



Universidad de Guanajuato

División de Ciencias Naturales y Exactas

Tesis de licenciatura

Efecto de la modificación química de nanopartículas de dióxido de titanio con alcóxidos de silicio e imidazoles usado como relleno en polímero biodegradable.

Alumno: Eduardo Maximiliano Toledo Hernández

Estudiante de Licenciatura en Química

Director: Dr. Javier Vallejo Montesinos

Departamento de Química UG

Co-Director: Dr. David Contreras López

Departamento de ingeniería Química UG

Director de División: Dr. Agustín Ramón Uribe Ramírez

Coordinador de la carrera de Químico: Dr. José Antonio Guerra Contreras

AGRADECIMIENTO

A la Universidad de Guanajuato y a la División de Ciencias Naturales y Exactas por la oportunidad que me dio de realizar mi licenciatura.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico que me brindo durante la realización del trabajo experimental y escrito para mi trabajo de tesis.

Al Laboratorio de polímeros en el Instituto de Física en Universidad Autónoma de San Luis Potosí por recibirme y el apoyo recibido durante el trabajo experimental.

A mi asesor de Tesis Dr. Javier Vallejo Montesinos por la oportunidad de ser su alumno y el apoyo durante todo el trabajo.

A mi tutor de Licenciatura Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla por el apoyo y comprensión durante los obstáculos atravesados.

A mi Familia por el apoyo, comprensión, acompañamiento y aprendizajes que resultan trascendentales a lo largo de toda mi vida. Mi Familia, la razón por la cual se escriben estas palabras y a quienes dedico mi esfuerzo.

Tabla de Contenido

| | |
|---|----|
| Resumen de proyecto | 5 |
| Glosario | 5 |
| Hipótesis | 6 |
| Objetivos generales | 6 |
| Objetivos particulares..... | 6 |
| JUSTIFICACION | 7 |
| INTRODUCCION | 8 |
| METODOLOGÍA..... | 12 |
| Materiales y métodos | 12 |
| Silanización de nanopartículas de TiO ₂ | 12 |
| Funcionalización con Imidazol | 12 |
| | 13 |
| Preparación de las películas de PLA/TiO ₂ , PLA/TiO ₂ + APTMS y PLA/TiO ₂ + APTMS + Imidazol..... | 13 |
| | 14 |
| Caracterización | 14 |
| Caracterización por Espectroscopia infrarroja | 14 |
| Análisis de potencial Z de las partículas de TiO ₂ | 15 |
| Análisis de estabilidad coloidal | 17 |
| Análisis de absorción UV-Vis | 17 |
| Análisis de difracción de rayos X (XRD)..... | 18 |
| Análisis de Termogravimétrico de las partículas de TiO ₂ modificadas | 19 |
| Caracterización de las películas de PLA | 20 |
| Análisis del comportamiento viscoelástico de las muestras | 20 |
| Microscopia de Fuerza Atómica de las películas PLA/TiO ₂ | 21 |
| Resultados y discusión | 23 |
| Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia atenuada (FTIR-ATR)... | 23 |
| Análisis de potencial Z..... | 25 |
| Análisis de estabilidad coloidal | 27 |
| Análisis UV-Vis de los sistemas TiO ₂ | 28 |
| Difracción de Rayos X (DRX)..... | 30 |
| Partículas | 30 |

| | |
|---|----|
| Películas | 31 |
| | 32 |
| Análisis de TGA de las partículas de TiO ₂ modificadas y sin modificar | 33 |
| Análisis de propiedades reológicas de las películas de PLA/TiO ₂ | 35 |
| Análisis topográfico de las películas rellenas de PLA/TiO ₂ mediante AFM | 38 |
| Conclusiones | 40 |
| Referencias | 40 |

Resumen de proyecto

En este proyecto se presenta el efecto de modificar la superficie de nanopartículas de TiO_2 en las fases cristalinas rutilo y anatasa usando el agente de acoplamiento silano 3-aminopropil-trimethoxisilano (APTES) como primer paso de la modificación seguido de la adición de un grupo imidazol. Las muestras se caracterizaron por potencial Z, prueba de turbidez contra tiempo utilizando un láser monocromático que determino la mejora en la estabilidad coloidal en ambos pasos de la modificación. Se encontró que la silanización modifica los valores de potencial Z en el punto isoeléctrico (IEP) hacia valores de pH básicos y las mesetas de potencial Zeta aumentaron significativamente, lo cual es explicado por la protonación de grupos NH_2 en la región acida mientras que la modificación subsecuente suprime el corrimiento en el valor de potencial Z.

