **J.A. Gonzalez-Calderon, J. Vallejo-Montesinos, A. Almendarez-Camarillo, R. Montiel, E. Pérez.** 2016, Thermochim. Acta. 631 , págs. 8–17.
10. *Calcium pimelate supported on TiO₂nano particles as isotactic polypropylene prodegradant.* **A. González, E. Pérez, A. Almendarez, A. Villegas, J. Vallejo-Montesinos.** 2016, Polym. Bull. 73 .
11. *β-Nucleation of pimelic acid supported on metal oxides in isotactic polypropylene.* **Z. Zhang, C. Wang, Z. Junping, K. Mai.** 2012, Polym. Int., págs. 818–824.
12. *a and β phases of isotactic polypropylene: A case of growth kinetics “phase reentry” in polymer crystallization.* **Lotz, B.** 1998, Polymer (Guildf). 39, págs. 4561–4567.
13. *Crystallization behavior and melting characteristics of wollastonite filled β-isotactic polypropylene composites.* **Q. Ding, Z. Zhang, C. Wang, J. Jiang, G. Li, K. Mai.** 2012, Thermochim. Acta. 536, págs. 47–54.
14. *Effect of???-dose rate on crystallinity and morphological changes of???-sterilized biomedical polypropylene.* **S.A.S. Alariqi, A.P. Kumar, B.S.M. Rao, R.P. Singh.** 2009, Polym. Degrad. Stab. 94, págs. 272–277.
15. *?-Nucleators and ?-Crystalline Form of Isotactic Polypropylene.* **M. -R Huang, X. -G Li, B. -R Fang.** 1995, J. Appl. Polym. Sci. 56 , págs. 1323–1337.

16. L.A. Belfiore, *Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization*. **J. Tang, Y. Wang, H. Liu.** 2004, Polymer (Guildf). 45 , págs. 2081–2091.
17. *New Understanding on Regulating the Crystallization and Morphology of the β -Polymorph of Isotactic Polypropylene Based on Carboxylate-Alumoxane Nucleating Agents*. **M.R. Mani, R. Chellaswamy, Y.N. Marathe, V.K. Pillai.** 2016, Macromolecules. 49 , págs. 2197–2205.
18. *Investigation of the structural and mechanical properties of polypropylene-based carbon fiber nanocomposites by experimental measurement and molecular dynamics simulation*. **S.-P. Ju, C.-C. Chen, T.-J. Huang, C.-H. Liao, H.-L. Chen, Y.-C. Chuang, Y.-C. Wu, H.-T. Chen.** 2016, Comput. Mater. Sci. 115.
19. *Non-isothermal Crystallization Kinetics of Calcium Carbonate-filled b -Crystalline Phase Polypropylene Composites*. **S. Chin, S. Ai Tjong.** 1997, Polym. Int. 95È103 Polym. Int. 44, págs. 95–103.
20. *Enhanced β -crystallization in polypropylene random copolymer with a supported β -nucleating agent*. **M. Li, G. Li, Z. Zhang, X. Dai, K. Mai.** 2014, Thermochim. Acta. 598, págs. 36–44.
21. *Improved thermal oxidation stability of polypropylene films in the presence of β -nucleating agent*. **Y. Lv, Y. Huang, M. Kong, G. Li.** 2013, Polym. Test. 32, págs. 179–186.
22. *Influence of Shear on Crystallization Behavior of the β Phase in Isotactic Polypropylene with β -Nucleating Agent*. **H. Huo, S. Jiang, L. An, J. Feng.** 2004, Macromolecules. 37 , págs. 2478–2483.
23. *Preparation and characteristics of nano-CaCO₃ supported???-nucleating agent of polypropylene*. **Z. Zhang, Y. Tao, Z. Yang, K. Mai.** 2008, Eur. Polym. J. 44, págs. 1955–1961.
24. *Effect of poly (styrene-co-acrylonitrile) on β -nucleation of polypropylene filled with supported β -nucleating agent*. **C. Wang, Z. Zhang, Y. Du, J. Zhang, K. Mai.** 2011, Thermochim. Acta. 524, págs. 157–164.
25. *Pimelic Acid-Based Nucleating Agents for Hexagonal Crystalline Polypropylene*. **J.X. Li, W.L. Cheung.** 1997, J. Vinyl Addit. Technol. 3, págs. 151–156.
26. *A novel highly efficient β -nucleating agent for isotactic polypropylene*. **S. Zhao, N. Xu, Z. Xin, C. Jiang.** 2012, J. Appl. Polym. Sci. 123 , págs. 108–117.
27. *The effect of pimelic acid interaction on the mechanical and thermal properties of chitosan and collagen*. **T. Mitra, G. Sailakshmi, A. Gnanamani, A.B. Mandal.** 2013, Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 62, págs. 572–582.
28. *Effect of pimelic acid on the crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/wollastonite composites*. **M.R. Meng, Q. Dou.** 2008, Mater. Sci. Eng. A. 492, págs. 177–184.
29. *Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with pimelic acid molecules: effect of linkage on???-crystal formation in an isotactic polypropylene (iPP) matrix*. **J.A. Gonzalez-Calderon, E.O. Castrejon-Gonzalez, F.J. Medellin-Rodriguez, N. Stribeck, A. Almendarez-Camarillo.** 2015, J. Mater. Sci. 50 , págs. 1457–1468.

30. *Ácido poliláctico (PLA): Propiedades y aplicaciones.* Serna, L., & Albán, F. 2003, Ingeniería y competitividad, 5(1), , págs. 16-26.
31. *Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites.* Oksman, K., Skrifvars, M., & Selin, J. F. 2003, Composites science and technology, 63(9), págs. 1317-1324.
32. *A literature review of poly (lactic acid).* Garlotta, D. 2001, Journal of Polymers and the Environment, págs. 63-84.
33. *Preparation and characterization of poly (lactic acid)-poly (ethylene glycol)-poly (lactic acid)(PLA-PEG-PLA) microspheres for controlled release of paclitaxel.* Ruan, G., & Feng, S. S. 2003, Biomaterials, 24(27), págs. 5037-5044.
34. *polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion.* Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A. P., & Oksman, K. 2010, Composites Science and Technology, 70(12),, págs. 1742-1747.
35. *Processing technologies for poly (lactic acid).* Lim, L. T., Auras, R., & Rubino, M. 820-852, Progress in polymer science, 33(8), pág. 2008.
36. *Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC).* Mathew, A. P., Oksman, K., & Sain, M. 2005, Journal of applied polymer science, págs. 2014-2025.
37. *Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization.* Pang, X., Zhuang, X., Tang, Z., & Chen, X. 2010, Biotechnology Journal, 5(11), , págs. 1125-1136.
38. *Polylactic acid technology.* . Drumright, R. E., Gruber, P. R., & Henton, D. E. 2000, Advanced materials, 12(23), págs. 1841-1846.
39. *Articular cartilage repair using allogeneic perichondrocyteseeded biodegradable porous polylactic acid (PLA): A tissue -engineering study.* Chu, C. R., Coutts, R. D., Yoshioka, M., Harwood, F. L., Monosov, A. Z., & Amiel, D. 1995, Journal of biomedical materials research, 29(9), págs. 1147-1154.
40. *Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers.* Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., & Misra, M. 2008, Composites science and technology, 68(2),, págs. 424-432.
41. *Procesado del ácido poliláctico (PLA) y de nanocomuestos PLA/montmorillonita en planta piloto: Estudio de sus cambios estructurales y de su estabilidad térmica.* Pagés, P., Carrasco, F., Gómez-Pérez, J., Santana, O. O., & Maspoch, M. L. 2010, Afinidad, 67(546).
42. *Ácido láctico y poliláctico: Situación actual y tendencias.* Munilla, M. H., & Carracedo, G. B. 2005, ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 39(1),, págs. 49-59.
43. *Diseño, caracterización y comportamiento en servicio de materiales basados en ácido poliláctico (PLA) con potencial utilidad en el empaquetado de alimentos.* González, E. A. S. 2016, Doctoral dissertation, Universidad Carlos III de Madrid.
44. *From lactic acid to poly (lactic acid)(PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors.* Inkinen, S., Hakkarainen, M., Albertsson, A. C., & Södergård, A. 2011, Biomacromolecules, 12(3), págs. 523-532.

