



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

OBTENCIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO SENSIBLE A LA RADIACIÓN UV OBTENIDO A PARTIR DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA, TiO₂ Y UN COLORANTE AZO

Tesis que presenta

I.Q.I. AMPELIA FERNANDA HERNÁNDEZ MONTALVO

En opción al título de MAESTRO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Director de tesis: Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón

MÉRIDA, YUCATÁN, FEBRERO, 2020

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C. POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Ampelia Fernanda Hernández Montalvo titulado "OBTENCIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO SENSIBLE A LA RADIACIÓN UV A PARTIR DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA, TiO₂ Y UN COLORANTE AZO", fue realizado en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. Jorge A. Uribe Calderón, y pertenece al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.

Dra. Cecilia Hernández Zepeda Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 18 de febrero de 2020.





AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón por creer en mí y en este proyecto. Sin su experiencia y paciencia sólo seguiría siendo una idea en mi cabeza.

Al Dr. José Manuel Cervantes Uc, por la generosidad y amabilidad siempre mostrada cuando tenía dudas.

Al Dr. Rubén Domínguez Maldonado, por tener siempre la disposición para resolver dudas y proponer mejoras durante el desarrollo del proyecto.

A mis papás que a pesar de la distancia siempre me dieron palabras de aliento para continuar con mis estudios.

A mi hermano por el apoyo brindado día a día durante toda esta nueva etapa.

A mi pareja Ala, por no dejarme rendir y jalarme las orejas cuando era necesario.

A mis compañeros del Grupo de investigación del Dr. Uribe, porque sin sus consejos y recomendaciones me habría costado mucho trabajo llegar a los objetivos durante la experimentación.

A mis compañeros de generación y amigos, quienes aportaron muchas alegrías y apoyo durante los dos años de la maestría.

Al CICY por permitirme hacer uso de sus instalaciones para darle vida a esta idea que tenía en la cabeza y hoy es una realidad.

AI CONACYT por la beca No. 488331





ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS i
LISTADO DE TABLASiii
LISTADO DE FIGURASiv
RESUMEN 1 -
ABSTRACT 2 -
INTRODUCCIÓN 3 -
HIPÓTESIS
OBJETIVOS 4 -
Objetivo general 4 -
Objetivos Particulares 4 -
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO 5 -
1.1. Sensores de exposición UV7 -
1.2. Colorantes Azo 8 -
1.3. TiO ₂ 9-
1.4. Matrices Poliméricas 10 -
1.5. Análisis Colorimétrico 12 -
CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL 14 -
2.1. Materiales y Equipos 14 -
2.2. Preparación de muestras 15 -
2.2.1. Soluciones acuosas de AR14 con diferentes proporciones de TiO ₂ 15 -
2.2.2. Elaboración de los materiales compuestos 16 -
2.3. Irradiación UVA sobre los materiales compuestos 18 -
2.3.1. Radiación UVA natural 18 -
2.3.2. Radiación UVA controlada 19 -
2.4. Caracterización 21 -
2.4.1. Determinación del cambio de color en las soluciones AR14/TiO2 debido a la exposición a la radiación UV 21 -
2.4.2. Determinación del cambio de color de los materiales compuestos debido a la exposición UV 22 -
2.4.3. Pruebas mecánicas 23 -
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 24 -





3.1.	Efecto de la concentración de TiO ₂ en la percepción del colorante AR14 en	24
3.1.	.1. Efecto de la radiación UVA en las diferentes proporciones de AR14/ TiO ₂	24 -
3.2.	Propiedades ópticas de la matriz polimérica	30 -
3.3.	Producción de muestras de los materiales compuestos	32 -
3.4.	Efecto de la radiación UVA en los materiales compuestos	39 -
3.4.	1.1. Materiales compuestos de Silicón	39 -
3.4.	I.2. Materiales compuestos de SEBS	45 -
3.5. materi	Efecto de la concentración de AR14/TiO ₂ en las propiedades mecánicas de riales compuestos	los 51 -
CONCL	LUSIONES	57 -
RECOM	MENDACIONES	59 -
BIBLIOG	GRAFÍA	60 -

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1 Comparación de los sensores disponibles.	- 7	-
Tabla 2.1 Concentraciones de AR14/TiO2	15	-
Tabla 2.2 Concentraciones de AR14/TiO2 en las matrices poliméricas	16	-





LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Polimorfismo de la región cristalina del TiO ₂ , a) rutilo, b) anatasa, c) brookita.
Adaptado de Nevarez- Martinez, et. al. [24] 10 -
Figura 1.2 Estructura del Silicón 11 -
Figura 1.3 Estructura del copoliméro por bloques SEBS 12 -
Figura 1.4 Ejemplo de la designación de un color en el espacio de color CIEL*a*b* 13 -
Figura 2.1 Estrctura del colorante Rojo Ácido 14 15 -
Figura 2.2 Diagrama esquemático del procesamiento de los materiales compuestos de
silicón 17 -
Figura 2.3 Diagrama esquemático del procesamiento de los materiales compuestos de
SEBS 18 -
Figura 2.4 Materiales compuestos en panel de exposición solar (UVA natural) 19 -
Figura 2.5 Materiales compuestos en soportes para cámara de envejecimiento (UVA
controlada) 20 -
Figura 2.6 Curvas de intensidad de radiación en comparación a radiación de luz solar.
(Fuente: Manual QUV/spray) 21 -
Figura 2.7 Espectrofotómetro UV-Visible de simple haz marca AE-UV1608 22 -
Figura 2.8 Colorímetro DataColor 400 23 -
Figura 2.9 Probeta tipo D escalado a 80% de la norma ASTM D-412 23 -
Figura 3.1 Espectro UV-Vis de los componentes individuales en una concentración de
20ppm cada uno 25 -
Figura 3.2 Espectro UV-Vis de las muestras en solución 20ppm de colorante, A-01
(20pmm TiO ₂), A-02 (40ppm TiO ₂), A-03 (60ppm TiO ₂) 26 -
Figura 3.3 Cinética de la reacción de degradación del colorante en presencia de TiO ₂ y
UVA en medio acuoso. Adaptado de Daneshvar, et. al. 2003[16] 27 -
Figura 3.4 Espectro UV-Vis de muestra A-01 (1:1 AR14/TiO ₂) después de cero horas de
radiación UV y después de 5 horas de radiación UV 28 -
Figura 3.5 Espectro UV-Vis de muestra A-02 (1:2 AR14/TiO ₂) después de cero horas de
radiación UV y después de 5 horas de radiación UV 28 -





Figura 3.6 Espectro UV-Vis de muestra A-03 (1:3 AR14/TiO ₂) después de cero horas de
radiación UV y después de 5 horas de radiación UV 29 -
Figura 3.7 Espectro UV-Vis de Silicón y SEBS puros 30 -
Figura 3.8 Espectro UV de las matrices SEBS y Silicón comparado con la energía de
activación del TiO ₂
Figura 3.9 Aspecto de las muestras de silicón y de los materiales compuestos con
diferente concentración de AR14/TiO2 (1:3) 33 -
Figura 3.10 Aspecto de las muestras de silicón y de los materiales compuestos con
diferente concentración de AR14/TiO2 (1:3) mediante el software DataColor 34 -
Figura 3.11 Cambio de color de Silicón con el contenido de AR14/TiO2 (1:3) según el
sistema CIEL*a*b* 35 -
Figura 3.12 Aspecto de las muestras de SEBS y de los materiales compuestos con
diferente concentración de AR14/TiO2 (1:3) 36 -
Figura 3.13 Aspecto de las muestras de SEBS y de los materiales compuestos con
diferente concentración de AR14/TiO2 (1:3) mediante el software DataColor 37 -
Figura 3.14 Cambio de color de SEBS con el contenido de AR14/TiO2 (1:3) según el
sistema CIEL*a*b* 38 -
Figura 3.15 Variación de color en el material compuesto Silicón 0.5% (1:3 AR14/TiO ₂), a)
muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color
en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de \Box E con los tres iluminantes
40 -

Figura 3.16 Variación de color en el material compuesto Silicón 1.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b),y c) valores de \Box E con los tres iluminantes..-41 -

Figura 3.17 Variación de color en el material compuesto Silicón 2.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de □E con los tres iluminantes. .-42 -

Figura 3.18 Variación de color en el material compuesto Silicón 5.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b),y c) valores de \Box E con los tres iluminantes..-43 -





Figura 3.21 Variación de color en el material compuesto SEBS 1.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de □E con los tres iluminantes. .-46 -

Figura 3.22 Variación de color en el material compuesto SEBS 2.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), c) valores de □E con los tres iluminantes.- 47

Figura 3.23 Variación de color en el material compuesto SEBS 5.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de □E con los tres iluminantes. . - 48 -

Figura 3.29 Efecto de la concentracion de AR14/TiO₂ sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de SEBS: a) Modulo; b) Deformación y c) Esfuerzo- 55 - Figura 3.30 Efecto de la concentracion de AR14/TiO₂ sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de SEBS expuestas a UVc: a) Modulo; b) Deformación y c) Esfuerzo. - 56





RESUMEN

Se ha reportado que las incidencias anuales de cáncer en la piel debido a una sobreexposición a la radiación UV incrementan constantemente en una proporción promedio de 4%. Lo anterior, es la motivación para el diseño y caracterización de materiales compuestos que puedan ser empleados como agentes indicadores del tiempo de exposición a la radiación UV solar, y de esta forma disminuir las incidencias en cáncer de la piel por una sobre exposición al sol. En este trabajo se prepararon materiales compuestos con dos matrices poliméricas diferentes (SEBS, Silicón) incorporando dióxido de titanio y un colorante azo a diferentes concentraciones de colorante y fotocatalizador. Los materiales resultantes fueron expuestos a radiación UVA controlada y natural. El análisis cuantitativo del cambio de color en las muestras debido a la exposición a la radiación UVA se realizó en un colorímetro DataColor 400 utilizando el iluminante D65 para estandarizar las condiciones de análisis y basándonos en el espacio de color CIEL*a*b*; se consideró un color diferente al original cuando el valor de ΔE es mayor a uno. Los resultados indican que los materiales compuestos son capaces de cambiar su color en función a la concentración del colorante y al tiempo de exposición, convirtiéndose en una alternativa para estimar el tiempo de exposición al sol. Finalmente, se realizaron pruebas mecánicas a tensión en ambos materiales compuestos, antes y después de ser expuestos a la radiación UVA. Los resultados de la caracterización mecánica indican que las propiedades de las matrices poliméricas se conservan después de la formulación de los compuestos, y éstas persisten después de la exposición a la radiación UVA.





ABSTRACT

The annual incidence of skin cancer due to overexposure to UV radiation is constantly increasing by an average of 4%. The above is the motivation for the design and characterization of composite materials that can be used as an indicator of the time of exposure to solar UV radiation, and thus reduce the incidence of skin cancer due to an overexposure to the sun. In this work, composite materials were prepared with two different polymeric matrices (SEBS and Silicone) incorporating titanium dioxide and an azo dye at different concentrations of dye and photocatalyst. The resulting materials were exposed to controlled and natural UVA radiation. The quantitative analysis of the color change in the samples due to exposure to UVA radiation was performed on a DataColor 400 colorimeter using the D65 illuminant to standardize the analysis conditions and based on the CIEL*a*b* color space, considered a color different from the original when the value of ΔE is greater than one. In addition, mechanical tests were performed on both composite materials before and after being exposed to UVA radiation. The results indicate that composite materials are capable of changing their color depending on the concentration of the dye and the exposure time, becoming an alternative to estimate the sun exposure time. The results of the mechanical characterization indicate that the properties of the polymeric matrices are preserved after the formulation of the compounds, and these persist after exposure to UVA radiation.