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR por sus siglas en inglés) confirmaron que los grupos funcionales orgánicos se injertaron con éxito en la superficie de las nanopartículas de TiO_2 a través de enlaces químicos Ti-O-Si. Para confirmar las estructuras cristalinas de la Titania, se estudió mediante difracción de rayos X (XRD) observando presentes los principales picos de difracción características de la titania pero no se observaron grandes cambios en las estructuras cristalinas además de la detección de la presencia del silicio en el pico de difracción. El análisis termogravimétrico comprobó una mejora en la estabilidad térmica de las partículas modificadas. Posterior al análisis de las partículas se realizaron películas de ácido poliláctico (PLA) usando los polvos sintetizados como filler mediante el método de evaporación de solvente para la fabricación de películas semi-delgadas. Estos filmes fueron analizados por microscopia de Fuerza atómica (AFM) para determinar la topografía de su superficie, esto nos ayudo a determinar de forma cualitativa el grado aglomeración de las partículas en las películas, las propiedades viscoelásticas fueron evaluadas usando un reómetro con movimiento oscilatorio y peltier plano. La funcionalización con el agente de acoplamiento silano y el imidazol permite una mayor dispersibilidad en la matriz polimérica lo que se tradujo en una mayor estabilidad térmica acompañada de una mejora en las propiedades mecánicas. Los filmes modificados con imidazol exhibieron a bajas frecuencias (2 Hz) un alto módulo de almacenamiento respecto al PLA puro (600 contra 300 Pa); sin embargo, en el caso de los modificados con fase rutilo presentaron mayor estabilidad a valores superiores a los 75 °C.

Glosario

APTMS: 3-aminopropiltrimetoxisilano es un agente de acoplamiento útil como refuerzo de unión para la mejora de propiedades mecánicas y eléctricas.

Alcoxi silano: los compuestos alcoxi silano son derivados de silicio que consisten en un átomo de silicio unidos a un grupo orgánico atreves de Si-OR

Anatasa: Es una de las tres principales formas cristalinas del dióxido de titanio

Rutilo: Es una de las tres principales formas cristalinas del dióxido de titanio. En partículas la forma rutilo es de las más comunes en la industria alimentaria.

Ácido Poliláctico (PLA): El ácido poliláctico es un polímero bioplástico constituido por elementos monómeros de ácido láctico. Es un polímero de la familia de los polímeros poliéster alifático, es un termoplástico derivado de productos naturales y renovables.

TiO₂ (Dióxido de titanio): el óxido de titanio es un sólido inorgánico de la familia de los óxidos metálicos. Es blanco y cristalino, insoluble en agua y existe en tres principales formas cristalinas: Anatasa, Rutilo, Brookita.

Imidazol: El imidazol es un intermediario de la biosíntesis de la histidina que se forma desde el imidazol glicerol fosfato con la pérdida de agua. De estructura cristalina, su forma moléculas es C₃H₄N₂ con propiedades antifúngicas.

Espectrometría de infrarrojo (FTIR): Método de análisis, que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos presentes en una muestra a partir del estudio del estudio de porcentaje de transmitancia.

Potencial Z: El potencial Zeta es una medida de magnitud de la repulsión o atracción electrostática entre las partículas en una suspensión, y es uno de los parámetros fundamentales que se sabe que afectan la estabilidad.

Hipótesis

La modificación química de TiO₂ con un agente organosilano cuya fase orgánica tiene un grupo amino al final de una cadena de propil, mejora notablemente la dispersión de TiO₂ en sistemas acuosos y en sistemas poliméricos como el PLA. El uso del imidazol sobre el silicio puede aportar nuevos comportamientos mecánicos a las películas que lleguen a mejorar su comportamiento viscoelástico.