45. *Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications.* . **Tyler, B., Gullotti, D., Mangraviti, A., Utsuki, T., & Brem, H.** 2016, Advanced Drug Delivery Reviews, 107, págs. 163-175.
46. *vestigation of polylactic acid (PLA) nanoparticles as drug delivery systems for local dermatotherapy.* **Rancan, F., Papakostas, D., Hadam, S., Hackbarth, S., Delair, T., Primard, C., ... & Vogt, A.** 2009, Pharmaceutical research, 26(8), págs. 2027-2036.
47. *Passivation of Titanium Oxide in Polyethylene Matrices using Polyelectrolytes as Titanium Dioxide Surface Coating.* **J. Vallejo-montesinos, J. Cesar, L. Martínez, J.M. Montejano-carrizales, E. Pérez, J.B. Pérez, A. Almendárez.** 2007, Mech. Mater. Sci. Eng. 8.
48. *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited.* **Henderson, M.A.** 2002, Surf. Sci. Rep. 46 , págs. 1–308.
49. *The surface science of titanium dioxide.* **Diebold, U.** 2003, Surf. Sci. Rep. 48, págs. 53–229.
50. *Improving stability of TiO₂particles in water by RF-plasma polymerization of poly(acrylic acid) on the particle surface.* **A. Solís-Gómez, M.G. Neira-Velázquez, J. Morales, M.A. Sánchez-Castillo, E. Pérez.** 2014, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 451, págs. 66–74.
51. *Improvement of the colloidal stability of titanium dioxide particles in water through silicon based coupling agent.* **L. López-Zamora, H.N. Martínez-Martínez, J.A. González-Calderón.** 2018, Mater. Chem. Phys. 217, págs. 285–290.
52. *PHB packaging for the storage of food products.* **D.Z. Bucci, L.B.B. Tavares, I. Sell.** 2005, Polym. Test. 24, págs. 564–571.
53. *Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications.* **J.-W. Rhim, P.K.W. Ng.** 2007, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 47, págs. 411–33.
54. *Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters.* **M. Sudhakar, A. Trishul, M. Doble, K.S. Kumar, S.S. Jahan, D. Inbakandan, R.R. Viduthalai, V.R. Umadevi, P.S. Murthy, R. Venkatesan.** 2007, Polymer. polymdegradstab.
55. *Biodegradation of polyethylene and polypropylene.* **J. Arutchelvi, M. Sudhakar, A. Arkatkar, M. Doble, S. Bhaduri, P.V. Uppara.** 2008, Indian J. Biotechnol. 7, págs. 9-22.
56. *Microplastic pollution in the marine waters and sediments of Hong Kong.* **Y.Y. Tsang, C.W. Mak, C. Liebich, S.W. Lam, E.T.P. Sze, K.M. Chan.** 2017, Mar. Pollut. Bull. 115 , págs. 20–28.
57. *Mechanism of polymer stabilization by Hindered-Amine Light Stabilizers (HALS). Model investigations of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers.* **E.N. Step, N.J. Turro, M.E. Gande, P.P. Klemchuk.** 1994, Macromolecules. 27 , págs. 2529–2539.
58. *Spectroscopic characterization of the stabilising activity of migrating HALS in a pigmented PP/EPR blend.* **Haillant, O.** 2008, Polym. Degrad. Stab. 93, págs. 1793–1798.
59. *The role of quinoid derivatives in the UV-initiated synergistic interaction mechanism of HALS and phenolic antioxidants.* **L. Maringer, L. Roiser, G. Wallner, D. Nitsche, W. Buchberger.** 2016, Polym. Degrad. Stab. 131, págs. 91–97.

60. *Synthesis and photostabilizing performance of a polymeric HALS based on 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine and vinyl acetate.* **M.A. Chinelatto, J.A.M. Agnelli, S.V. Canevarolo.** 2015, Polímeros. 25 , págs. 575-580.
61. *New synergists for hindered amine light stabilizers.* **Gijsman, P.** 2002, Polymer (Guildf). 43, págs. 1573–1579.
62. *A tandem synthesis of 5-sulfonylimino-2-imidazolones from sulfonoketenimides and dialkyl azodicarboxylates.* **I. Yavari, M. Nematpour, E. Ghanbari.** 2014, Mol. Divers. 18 , págs. 721–725.
63. *Formation of nitrogen-containing heterocycles using di(imidazole-1-yl)methanimine.* **Y.-Q. Wu, D.C. Limburg, D.E. Wilkinson, G.S. Hamilton.** 2009, J. Heterocycl. Chem. 40, págs. 191–193.
64. *Highly Efficient Enantiospecific Synthesis of Imidazoline-Containing Amino Acids Using Bis(triphenyl)oxodiphosphonium Trifluoromethanesulfonate.* **S.-L. You, J.W. Kelly.** 2004, Org. Lett. 6 , págs. 1681–168.
65. *Solid-Phase Synthesis of 1,3-Azole-Based Peptides and Peptidomimetics.* **E. Biron, J. Chatterjee, H. Kessler.** 2006, Org. Lett. 8 , págs. 2417–2420.
66. *Pyrrole, imidazole, and triazole derivatives as ion-pair recognition receptors.* **M. Alfonso, A. Tárraga, P. Molina.** 2016, Tetrahedron Lett. 57 , págs. 3053–3059.
67. *Imidazole improves cognition and balances Alzheimer's-like intracellular calcium homeostasis in transgenic Drosophila model.* **M. Li, W. Zhang, W. Wang, Q. He, M. Yin, X. Qin, T. Zhang, T. Wu.** 2017, Neurotol. Urodyn. 37, págs. 1250–1257.
68. *A ^{29}Si and ^{13}C CP/MAS NMR Study on the Surface Species of Gas-Phase-Deposited γ -Aminopropylalkoxysilanes on Heat-Treated Silica.* **Ek S, Iiskola EI, Niinistö L, et al.** 108, s.l. : *J Phys Chem B*, 2004.
69. *Atomic Layer Deposition of Amino-Functionalized Silica Surfaces Using N - (2-Aminoethyl) - 3-aminopropyltrimethoxysilane as a Silylating.* **Ek S, Iiskola EI, Niinisto L.** 9650–9655, s.l. : *Agent.*, 2004.
70. *Polypropylene: Synthesis, Applications and Environmental Concerns.* s.l. **Luciano Paulino da Silva, Eduardo Fernandes Barbosa.** : Nova Science Publishers, 2013.
71. *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook.* s.l. **Andrew, William.** Clive Maier, Theresa Calafut, 1998.
72. *Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP).* **Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A., & Antonakou, E. V.** (2007), Journal of hazardous materials, 149(3), págs. 536-542.
73. *Park, J. M., Quang, S. T., Hwang, B. S., & DeVries, K. L. (2006). Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive .* **Park, J. M., Quang, S. T., Hwang, B. S., & DeVries, K. L.** 2006, Composites Science and Technology, 66(15), págs. 2686-2699.