INTRODUCCIÓN

La exposición al sol es una actividad inevitable y, en algunas ocasiones, es considerada como un hábito saludable, pero la exposición prolongada al sol puede representar riesgos a la salud para determinados tipos de piel. Entre las afectaciones de la piel ocasionadas por una sobre exposición a la radiación solar se encuentran quemaduras solares, arrugas, pigmentaciones, cambios de la textura de la piel y, en casos más severos, cáncer de piel.

En los últimos años se ha observado un incremento progresivo en los padecimientos de cáncer de piel; lo anterior es debido al poco cuidado que se tiene durante las actividades cotidianas y recreativas [1]. Una de las mejores formas de contribuir al cuidado de la piel es el uso de bloqueadores solares; sin embargo, existen opciones alternativas como el uso de un indicador o sensor de radiación solar, que denote el efecto de la exposición a la misma sobre la piel. Se tiene conocimiento de que existen algunos productos en el mercado direccionados hacia esta aplicación, entre los que se encuentran: el *"Photochromic ultraviolet detector"* [2], el *"Ultraviolet Exposure Detection Aparatus"* [3], el *"Sensor Including UV-Absorbing Polymer and Method of Manufacture"* [4] y el *"UV Detection Devices and Methods"* [5] entre otros.

En el presente proyecto se propone el desarrollo de un material polimérico compuesto, a base de dióxido de titanio (TiO₂), un colorante azo en dos matrices poliméricas diferentes (silicón, SEBS), el cual pueda ser empleado como un indicador del tiempo en que la piel ha sido expuesta a la radiación solar, para prevenir la sobre exposición a la radiación UV, buscando de esta forma disminuir las incidencias en cáncer de la piel.





HIPÓTESIS

El cambio de color de un colorante tipo azo en presencia TiO₂ embebidos en matrices poliméricas traslucidas como el silicón o SEBS está en función del tiempo de exposición a la radiación UVA.

OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar materiales compuestos con matrices elastoméricas (silicón, SEBS), un colorante azo y TiO₂, los cuales sean sensibles a la radiación UVA para su potencial uso en un sensor para prevenir la sobreexposición a la radiación UVA de la piel humana.

Objetivos Particulares

- 1. Estudiar el efecto de la proporción colorante/TiO₂ sobre el decaimiento de la absorbancia de la mezcla acuosa ante la radiación UV.
- Determinar el efecto del tiempo de exposición UV (natural y controlada) sobre el cambio de color de los materiales compuestos de silicón y SEBS a diferentes proporciones de colorante/TiO₂.
- 3. Evaluar las propiedades mecánicas a tensión de los compuestos.





CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

La luz solar es fundamental para la vida en la tierra, pero una sobreexposición a la radiación ultravioleta (UV) emitida por el sol tiene efectos nocivos para la salud. El sol emite radiación UV a través del espectro de alta energía desde la banda UVC (longitudes de onda por debajo de los 280 nm) y la banda UVB (280 – 315 nm), hasta la banda UVA (315 – 400 nm) llegando al límite de la banda visible (desde 400 hasta 800 nm) [6]. La interacción de la radiación UV con los compuestos orgánicos depende de la naturaleza de los mismos; de este modo los compuestos orgánicos con enlaces conjugados absorben la radiación UV; después de la absorción de la radiación, una molécula puede volverse reactiva foto-químicamente presentando la posibilidad para modificarse o degradarse, como por ejemplo las proteínas o el ADN.

Exponerse al sol se ha considerado como un hábito saludable, aunque una sobre exposición al mismo puede provocar ciertos problemas en determinados tipos de piel, como quemaduras solares, arrugas, pigmentaciones, cambios de la textura de la piel, y lo que es más importante cáncer de piel.

Se ha reportado que a partir de los años 40's, el padecimiento de cáncer en la piel se ha incrementado en un 600%. Entre los factores de riesgo para la ocurrencia del cáncer de piel se encuentra el tiempo de exposición a la radiación y la sensibilidad de la piel [1].

Existen dos tipos de cáncer en la piel: Cáncer de piel no-melanoma o carcinoma (*Non – melanoma skin cancer*), que a su vez se divide en dos subtipos: Carcinoma de células escamosas (*Squamous – cell carcinoma, SCC*) y Carcinoma de células basales (*Basal – cell carcinoma, BCC*); y Melanoma de piel maligno (*Malignant skin melanoma*) [7, 8]. La diferencia entre éstos es que el melanoma maligno tiende a expandirse a los diferentes órganos, y por ende tiene un mayor índice de mortandad [7]. De acuerdo con la Sociedad Americana del Cáncer, la incidencia de cáncer de piel ocupa el quinto lugar en norte América de los casos de cáncer [9]. Por lo cual, en los últimos años, se ha incrementado la investigación en esta área, buscando conocer la mejor manera de prevenir el cáncer de piel, así como los factores que incrementan el riesgo de padecerlo.





Se ha demostrado que las quemaduras solares antes de los 25 años de edad están fuertemente asociadas con el riesgo de padecer melanoma; sin embargo, la exposición al sol de manera recreativa se asocia a BCC y la exposición total y residencial con SCC. Así mismo, el uso de un protector solar ayuda a disminuir las probabilidades de padecer cáncer en la piel tipo BCC, debido a la protección que proporciona con un Factor de Protección Solar (FPS) alto. Sin embargo cuando se usa éste mismo después de los 25 años con una constante re-aplicación se encuentra asociado con un mayor riesgo a padecer Melanoma, BCC y SCC [10].

Cada tipo de piel tiene una diferente sensibilidad a la radiación UV, siendo la piel más clara la que presenta un mayor riesgo de padecimiento de cáncer, según el reporte de Eide y Weinstock (2005); de los casos reportados en 2001, el 91.83% fueron blancos no-hispanos, 2.74% blancos hispanos, 0.53% negros, 0.10% nativo-americanos, 0.89% asiáticos e islandeses del pacífico y 3.91% sin raza especificada [11]. Otro factor que se toma en consideración, es la altitud del lugar, debido a que aproximadamente por cada kilómetro en la altitud del nivel del mar incrementa un 6% del flujo de la radiación UV [2].Debido a que se tienen muchas variables que considerar para tener el mejor cuidado de cada piel, para realizar este proyecto se tomó como base la piel blanco-hispana la cual predomina en México.

Se han realizado diversos estudios [11, 12] para estimar el tiempo óptimo de exposición a la radiación UV sin que se genere un daño a la piel, ya que no se puede evitar por completo la exposición al sol, dado a que esto es necesario para la activación de la vitamina D. La variación en el fototipo de piel y la estación del año, son factores importantes para determinar el tiempo de exposición. En base a esto se puede decir que en México en los meses de abril, mayo y junio aproximadamente, al medio día es donde se presenta la mayor radiación UV y el tiempo máximo de exposición sugerido para esa época del año es de 30 minutos; sin embargo, para los meses de diciembre, enero y febrero se puede permanecer en el sol durante 150 minutos [9, 11, 12] . A partir de estos datos se optó por tomar un tiempo promedio de exposición de una hora como óptimo para realizar el estudio de la degradación del colorante ante la exposición a la radiación UVA.





La motivación de este proyecto se encuentra en las cifras alarmantes reportadas de la incidencia de casos de cáncer de piel, por lo que se plantea el diseño de un material compuesto que sirva como un indicador de la sobreexposición a la radiación solar con la finalidad de disminuir el riesgo de padecimiento de cáncer en la piel.

1.1. Sensores de exposición UV

Existen reportes de sensores que pueden ser utilizados para medir la radiación UV y son utilizados para estimar el tiempo máximo de explosión al sol de manera segura. El principio de acción de algunos de los sensores existentes se basa en la medición de la intensidad de la radiación UV. En la tabla 1.1 se describen brevemente algunas características de los sensores disponibles.

Tabla 1.1	Comparación	de los	sensores	disponibles.
-----------	-------------	--------	----------	--------------

Sensor	Ventajas	Desventajas	
<i>"Photochromic ultraviolet detector"</i> [2]	Pueden ser utilizados en cualquier objeto que sea expuesto a la radiación UV. Se proponen diferentes colorantes para generar la señal.	Sólo se detecta la intensidad de la radiación UV, es decir no indica el tiempo de exposición a la radiación.	
"Ultraviolet Exposure Detection Aparatus"[3]	Muestra la medición de la cantidad de radiación UV y la longitud de onda, ya que presenta varios filtros.	Requiere de un circuito eléctrico para poder mostrar una señal en presencia de la radiación UV.	
<i>"Sensor Including UV- Absorbing Polymer and Method of Manufacture"</i> [4]	explica diferentes procesos de manufacturar para la obtención de un detector UV incluyendo sus posibles lugares de aplicación	Se requiere de una capa base, una capa de recubrimiento a partir de un polímero que absorbe la radiación UV sobre el elemento sensor.	
<i>"UV Detection Devices and Methods"</i> [5]	Permite la lectura del nivel de radiación, así como la identificación del tipo de piel y una alarma auditiva.	Requiere de un circuito eléctrico para poder mostrar una señal en presencia de la radiación UV.	

Los sensores mencionados en la tabla 1.1 están realizados en una base polimérica rígida, por lo que el modo de ser utilizado es limitado. Es por ello que en el presente proyecto se





propone el desarrollo de un material compuesto, simple y fácil de usar, con bajo costo de producción, por lo que se puede considerar como un producto desechable, el cual es preparado con un colorante azo mezclado con nanopartículas de TiO₂ en dos matrices poliméricas (silicón y SEBS); las nanopartículas de TiO₂ catalizarán las reacciones de fotodegradación del pigmento al ser expuesto a la radiación UV. La flexibilidad y biocompatibilidad de ambas matrices permitirían el diseño de piezas suaves y flexibles que no representen riesgos físicos para el usuario al estar en contacto directo con la piel (cortes, rasguños o reacciones alérgicas). Debido a que la mayor incidencia de cáncer en la piel está relacionada con las actividades cotidianas expuestas al sol, las personas no tienen la precaución de contabilizar el tiempo de su exposición al sol; se espera que el material obtenido experimente un cambio de coloración en función del tiempo de exposición al sol sirviendo como un indicador de la exposición a la radiación UV.

1.2. Colorantes Azo

Los colorantes azóicos (azo) son los más consumidos en la industria textil. Se caracterizan por la presencia de un grupo azo (-N=N-) en la molécula, el cual une al menos 2 anillos aromáticos. El grupo azo tiene 6 electrones móviles que a su vez están deslocalizados con los anillos adyacentes.