Objetivos generales

- Modificar en dos pasos químicamente la superficie de TiO₂ siendo el primero una silanización usando APTMS como el agente organosilano y posteriormente una funcionalización mediante una reacción de formación de imina entre el grupo amino terminal de la molécula de APTMS y el grupo carboxilo de la molécula de 1H-carboxilato de isopropil imidazol para estudiar los efectos de estas modificaciones químicas en la superficie del dióxido de titanio.
- Utilizar los productos de ambas etapas de la modificación para ser usados como rellenos en la preparación de compositos de PLA en forma de película circulares para realizar estudios físicos y mecánicos de los efectos de estas modificaciones de partícula en la matriz del polímero.

Objetivos particulares

- Silanizar la superficie de TiO₂ usando un grupo organosilano como el APTMS

- Modificar químicamente la superficie de TiO₂ con imidazol usando la molécula 1H-carboxilato de isopropil imidazol.
- Comprobar la correcta modificación de la superficie a través de análisis de su estructura usando FTIR, XRD y midiendo los cambios en la absorción UV.
- Estudiar mediante pruebas de estabilidad coloidal vs tiempo y potencial Z la mejora en la repulsión entre las partículas en suspensión comprobando si hay mejora en la estabilización coloidal.
- Mediante análisis termogravimétricos (TGA) los cambios en la estabilidad a diferentes temperaturas y cuáles son sus puntos de degradación térmica.
- Hacer pruebas para ver los efectos de estabilidad que ofrecen las modificaciones al comportamiento las partículas.
- Realizar películas PLA usando el dióxido de titanio y los derivados sintetizados en este trabajo para ser usados como relleno en la matriz de PLA estudiando así las variaciones en el comportamiento mecánico del polímero.
- Realizar pruebas de AFM para observar topográficamente los cambios en la dispersión de las partículas sobre la matriz.
- Realizar pruebas reológicas con el fin de estudiar los cambios viscoelásticos en los compositos de PLA con titanio.

JUSTIFICACION

Este proyecto se enfoca en el estudio de las propiedades de la superficie de TiO₂ cuando se silaniza con 3-aminopropiltrimetoxisilano (como agente de acoplamiento) y posteriormente se trata con imidazol sobre el organosilano aprovechando el grupo terminal NH₂ a través de una aminólisis. Es de interés observar cómo afectan estas modificaciones a la estabilidad de las partículas en una suspensión o en una matriz de polímero como el PLA que es un biopolímero de mucho valor comercial. Así mismo, estudiar el influjo de las modificaciones sobre las propiedades viscoelásticas de la matriz de polímero con respecto al comportamiento de la película con relleno de titanio puro lo que permite generar propuestas de reforzamiento de materiales biodegradables. Esto surge a partir de la necesidad ambiental de remplazar los materiales contaminantes y acumulables por su lenta degradación.

El PLA tiene una variedad grande de aplicaciones en la industria, pero con la desventaja de ser un material de rápida biodegradación por su susceptibilidad al ataque bacteriano además de sufrir degradaciones por la exposición UV, es por esto, que polímeros con mejor estabilidad como el polipropileno (PP), polietileno de alta y de baja densidad (HDPE), (LDPE) son todavía comunes y se fabrican para la mayoría de las aplicaciones.

El Dióxido de titanio (TiO₂), tiene muchas aplicaciones en el área de materiales y alimentos, así como en pinturas y materiales. Se ha usado como dispersante en suspensiones como las pinturas o los polímeros, pero la energía de superficie de las nanopartículas provoca una fuerte tendencia a la aglomeración por lo que necesita de mucha energía para conseguir una buena dispersión afectando su uso extensivo. Razón por

lo que la modificación superficial con APTMS ha resultado ser benéfica en cuanto a la estabilidad en suspensión acuosa de las partículas.

En este trabajo nos enfocamos en los efectos de las modificaciones sobre la matriz de polímero de Poli(acido-láctico). Con fundamento en la literatura dispersaremos TiO_2 silanizado y funcionalizado para demostrar las mejoras en las propiedades de partícula y al igual que los efectos sobre las películas de ácido poli láctico (PLA) cuando son usadas como relleno de matriz. Al cumplirse los objetivos de este trabajo tendremos conocimiento de la ruta sintética de la modificación, la estabilidad térmica de las modificaciones lo que nos dará información sobre los rangos de temperatura de su manejo, su comportamiento en suspensión y por consiguiente observar la eficacia en la mejora del componente viscoelástico del PLA cuando la concentración de partícula es de 1% con respecto al peso de la película plástica.