74. *Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma.* Cui, N. Y., & Brown, N. M. 2002, Applied surface science, 189(1-2),, págs. 31-38.
75. *Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma.* Pandiyaraj, K. N., Selvarajan, V., Deshmukh, R. R., & Gao, C. 2008, Vacuum, 83(2), 332-339., págs. 332-339.
76. *Synthesis of polypropylene oligomer—clay intercalation compounds.* . Kato, M., Usuki, A., & Okada, A. 1997, Journal of Applied Polymer Science, 66(9),, págs. 1781-1785.
77. *Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in the environment.* . Longo, C., Savaris, M., Zeni, M., Brandalise, R. N., & Grisa, A. M. C. 2011, Materials Research, 14(4), págs. 442-448.
78. *Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma.* Pandiyaraj, K. N., Selvarajan, V., Deshmukh, R. R., & Gao, C. 2009, Applied Surface Science, 255(7), págs. 3965-3971.
79. *Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis.* Ballice, L., & Reimert, R. 2002, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,, págs. 289-296.
80. *Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts.* . Cossee, P. 1964, Journal of catalysis, 3(1), págs. 80-88.
81. *Estudio de la polimerización de propeno utilizando diferentes catalizadores metallocenos.* GUEVARA, J. L., Quijada, R., Saavedra, P., Palza, H., & GALLAND, G. B. 2002, Boletín de la Sociedad Chilena de Química,, págs. 81-90.
82. *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites.* József Karger-Kocsis, Tamás Bárány. s.l. : Springer, 2019.
83. *Additives for Polyolefins: Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO.* Tolinski, Michael. s.l. : William Andrew, 2009.
84. *Harutun Karian.* s.l. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded.** : CRC Press, 2003.
85. *The Complete Technology Book on Industrial Polymers, Additives, Colourants and Fillers: Industrial Polymers, Industrial Polymers in India, Industrial Additives, Additives Industry, Chemicals and Industrial Polymers, Industrial Polymers & Additives, Indust.* s.l. Engineers, NIIR Board of Consultants &. : ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc., 2006.
86. *complejos metallocenos soportados y no soportados y su influencia en la morfología de polietilenos.* Morillo, A., Parada, A., Ibarra, D., Chirinos, J., & Rajmankina, T. 2009, Revista Iberoamericana de Polímeros, 10, pág. 117.
87. *The Complete Technology Book on Industrial Polymers, Additives, Colourants and Fillers.* Engineers, NIIR Board of Consultants &. 2006, ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc.

88. *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*. s.l. **Clive Maier, Theresa Calafut.** : William Andrew, 1998.
89. *Polypropylene Structure, blends and composites: Volume 1 Structure and Morphology*. s.l. **Karger-Kocsis, J.** : Springer Science & Business Media, 1994.
90. *Polymer Reference Book*. s.l. **Crompton, Thomas Roy.** : iSmithers Rapra Publishing,, 2006.
91. *The Radiation Chemistry of Macromolecules, Volumen2*. s.l. **Dole, Malcolm.** : Elsevier, 2013.
92. *Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission*. **Park, J. M., Kim, P. G., Jang, J. H., Wang, Z., Hwang, B. S., & DeVries, K. L.** 2008, Composites Part B: Engineering, 39(6), págs. 1042-1061.
93. *Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites*. **Premalal, H. G., Ismail, H., & Baharin, A.** 2002, Polymer Testing, 21(7), págs. 833-839.
94. *Handbook of Biodegradable Polymers*. s.l. **Abraham J. Domb, Joseph Kost, David Wiseman.** : CRC Press, 1998.
95. *Biodegradable Polymers: Market Report*. s.l. **David K. Platt, Rapra Technology Limited.** : iSmithers Rapra Publishing, 2006.
96. *Biodegradable polymers for industrial applications*. s.l. **Smith, Ray.** : CRC Press, 2005.
97. *Biodegradable Polymers and Plastics*. s.l. **Emo Chiellini, Roberto Solaro.** : Springer Science & Business Media, 2012.
98. *Handbook of Biodegradable Polymers*. s.l. **Catia Bastioli, Rapra Technology Limited.** : iSmithers Rapra Publishing, , 2005.
- 99.. *Advances in Biodegradable Polymers*. s.l. **G. F. Moore, S. M. Saunders** : iSmithers Rapra Publishing, 1998.
100. **Vert, Michel.** *Biodegradable polymers and plastics* . 1992 : Royal Society of Chemistry.
101. *Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites*. **K. Oksman, Skrifvars, M., & Selin, J. F.** 2003, Composites science and technology, 63(9), págs. 1317-1324.
102. *Preparation and characterization of poly (lactic acid)-poly (ethylene glycol)-poly (lactic acid)(PLA-PEG-PLA) microspheres for controlled release of paclitaxel*. **Ruan, Gang, and Si-Shen Feng.** 2003, Biomaterials, 24(27), págs. 5037-5044.
103. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. s.l. **Rafael A. Auras, Loong-Tak Lim, Susan E. M. Selke, Hideto Tsuji.**: John Wiley & Sons, 2011.
104. *Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion*. **M. Jonoobi, , J. Harun, , Matheuw, A. P., & Oksman, K.** 2010, Composites Science and Technology, 70(12), págs. 1742-1747.
105. **X. Pang, X. Zhuang, Tang, Z., & Chen, X. (2010).**

106. Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization. X. Pang, Zhuang, X., Tang, Z., & Chen, X. (2010). 2010, *Biotechnology Journal*, 5(11), págs. 1125-1136.
107. Articular cartilage repair using allogeneic perichondrocyteseeded biodegradable porous polylactic acid (PLA): A tissue-engineering study. . C. R. Chu, Coutts, R. D., Yoshioka, M., Harwood, F. L., Monosov, A. Z., & Amiel, D. 1995, *Journal of biomedical materials research*, 29(9), págs. 1147-1154.
108. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers. M. S. Huda, Drzal, L. T., Mohanty, A. K., & Misra, M. 2008, *Composites science and technology*, 68(2), págs. 424-432.
109. From lactic acid to poly (lactic acid)(PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors. S. Inkinen, Hakkarainen, M., Albertsson, A. C., & Södergård, A. 2011, *Biomacromolecules*, 12(3), , págs. 523-532.
110. Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications. . B. Tyler, D. Gullotti, Mangraviti, A., Utsuki, T., & Brem, H. 2016, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, págs. 163-175.
111. Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications. s.l. Lee Tin Sin, Abdul Razak Rahmat, W. A. W. A. Rahman. : William Andrew, 2012.
112. Polylactic Acid Production - Cost Analysis - PLA E11A. s.l. Intratec. : Intratec,, 2019.
113. Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications. s.l. Alfonso Jiménez, Mercedes Peltzer, Roxana Ruseckaite. : Royal Society of Chemistry, 2014.
114. Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications. Lee Tin Sin, Abdul Razak Rahmat, W. A. W. A. Rahman. : William Andrew, 2012.
115. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. Y. Cheng, S. Deng, Chen, P., & Ruan, R. 2009, *Frontiers of chemistry in China*, 4(3), págs. 259-264.
116. Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends. G. L., Siparsky, K. J. Voorhees, Dorgan, J. R., & Schilling, K. 1997, *Journal of environmental polymer degradation*, 5(3), págs. 25-136.
117. Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly (lactic acid)(PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. . Graupner, N., Herrmann, A. S., & Müssig, J. 2009, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7), págs. 810-821.
118. Investigation of polylactic acid (PLA) nanoparticles as drug delivery systems for local dermatotherapy. . Rancan, F., Papakostas, D., Hadam, S., Hackbarth, S., Delair, T., Primard, C., ... & Vogt, A. 2009, *Pharmaceutical research*, 26(8), págs. 2027-2036.
119. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application. Bhatia, A., Gupta, R., Bhattacharya, S., & Choi, H. 2007, *Korea-Australia Rheology Journal*, 19(3), págs. 125-131.

120. Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil conditions. . **Weng, Y. X., Jin, Y. J., Meng, Q. Y., Wang, L., Zhang, M., & Wang, Y. Z.** 2013, *Polymer Testing*, 32(5), págs. 918-926.
121. A literature review of poly (lactic acid). **Garlotta, D.** 2001, *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), págs. 63-84.
122. Thermal degradation of poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and their blends upon melt processing. **F. Signori, Coltell, M. B., & Bronco, S.** 2009, *Polymer degradation and stability*, , págs. 74-82.
123. Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with α -tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder. **Y. Byun, Kim, Y. T., & Whiteside, S.** 2010, *Journal of Food Engineering*, 100(2), págs. 239-244.
124. erspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance. . **Nagarajan, V., Mohanty, A. K., & Misra, M.** 2016, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(6), págs. 2899-2916.
125. Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites. **Y. F. Shih, & C. C. Huang,** 2011, *Journal of Polymer Research*, 18(6), págs. 2335-2340.
126. **Wang, Rui.** Poly(lactic Acid) (PLA), Poly([epsilon]-caprolactone) (PCL) and Thermoplastic Starch (TPS) Blends for Compostable Packaging Applications. s.l. : Rochester Institute of Technology, 2018.
127. **Lactic Acid: Production, Properties and Health Effects.** Alfonso Jiménez, Alfonso Jiménez Migallón, Roxana A. Ruseckaite. s.l. : Nova Science, 2012.
128. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. . **A. Iwatake, Nogi, M., & Yano, H.** 2008, *Composites Science and Technology*, 68(9), págs. 2103-2106.
129. Antibacterial electrospun poly (lactic acid)(PLA) nanofibrous webs incorporating triclosan/cyclodextrin inclusion complexes. **F. Kayaci, Umu, O. C., Tekinay, T., & Uyar, T.** 2013, *ournal of agricultural and food chemistry*, págs. 3901-3908.
130. A comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. . **M. Jonoobi, Mathew, A. P., Abdi, M. M., Makinejad, M. D., & Oksman, K.** 2012, *ournal of Polymers and the Environment*, 20(4), págs. 991-997.
131. Structural changes of polylactic-acid (PLA) microspheres under hydrolytic degradation. **M. F. Gonzalez, Ruseckaite, R. A., & Cuadrado, T. R.** 1999, *Journal of Applied Polymer Science*, 71(8), págs. 1223-1230.
132. Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. **R. Casasola, Thomas, N. L., Trybala, A., & Georgiadou, S.** 2014, *Polymer*, 55(18), págs. 4728-4737.
133. Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly (lactic acid)(PLA) composites. . **Graupner, N.** 2008, *Journal of Materials Science*, 43(15), págs. 5222-5229.

134. Thermal, mechanical and electroactive shape memory properties of polyurethane (PU)/poly (lactic acid)(PLA)/CNT nanocomposites. **M. Raja, Ryu, S. H., & Shanmugharaj, A. M.** 2013, European Polymer Journal, 49(11), págs. 3492-3500.
135. Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers. **K. A. Athanasiou, Niederauer, G. G., & Agrawal, C. M.** 1996, Biomaterials, 17(2), págs. 93-102.
136. Improvement on the properties of polylactic acid (PLA) using bamboo charcoal particles. **M. P. Ho, Lau, K. T., Wang, H., & Hui, D.** 2015, Composites Part B: Engineering, 81, págs. 14-25.
137. Mechanical and physical properties of kenaf-derived cellulose (KDC)-filled polylactic acid (PLA) composites. **I. S. M. Tawakkal, Talib, R. A., Abdan, K., & Ling, C. N.** 2012, BioResources, 7(2), , págs. 1643-1655.
138. An intumescence flame retardant system using β -cyclodextrin as a carbon source in polylactic acid (PLA). **J. X. Feng, Su, S. P., & Zhu, J.** 2011, Polymers for Advanced Technologies,, págs. 1115-1122.
139. Overview of poly (lactic acid)(PLA) fibre. **O. Avinc & Khoddami, A.** 2010, Fibre chemistry, 42(1), págs. 68-78.
140. Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid). **L. V. Labrecque, Kumar, R. A., Dave, V., Gross, R. A., & McCarthy, S. P.** 1997, Journal of Applied Polymer Science, 66(8), , págs. 1507-1513.
141. Highly exfoliated eco-friendly thermoplastic starch (TPS)/poly (lactic acid)(PLA)/clay nanocomposites using unmodified nanoclay. **B. Ayana, Suin, S., & Khatua, B. B.** 2014, Carbohydrate polymers, 110, págs. 430-439.
142. Preparation and mechanical properties of polylactic acid composites containing hydroxyapatite fibers. . **T. Kasuga, Ota, Y., Nogami, M., & Abe, Y.** 2000, Biomaterials, 22(1), págs. 19-23.
143. Improving the impact strength of Poly (lactic acid)(PLA) in fused layer modeling (FLM). **L.. Wang, Gramlich, W. M., & Gardner, D. J.** 2017, Polymer, 114, págs. 242-248.
144. Improved flexibility of thermally stable poly-lactic acid (PLA). **J.Hughes, Thomas, R., Byun, Y., & Whiteside, S.** 2012, Carbohydrate polymers, 88(1), págs. 165-172.
145. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volumen2. **Mark, Herman F.** : John Wiley & Sons, 2003.
146. **Joe Andrew, Robert Reid.** Two Hundred Years of Pushkin, Volumen3. s.l. : Rodopi, 2003.
147. **Kholopov. Denisov, Edison.** : Routledge,, 2003.
148. Handbook of polymer reaction engineering, Volumen1. **Thierry Meyer, Jos Keurentj** : Wiley-VCH,, 2005.
149. Clarifying the mechanism of the Denisov cycle: how do hindered amine light stabilizers protect polymer coatings from photo-oxidative degradation?. **J. L. Hodgson, & Coote, M. L.** 2010, Macromolecules, 43(10), págs. 4573-4583.

150. Resonance Raman detection of the hydroperoxo intermediate in the cytochrome P450 enzymatic cycle. . **P. J. Mak, I. G. Denisov, Victoria, D., Makris, T. M., Deng, T., Sligar, S. G., & Kincaid, J. R.** 2007, *Journal of the American Chemical Society*, 129(20), págs. 6382-6383.
151. Interaction of the methane cycle and processes in wetland ecosystems in a climate model of intermediate complexity. . **A. V. Eliseev, Mokhov, I. I., Arzhanov, M. M., Demchenko, P. F., & Denisov, S. N.** 2008, *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 44(2), pág. 139.
152. Influence of the size of the formed cycle on the reactivity of free radicals in cyclization reactions. **T. G. Denisova, & Denisov, E. T.** 2002, *Russian Chemical Bulletin*, 51(6), págs. 949-960.
153. Local asymptotics of the cycle maximum of a heavy-tailed random walk. **D. Denisov & Shneer, V.** 2007, *dvances in applied probability*, 39(1), págs. 221-244.
154. The mechanism of photostabilization by hindered amines: ESR evidence of dark reactions with regeneration of nitroxyl radicals in the inhibited photooxidation of polyolefin model systems. **A. Faucitano, Buttafava, A., Martinotti, F., & Greci, L.** 1992, *Polymer degradation and stability*, 35(3), págs. 211-217.
155. New insights into the mechanism of amine/nitroxide cycling during the hindered amine light stabilizer inhibited oxidative degradation of polymers. **G. Gryn'ova, Ingold, K. U., & Coote, M. L.** 2002, *Journal of the American Chemical Society*, 134(31), págs. 12979-12988.
156. Climate change in IAP RAS global model taking account of interaction with methane cycle under anthropogenic scenarios of RCP family. . **S. N. Denisov, Eliseev, A. V., & Mokhov, I. I.** 2013, *Russian Meteorology and Hydrology*, 38(11), págs. 741-749.
157. Cryotrapped reaction intermediates of cytochrome P450 studied by radiolytic reduction with phosphorus-32. **I. G. Denisov, Makris, T. M., & Sligar, S. G.** 2001, *ournal of Biological Chemistry*, 276(15), págs. 11648-11652.
158. A UVA/HALS Primer: Everything you've ever wanted to know about light stabilizers—part II. **McCusker, M.** 1999, *Metal finishing*, 97(6), págs. 83-86.
159. Ultra high resolution linear ion trap Orbitrap mass spectrometer (Orbitrap Elite) facilitates top down LC MS/MS and versatile peptide fragmentation modes. **A. Michalski, Damoc, E., Lange, O., Denisov, E., Nolting, D., Müller, M., ... & Dunyach, J. J.** 2012, *Molecular & Cellular Proteomics*, 11(3).
160. The Q Exactive HF, a Benchtop mass spectrometer with a pre-filter, high-performance quadrupole and an ultra-high-field Orbitrap analyzer. **R. A. Scheltema, Hauschild, J. P., Lange, O., Hornburg, D., Denisov, E., Damoc, E., ... & Mann, M.** 2014, *Molecular & Cellular Proteomics*, 13(12), págs. 3698-3708.
161. Effect of hindered amine light stabilizers on the resistance of polypropylene towards ionizing radiation. **G. Przybytniak, Mirkowski, K., Rafalski, A., Nowicki, A., Legocka, I., & Zimek, Z.** 2005, *Nukleonika*, 50(4), págs. 153-159.
162. A high precision measurement of the Y-meson mass. . **A. S. Artamonov, Baru, S. E., Blinov, A. E., Bondar, A. E., Bukin, A. D., Groshev, V. R., ... & Klimentko, S. G.** 1982, *Physics Letters B*, 118(1-3), págs. 225-229.