De acuerdo a las investigaciones previas realizadas a diversos colorantes azo donde se demuestra que son sensibles a la radiación UV cuando se encuentran en contacto íntimo con el TiO₂ el cual tiene la función de fotocatalizador para producir su degradación; sin embargo, existen colorantes con una estructura diazo lo cual hace que sean más estables, es decir que su degradación es mucho más lenta [14]. Por otra parte, existen reportes en donde se logra un buen mezclado de estos materiales en solución acuosa y en agitación constante [15, 16]. Debido a que la velocidad de fotodegradación depende de la proporción de TiO₂, es necesario determinar la concentración adecuada en la mezcla de los componentes colorante azo/TiO₂, para logar la decoloración en el tiempo requerido.

Existen diversos trabajos en los que se estudia la degradación de colorantes azo provocada por la ruptura de grupo funcional azo mediante el uso de un fotocatalizador, radicación UV





y un foto-reactor. Entre los colorantes estudiados se encuentran el Rojo Ácido 7 (AR7), Rojo Ácido 14 (AR14), Naranja G (OG), *New coccine* (NC), Negro Ácido 1 (AB1), Amarillo Ácido (AY), entre otros; los cuales son sometidos a una fotodegradación en solución acuosa a diferentes concentraciones de fotocatalizador[15–19]. Sin embargo, los colorantes con mayor índice de degradación son *Acid Red* (AR14), *Acid Black* 1 (AB1), y *Acid Yellow* (AY), siendo sólo el AR14 el que presenta una inocuidad nula, e inclusive puede ser utilizado en pequeñas cantidades como colorante alimenticio, de acuerdo con sus hojas de seguridad.

Las nanopartículas de TiO₂ aceleran la fotodegradación de las moléculas de estos pigmentos (es decir que funciona como un fotocatalizador) cuando son irradiados en un rango de (200-387nm), lo cual permite que la fotodegradación se lleve a cabo en algunas horas [19]. Por lo anterior, la combinación de los colorantes azo/TiO₂ pueden ser buenos candidatos como indicador del tiempo de radiación UV.

1.3. TiO₂

El dióxido de titanio (TiO₂) es un material cerámico que presenta polimorfismo: anatasa, brookita y rutilo, los cuales presentan propiedades físicas diferentes. En la figura 1.1 se muestran las 3 fases de las nanopartículas de TiO₂. Las fases rutilo y anatasa presentan una estructura tetragonal, mientas que la fase brookita tiene una estructura ortorrómbica. Las fases anatasa y brookita presentan las mismas características como fotocatalizador, sin embargo, el modo de obtención de la fase anatasa es más sencillo que la brookita lo cual tiene una gran influencia en el costo de los materiales.

Las fases del TiO₂ anatasa y brookita consisten en agregados porosos y son adecuados para la aplicación en fotocatálisis, sensores y células solares sensibilizadas por colorante[20]; sin embargo, la fase brookita presenta un mayor porcentaje de reflectancia que la fase anatasa [21] es por ello que para el uso como fotocatalizador se recomienda utilizar la fase anatasa. La fase rutilo es la única fase estable y se obtiene mediante la transformación irreversible de anatasa y brookita utilizando altas temperaturas entre 400 y 1000°C [22].





Por otro lado, el óxido de titanio nanométrico comercialmente disponible presenta la fase anatasa, siendo el material más comúnmente usado en fotocatálisis. El área de superficie específica y la composición de fase de las partículas de TiO₂ son las propiedades más importantes para ser empleado como un fotocatalizador. El mayor rendimiento de la reacción fotocatalítica se obtiene a partir de un área de superficie alta del fotocatalizador y a medida que la composición de fase de anatasa aumenta es mayor el grado de descomposición [23].



Figura 1.1 Polimorfismo de la región cristalina del TiO₂, a) rutilo, b) anatasa, c) brookita. Adaptado de Nevarez-Martinez, et. al. [24]

1.4. Matrices Poliméricas

El material compuesto a desarrollar en este estudio debe poseer ciertas características, entre las cuales se encuentran el ser versátil, fácil de procesar y ser inicuo al contacto directo con la piel humana. El silicón posee estas características por lo que es un buen candidato para ser estudiado como matriz polimérica, debido principalmente a que es considerado un biomaterial y no presenta citotoxicidad, lo que permite que sea usado directamente sobre la piel [25]. Al ser un material flexible [25, 26], los materiales compuestos de silicón pueden ser una buena opción para ser empleados en sensores táctiles y en encapsulaciones flexibles de equipos electrónicos. Cualquier material, por más transparente que sea, genera una reflectancia de la luz, por lo que se puede observar que en algunos estudios se menciona que el silicón transparente genera una absorbancia de 0.05 U.A. [27], lo que en un análisis por UV-Visible es considerado ruido dentro de la línea base al realizar una medición con esta técnica, de este modo se confirma que la radiación UV llegue hasta el colorante para su degradación.





El silicón puede ser sintetizado de dos diferentes maneras: a partir de policondesación de grupos silanos y/o clorosilanos, produciéndose los subproductos H₂ y HCl, respectivamente. Otra opción es por apertura de anillo de ciclosiloxanos, con este método se pueden obtener polímeros de alto peso molecular [28]

Figura 1.2 Estructura del Silicón

Sin embargo, una de las desventajas del silicón son sus bajas propiedades mecánicas para el desempeño de piezas que pudieran estar expuestas a condiciones de uso rudo. Por lo cual es necesario investigar el uso de materiales poliméricos alternativos que sean transparentes a la radiación UV, tenaces, y que no presenten efectos citotóxicos [29]. En este sentido, el SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno) es un copolímero que presenta buenas propiedades elastoméricas, además de ser traslucido a la radiación UV-Vis [30]–[32] siendo otra matriz polimérica para este estudio.

El SEBS es un material que ha sido utilizado como detector de tensión, en textiles inteligentes, monitores estructurales y de salud, además de embalaje en alimentos, entre otros [30], [33]. Así mismo presenta un esfuerzo a tensión de 35MPa [33] y, lo más importante, no presenta citotoxicidad [30] lo que permite que sea usado de manera directa en la piel.

El SEBS es un copolímero de bloques de base de estireno, que se obtiene a partir de la hidrogenación de un caucho SBS, debido a que se promueve la formación de un segmento elastomérico en el que alterna unidades de etileno con unidades de butileno. Este copolímero tiene una excelente resistencia a la oxidación y se puede mezclar con plastificantes y carga.





Figura 1.3 Estructura del copolímero por bloques SEBS

1.5. Análisis Colorimétrico

Los cambios de color ocasionados por la fotodegradación del compuesto en función del tiempo de exposición a la radiación UV deberán de ser medidos por un método estandarizado, como el sistema CIEL*a*b*. Este sistema de medición de color se basa en tres factores importantes, 1) el objeto a analizar, 2) el tipo de iluminante y su interacción con el objeto analizado y 3) la respuesta del observador. La *Commission Internationale de lÉclairage* (CIE) creó un sistema de medición del color en el cual se estandarizan estas variables, utilizando iluminantes estandarizados para el análisis y un detector el cual simula la respuesta del observador. Esto se logra utilizando un espectrofotómetro que contiene los diferentes tipos de iluminantes y un mismo detector dando como resultado un espectro de reflectancia, a partir del cual se pueden obtener las coordenadas del sistema CIEL*a*b*. El rango de análisis del espectrofotómetro debe de ser en la zona visible (400 a 800nm) debido a que es la zona donde se pueden percibir los colores [34].

El sistema CIEL*a*b* utiliza tres parámetros para la obtención de una escala de color, " L^* " hace referencia a la medición de la luminosidad " a^* " y " b^* ", son las coordenadas de cromaticidad (Figura 4). Los valores de L van del 0 al 100 donde 0 es negro y 100 es blanco; es decir varía en la escala monocromática de los grises. Los ejes a y b representan la escala cromática, donde el eje a es la variación del rojo (+a) al verde (-a); y el eje b del amarillo (+b) al azul (-b). [36, 37]







Figura 1.4 Ejemplo de la designación de un color en el espacio de color CIEL*a*b*

Para determinar la diferencia total del color entre las tres coordenadas de este espacio se deben usar las siguientes formulas:

$$\Delta a^* = a_m^* - a_{std}^*$$
$$\Delta b^* = b_m^* - b_{std}^*$$
$$\Delta L^* = L_m^* - L_{std}^*$$
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2}$$

Donde:

 $a_{std}^*, b_{std}^*, L_{std}^* =$ son las coordenadas del estándar $a_m^*, b_m^*, L_m^* =$ son las coordenadas de la muestra

Cuando se trata de igualación de color, la máxima tolerancia para decir que una muestra es igual a un estándar es que el valor de ΔE sea 1; es por ello que se considera un valor de 1.1 como mínimo para considerar que existe una variación de color después de exponer las muestras a la radiación UVA natural y controlada.





CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y Equipos

• Matrices poliméricas

Se utilizarán dos matrices poliméricas para el desarrollo de los materiales compuestos. Se empleará polidimetilsiloxano un silicón transparente RTV615 de Momentive aprobado por la FDA; el cual se genera al reaccionar el monómero y un entrecruzante. La proporción recomendada por el proveedor de los dos materiales es de 10:1 monómero/entrecruzante. Así mismo, la viscosidad de la mezcla es 4.0 Pa.s a 23°C; el material reticulado presenta un deformación máxima de 120% y una resistencia a la tracción de 6.3 MPa. El tiempo de curado es de 4 h a temperatura ambiente.

La segunda matriz polimérica es SEBS G1650 de Kraton. Un copolímero por bloques (A-B-A) grado 2700; del cual los bloques terminales son de poliestireno y el bloque central es de polietileno/butadieno, teniendo un 29.2% masa de estireno. El cual presenta una temperatura de procesamiento entre $190 - 260^{\circ}$ C, y viscosidad entre 1.0 - 1.9 Pa.s a 25°C en solución de tolueno al 20% en peso y un contenido mínimo de antioxidantes de 0.03 % peso. Este material fue generosamente donado por la empresa Brenntag México, S. A. de C. V.

Colorantes azo

Se utilizará el colorante azo Chromotrope FB (*Acid Red*14 – AR14) de Sigma Aldrich grado reactivo (Figura 2.1) como el indicador de la reacción de fotodegradación. El cual tiene un 50% del colorante en grado analítico y no es tóxico para la salud de acuerdo con la normatividad SARA título III Sección 302, 311/312 y 313.[37]







Figura 2.1 Estrctura del colorante Rojo Ácido 14

• TiO₂

Se empleará Dióxido de Titanio (IV) como fotocatalizador, en fase anatasa, de Sigma Aldrich, el cual posee una distribución de tamaños de partícula de <25nm y una pureza de 99.7 % según el proveedor.

2.2. Preparación de muestras

2.2.1. Soluciones acuosas de AR14 con diferentes proporciones de TiO₂

Para evaluar el efecto de la concentración del TiO_2 sobre el cambio de color del colorante se realizaron soluciones acuosas con tres proporciones diferentes de colorante/ TiO_2 manteniendo fija la concentración del colorante (20 ppm en la solución) según la tabla 2. La mezcla se agitó mecánicamente por 30 min en obscuridad total[15, 30, 38, 39].