INTRODUCCION

El TiO_2 se usa en catálisis heterogénea, fotocátalisis, en la fabricación de celdas solares para la producción de hidrogeno y energía eléctrica, sensores de gas y pigmentos blancos (para pinturas o cosméticos), recubrimientos protectores, recubrimientos ópticos, en cerámica, alimentos, entre otras aplicaciones [1], [2]. El TiO_2 es el más estudiado en el área de superficies de óxidos metálicos, es un óxido anfótero, químicamente estable con alto índice de refracción, es un material auto desinfectante y auto limpiante, con alta actividad fotocatalítica, y alta eficiencia de conversión fotoeléctrica, biocompatible y respetuoso con el medio ambiente sin embargo también tiene propiedades que limitan su aplicación como una alta energía superficial lo que conduce a una fuerte agregación entre las partículas[3], [4]. Existen en la naturaleza tres principales formas cristalinas: Anatasa, Rutilo y Brookita, las cuales pueden ser descritas en términos de TiO_6 distorsionado octaédrico con diferentes arreglos o simetrías. La fase cristalina de TiO_2 juega un papel importante en sus propiedades, por ejemplo, el rutilo tiene forma una tetragonal con densidad de 4.248 g/cm^3 , sus dimensiones cristalinas son $a=b=4.584 \text{ \AA}$, $c=2.953$ siendo la fase más estable mientras que la fase anatasa con dimensiones $a=b= 3.782 \text{ \AA}$, $c= 9.502 \text{ \AA}$ de forma también tetragonal, presenta una menor densidad 3.895 g/cm^3 , mientras que la Brookita con dimensiones $a= 5.436 \text{ \AA}$, $b=9.166 \text{ \AA}$, $c= 5.135 \text{ \AA}$ con forma romboédrica presenta una densidad de 4.12 g/cm^3 . Los dos últimos son metaestables, es decir, que a elevadas temperatura se pueden transformar irreversiblemente a la fase rutilo[1], [5], [6], [7].

Por otra parte, los nanocompuestos son una nueva clase de material que usa rellenos inorgánicos en una matriz polimérica para obtener mejoras en sus propiedades que en su mayoría son una simple combinación de las nanopartículas incorporadas y la matriz polimérica. Los nanorellenos tienen grandes áreas de superficie lo que las vuelve químicamente activas y haciendo que interactúen con la matriz [8]

Las nanopartículas inorgánicas pueden mejorar el rendimiento de las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas, antimicrobianas y anticatalíticas de la matriz polimérica [9]. El TiO_2 como relleno ha sido estudiado ampliamente, Ravi M et al, utilizó

nano-rellenos de dióxido de titanio 10% en peso de relleno en una matriz de polímero iónico de polivinil pirrolidona (PVP:KIO₄ 85:15) para aplicaciones de celdas solares de estado sólido encontrando una mejora en la conductividad y encontrando que a medida que aumenta la temperatura también aumenta la movilidad de iones que promueven el transporte eléctrico [10].

La modificación de la superficie de TiO₂ ha permitido aumentar rápidamente las aplicaciones de una amplia gama de áreas de la ciencia. Ejemplos de estos son las celdas solares, fotocatalizadores para tratar contaminación ambiental, compuestos poliméricos, y aplicaciones biomédicas, por nombrar algunos. Algunos de estos campos de detallaran a continuación.

Un ejemplo de la tendencia de la investigación hacia la mejora de compuestos poliméricos para darle nuevas propiedades es el poli(metil metacrilato) (PMMA) el cual, Patra N. et al. reforzaron con nanovarillas de TiO₂ que fueron modificadas en su superficie con ácido oleico. Realizaron pruebas de estabilidad térmica en las películas reforzadas con el dióxido de titanio a diferentes porcentajes en peso de (0 – 30) % en peso de partículas demostrando una considerable mejora en la estabilidad térmica del polímero. Lo que demuestra la mejora que se observa al modificar la superficie de la Titania [11].