163. Cortical branched actin determines cell cycle progression. **N. Molinie, Rubtsova, S. N., Fokin, A., Visweshwaran, S. P. Rocques, N., Polesskaya, A., ... & Perelmuter, V. M.** 2019, *Cell research*, 29(6), págs. 432-445.
164. High-efficiency multipass extraction of 70-GeV protons from an accelerator with a short bent crystal. . **A. G. Afonin, Arkhipenko, A. A., Baranov, V. I., Biryukov, V. M., Chesnokov, Y. A., Gavrilushkin, V. A., ... & Terekhov, V. I.** 1998, *Physics Letters B*, 435(1-2), págs. 240-244.
165. Photochemical and photophysical properties of meso-tetraferrocenylporphyrin. Quenching of meso-tetr phenylporphyrin by ferrocene. . **V. A. Nadtochenko, Denisov, N. N., Gak, V. Y., Abramova, N. V., & Loim, N. M.** 1999, *Russian Chemical Bulletin*, 48(10), , pág. 1900.
166. WETCHIMP-WSL: intercomparison of wetland methane emissions models over West Siberia. **T. J. Bohn, Melton, J. R., Ito, A., Kleinen, T., Spahni, R., Stocker, B. D., ... & Maksyutov, S.** 2015, academicworks.cuny.edu.
167. Current trends in mode of action of hindered amine light stabilizers. **Gugumus, F.** 1993, *Polymer Degradation and Stability*, 40(2), págs. 167-215.
168. The mechanism of action of hindered amine light stabilizers. **P. Gijsman, Hennekens, J., & Tummers, D.** 1993, *Polymer degradation and stability*, 39(2), , págs. 225-233.
169. Synergism of hindered amine light stabilizers and UV-absorbers. **T. Kurumada, Ohsawa, H., & Yamazaki, T.** 1987, *Polymer degradation and stability*, 19(3), , págs. 263-272.
170. New synergists for hindered amine light stabilizers. **P. Gijsman.** 2002, *Polymer*, 43(5), págs. 1573-1579.
171. Mechanism of polymer stabilization by hindered-amine light stabilizers (HALS). Model investigations of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers. **E. N., Step, Turro, N. J., Gande, M. E., & Klemchuk, P. P.** (. 1994, *Macromolecules*, 27(9), págs. 2529-2539.
172. Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers: effects during photoxidation of polypropylene—II. . **I. Bauer, Habicher, W. D., Korner, S., & Al-Malaika, S.** 1997, *Polymer Degradation and Stability*, 55(2), págs. 217-224.
173. Diffusion of hindered amine light stabilizers in low density polyethylene and isotactic polypropylene. **J. Malik, Hrivik, A., & Tomova, E.** 1992, *Polymer degradation and stability*, 35(1), , págs. 61-66.
174. Identification and quantification of (polymeric) hindered-amine light stabilizers in polymers using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ultraviolet absorbance detection-evaporative light scattering detection. **L. Coulier, Kaal, E. R., Tienstra, M., & Hankemeier, T.** 2005, *Journal of Chromatography A*, 1062(2), , págs. 227-238.
175. Polymer bound hindered amine light stabilizers. **R. T. Kazmierzak, & MacLeay, R. E.** 1989, U.S. Patent No. 4,857,595. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
176. Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings. *Journal of Coatings*. **C. Schaller, Rogez, D., & Braig, A.** 2009, *Technology and Research*, 6(1), , págs. 81-88.

177. A new antagonism between hindered amine light stabilizers and acidic compounds including phenolic antioxidant. **H. Yamashita, & Ohkatsu, Y.** 2003, *Polymer degradation and stability*, 80(3), , pág. 421-426.
178. Antagonism between hindered amine light stabilizers and sulfur-containing compounds. **K. Kikkawa, Nakahara, Y., & Ohkatsu, Y.** 1987, *Polymer degradation and stability*, 18(3), , pág. 237-245.
179. Synergistic combinations of nano-scaled fillers and hindered amine light stabilizers. **H. Chin, Solera, P. S., Horsey, D. W., & Kaprinidis, N.** 2006, U.S. Patent No. 7,084,197. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
180. Clarifying the mechanism of the Denisov cycle: how do hindered amine light stabilizers protect polymer coatings from photo-oxidative degradation?. **J. L Hodgson, & Coote, M. L.** 2010, *Macromolecules*, 43(10), , pág. 4573-4583.
181. Low basicity hindered amine light stabilizers. **P. S. Waterman, & Loffelman, F. F.** 1988, .S. Patent No. 4,778,837. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
182. The oxidation of hindered amine light stabilizers to nitroxy radicals in solution and in polymers. . **G. Geuskens, & Nedelkos, G.** 1987, *Polymer degradation and stability*, , pág. 365-378.
183. The combination effect of hindered amine light stabilizers with UV absorbers on the radiation resistance of polypropylene. . **H. Jia, Wang, H., & Chen, W.** 2007, *Radiation physics and chemistry*, 76(7), , pág. 1179-1188.
184. Hindered Amine Light Stabilizers: A proposed photo-stabilization mechanism. **S. P. Fairgrieve, & MacCallum, J. R.** 1984, *Polymer degradation and stability*, 8(2), pág. 107-121.
185. Bioactive Benzophenones from Garcinia x anthochymus Fruits. . **S. Baggett, Protiva, P., Mazzola, E. P., Yang, H., Ressler, E. T., Basile, M. J., ... & Kennelly, E. J.** 2005, *Journal of Natural products*, 68(3), , pág. 354-360.
186. Polyisoprenylated benzophenones from Clusia floral resins. **A. L. Porto, Machado, S. M., de Oliveira, C. M., Bitrich, V., Maria do Carmo, E. A., & Marsaioli, A. J.** 2000, *Phytochemistry*, pág. 755-768.
187. New polyisoprenylated benzophenones from Venezuelan propolis. . **B. Trusheva, Popova, M., Naydenski, H., Tsvetkova, I., Rodriguez, J. G., & Bankova, V.** 2004, *Fitoterapia*, 75(7-8), pág. 683-689.
188. Properties and synthetic utility of N-substituted benzotriazoles. . **A. R. Katritzky, Lan, X., Yang, J. Z., & Denisko, O. V.** 1998, *Chemical reviews*, 98(2), , pág. 409-548.
189. Properties and synthetic utility of N-substituted benzotriazoles. **A. R., Katritzky, Lan, X., Yang, J. Z., & Denisko, O. V.** 1998, *Chemical reviews*, 98(2), , pág. 409-548.
190. Electroluminescent metal complexes with triazoles and benzotriazoles. **T. Schäfer, Bardon, K., Schmidhalter, B., & Prêtôt, R.** 2010, U.S. Patent No. 7,820,828. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
191. Benzotriazole and oxanilide UV absorber hydrazides. **R. E.. MacLeay, & Myers, T. N.** 1990, U.S. Patent No. 4,980,420. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