Código	Colorante AR14 (ppm)	TiO₂ (ppm)
A-01	20	20
A-02	20	40
A-03	20	60

Tabla 2.1 Concentraciones de AR14/TiO2





2.2.2. Elaboración de los materiales compuestos

Se llevaron a cabo dos procedimientos para la elaboración de los compuestos con la proporción AR14/TiO₂ (1:3) elegida en la sección anterior, variando su contenido (0% - 5% p/p) según la tabla 3; en ambos casos se utilizó un baño ultrasónico (Branson 8800) durante 20 min para obtener mayor grado de dispersión de los componentes [35, 36]. La mezcla de AR14/TiO₂ fue humectada con 5 mL de tolueno previo al proceso de mezclado para mejorar la dispersión en las matrices.

AR14/TiO ₂ (1:3)	Matriz polimérica		
//	Silicón	SEBS	
0.0%	SI-0	SE-0	
0.5%	SI-0.5	SE-0.5	
1.0%	SI-1	SE-1	
2.0%	SI-2	SE-2	
5.0%	SI-5	SE-5	

Tabla 2.2 Cond	entraciones de	AR14/TiO ₂	en las matrices	poliméricas
----------------	----------------	-----------------------	-----------------	-------------

Materiales Compuestos de Silicón

Las muestras fueron preparadas con 30 mL de silicón en relación 10:1 de monómeroentrecruzante de acuerdo con las indicaciones del proveedor. La solución en tolueno de AR14/TiO₂ obtenida se agregó al silicón sin entrecruzar y la mezcla fue sonicada durante 40 min para finalmente adicionar el entrecruzante a la dispersión y mezclar manualmente por 5 min. La mezcla se vertió en un molde de nylon de 10x10x0.3 cm, previamente recubierto con desmoldante (Polisil de silicón 3A-RP), y se dejó curar toda la noche. Después del proceso de curado, la muestra se coloca en la estufa a 100°C durante 30 min., tal y como se puede observar en el diagrama de la figura 2.2. Las muestras obtenidas tuvieron un espesor de 3 ±0.03 mm.







Figura 2.2 Diagrama esquemático del procesamiento de los materiales compuestos de silicón

Materiales Compuestos de SEBS

El SEBS se disolvió en tolueno con una concentración de 10 % p/v. Para cada concentración se disolvió la cantidad necesaria de SEBS en 30 mL de tolueno en agitación contante durante 1 h. La solución en tolueno de AR14/TiO₂ se agregó al SEBS disuelto; después, la mezcla fue sonicada durante 40 min. La mezcla final se vertió en un molde de nylon de10x10x0.3 cm, y se dejó secar toda la noche para evaporar el disolvente y obtener una película. En la figura 2.3 se puede observar de manera esquemática del procedimiento empleado. Después del proceso de curado, la muestra se coloca en la estufa a 25°C en vacío durante 30 min. Sin embargo, a diferencia de las muestras de silicón, las muestras obtenidas fueron de un espesor de 0.47 ±0.02 mm debido a la evaporación del solvente utilizado en la preparación de las muestras.







Figura 2.3 Diagrama esquemático del procesamiento de los materiales compuestos de SEBS

2.3. Irradiación UVA sobre los materiales compuestos

Las muestras fueron expuestas a dos tipos de radiación UVA diferentes para tener parámetros de comparación. La primera utilizando la radiación UV del medio ambiente, y la segunda empleando una cámara de envejecimiento con radiación UV controlada.

2.3.1. Radiación UVA natural

Las muestras obtenidas 1 x 10 x 0.3 cm fueron expuestas a la radiación UVA del medio ambiente durante 5 h continuas (10:00 a 15:00 horas) tomando muestras cada hora, debido a que es el tiempo en que se presentan los mayores índices de radiación UV durante el día [2, 12, 39]. Las muestras se colocaron en soportes idénticos a los usados en la cámara de envejecimiento para evitar que el viento tuviera alguna influencia en la posición de las mismas. En la figura 2.4 se muestran las muestras colocadas en los soportes metálicos y el arreglo de paneles de exposición donde fueron colocadas las muestras. El panel de exposición a la luz del sol consiste en una superficie donde se colocan las muestras, el cual se debe tener una orientación y ángulo adecuados para que durante el tiempo de análisis la muestra este en contacto directo con la radiación solar.

La exposición a la radiación UVA natural se realizó en la Universidad Anahuac Mayab (municipio de Mérida, Yucatán) a 10m sobre el nivel de mar, en el mes de mayo (primavera),





en un ángulo de 45° de acuerdo con la norma ASTM D 1435-99 y una dirección de -12° con respecto al sur.



Figura 2.4 Materiales compuestos en panel de exposición solar (UVA natural)

2.3.2. Radiación UVA controlada

Otro conjunto de muestras fue sometido a la exposición de la radiación UVA en una cámara Q-UV ACCELERATED WEATHERING TESTER durante 5h como se muestra en la figura 2.5. Este equipo proporciona las condiciones estandarizadas por las normas ASTM para obtener un envejecimiento acelerado a las muestras de manera homogénea; consta de unas lámparas de emisión de radiación UVA, teniendo su pico máximo de emisión a 340nm con una intensidad estandarizada de 0.89 W/m².







Figura 2.5 Materiales compuestos en soportes para cámara de envejecimiento (UVA controlada)

En la figura 2.6 se muestra el comparativo entre la radiación emitida por la lámpara de la cámara de envejecimiento y la emitida por la luz solar, donde se puede observar que la radiación de la luz solar va en aumento y su emisión continúa después de la región UV (400nm); así mismo se puede notar que la emisión no es constante. Sin embargo, la emisión de la lámpara de la cámara es constante, pero cuando se inicia la región visible su emisión es casi cero. La cantidad de radiación emitida por la lámpara (típica) y por la luz solar en un rango de 330 a 360 nm está en un rango de 0.6 a 0.8 W/m²/nm por lo que se pueden utilizar para comparar la fotodegradación del colorante.







Figura 2.6 Curvas de intensidad de radiación en comparación a radiación de luz solar. (Fuente: Manual QUV/spray)

2.4. Caracterización

2.4.1. Determinación del cambio de color en las soluciones AR14/TiO₂ debido a la exposición a la radiación UV

Se evaluó el efecto del tiempo de exposición a la radiación UVA sobre las muestras líquidas exponiendo un volumen de 15 mL por muestra a la radiación natural durante 5 horas en el horario estipulado con anterioridad y posteriormente se midió la absorbancia de las muestras empleando un espectrofotómetro UV-Visible de haz simple marca AE-UV1608 (Figura 2.7) en un rango de 200 a 620 nm. Las mediciones se realizaron en celdas de cuarzo de un 1cm de espesor por duplicado.







Figura 2.7 Espectrofotómetro UV-Visible de simple haz marca AE-UV1608

2.4.2. Determinación del cambio de color de los materiales compuestos debido a la exposición UV

El cambio de color en los materiales compuestos debido a la exposición la exposición a la radiación UVA natural y contralada se realizó en un colorímetro DataColor 400 (Figura 2.8), utilizando el iluminante D65 como principal para el análisis, debido a que éste simula la iluminación emitida por el sol [16, 17]; sin embargo, existe una gran cantidad de iluminantes certificados para este tipo de mediciones, por ello se utilizaron tres iluminantes para el análisis del color en el equipo: D65, el cual simula la iluminación que proporciona el sol; el iluminante A10, el cual hacer referencia a la iluminación de un foco incandescente (luz amarilla) y el iluminante F02, el cual imita la luz fría (luz blanca); según el espacio de color CIEL*a*b*, se considera un color diferente al original cuando el valor de ΔE es mayor a uno.

El análisis de estas muestras se realizó por quintuplicado, es decir se realizaron 5 mediciones en diferentes zonas de la muestra para tener un mejor mapeo del cambio de color obteniendo en las muestras obteniendo un porcentaje de error menor al 5% en los valores de cada coordenada y menor al 2% en el valor de ΔE .







Figura 2.8 Colorímetro DataColor 400

2.4.3. Pruebas mecánicas

Se realizaron pruebas a tensión de las muestras de ambas matrices poliméricas, a las diferentes concentraciones y en los diferentes tiempos de degradación. Las pruebas para las muestras de silicón se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D-412 utilizando probetas tipo D escalado a 80% (Figura 2.9). Sin embargo, para el material compuesto de SEBS se realizaron las pruebas conforme a la norma ASTM D-882, donde las probetas son de 10 cm de largo y una relación 8:1 ancho/espesor. Los ensayos a tensión se realizaron empleando la máquina de pruebas universales SHIMADZU modelo AGS-X, a una velocidad de prueba de 50 mm/min. Debido a los espesores obtenidos en la preparación de las muestras las pruebas mecánicas se tuvieron que realizar con una norma para cada matriz polimérica.



Figura 2.9 Probeta tipo D escalado a 80% de la norma ASTM D-412





CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto de la concentración de TiO₂ en la percepción del colorante AR14 en solución.

La sensibilidad del colorante AR14 (cambio de color) ante la exposición de UV se evaluó en soluciones acuosas del mismo; la concentración del colorante se fijó en 20 ppm de acuerdo con la literatura[15, 17]. También, se determinó la influencia de la concentración del fotocatalizador añadiendo a la solución del colorante, TiO_2 en diferentes proporciones respecto a la masa del colorante (1:1, 1:2 y 1:3).

Primeramente, la solución de AR14 fue examinada mediante un espectrofotómetro desde una longitud de onda de 200 nm hasta 1000 nm, que corresponde a un amplio espectro de radiación electromagnética incluida la UV y la visible. En la figura 3.1 se muestran los espectros UV-Vis de los componentes individuales dispersos en agua destilada obtenidos mediante la técnica UV-Visible en el equipo AE-UV1608. Se puede observar que la absorbancia máxima del colorante AR14 se obtiene a 515nm; sin embargo, existe una región entre 280 Y 340 nm donde el colorante absorbe radiación UV. Por otro lado, el TiO₂ no presenta absorbancia en todo el rango del espectro empleado. Los resultados obtenidos están en concordancia con lo reportado en la literatura [16].

El espectro del colorante presenta 2 máximos de absorbancia, uno en la región visible a 515nm el cual demuestra que el colorante contiene un grupo cromóforo en la molécula que permite que el color sea visible para el ojo humano en condiciones estándar. Por otro lado, el máximo de absorción que se observa en la región UV corresponde al grupo auxocromo, este grupo no presenta una coloración visible para para el ojo humano [43]. Debido al grupo cromóforo presente en la molécula del colorante AR14 es posible analizar el cambio de color que se presente en las muestras antes y después de ser expuestas a la radiación UVA natural y controlada.







Figura 3.1 Espectro UV-Vis de los componentes individuales en una concentración de 20ppm cada uno

En la Figura 3.2 se muestra el espectro UV-Vis de las soluciones de AR14 con diferentes concentraciones de TiO₂, se puede observar que no existe un incremento en las absorbancias con el cambio de proporción del fotocatalizador lo que indica que el TiO₂ (al ser un compuesto que no absorbe en la zona UV-Vis) afecta las propiedades ópticas del colorante hasta ser activado con la exposición al UV.







Figura 3.2 Espectro UV-Vis de las muestras en solución 20ppm de colorante, A-01 (20pmm TiO₂), A-02 (40ppm TiO₂), A-03 (60ppm TiO₂).