En el área de celdas solares Wanpe Hu et al., modificaron el dióxido de titanio para usarlo como capa de transporte de electrones de células solares de perovskita de estructura regular, el TiO₂ tiene muchos sitios de trampa y baja movilidad de electrones para este tipo de aplicaciones de células solares, la modificación con óxidos metálicos de tipo n, derivados de fullerenos y modificadores orgánicos con una variedad de grupos funcionales como -COOH, -OH, -NH₂, -SO₃H que permiten el acoplamiento en la interfase, pasivación de los defectos y regularidad en los cristales de perovskita [12]. Así mismo este semiconductor y sus derivados se han aplicado como rellenos en las matrices poliméricas con el fin de mejorar las propiedades de los nanocompuestos resultantes tales como dureza, flexibilidad, ductilidad, fuerza y rigidez, sin embargo, un reto muy frecuente es la dispersión de las nanopartículas sin agregación en aglutinantes orgánicas para evitar reducciones en dichas propiedades. M. Sabzi et al., modificaron al dióxido de titanio con APTMS con el fin de mejorar la estabilidad en una matriz de poliuretano demostrando que la modificación mejoro considerablemente la dispersión de las partículas en la matriz y en las propiedades mecánicas, se observa un aumento en la resistencia a la tracción y módulo de Young de 72% y 48.9% respectivamente para muestras de poliuretano con contenido de 3% en peso de nanopartículas modificadas [13].

En el área biomédica, el TiO₂ es preferentemente amorfo y con dicha estructura cristalina, se han estudiado modificaciones usando nanopartículas de plata para otorgar a los materiales propiedades antibacterianas con resultados antimicrobianos efectivos ante *S. aureus*, *E. coli* y *Salmonella* [14], [15]. Dentro de este campo, también se encuentran las aplicaciones de administración controlada de fármacos donde la modificación superficie permite la obtención de superficies hidrofóbicas o hidrofílicas que permitan su transporte. Hay dos principales formas de modificar la superficie: el uso de ácidos fosfónicos como 2-

carboxietilfosfonico y el ácido 16-fosfono-hexadecanoico y el uso de agentes de acoplamiento silano como el 3-aminopropiltriétoxosilano (APTES), el pentafluorofenildimetilclorosilano (PFPTES) [16].

Vallejo-Montesinos et al. Modificó la superficie de dióxido de titanio con APTMS para mejorar las propiedades mecánicas y otorgar propiedades antimicrobianas en películas de almidón-quitosan que son biodegradables pero altamente susceptibles al ataque bacteriano, se observando una resistencia a la tracción disminuida y una disminución del módulo elástico con respecto a las muestras que se reforzaron con dióxido de titanio en estado puro, por otro lado también observaron una mejor dispersibilidad de las partículas en la matriz, esto nos dice que esta modificación es viable para ser usadas en otro tipo de polímeros con características biodegradables para mejorar sus propiedades mecánicas y su oportunidad de uso comercial. Otra de la alternativa ya estudiada es la adición de nanopartículas de plata en la superficie de la titania a diferentes concentraciones ha mejorado la resistencia al crecimiento de bacterias en los plásticos y los han provisto de mejoradas propiedades físicas. [17], [18].

Hay muchas aplicaciones del TiO_2 en pinturas debido a sus excelentes propiedades, como alta blancura y poder protector confiable. Liang et al. Describió el comportamiento de compuestos de $\text{TiO}_2/\text{Sericita}$, estas se prepararon mediante la hidrólisis de TiOSO_4 en la superficie de la sericita. Se encontró que para el cristal de fase anatasa se crea una sinergia en la capacidad protectora para los composites con un 50% de anatasa y sericita [19]

En la actualidad el uso excesivo de polímeros sintéticos ha generado un problema ambiental significativo debido a que han generado acumulaciones y contaminación. La industria de los alimentos es un ejemplo de la elevada producción de estos plásticos debido que son parte fundamental de sus procesos de comercialización. Los polímeros más comúnmente usados son de origen petroquímico como poli tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), Polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y poliamida (PA) y aunque dichos plásticos presentan buenas propiedades mecánicas como una buena barrera de oxígeno y vapor de agua, buena resistencia a la tracción y a la tensión también resulta que no son respetuosos con el medio ambiente pues son altamente resistentes a la biodegradación [20]. El desarrollo de nuevos polímeros biodegradables a través de uso de rellenos de óxidos metálicos y combinaciones de polímeros han provisto una alternativa viable para resolver este problema. por lo que la tendencia actual en materia ambiental y de tecnología de polímeros es la investigación de envases funcionales, de bajo impacto ambiental como el uso de polímeros biodegradables cargados con agentes antimicrobianos. [1]–[3]