192. Low basicity hindered amine light stabilizers. **P. S. Waterman, & Loffelman, F. F.** 1988, U.S. Patent No. 4,778,837. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
193. The oxidation of hindered amine light stabilizers to nitroxy radicals in solution and in polymers. **G. Geuskens, & Nedelkos, G.** 1987, *Polymer degradation and stability*, 19(4), , págs. 365-378.
194. **Dioxide, Titanium.** Titanium Dioxide. s.l. : BoD – Books on Demand, 2017.
195. Evaluation of Nano-titanium Dioxide (TiO_2) Catalysts for Ultraviolet Photocatalytic Oxidation Air Cleaning Devices. **Alireza Aghighi, Fariborz Haghigat.** : Elsevier Limited, 2015.
196. Materials, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction. **Yoshihiko Ohama, Dionys Van Gemert.** s.l. : Springer Science & Business Media, 2011.
197. Performance, The Optimization of Titanium Dioxide (TiO_2) Thickness and Organic Dye Sensitizers to Improve Dye Sensitized Solar Cell (DSSC). **Syafinar Ramli.** s.l. : School of Electrical System Engineering, Universiti Malaysia Perlis, 2015.
198. Titanium Dioxide (TiO_2) Nanorod/nanoflower Based Waste Water Treatment Device. **Aziz, Adila Fitrah Abdul.** : Universiti Tun Hussein Onn Malaysia., 2015.
199. Titanium Dioxide: Chemical Properties, Applications, and Environmental Effects. **Brown, Jerri.** : Nova Science Publishers, Incorporated, 2014.
200. —. Titanium Dioxide: Chemical Properties, Applications, and Environmental Effects. s.l. : Nova Science Publishers, Incorporated, 2014.
201. Titanium Dioxide: Applications, Synthesis, and Toxicity. **Jha, Prafulla K.** : Nova Publishers, 2013.
202. Titanium Dioxide: Material for a Sustainable Environment. **Yang, Dongfang.** : BoD – Books on Demand, 2018.
203. Black TiO_2 Nanomaterials For Energy Applications. **Chen Xiaobo, Cui Yi.** : World Scientific,, 2016.
204. **Napoleon Enteria, Hazim Awbi, Hiroshi Yoshino.** Desiccant Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Systems. s.l. : Springer, 2016.
205. Nanoparticulate titanium dioxide coatings, and processes for the production and use thereof. **Sherman, J.** s.l. : .S. Patent No. 6,653,356. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office., U.S. Patent No. 6,653,356. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
206. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of titanium dioxide coatings on glass. **S. A. O'Neill, Parkin, I. P., Clark, R. J., Mills, A., & Elliott, N.** 2003, *Journal of materials chemistry*, 13(1), , págs. 56-60.
207. Evaluating mechanical adhesion of sol–gel titanium dioxide coatings containing calcium phosphate for metal implant application. **L. D. Piveteau, Gasser, B., & Schlapbach, L.** 2000, *Biomaterials*, 21(21), , págs. 2193-2201.

208. *Investigation on microstructure and optical properties of titanium dioxide coatings annealed at various temperature.* **G. Tian, Dong, L., Wei, C., Huang, J., He, H., & Shao, J.** 2006, *Optical Materials*, 28(8-9), , págs. 1058-1063.
209. *Titanium Dioxide Coatings. Room Temperature Deposition. Industrial & Engineering.* **K. J. Sladek, & Herron, H. M.** 1972, *Chemistry Product Research and Development*, 11(1), , págs. 92-96.
210. *Correlation between bioactivity and structural properties of titanium dioxide coatings grown by atomic layer deposition.* **I. P. Grigal, Markeev, A. M., Gudkova, S. A., Chernikova, A. G., Mityaev, A. S., & Alekhin, A. P.** 2012, *Applied surface science*, 258(8), págs. 3415-3419.
211. *Morphology, photocleaning and water wetting properties of cotton fabrics, modified with titanium dioxide coatings synthesized with plasma enhanced chemical vapor deposition technique.* **A. Sobczyk-Guzenda, Szymanowski, H., Jakubowski, W., Blasińska, A., Kowalski, J., & Gazicki-Lipman, M.** 2013, *Surface and Coatings Technology*, , págs. 51-57.
212. *Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass.* . **T. Watanabe, Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., & Hashimoto, K.** 1999, *Thin solid films*, 351(1-2), , págs. 260-263.
213. *The photoactivity of titanium dioxide coatings with silver nanoparticles prepared by sol-gel and reactive magnetron sputtering methods—comparative studies.* **K. Kądzioła, Piwoński, I., Kisielewska, A., Szczukocki, D., Krawczyk, B., & Sielski, J.** 2014, *Applied surface science*, 288,, págs. 503-512.
214. *Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products.* **A. Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., & Von Goetz, N.** 2014, *Environmental science & technology*, 46(4), , págs. 2242-2250.
215. *Characterization of titanium dioxide nanoparticles in food products: analytical methods to define nanoparticles.* . **R. J. Peters, van Bemmel, G., Herrera-Rivera, Z., Helsper, H. P., Marvin, H. J., Weigel, S., & Bouwmeester, H.** 2014, *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(27), , págs. 6285-6293.
216. *Characterization of food-grade titanium dioxide: the presence of nanosized particles.* **Y. Yang, Doudrick, K., Bi, X., Hristovski, K., Herckes, P., Westerhoff, P., & Kaegi, R.** 2014, *Environmental science & technology*, 48(11), , págs. 6391-6400.
217. *Study on penetration of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles into intact and damaged skin in vitro.* . **M. Senzui, Tamura, T., Miura, K., Ikarashi, Y., Watanabe, Y., & Fujii, M.** 2010, *The Journal of toxicological sciences*, 35(1), , págs. 107-113.
218. *Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety.* . **G. J. Nohynek, Lademann, J., Ribaud, C., & Roberts, M. S.** 2007, *Critical reviews in toxicology*, 37(3), , págs. 251-277.
219. *Role of fatty acid composites in the toxicity of titanium dioxide nanoparticles used in cosmetic products.* **J. Chang, Lee, C. W., Alsulimani, H. H., Choi, J. E., Lee, J. K., Kim, A., ... & Lee, H.** 2016, *The Journal of toxicological sciences*, 41(4), , págs. 533-542.

220. —**J. Chang, Lee, C. W., Alsulimani, H. H., Choi, J. E., Lee, J. K., Kim, A., & Lee, H.** 2016, *The Journal of toxicological sciences*, 41(4), , págs. 533-542.
221. Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics. . **P. J. Lu, Huang, S. C., Chen, Y. P., Chiueh, L. C., & Shih, D. Y. C.** 2015, *Journal of food and drug analysis*, 23(3), , págs. 587-594.
222. Aggregation and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environment—a review. **V. K. Sharma.** 2009, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44(14), , págs. 1485-1495.
223. Titanium dioxide nanoparticles trigger p53-mediated damage response in peripheral blood lymphocytes. **S. J. Kang, Kim, B. M., Lee, Y. J., & Chung, H. W.** 2008, *Environmental and molecular mutagenesis*, 49(5), , págs. 399-405.
224. In vivo acute toxicity of titanium dioxide nanoparticles to mice after intraperitoneal injection. **J. Chen, Dong, X., Zhao, J., & Tang, G.** 2009, *Journal of applied toxicology*, 29(4), 330-337., págs. 330-337.
225. Preparation of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by titanium tetrachloride ($TiCl_4$) flocculation of wastewater. **H. K. Shon, Vigneswaran, S., Kim, I. S., Cho, J., Kim, G. J., Kim, J. B., & Kim, J. H.** 2007, *Environmental science & technology*, 41(4), , págs. 1372-1377.
226. Toxicological effects of nanometer titanium dioxide (nano- TiO_2) on *Chlamydomonas reinhardtii*. **L. Chen, Zhou, L., Liu, Y., Deng, S., Wu, H., & Wang, G.** 2012, *Ecotoxicology and environmental safety*, 84, , págs. 155-162.
227. Effects of titanium dioxide on the diseases, development and yield of edible cowpea. **Ogunleti, O. Owolade & D.** 2008, *Journal of plant protection research*, 48(3), , págs. 329-336.
228. Photocatalytic degradation of 17-β-oestradiol on immobilised TiO_2 . . **H. M. Coleman, Eggins, B. R., Byrne, J. A., Palmer, F. L., & King, E.** 2000, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24(1).
229. Study of the photoelectrochemical properties of nanostructured titanium oxide electrodes sensitized with quantum dots: application to hybrid solar cells. **Carratalá, N. G.** 2013, *Doctoral dissertation, Universitat d'Alacant-Universidad de Alicante*.
230. *TiO₂ Nanoparticles: Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine*. **Aiguo Wu, Wenzhi Ren.** : John Wiley & Sons, 2020.
231. *Synthesis of TiO_{1tn2} Based Nanoparticles for Photocatalytic Applications*. **Akurati, Kranthi Kumar.**: Cuvillier Verlag, 2008.
232. *Titanium Dioxide Photocatalysis*. **Vladimiro Dal Santo, Alberto Naldoni.** : MDPI, 2019.
233. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation And Applications*. **Khataee Alireza, Mansoori G Ali.** : World Scientific, 2011.
234. *TiO₂ (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇*. **R. Marchand, Brohan, L., & Tournoux, M.** 1980, *Materials Research Bulletin*, 15(8), , págs. 1129-1133.