En la figura 3.3 se muestra la cinética de la reacción de descomposición del colorante ante la exposición de la radicación UV catalizada por el TiO₂. Las radiaciones por debajo de una longitud de 390 nm provocan que electrones de la banda de valencia (VB) se exciten y migren hacia la banda de conducción (CB) dejando espacios en la VB, obteniendo así pares de excitones ($e_{CB}^{-} - h_{VB}^{+}$) los cuales producen energía térmica o interactúan con otras moléculas; éstos pueden reaccionar con especies donadoras de electrones para producir radicales OH, los cuales intervienen en reacciones redox (oxidación del colorante) [33, 40, 41].





$$\begin{split} &TiO_2 + hv(\lambda < 390nm) \rightarrow TiO_2(e_{CB}^- + h_{VB}^+) \\ &h_{VB}^+ + H_2O_{(ads)} \rightarrow H^+ + OH_{(ads)} \\ &h_{VB}^+ + OH_{(ads)}^- \rightarrow OH_{(ads)} \\ &e_{CB}^- + O_{2(ads)} \rightarrow O_{2(ads)}^- \\ &OH_{(ads)} + colorante \rightarrow degradación del colorante \\ &h_{VB}^+ + colorante \rightarrow colorante^{+} \rightarrow oxidación del colorante \end{split}$$

Figura 3.3 Cinética de la reacción de degradación del colorante en presencia de TiO₂ y UVA en medio acuoso. Adaptado de Daneshvar, et. al. 2003[16]

3.1.1. Efecto de la radiación UVA en las diferentes proporciones de AR14/ TiO2

Con el objetivo de determinar el efecto de la irradiación natural UV (315 – 400nm) en diferentes relaciones de AR14/TiO₂, se evaluaron una serie de muestras con diferentes concentraciones de TiO₂, como se menciona en la tabla 2.1, mediante la exposición a la irradiación UVA durante un periodo de cinco horas (desde las 9:00 am hasta las 2:00 pm) debido a que en ese horario se presenta la mayor radiación UV durante el día [42].

Cada muestra fue analizada por espectrofotometría UV-Vis para conocer el cambio en la absorbancia después de haber sido expuestas a la radiación UV del medio ambiente. La figura 3.4muestra el efecto del tiempo de exposición sobre la absorción de la muestra con una relación AR14/TiO₂ 1:1, los resultados indican que la absorbancia de las muestras disminuyó aproximadamente un 6.92% en la absorbancia del valor inicial. Mientras que la muestra con relación AR14/TiO₂ 1:2 mostró una diminución de la absorbancia de 14.5% (Figura 3.5). La muestra con una relación AR14/TiO₂ 1:2 mostró una diminución de la absorbancia de 14.5% mayor, es decir un 27.43% como se puede observar en la figura 3.6.







Figura 3.4 Espectro UV-Vis de muestra A-01 (1:1 AR14/TiO₂) después de cero horas de radiación UV y después de 5 horas de radiación UV



Figura 3.5 Espectro UV-Vis de muestra A-02 (1:2 AR14/TiO₂) después de cero horas de radiación UV y después de 5 horas de radiación UV






Figura 3.6 Espectro UV-Vis de muestra A-03 (1:3 AR14/TiO₂) después de cero horas de radiación UV y después de 5 horas de radiación UV

De acuerdo con la literatura [16], la solución con una relación 1:2 AR14/TiO₂ debería haber disminuido totalmente su absorbancia al someterla a fotodegradación durante 3.5 horas. A pesar de lo anterior, en este estudio se obtuvo una disminución de solo 27.43% después de 5 h de fotodegradación con la misma concentración. Esto se puede deber a que el experimento reportado fue en un fotoreactor de cuarzo con un pH neutro y una lámpara con emisión en la región UVC, mientras que en nuestro estudio se utilizó una lámpara con emisión en la región UVA; al ser una región con menor energía se disminuyó la reactividad del TiO₂ [16].





3.2. Propiedades ópticas de la matriz polimérica

Las matrices elegidas son transparentes a simple vista; sin embargo, es importante conocer el porcentaje de transmitancia de radiaciones en el intervalo de interés. Se realizó el análisis UV-Vis en las matrices en un rango de longitud de onda desde 200 nm hasta 1000 nm sobre películas delgadas de 0.77 mm de espesor para el silicón y 0.35 mm para el SEBS, los espectros correspondientes se muestran en la figura 3.7.



Figura 3.7 Espectro UV-Vis de Silicón y SEBS puros

Es importante notar que el porcentaje de transmitancia es considerablemente mayor en el silicón aun presentando un espesor de un poco más del doble del obtenido en la película de SEBS. La energía electromagnética necesaria para la activación del TiO₂ se encuentra en 387 nm [24] y como se puede observar en la figura 3.8 la transmitancia del silicón es de 92% y para el SEBS de 78% a esa lambda.







Figura 3.8 Espectro UV de las matrices SEBS y Silicón comparado con la energía de activación del TiO2

Con el fin de normalizar el espesor de las matrices poliméricas y tener una comparativa de las matrices en condiciones iguales, se utilizó la Ley de Beer-Lambert, la cual relaciona la diferencia entre la intensidad de luz emitida y la detectada, con la concentración y el espesor de la muestra, para obtener la absorbancia de la muestra.

$$A = \frac{I}{I_0} = abc = -\log T$$

Donde:

A= absorbancia (u. a.)b= especiesI=Intensidad de luz detectadac= cond I_0 =Intensidad de luz emitidaT= trana= coeficiente de absortividad, específicopara cada material (L/mol·cm)

b= espesor de la muestra (cm) c= concentración de la muestra (mol/L) T= transmitancia





A partir de esta relación logarítmica se utilizó una λ =387nm y los valores de transmitancia a esa longitud de onda, para la normalización de los espesores. Se utilizó un valor de concentración de 1, debido a que las matrices son puras.

$$A_{si} = -\log 0.92 = 0.036212$$

Despejando de la ecuación de Beer-Lambert se obtuvo el valor del coeficiente de absortividad del silicón a esa longitud de onda.

$$a = \frac{A}{bc} = \frac{0.036212}{(0.077cm)(1mol/L)} = 0.470286 L/mol \cdot cm$$

Con el valor del coeficiente de absortividad se recalculó la absorbancia del silicón, utilizando el espesor de la película de SEBS de 0.35 mm.

$$A = (0.470286 L/mol \cdot cm)(0.035cm)(1 mol/L) = 0.01646$$

A partir del inverso del logaritmo se obtuvo el valor teórico de la transmitancia del silicón con un espesor de 0.35 mm.

$$\% T = 10^{-0.01646} \times 100 = 96.2809\%$$

Igualando las condiciones de análisis de las muestras se puede decir que la transparencia del silicón es mucho mayor que la del SEBS. Lo que sugiere que se presentará una mayor degradación del colorante al utilizar el silicón como matriz polimérica en el material compuesto al permitir un mejor paso de la radiación UV a través de éste.

3.3. Producción de muestras de los materiales compuestos

Se prepararon los materiales compuestos con diferente concentración del colorante y TiO_2 , empleando la proporción AR14/TiO₂ de 1:3. Se realizó la comparación del color de cada compuesto con la matriz pura o blanco mediante la comparación del color de manera visual (fotografía de los materiales), comparación del color de acuerdo con el software DataColor y la comparación de las coordenadas (a, b) del espacio del color CIEL*a*b*.

Las muestras obtenidas de silicón presentaron un espesor aproximado de 3mm. En la figura 3.9 se muestran fotografías de las diferentes muestras, donde se puede observar que el material puro es altamente transparente; al incorporar el AR14/TiO₂(1:3) al 0.5% se observa





un cambio de coloración a lila, al incrementar la concentración a 1% el color se torna rosado, el color se intensifica cuando se incrementa el 2% de AR14/TiO₂ (1:3) es rosa y por último el color con 5% se torna a un rosa obscuro. La percepción de un color rosado en las muestras de silicón se debe al incremento en la concentración de AR14/TiO₂, debido a que el colorante utilizado es rojo. Así mismo la coloración lila de la concentración más baja se debe a que existe una influencia del color blanco del TiO₂ en la mezcla.



Figura 3.9 Aspecto de las muestras de silicón y de los materiales compuestos con diferente concentración de AR14/TiO₂ (1:3).

Los análisis colorimétricos de las muestras de silicón utilizando el equipo DataColor se muestran en la figura 3.10; se emplearon las mismas condiciones para cada muestra usando el iluminante D65, el cual simula la luz percibida por el sol y un detector el cual permite que sea una misma percepción y ángulo de observación.

Este análisis permite observar una variación del color que empieza desde un lila hasta llegar a un rosa fuerte similar a la percepción del color que se obtuvo anteriormente.







Figura 3.10 Aspecto de las muestras de silicón y de los materiales compuestos con diferente concentración de AR14/TiO₂ (1:3) mediante el software DataColor

Los resultados de los análisis colorimétricos se representan en las coordenadas a y b en la figura 3.11, donde se puede observar que la posición del silicón puro se encuentra cercano al valor cero principalmente en el eje a; esto es debido a la ausencia de color en la muestra. Al agregar la mezcla de colorante y TiO₂ en las diferentes concentraciones se observa un cambio en las coordenadas hacia el cuadrante IV, en este cuadrante se encuentran todas las combinaciones posibles entre el color rojo y el azul debido a que en eje +a corresponde al color rojo, y el –b al azul.

Al incrementar la concentración de AR14/TiO₂ se observa un incremento de casi 5 unidades por concentración en el eje +a (color rojo) debido al incremento de la cantidad de colorante. Por otro lado, en el eje -b se observa que la tonalidad azul va disminuyendo, pero sin llegar a cero. Así mismo se puede observar que se tiene una tendencia lineal al incrementar el colorante en la matriz polimérica. Estos valores se obtuvieron al utilizar con el iluminante D65 el cual simula la luz del día.







Figura 3.11 Cambio de color de Silicón con el contenido de AR14/TiO₂ (1:3) según el sistema CIEL*a*b*

Por otro lado, los materiales compuestos de SEBS presentan una coloración diferente a los de silicón (Figura 3.12). La película de SEBS puro tiene una apariencia translúcida; es decir, aunque no presenta coloración, es ligeramente opaca. Al adicionar el colorante se observó que a la concentración más baja (0.5%) la muestra es de un tono beige, y conforme se aumenta la concentración, el color se comienza a tornar más rosa pasando de una coloración rosa claro hasta llegar a una rosa con ligeras tonalidades de morado en la concentración de 5%.



Figura 3.12 Aspecto de las muestras de SEBS y de los materiales compuestos con diferente concentración de AR14/TiO₂ (1:3)

En la figura 3.13 se muestran los colores observados en las muestras, determinados con el software DataColor. Donde se muestra que el cambio de color va de una tonalidad Beige a un morado presentando la misma variación que la apreciada en las fotografías.