El ácido poliláctico es un termoplástico alifático lineal de la clase de polímeros conocidos como polímeros poliéster con propiedades mecánicas ajustables (dependiendo de la fracción cristalina a la amorfa) que puede ser fabricado a partir de fuentes vegetales renovables gracias a los avances en la fermentación bacteriana de la D-glucosa del maíz y otros sustratos de biomásas como la remolacha azucarera y la fécula de patata y otros productos ricos en almidón que permitieron la producción de ácido láctico (LA) a un precio

considerablemente barato [1], [4]–[6]. Producido mediante polimerización de la lactida por apertura de anillo sus propiedades finales no dependen del peso molecular, sino más bien del contenido de impurezas ópticas entre ambos enantiómeros de LA en las cadenas de PLA [7]. El PLA comercial comúnmente son copolímeros de Poli (ácido L-láctico) (PLLA) y poli (ácido L, D-láctico) (PDLLA).

El isómero L es la fracción mayoritaria del PLA de derivados de fuentes biológicas, esto afecta directamente las propiedades de cristalización, un PLA con una alta pureza óptica de PLLA tendera a ser cristalino, mientras que al aumentar la cantidad de impurezas ópticas este será amorfo para el (PDLLA) [8], [9]. El PLA es un polímero biodegradable (Aunque la biodegradación de un polímero como el PLA avanza en el suelo donde la humedad y las bacterias existen, se necesitan de 2 a 3 meses en general para la descomposición y la biodegradación no avanza en el aire [5]), biocompatible es considerado como un candidato prometedor para reemplazar algunos polímeros para diversas aplicaciones de uso final por sus buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica, alta transparencia, biocompatibilidad, fácil procesamiento, bajo impacto ambiental y su bajo costo sin embargo también posee algunas desventajas que limitan sus aplicaciones como la viscosidad de fundido, factor de impacto, temperatura de distorsión térmica, barrera de gas, baja ductilidad una baja adhesión celular, bajo rendimiento y funcionalidad debido a su susceptibilidad al ataque bacteriano con frecuencia no son suficiente para varias aplicaciones de uso final [1], [2], [7], [10], [11].

Para abrir una perspectiva más amplia del PLA, se han realizado diversos estudios para mejorar sus propiedades mecánicas, algunos de los caminos que se han tomado ha sido la mezcla de polímeros, la dispersión de partículas a nano escala dentro de la matriz polimérica es una estrategia ampliamente utilizada para producir materiales híbridos con propiedades fisicoquímicas marcadamente mejoradas en cuanto al comportamiento viscoelástico, mayor estabilidad térmica y mecánicas, además las propiedades de las partículas otorga a los nanocompuestos propiedades especiales propias de la partícula como función antimicrobiana a polímeros obtenidos de fuentes naturales susceptibles al ataque bacteriano. Zhuang et. al. 2009 realizo un estudio añadiendo con muestras de PLA/TiO₂ con un porcentaje en peso de 1, 3, 5 y 10% de porcentaje en peso con respecto al PLA, encontró que con un 3% en peso de TiO₂ hay una buena mejora en las propiedades térmicas con valores de T_g de PLA_{puro} y PLA_{3%} fue de 48.5° C a 53.4° C respectivamente, también obtuvo mejoras en los valores mecánicos pues la resistencia a la tracción mejorar de 9.37 MPa a 17.2 MPa, el alargamiento a la rotura paso de 245.3% a 261.8% y el módulo de Young de 125.3 MPa hasta 287.5 MPa. Imágenes de SEM demostraron defectos en la dispersión de las partículas presentando fuertes aglomeraciones entre las partículas [21].

Los anillos de imidazol son moléculas orgánicas con la particularidad de ser heteroanillos de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno uno pirrolico y otro piridinico, son omnipresentes en la naturaleza y su funcionalidad juega un papel fundamental en muchas estructuras del cuerpo humano. Los imidazoles son biocompatibles, antimicrobianos y antifúngicos. Además, la acidez del enlace N-H se modifica dependiendo del grupo

funcional que lo sustituye y ha sido estudiada su capacidad de regulación homeostática del calcio intracelular relacionada con la neurotoxicidad del A β presente en la enfermedad de Alzheimer [22], [23], [24].