235. Thermogravimetric and electrical study of non-stoichiometric titanium dioxide $TiO_2 - x$, between 800 and 1100° C. . **J. F. Marucco, Gautron, J., & Lemasson, P.** 1981, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42(5), 363-367., págs. 363-367.
236. Titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles induce JB6 cell apoptosis through activation of the caspase-8/Bid and mitochondrial pathways. . **J. Zhao, Bowman, L., Zhang, X., Vallyathan, V., Young, S. H., Castranova, V., & Ding, M.** 2009, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 72(19), , págs. 1141-1149.
237. Preparation of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by titanium tetrachloride ($TiCl_4$) flocculation of wastewater. . **H. K. Shon, Vigneswaran, S., Kim, I. S., Cho, J., Kim, G. J., Kim, J. B., & Kim, J. H.** 2007, *Environmental science & technology*, 41(4), , págs. 1372-1377.
238. Titanium dioxide (TiO_2)(rutile). **Ribarsky, M. W.** 1997, In *Handbook of optical constants of solids*, págs. 795-804.
239. Photocatalysis by titanium dioxide and polyoxometalate/ TiO_2 cocatalysts. Intermediates and mechanistic study. **C. Chen, Lei, P., Ji, H., Ma, W., Zhao, J., Hidaka, H., & Serpone, N.** 2004, *Environmental science & technology*, 38(1), págs. 329-337.
240. A two-site kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO_2). **M. Lewandowski, M., & Ollis, D. F.** 2003, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(4), , págs. 309-327.
241. Robert Mac Ross. **derivatives, The synthesis and hydrogenation of imidazole and oxazole.** : Universidad de Wisconsin - Madison, 2007.
242. **Imidazole and Benzimidazole Synthesis.** **Grimmett, M. R.** : Academic Press, 1997.
243. **Imidazole and Its Derivatives, Part 1.** **Hofmann, Klaus.** : John Wiley & Sons, , 2009.
244. **Imidazole Dipeptides: Chemistry, Analysis, Function and Effects.** **Preedy, Victor R.** : Royal Society of Chemistry, 2015.
245. **The Treatment of Mycosis with Imidazole Derivatives.** **Raab, W.** : Springer Science & Business Media, 2012.
246. **Synthesis and Biological Evaluation of Pyrrole-Imidazole Polyamide Probes for Visualization of Telomeres.** **Kawamoto, Yusuke.** : Springer, 2019.
247. **Synthesis of New Imidazole Derivatives Via Suzuki-Coupling.** **Al-Suod, Hossam Hussein..** : Al Al-Bayt University, 2011.
248. **Imidazole: a selective inhibitor of thromboxane synthetase.** . **S. Moncada, Bunting, S., Mullane, K., Thorogood, P., Vane, J. R., Raz, A., & Needleman, P.** 1977, *Prostaglandins*, 13(4), págs. 611-618.
249. **Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids.** **K. D., Kreuer, Fuchs, A., Ise, M., Spaeth, M., & Maier, J.** 1998, *Electrochimica Acta*, 43(10-11), , págs. 1281-1288.
250. **Imidazole and benzimidazole derivatives as chemotherapeutic agents.** . **M. Boiani, & González, M.** 2005, *Mini reviews in medicinal chemistry*, 5(4), , págs. 409-424.

251. *Imidazole catalysis. I. The catalysis of the hydrolysis of phenyl acetates by imidazole.* **T. C. Bruice, & Schmir, G. L.** (1957, *Journal of the American Chemical Society*, 79(7), , págs. 1663-1667).
252. *Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells.* **A. Schechter, & Savinell, R. F.** 2002, *Solid State Ionics* 147(1-2), págs. 181-187.
253. *Imidazole libraries on solid support.* **S. Sarshar, Siev, D., & Mjalli, A. M.** 1996, *Tetrahedron letters*, 37(6), , págs. 835-838.
254. *Imidazole, oxazole and thiazole alkaloids.* *Natural product reports*, 23(3), 464-496. **Jin, Z.** 2006, *Natural product reports*, 23(3), , págs. 464-496.
255. *Basicity and acidity of azoles.* **J. Catalan, & Elguero, J.** 1987, *In Advances in heterocyclic chemistry*, págs. 187-274.
256. *Basicity and acidity of azoles: the annelation effect in azoles.* **J. Catalan, Claramunt, R. M., Elguero, J., Laynez, J., Menendez, M., Anvia, F.** 1988, *Journal of the American Chemical Society*, 110(13), , págs. 4105-4111.
257. *Recognition of the DNA minor groove by pyrrole-imidazole polyamides.* **P. B. Dervan, & Edelson, B. S.** 2003, *Current opinion in structural biology*, 13(3), , págs. 284-299.
258. *The crystal structure of imidazole at-150* **C. F. Mao, & Heller, A.** 2006, U.S. Patent No. 7,074,308. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
259. *The Safety of Phytoestrogens in Menopause, Prostate and Breast Cancer.* **J. Stansbury, Saunders, P. R., & Winston, D.** 2013, *Journal of Restorative Medicine*, 2(1), , págs. 101-108.
260. *Separation of Radioactive Zinc from Reactor Cooling Water by an Isotope Exchange Method.* **Silker, W. B.** 1961, *Analytical Chemistry*, 33(2), , págs. 233-235.
261. *The concept of synergy: time for a new paradigm?..* **G. Topps, & Busia, K.** 2005, *Australian Journal of Medical Herbalism*, 17(2), , pág. 45.
262. *Ketoconazole and other imidazole derivatives as inhibitors of steroidogenesis.* **Feldman, D.** 1986, *Endocrine reviews*, 7(4), 409-420., págs. 409-420.
263. *Muscarine, imidazole, oxazole, and thiazole alkaloids. .* **Jim, J.** 2011, *Natural product reports*, 28(6), , págs. 1143-1191.
264. *Hypotensive imidazole-5-acetic acid derivatives.* **Y. Furukawa, Kishimoto, S., & Nishikawa, K.** 1982, U.S. Patent No. 4,355,040. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
265. *Imidazole alkaloids from lepidium m eyenii. .* **B. Cui, Zheng, B. L., He, K., & Zheng, Q. Y.** 2003, *Journal of natural products*, 66(8), , págs. 1101-1103.
266. *The Imidazole-catalyzed Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate1.* **M. L. Bender, & Turnquest, B. W.** 1957, *Journal of the American Chemical Society*, 79(7), , págs. 1652-1655.
267. *Highly selective inhibitors of thromboxane synthetase. 1. Imidazole derivatives.* **K. Iizuka, Akahane, K., Momose, D., Nakazawa, M., Tanouchi, T., Kawamura,** 1981, *Journal of medicinal chemistry*, 24(10), , págs. 1139-1148.