Figura 3.13 Aspecto de las muestras de SEBS y de los materiales compuestos con diferente concentración de AR14/TiO₂ (1:3) mediante el software DataColor

En la figura 3.14 se muestra el cambio de color de las muestras de SEBS en los ejes *a* y *b*. Las coordenadas del SEBS al igual que el silicón se encuentran muy cercanas al cero donde se confirma de que es una matriz traslucida e incolora; sin embargo la coloración de las muestras inicie en el cuadrante I; donde se pueden encontrar todas las variaciones entre el color rojo y amarillo (+*b*), en las concentraciones de 0.5 a 2% de AR14/TiO₂; así mismo se observa un incremento considerable en la coordenada +a debido a la influencia del colorante utilizado; sin embargo, el intervalo del incremento de esta tonalidad no es la misma para ambos, a pesar de ser agregados en la misma proporción esto se debe a que existe una influencia considerable por el espesor de las muestras.

No obstante, en el eje **b** el comportamiento es opuesto al del silicón, debido a que, en las concentraciones de 0.5 a 2% disminuye progresivamente de un valor positivo (tonalidades amarillas) hasta llegar a un valor negativo (tonalidades azules) en la concentración de 5%. Sin embargo, comparando los valores en los ejes **+a** y **-b** de ambas matrices en una concentración de 5% AR14/TiO₂ se puede observar que los valores de ambos son muy similares, lo que sugiere que a altas concentraciones de colorante y fotocatalizador; éstos son los que influyen en el tono de los materiales compuestos.





Este análisis se realizó, al igual que para las muestras de silicón, con el iluminante D65. Los valores obtenidos en el espacio de color CIEL*a*b* para las dos matrices poliméricas es muy diferente, lo que sugiere que existe una influencia de la matriz polimérica debido a la diferencia en la estructura de la cadena. Así mismo el espesor de las muestras es diferente, puesto que las muestras de silicón tienen un espesor de 3 ± 0.2 mm y el espesor de las muestras de SEBS es de 0.47 ± 0.02 mm.



Figura 3.14 Cambio de color de SEBS con el contenido de AR14/TiO₂ (1:3) según el sistema CIEL*a*b*

De acuerdo con los resultados observados en el estudio del color, mediante el espacio de color CIEL*a*b*, la variación del color en el eje +a corresponde al incremento del colorante utilizado, puesto que aumentan ambos de manera proporcional. De igual manera se pude decir que existe una influencia del TiO₂ en la percepción final del color debido a que el colorante es rojo y en las coordenadas del espacio de color las muestras se ubican en una zona donde dicho color esta combinado.

Al observar un color más intenso en las concentraciones de 5% de AR14/TiO₂ en ambas matrices, se espera que exista una mayor variación del color en dichas muestras después de ser expuestas a la radiación UVA, debido a que se produce un mayor rango de movimiento en el espacio de color.





De acuerdo con los diferentes estudios realizados para la degradación del color en medio acuoso [33, 43–46] en donde se observa una disminución en la absorbancia casi total del colorante, así mismo la cinética de la reacción sugiere que no hay una reacción entre el medio y el colorante , es por ello que al no existir una reacción química entre las matrices poliméricas y la carga se espera obtener un cambio en la tonalidad del color.

3.4. Efecto de la radiación UVA en los materiales compuestos

Los materiales compuestos fueron sometidos a dos medios de exposición a la radiación UVA controlada y natural. El análisis colorimétrico de los materiales compuestos se realizó utilizando tres iluminantes diferentes, debido a que un mismo objeto, al ser observado con diferentes iluminantes, podría presentar una variación diferente en el color. Los iluminantes utilizados fueron: D65 (el cual simula la iluminación que proporciona el sol); el iluminante A10 (el cual hacer referencia a la iluminación de un foco incandescente, luz amarilla), y el iluminante F02 (el cual imita la luz fría, luz blanca). Los resultados del análisis colorimétrico se expresarán utilizando las coordenadas del espacio de color CIEL*a*b*.

Los materiales compuestos mostraron un comportamiento distinto entre la radiación UVA controlada y natural, se utilizarán las siglas "c" y "a" para representar los resultados obtenidos respectivamente.

3.4.1. Materiales compuestos de Silicón

En la figura 3.15.a se puede observar la variación del color de la muestra SI-0.5%, donde se puede notar un cambio del color lila hacia un tono más claro y con tonalidades azules más notorias, es decir el valor de la coordenada **b** es mayo en valor absoluto que la coordenada **a**; estos colores son a través del software DataColor

La variación de color observado desde el espacio de color CIEL*a*b* muestra una disminución en ambos ejes, esto sin un cambio de cuadrante en el espacio de color (figura 3.15.b). Del mismo modo se puede observar que la diminución del color azul es más lenta que el color rojo; sin embargo, la disminución del color rojo es mayor con la radiación UVA natural, mientras que con la radiación UVA controlada es mayor la disminución del color azul.





Para la muestra de silicón con 0.5% AR14/TiO₂, el valor de Δ E máximo es de 11.46 obtenido después de cinco horas de exposición a la radiación UVA controlada y de 10.37 en radiación UVA natural; sin embargo, se puede observar que la variación del color es progresiva, es decir, el valor de Δ E va en aumento con cada hora de exposición, tal y como se observa en la figura 3.15.c. Las muestras expuestas a la radiación controlada presentan un mayor cambio de color. Al observar esta variación de color, bajo la influencia de los diferentes iluminantes, se obtiene una diferencia en los valores de Δ E, donde para la muestra SI-0.5 es más notorio en el iluminante D65.



Figura 3.15 Variación de color en el material compuesto Silicón 0.5% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de \Box E con los tres iluminantes.

En la muestra SI-1 se observa un cambio de color más notorio que en la muestra SI-0.5 (Figura 3.16.a), disminuyendo su tonalidad en ambos ejes. Sin embargo, se sigue presentando una mayor disminución del color azul con la radiación UVA controlada respecto a las muestras irradiadas por UVA natural (Figura 3.16b); no obstante, la diferencia entre





los valores de las muestras expuestas a UVA controlada y UVA natural es menor comparado con la muestra anterior, lo cual se ve reflejado en la figura 3.16c donde los valores de E de UVA natural son similares e incluso mayores que en UVA controlada.



Figura 3.16 Variación de color en el material compuesto Silicón 1.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de \Box E con los tres iluminantes.

En la figura 3.17.a se puede observar que una variación del color apreciable se presenta en la primera hora, sin embargo, al utilizar el espacio CIEL*a*b* (figura 3.17.b) se muestra que la variación de color continua con el paso del tiempo; también se puede notar que la disminución en el color azul es mayor en la radiación UVA controlada comparada con la natural, siguiendo la tendencia de las muestras anteriores. No obstante, la diferencia entre la exposición UVA controlada y UVA natural es menor, aunque al contemplar la luminosidad "L" para obtener los valores de □E se obtiene una mayor diferencia de color con la radiación





UVA natural (Figura 3.17.c). De igual manera se puede observar que al contemplar las tres variables para calcular la diferencia de colores la muestra SI-2, ésta tiende a estabilizase a partir de la tercera hora obteniendo una variación máxima de 18.7±0.1 hasta la quinta hora de exposición en el caso de la radiación UVA natural.



Figura 3.17 Variación de color en el material compuesto Silicón 2.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de \Box E con los tres iluminantes.

La variación del color en la muestra de silicón de 5% AR14/TiO₂, determinada mediante el espacio de color CIEL*a*b*, es más notoria en UVA natural como se muestra en la figura 3.18.a, debido a que hay un mayor desplazamiento en el color rojo (coordenada +a) con este tipo de radiación; sin embargo, el cambio del color azul es prácticamente el mismo en ambos tipos de exposición (Figura 3.18.b).

En la figura 3.18.c se puede observar que la variación de color es mayor al ser sometidas a radiación UVA natural que a la UVA controlada, lo cual se debe a que la radiación emitida





por la luz del sol abarca un intervalo mucho más amplio en el espectro electromagnético, además de que se presenta con mayor intensidad.



Figura 3.18 Variación de color en el material compuesto Silicón 5.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de \Box E con los tres iluminantes.

En las cuatro muestras de silicón (*SI-0.5, SI-1, SI-2* y *SI-5*) se presenta una mayor variación de color al utilizar el iluminante D65 respecto de los otros iluminantes, esto es debido a que el espectro del iluminante A10 al tener una tendencia hacia los colores cálidos la percepción de los cambios es menor, además de que el valor inicial de la muestra para este color es mayor que en los otros dos iluminantes. De igual forma ocurre en el caso del iluminante F02 para el caso de los colores fríos, es por ello que los valores finales de ΔE es menor.

Al incrementar la concentración de la carga (AR16/TiO₂) en la matriz polimérica se puede observar un mayor incremento en el color rojo que en el color azul (Figura 3.11), es por ello que al comparar el comportamiento del material compuesto con los diferentes iluminantes





a una concentración de 0.5% AR14/TiO₂, se observa una mayor variación con el iluminante F02 que con el iluminante A10, hasta llegar a 5% donde la variación del color en estos iluminantes se invierte (Figuras 3.15.c, 3.16.c, 3.17.c y 3.18.c).

Considerando que el potencial uso de los materiales será en condiciones regulares de iluminación (es decir luz del día), es importante hacer destacar los resultados al utilizar el iluminante D65. En la figura 3.19 se realizó la comparación entre los ΔE de las muestras irradiadas con UVA controlada (c) y UVA natural (a) en donde se puede observar que conforme se aumenta la concentración de la carga (AR14/TiO₂) la variación del color (después de haber sido expuestas a los dos tipos de radiación UVA) es mayor respecto al color original, presentando la mayor variación en la primera hora. Así mismo, se presenta una mayor variación del color con la radiación UVA natural al incrementar la concentración, esto es debido a que la energía necesaria para activar el TiO₂ como fotocatalizador se encuentra a 387nm y las lámparas utilizadas en la cámara de envejecimiento presentan un pico máximo de emisión a 340nm, teniendo valores de radiación menores que la luz del día en longitud de onda necesaria para el fotocatalizador.



Figura 3.19 Comparación de $\Box E$ en las diferentes concentraciones de AR14/TiO₂ en silicón, utilizando el iluminante D65





3.4.2. Materiales compuestos de SEBS

Como se puede observar en la figura 3.20.a la muestra de SEBS con 0.5% de AR14/TiO₂ presenta una variación del color, entre el original y el resultante después de cada hora de exposición, mínima para la radiación UVA natural, notando una mayor variación de color en las muestras expuestas a la radiación UVA controlada. Al analizar el material compuesto en el espacio de color CIEL*a*b* (Figura 3.20.b), la mayor variación del color se presenta en el eje b (incremento), la cual, al encontrarse en los valores positivos, es una variación en el color amarillo, y la variación en el eje a va en decremento.

Los materiales compuestos de SEBS 0.5% AR14/TiO₂ presentan una mayor variación del color al estar expuestas a la radiación UVA controlada (Figura 3.20.c), mostrando de igual manera una mayor pendiente que las muestras expuestas a UVA natural.



Figura 3.20 Variación de color en el material compuesto SEBS 0.5% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL *a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de \Box E con los tres iluminantes.





En la figura 3.21.a se puede observar una mayor variación del color en la muestra con 1% de AR14/TiO₂ con respecto a la muestra SE-0.5. Este material compuesto presenta una mayor variación el en eje b (color amarillo) el cual va en incremento, a diferencia del eje a donde el valor disminuye en las primeras dos horas, para después presentar un ligero incremento en el mismo, para ambos tipos de radiación (Figura 3.21.b). De acuerdo con la figura 3.21.c las muestras expuestas a la radiación UVA controlada presentan una mayor variación de color que las expuestas a UVA natural.