Por lo tanto, en este trabajo de investigación, se evaluó la capacidad del agente de acoplamiento silano (APTES) para mejorar la estabilidad en solución de las nanopartículas en sus dos fases rutilo, anatasa, además de las propiedades en las películas mecánicas del ácido poli láctico (PLA) cuando se usan como relleno. También se estudió, como este agente de acoplamiento silano permite el anclaje de un grupo imidazol (material elegido por sus propiedades atractivas) comparándolas con las fases no recubiertas.

METODOLOGÍA

Materiales y métodos

Se emplearon TiO₂ nanopartícula Degussa P-25 en su forma cristalina rutilo con un diámetro de partícula <25 nm, la fase cristalina anatasa fue la Ti-Pure R-14 provista por DuPont. Para la silanización se usó (3-aminopropil) trimetoxisilano (APTMS) de Sigma Aldrich, la modificación se hizo con 1H-carboxilato de isopropil imidazol al 95% de Sigma Aldrich. El Dimetil sulfoxido (DMSO) 99% y etanol (99%) fueron provisto por Karal.

Silanización de nanopartículas de TiO₂

Se realizaron dos modificaciones al TiO₂ NPs con un diámetro de partícula aproximado de 20 nm en dos de sus fases cristalinas rutilo y anatasa. Se pesaron 2 g de cada sistema cristalino y se dispersaron por separado en 20 mL de etanol 99.98% sonicando a 40 KHz y en agitación magnética durante 30 min respectivamente, esto se repitió hasta un total de 2 horas de dispersión. Ya dispersas las partículas se añadieron 2 mL de 3-aminopropil-trimetoxisilano (APTMS) gota a gota y se dejó reaccionar en agitación magnética constante durante 6 horas a temperatura ambiente. Se lavó el producto para eliminar el APTMS sin reaccionar, en una centrifuga a 3500 rpm cinco veces con agua destilada y 2 veces con metanol. Finalmente, los polvos fueron secados en un horno de convección a 70°C durante 24 horas.

Funcionalización con Imidazol

Los productos obtenidos de la etapa anterior (TiO₂-S A, TiO₂-S R) se dispersaron nuevamente en etanol con agitación constante para mantener la distribución. La solución fue expuesta a 1H-carboxilato de isopropil-imidazol en proporción de 1:1 el cual fue agregado gota a gota para mantener homogénea la reacción. La mezcla se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 24 hrs. El producto obtenido se secó en un horno de convección a 100°C hasta obtener un polvo un polvo a peso constante y por ende, completamente seco. El proceso de todo lo que se acaba de describir, se puede observar resumido en la **Figura 1**.

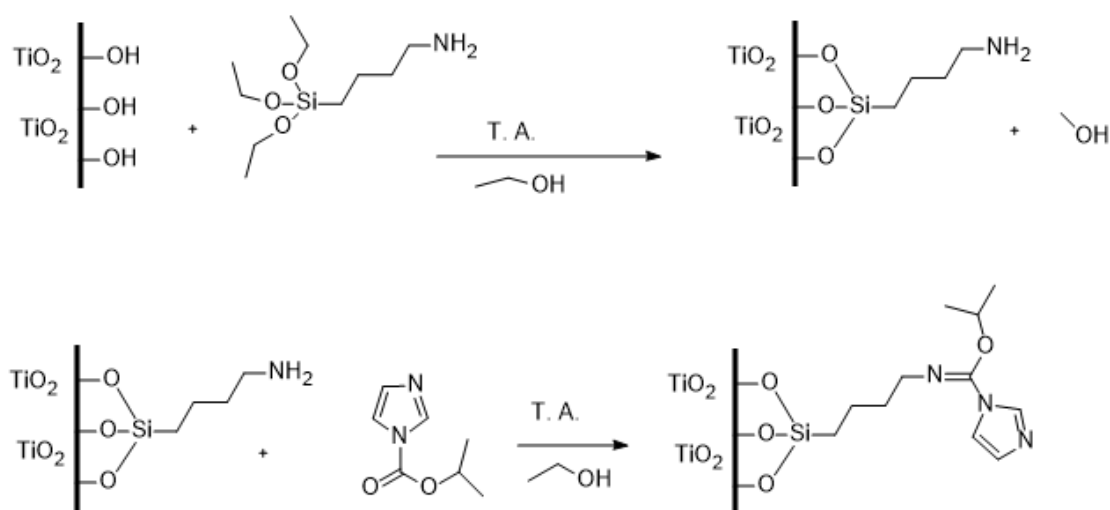


Figura 1: Diagrama de reacción en la funcionalización del dióxido de Titanio. (propia autoría, diseño en ChemDraw).