268. *Role of imidazole receptors in the vasodepressor response to clonidine analogs in the rostral ventrolateral medulla.* . **Ernsberger, P. A. U. L., Giuliano, R. A. C. H. E. L., Willette, R. N., & Reis, D. J.** 1990, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 253(1), , págs. 408-418.
269. *Clonidine binds to imidazole binding sites as well as α2-adrenoceptors in the ventrolateral medulla.* . **P. Ernsberger, Meeley, M. P., Mann, J. J., & Reis, D. J.** 1987, *European journal of pharmacology*, 134(1), , págs. 1-13.
270. *An efficient, inexpensive, and shelf-stable diazotransfer reagent: imidazole-1-sulfonyl azide hydrochloride.* **E. D. Goddard-Borger, & Stick, R. V.** 2007, *Organic letters*, 9(19), , págs. 3797-3800.
271. *Imidazole antimycotics: inhibitors of steroid aromatase.* **J. I. Mason, Murry, B. A., Olcott, M., & Sheets, J. J.** 1985, *Biochemical pharmacology*, 34(7), , págs. 1087-1092.
272. *Effects of levamisole and imidazole on lymphocyte proliferation and cyclic nucleotide levels.* . **J. W. Hadden, Coffey, R. G., Hadden, E. M., Lopez-Corrales, E., & Sunshine, G. H.** 1975, *Cellular immunology*, 20(1), , págs. 98-103.
273. *Comprehensive review in current developments of imidazole-based medicinal chemistry.* . **L. Zhang, Peng, X. M., Damu, G. L., Geng, R. X., & Zhou, C. H.** 2014, *Medicinal research reviews*, 34(2), , págs. 340-437.
274. *Synthesis and antitubercular screening of imidazole derivatives.* . **J. Pandey, Tiwari, V. K., Verma, S. S., Chaturvedi, V., Bhatnagar, S., Sinha, S.** 2009, *European journal of medicinal chemistry*, 44(8), , págs. 3350-3355.
275. *Imidazole: a selective inhibitor of thromboxane synthetase.* . **S. Moncada, Bunting, S., Mullane, K., Thorogood, P., Vane, J. R., Raz, A., & Needleman, P.** 1977, *Prostaglandins*, 13(4), .. págs. 611-618.
276. *Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids.* **K. D. Kreuer, Fuchs, A., Ise, M., Spaeth, M., & Maier, J.** 1998, *Electrochimica Acta*, 43(10-11), , págs. 1281-1288.
277. *Imidazole catalysis. I. The catalysis of the hydrolysis of phenyl acetates by imidazole.* **T. C. Bruice, & Schmir, G. L.** 1957, *Journal of the American Chemical Society*, 79(7), , págs. 1663-1667.
278. *The dietetics of the clothes moth, Tineola bisselliella Hum.* . **G. Fraenkel, & Blewett, M.** 1946, *Journal of experimental Biology*, 22(3-4), , págs. 156-161.
279. *Sulconazole.* **P. Benfield, & Stephen, P.** 1988, *Drugs*, 35(2), , págs. 143-153.
280. *Effects of Natural Zeolite on the Restraining of Alkali-silica Reaction.* **Xuiao-xin, F. E. N. G., & Nai-qian, F. E. N. G.** 2000, *China Concrete and Cement Products*, (6), .
281. *Preparation and characterization of polymer composite materials based on PLA/TiO₂ for antibacterial packaging.* **E.A.S. González, D. Olmos, M. ángel Lorente, I. Vélaz, J. González-Benito.** 10, s.l. : *Polymers (Basel)*, 2018.

282. *Effect of TiO₂-Crystal Forms on the Photo-Degradation of EVA/PLA Blend Under Accelerated Weather Testing.* **D. Van Cong, N.T.T. Trang, N.V. Giang, T.D. Lam, T. Hoang.** 45, s.l. : J. Electron. Mater., 2016.
283. *Preparation and Properties of Electrospun Fibers of Titanium Dioxide-loaded Polylactide/Polyvinylpyrrolidone Blends.* **B. Nim, P. Sreearunothai, P. Opaprakasit, A. Petchsuk.** 12, s.l. : Appl. Sci. Eng. Prog., 2019.
284. *Rheological Properties of Poly(lactic acid) Solutions Added with Metal Oxide Nanoparticles for Electrospinning.* **H. Rokbani, A. Ajji.** 26, s.l. : J. Polym. Environ. 26 (2018) 2555–2565, 2018.
285. *Improvement on the properties of microcrystalline cellulose/polylactic acid composites by using activated biochar.* **Q. Zhang, H. Lei, H. Cai, X. Han, X. Lin, M. Qian, Y. Zhao, E. Huo, E.M. Villota, W. Mateo.** 252, s.l. : J. Clean. Prod., 2020.
286. *Effects of TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of poly(lactic acid).* **Y. Luo, Y. Cao, G. Guo.** 135, s.l. : J. Appl. Polym. Sci., 2018.
287. *Photochemical behavior of polylactide/ZnO nanocomposite films.* **S. Therias, J.F. Larché, P.O. Bussière, J.L. Gardette, M. Murariu, P. Dubois.** 13, s.l. : Biomacromolecules, 2012.
288. *Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films.* **A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, Y. Couturier.** 55, s.l. : Chemosphere., 2004.
289. *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited.* **MA, Henderson.** 46, s.l. : Surf Sci Rep, 2002.
290. *The surface science of titanium dioxide.* **U, Diebold.** 48, s.l. : Surf Sci Rep, 2003.
291. *Síntesis Foto-asistida del 2-fenil-1,3-dioxolano.* **Rios-Berny, O., y otros.** 5, s.l. : Rev Mex Ing Química, 2006.
292. *Influence of the surface modification of titanium dioxide nanoparticles TiO 2 under efficiency of silver nanodots deposition and its effect under the properties of starch–chitosan (SC) films.* **. Vallejo-Montesinos J, Gámez-Cordero J, Zarraga R.** s.l. : Polym Bull. .
293. *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis.* **HE, Kissinger.** 57, s.l. : J Res Natl Bur Stand, 1956.
294. *A novel β-nucleating agent for isotactic polypropylene.* **Pan C, Qin W, Chen L.** 134, s.l. : J Therm Anal Calorim, 2018.
295. *Homer Kissinger and the Kissinger equation.* **Blaine RL, Kissinger HE.** 540, 2012 : Homer Kissinger and the Kissinger equation.
296. *Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling?* **S, Vyazovkin.** 22, s.l. : Macromol Rapid Commun, 2002.
297. *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry Application to a phenolic plastic.* **HL, Friedman.** 6, s.l. : J Polym Sci Part C Polym Symp, 2007.

298. *Silanization of di-n-octyldichlorosilane as a route to improve the integration of titanium dioxide in polypropylene.* **Gonzalez-Calderon JA, Pérez-Pérez C, Pérez Rodríguez RY.** s.l. : J Therm Anal Calorim, 2019.
299. *Synthesis , Characterization and Antimicrobial Evaluation of Transition Metal Complexes of Monodentate 2-. Maru, M.S. and M.K.S.* 2015, (Substituted Phenyl) -1 H -benzo [d] imidazoles, 42, págs. 216–227.
300. *Synthesis, characterization and catalytic application of silica supported tin oxide nanoparticles for synthesis of 2,4,5-tri and 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles under solvent-free conditions.* A. V Borhade, D.R. Tope, S.G. Gite. 2017, Arab. J. Chem. 10, págs. S559–S567.68
301. *Caracterización de materiales poliméricos* **Vicent Fombuena Borràs, Octavio Ángel Fenollar Gimeno, Néstor Montañés Muñoz.** Editorial Universitat Politècnica de València. 2016