Figura 3.21 Variación de color en el material compuesto SEBS 1.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de \Box E con los tres iluminantes.

A medida que se va incrementando la concentración de la carga en la matriz polimérica es más notorio el cambio de color desde la primera hora (Figura 3.22.a). Para el material compuesto con 2% de AR14/TiO₂, el cambio de color tiene un comportamiento más lineal en UVA natural, sin embargo, durante la primera hora su □E es menor que con UVA controlada (Figura 3.22.c).





En la figura 3.22.b se puede observar un comportamiento lineal (incremento) sólo en la coordenada b (color amarillo); por el contrario, para el eje a (color rojo) en primera instancia existe una disminución del color, para después incrementar nuevamente. Este comportamiento se puede observar en la figura 3.22.a donde se puede notar una tonalidad más amarillenta en las muestras.



Figura 3.22 Variación de color en el material compuesto SEBS 2.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), c) valores de \Box E con los tres iluminantes.

Para las muestras con 5% de AR14/TiO₂ se puede observar que la tonalidad de la muestra cambia desde un tono morado a uno café (Figura 3.23.a); este cambio de color se debe a el cambio de cuadrante en el espacio de color CIEL*a*b tal y como se muestra en la figura 36b.





Los valores de Δ E mostrados en la figura 3.23.c sugieren que el material llega a un equilibrio de degradación a partir de la cuarta hora, lo cual se puede confirmar en la figura 3.23.b. En el caso de la radiación UVA controlada existe una diminución en dicho valor, lo cual es debido al ligero incremento en el valor del eje b (Figura 3.23.b).



Figura 3.23 Variación de color en el material compuesto SEBS 5.0% (1:3 AR14/TiO₂), a) muestra de color en el software DataColor utilizando el iluminante D65, b) cambio de color en el espacio CIEL*a*b* coordenadas (a, b), y c) valores de \Box E con los tres iluminantes.

Como se pudo observar en las figuras 3.20.b, 3.21.b, 3.22.b y 3.23.b la mayor variación se presenta en el color rojo, así como en los valores del espacio CIEL*a*b* que se ubican en el cuadrante de los colores cálidos; es por ello que al comparar el cambio total del color con los tres iluminantes, el iluminante A10 muestra la menor variación del mismo (Figura 3.20.c, 3.21.c, 3.22.c y 3.23.c).

Al igual que las muestras de silicón, la diferencia entre los valores de ΔE de las dos radiaciones de UVA, va disminuyendo conforme se aumenta la concentración de la carga, aunque en este caso los valores de $\Box E$ para la radiación UVA natural no supera de manera





considerable el valor en la radiación UVA controlada (Figura 3.24), por lo que se puede decir que existe una interferencia de la matriz polimérica (SEBS) para el libre paso de la radiación UVA tal y como se mostró en el espectro de transmitancia de los materiales puros. Así mismo la disminución en la variación del color entre las horas sugiere que existe un posible equilibrio en el color final, sin embargo, este fenómeno se puede observar hasta la cuarta hora, a diferencia del silicón que fue a la tercera en las dos concentraciones más grandes.



Figura 3.24 Comparación de ΔE en las diferentes concentraciones de AR14/TiO₂ en SEBS, utilizando el iluminante D65

Como se puede observar en la figura 3.25, la muestra que presenta el mayor cambio de color al ser expuesta a radiación UVA natural desde la primera hora es la SI-5%. Por otro lado, la muestra SI-2% y SE-5% presentan un valor de E mayor a 16. El valor mínimo de E para considerar una variación en el color es de 1 por lo que todos los materiales compuestos son aptos para la aplicación propuesta, sin embargo, al observar las muestras y la dependencia del observador para percibir un cambio en el color se sugiere que entre mayor sea la diferencia del color en las mediciones realizadas en condiciones estándar, será más fácil poder percibir el cambio de color al ser utilizado.



Figura 3.25 Comparación del DE de los materiales compuestos en UVA natural

Comparando los materiales compuestos sometidos a radiación UVA controlada y natural, el valor de E en la primera hora es muy similar para SI-5%, SE-2% y SE-5%, siendo este último el que presenta el mayor cambio de color, como se muestra en las figuras 3.25 y 3.26. Por ello, estos tres materiales son los más adecuados para la aplicación del proyecto.

Para ambas radiaciones el material compuesto Se-0.5% es el que presenta la menor variación del color considerando los 3 ejes del espacio de color CIEL*a*b*.







Figura 3.26 Comparación del DE de los materiales compuestos en UVA controlada

3.5. Efecto de la concentración de AR14/TiO₂ en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos

Los materiales compuestos en ambas matrices poliméricas fueron sometidos a pruebas a tensión antes y después de 5 horas de ser expuestos a la radiación UVA controlada. Los materiales compuestos con silicón como matriz polimérica se sometieron a las condiciones especificadas en la norma ASTM D-412 probeta tipo D. Los resultados de la caracterización mecánica se muestran en la figura 42 para las muestras de silicón sin ser irradiadas. Se observó que la adición de AR14/TiO₂ a la matriz produce un incremento en el módulo a concentraciones bajas (1 %) lo cual se puede confirmar de acuerdo con el estudio realizado por Taylor et. al,[48]; a concentraciones más altas el módulo disminuye (Figura 3.27.a). Por otro lado, el esfuerzo presenta un comportamiento similar mostrando el máximo de la propiedad cuando la concentración de AR14/TiO₂ es de 1 % (Figura 3.27.c); finalmente, la deformación máxima no parece ser afectada con la concentración de AR14/TiO₂ (Figura 3.27.b). Es posible que la presencia de las partículas rígidas de TiO₂ incremente las propiedades mecánicas; a medida que se incremente la concentración de las partículas éstas se aglomeran y se comportan como concentradores de esfuerzos ocasionando que el material falle.







Figura 3.27 Efecto de la concentracion de AR14/TiO₂ sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de Silicón: a) Modulo; b) Deformación y c) Esfuerzo

Sin embargo, la exposición a la radiación UVA controlada cambia el comportamiento de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Si se comparan las figuras 3.28.a y 3.27.a se puede observar que los valores del módulo son más elevados en las muestras después de 5 horas de exposición a la radiación UV que las muestra sin irradiar y éste tiende a disminuir con la concentración de AR14/TiO₂. Estos resultados indican que la radiación UV incrementa la rigidez de los compuestos. La rigidez que presentan los materiales después de ser expuestos a la radiación UVA controlada sugiere la presencia de un entrecruzamiento adicional en la matriz influenciada por la radiación como lo reporta Taptim et. al. [49]. De igual manera, los valores del esfuerzo son mayores que las muestras





sin irradiar y disminuyen con la concentración de AR14/TiO₂ (Figura 3.28.c). Un comportamiento muy similar se observa para la deformación máxima (Figura 3.28.b).



Figura 3.28 Efecto de la concentracion de AR14/TiO₂ sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de Silicón expuestos a UVAc: a) Modulo; b) Deformación y c) Esfuerzo

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos en SEBS se determinaron utilizando la norma ASTM D-882 para películas debido al espesor obtenido en las muestras. En la figura 3.29 se presentan los resultados de la caracterización mecánica de las muestras del compuesto de SEBS con diferente concentración de AR14/TiO₂. La presencia de AR14/TiO₂ produce un claro incremento en el módulo de los compuestos a bajas concentraciones de AR14/TiO₂. En un estudio realizado por Carthy et. al.[50] se observó





una disminución en las propiedades mecánicas al adicionar TiO₂ en SEBS, sin embargo, la concentración usada es de 0.6% v/v; dicho comportamiento se puede deber a que la concentración es lo demasiado grande para funcionar como refuerzo debido a que durante la experimentación de este proyecto la mayor concentración utilizada fue de 5% w en donde se observó una disminución en el módulo (Figura 3.29.a). El mismo comportamiento presenta el esfuerzo con la concentración de AR14/TiO₂; sin embargo, es notorio el decaimiento de la propiedad cuando la concentración de AR14/TiO₂ es de 5% (Figura 3.29.c). La figura 3.29.b muestra la influencia de la concentración del AR14/TiO₂ sobre la deformación máxima de la muestra disminuye desde la concentración del 2%, donde se puede notar que esta propiedad es independiente de la concentración de los aditivos. Es posible que cuando la concentración de AR14/TiO₂ alcanza el 5% ocurra la formación de aglomerados de TiO₂ debido a la tendencia de los nanomateriales a formar aglomerados, comportándose como carga y no como refuerzo.







Figura 3.29 Efecto de la concentracion de $AR14/TiO_2$ sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de SEBS: a) Modulo; b) Deformación y c) Esfuerzo

Los materiales compuestos preparados con SEBS, después de 5 horas de exposición a la radiación UV controlada se presentan en la figura 3.30. Los valores del módulo de los materiales compuestos disminuyen levemente respecto a los materiales no irradiados, pero conservan la tendencia del efecto de la concentración de AR14/TiO₂ sobre el módulo (Figura 3.30.a). Los valores del esfuerzo decayeron en los materiales compuestos después de que las muestras fueron expuestas al UVA (Figura 3.30.c), sin embargo, para el SEBS puro se mantuvo; este resultado coincide con lo reportado por White et. al, en 2011 [31]; mientras que la deformación máxima tuvo una variación considerable en el comportamiento (Figura 3.30.b). Por lo que se puede decir que el AR14 y TiO₂ disminuyen la estabilidad del SEBS.







Figura 3.30 Efecto de la concentracion de AR14/TiO₂ sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de SEBS expuestas a UVc: a) Modulo; b) Deformación y c) Esfuerzo

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de las pruebas mecánicas, las variaciones de las mismas son mínimas como para considerar que los materiales compuestos no cumplirían con su función propuesta en el proyecto, antes y después de ser expuestos a la radiación UVA, durante los tiempos de análisis considerados.





CONCLUSIONES

Se estudió la fotodegradación del colorante AR14 catalizada por TiO₂, mediante espectroscopia UV, encontrándose que la proporción AR14/TiO₂ 1:3 presenta un mayor cambio de color al ser expuesta al UV en solución acuosa.

Se elaboraron materiales compuestos con silicón mediante el entrecruzamiento del monómero a temperatura ambiente y materiales compuestos con SEBS mediante mezclado en solución, ambos con diferentes concentraciones de AR14/TiO₂ 1:3. En ambos casos, se observó que el color de los compuestos dependió de la concentración del colorante.

Se determinó el efecto del tiempo de exposición a la radiación UVA controlada y natural sobre el cambio del color de los materiales compuestos de silicón y SEBS mediante el análisis colorimétrico en el espacio de color CIEL*a*b* y el equipo DataColor.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis colorimétrico, en el espacio de color CIEL*a*b*, las muestras con mayor potencial para ser aplicadas como sensor son los materiales compuestos de 5% para silicón al igual que las concentraciones de 2 y 5% para SEBS.

Las pruebas mecánicas a tensión realizadas en los materiales compuestos en Silicón y SEBS antes de ser expuestos a la radiación UVA controlada demostró que los componentes AR14/TiO₂ funcionan como refuerzo a bajas concentraciones; al 5% se observa una disminución en el esfuerzo y el módulo, por lo que se infiere que los componentes presentan un comportamiento de relleno.

Después de exponer los materiales compuestos con la matriz polimérica SEBS a la radiación UV, las propiedades mecánicas disminuyeron en todos los casos; sin embargo, los materiales compuestos de Silicón incrementaron sus propiedades.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas, y a la exposición a la radiación UVA controlada y natural para ambas matrices, se puede concluir que el material compuesto con 5% de AR14/TiO₂ en una relación 1:3 en la matriz polimérica SEBS presenta los mayores cambios colorimétricos al ser expuesto a la radiación UV y presenta propiedades mecánicas suficientes para el cumplimiento del objetivo de este proyecto.





Los materiales con una concentración del colorante de 2 y 5% en ambas matrices poliméricas son excelentes propuestas para cumplir con el objetivo de este proyecto, debido a que presentan una variación del color mayor a 10 u.a., a partir de la primera hora de exposición a la radiación UVA, además de que las propiedades mecánicas sugieren que los materiales no se romperán durante el tiempo de vida.





RECOMENDACIONES

Las pruebas realizadas en este proyecto fueron cualitativas y con una sugerencia de aplicación para el tipo de piel y la radiación UVA natural de la zona geográfica donde se desarrolló el proyecto, por lo que se sugiere realizar un estudio cuantitativo de la radiación UVA recibida por el material compuesto, con el fin de poder aplicar dichos materiales en las diferentes regiones y los diferentes tipos de piel.





BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Bin Chang, R. Feng, Z. Gao, and W. Gao, "Skin cancer incidence is highly associated with ultraviolet-B radiation history," *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 213, no. 5, pp. 359–368, 2010.
- [2] K. Goudjil, "PHOTOCHROMIC ULTRAVIOLETDETECTOR," U.S. Patent 5,581,090, 1996.
- [3] A. Reenstra, W. Reenstra, T. Belletete, and C. A. Vock, "ULTRAVIOLET EXPOSURE DETECTION APPARATUS," U.S. Patent 5,686,727, 1997.
- [4] W. P. Van Antwerp and J. J. Mastrototaro, "SENSOR INCLUDING UV-ABSORBING POLYMER AND METHOD OF MANUFACTURED," U.S. Patent 6,413,393 B1, 2002.
- [5] M. T. Ales *et al.*, "UV DETECTION DEVICES AND METHODS," U.S. Patent 8,044,363 B2, 2011.
- [6] F. R. De Gruijl, "Skin cancer and solar UV radiation," *Eur. J. Cancer*, vol. 35, no. 14, pp. 2003–2009, 1999.
- Y. A. Melaku *et al.*, "Incidence, prevalence, mortality, disability-adjusted life years and risk factors of cancer in Australia and comparison with OECD countries, 1990–2015: findings from the Global Burden of Disease Study 2015," *Cancer Epidemiol.*, vol. 52, pp. 43–54, 2018.
- [8] I. A. rights reserved. American Cancer Society, "¿Qué son los cánceres de piel de células basales y de células escamosas?," *Mayo 17, 2016*. p. 6, 2016.
- [9] American Cancer Society Inc., "Cancer Facts & Figures 2019," Atlanta, 2019.
- [10] I. Savoye *et al.*, "Patterns of Ultraviolet Radiation Exposure and Skin Cancer Risck," *J. Epidemiol.*, vol. 28, no. 1, pp. 27–33, 2018.
- [11] M. Eide and M. Weinstock, "Association of UV Index, Latitude, and Melanoma Incidence in Nonwhite Populations—US Surveillance, Epidemiology, and End Results(SEER) Program, 1992 to 2001," *Arch Dermatol*, vol. 141, pp. 477–81, 2005.
- [12] J. P. Castanedo Cázares, B. Torres Álvarez, S. Sobrevilla Ondarza, A. Ehnis Pérez,





and A. Gordillo Moscoso, "[Solar exposure time for sunburn in Mexican population]. | Estimación del tiempo de exposición solar para quemadura en población mexicana.," *Gac. Med. Mex.*, vol. 148, no. 3, pp. 243–247, 2012.

- [13] M. A. Serrano, "Contribution of sun exposure to the vitamin D dose received by various groups of the Spanish population," *Sci. Total Environ.*, vol. 619–620, pp. 545– 551, 2018.
- [14] K. Tanaka, K. Padermpole, and T. Hisanaga, "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes," *Water Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 327–333, 2000.
- [15] C. Y. Chen, "Photocatalytic degradation of azo dye reactive orange 16 by TiO2," Water. Air. Soil Pollut., vol. 202, no. 1–4, pp. 335–342, 2009.
- [16] N. Daneshvar, D. Salari, and A. R. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 157, no. 1, pp. 111–116, 2003.
- [17] C.-C. Liu, Y.-H. Hsieh, P.-F. Lai, C.-H. Li, and C.-L. Kao, "Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO2process," *Dye. Pigment.*, vol. 68, pp. 191–195, 2006.
- [18] D. E. Kritikos, N. P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, and D. Mantzavinos, "Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation," *Water Res.*, vol. 41, no. 10, pp. 2236–2246, 2007.
- [19] A. R. Khataee, M. N. Pons, and O. Zahraa, "Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO2nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 451–457, 2009.
- [20] V. C. Martínez, A. López, and M. M. Gómez, "CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTE BASADAS EN TiO2 MODIFICADO CON CuO," *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 82, no. 3, pp. 324–338, 2016.
- [21] D. Reyes-Coronado, G. Rodr??guez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab,R. De Coss, and G. Oskam, "Phase-pure TiO2 nanoparticles: Anatase, brookite and





rutile," Nanotechnology, vol. 19, no. 14, 2008.

- [22] D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández, and V. M. Castaño, "Caracterización microestructural y morfología de TiO 2 para aplicaciones termoluminiscentes," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 50, pp. 12–16, 2004.
- [23] H. D. Jang, S.-K. Kim, and S.-J. Kim, "Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 3, pp. 141–147, 2001.
- [24] M. C. Nevárez-Martínez, P. J. Espinoza-Montero, F. J. Quiroz-Chávez, and B. Ohtani,
 "Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO2; Photocatalysis:
 beginning, present and trends through TiO2," *Av. en Química*, vol. 12, p. 16, 2018.
- [25] D. Fallahi, H. Mirzadeh, and M. T. Khorasani, "Physical, Mechanical, and Biocompatibility Evaluation of Three Different Types of Silicone Rubber," J. Appl. Polym. Sci., vol. 88, pp. 2522–2529, 2003.
- [26] J. C. Lötters, W. Olthuis, P. H. Veltink, and P. Bergveld, "The Mechanical Properties of the Rubber Elastic Polymer Polydimethilsiloxane for Sensor Applications," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 7, no. 97, pp. 145–147, 1997.
- [27] D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, and H. M. Heise, "Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials," *J. Mol. Struct.*, vol. 976, pp. 274–281, 2010.
- [28] J. C. Richard G. Jones, Wataru Ando, *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Aplications*. Springer Science & Business, 2013.
- [29] X. Li, S. Luan, H. Shi, H. Yang, L. Song, and J. Jin, "Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Improved biocompatibility of poly (styrene- b - (ethylene- co-butylene) - b -styrene) elastomer by a surface graft polymerization of hyaluronic acid," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 102, pp. 210–217, 2013.
- [30] P. Costa, S. Ribeiro, G. Botelho, A. V. Machado, and S. Lanceros Mendez, "Effect of butadiene/styrene ratio, block structure and carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of thermoplastic elastomers after UV ageing," *Polym. Test.*, vol. 42, pp. 225–233, 2015.





- [31] C. C. White *et al.*, "Laboratory accelerated and natural weathering of styreneethylene-butylene- styrene (SEBS) block copolymer," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 6, pp. 1104–1110, 2011.
- [32] Z. H. Huang, J. H. Dong, K. Y. Qiu, and Y. Wei, "New hybrid materials incorporating tetrabutyl titanate and tetraethoxysilane with functional SEBS elastomer via the solgel process: Synthesis and characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, no. 5, pp. 853–860, 1997.
- [33] Kraton, "KRATON G1650 E," 2018. www.kraton.com
- [34] I. L. Weatherall and B. D. Coombs, "Skin Color Measurements in Terms of CIELAB Color Space Values," *J. Invest. Dermatol.*, vol. 99, no. 4, pp. 468–473, 1992.
- [35] A. R. Robertson, "The CIE 1976 Color-Difference Formulae," Color Res. Appl., vol. 2, no. 1, pp. 7–11, 1977.
- [36] M. Melgosa, "Testing CIELAB-Based Color- Difference Formulas," Color researcj Appl., vol. 25, no. 1, pp. 49–55, 2000.
- [37] P. Eur and M. Kgaa, "Ficha de Datos de Seguridad," *Toxicology*, vol. 2006, pp. 1–5, 2007.
- [38] W. Z. Tang, Z. Zhang, H. An, M. O. Quintana, and D. F. Torres, "TiO2/UV Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions," *Environ. Technol.*, vol. 18, pp. 1–12, 1997.
- [39] R. López Cisneros, A. Gutarra Espinoza, and M. I. Litter, "Photodegradation of an azo dye of the textile industry," *Chemosphere*, vol. 48, no. 4, pp. 393–399, 2002.
- [40] Q. Mu and S. Feng, "Thermal conductivity of graphite/silicone rubber prepared by solution intercalation," *Thermochim. Acta*, vol. 462, pp. 70–75, 2007.
- [41] L. Chen, G. Chen, and L. Lu, "Piezoresistive behavior study on finger-sensing silicone rubber/graphite nanosheet nanocomposites," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 898–904, 2007.
- [42] B. L. Diffey, "Sources and measurement of ultraviolet radiation," *Methods*, vol. 28, no. 1, pp. 4–13, 2002.





- [43] W. Leroy, Quimica organica Vol 2, Septima. Pearson Educación de México, S. A. de C. V., 2011.
- [44] J. Schneider *et al.*, "Understanding TiO 2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials ," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, 2014.
- [45] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, 2004.
- [46] S. K. Kansal, M. Singh, and D. Sud, "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts," *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 581–590, 2007.
- [47] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 77, no. 1, pp. 65–82, 2003.
- [48] H. Liu, L. Zhang, D. Yang, Y. Yu, L. Yao, and M. Tian, "Mechanical, Dielectric, and Actuated Strain of Silicone Elastomer Filled with Various Types of TiO 2 Mechanical , Dielectric, and Actuated Strain of Silicone Elastomer Filled with Various Types of TiO 2," *Soft Mater.*, vol. 11, pp. 363–370, 2013.
- [49] K. Taptim and N. Sombatsompop, "Effects of UV Weathering on the Mechanical and Antibacterial Performance of Peroxide-Cured Silicone Rubber Containing Biocide HPQM," J. vinyl Addit. Technol., pp. 50–56, 2014.
- [50] D. N. M. Carthy, S. Risse, P. Katekomol, and G. Kofod, "The effect of dispersion on the increased relative permittivity of TiO 2 / SEBS," *J. Phys.*, vol. 145406, no. 42, 2009.