Preparación de las películas de PLA/TiO₂, PLA/TiO₂ + APTMS y PLA/TiO₂ + APTMS + Imidazol.

Se prepararon 3 películas para cada uno de los sistemas estudiados mediante el método de evaporación de solvente. Se disolvieron 0.500 g de PLA en 20 mL de cloroformo en agitación magnética hasta lograr la homogeneidad de la solución. Se añadieron los nanocompuestos modificados y puros en una concentración de 1% p/p. Posteriormente sónico la mezcla durante 15 min y luego se agito hasta lograr una buena dispersión de las partículas en la solución y este proceso se repitió dos veces para asegurar las dispersiones en la matriz. Se prepararon las películas vertiendo 20 mL de la solución con partículas en cajas Petri de 9.6 cm de diámetro (películas delgadas). Por último, se dejaron secar en campana de extracción cubierta por una capucha de papel en forma de cono para la contaminación ambiental y permitir la completa evaporación del cloroformo. En cada una de las cajas Petri se vertieron 5 mL de solución de polímero nanocompuesto para la formación de la película.

Se prepararon películas de mayor grosor para los estudios reológicos, usando 1 gr de pellets de PLA en 20 mL de cloroformo para ser vertidos en placas Petri de 5 cm de diámetro. La **Figura 2** es una tabla donde se muestra la nomenclatura de las muestras tratadas en este documento.

| <i>Nomenclatura</i> | |
|---------------------------------|---|
| <i>APTMS</i> | 3-aminopropiltriethoxisilano. |
| <i>Imidazol</i> | Isopropil-1H-imidazol-1-carboxylato. |
| <i>DMSO</i> | Dimetil sulfoxido. |
| <i>TiO₂ A</i> | TiO ₂ en estructura cristalina Anatasa. |
| <i>TiO₂ R</i> | TiO ₂ en estructura cristalina Rutilo. |
| <i>TiO₂-S A</i> | Dióxido de titanio silanizado con APTES en estructura cristalina Anatasa. |
| <i>TiO₂-S R</i> | Dióxido de titanio silanizado con APTES en estructura cristalina Rutilo. |
| <i>TiO₂-SI A</i> | Dióxido de titanio silanizado con APTES y funcionalizado con Imidazol en forma Anatasa. |
| <i>TiO₂-SI R</i> | Dióxido de titanio silanizado con APTES y funcionalizado con Imidazol en forma Rutilo. |
| <i>PLA/TiO₂ A</i> | Nanocompuesto de PLA con titania pura en fase cristalina Anatasa. |
| <i>PLA/TiO₂ R</i> | Nanocompuesto de PLA con titania pura en fase cristalina Rutilo. |
| <i>PLA/TiO₂-S A</i> | Nanocompuesto de PLA con titania silanizada con APTMS en fase cristalina Anatasa. |
| <i>PLA/TiO₂-S R</i> | Nanocompuesto de PLA con titania silanizada con APTMS en fase cristalina Rutilo. |
| <i>PLA/TiO₂-SI A</i> | Nanocompuesto de PLA con titania funcionalizada con APTMS en fase cristalina Anatasa. |
| <i>PLA/TiO₂-SI R</i> | Nanocompuesto de PLA con titania funcionalizada con APTMS en fase cristalina Rutilo. |

Caracterización

Caracterización por Espectroscopia infrarroja

En el análisis estructural de las partículas modificadas se usó un espectrómetro infrarrojo para medir los espectros de cada muestra con un detector de reflectancia total atenuada Agilent Cary 660 para identificar los compuestos presentes en la superficie de las NPs de TiO₂. El análisis se llevó a cabo en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹ y 32 barridos por espectro. Para absorber radiación infrarroja es necesario que la molécula sufra un cambio en el momento dipolar cuando vibra y gira pues en estas circunstancias es cuando el campo eléctrico alternamente a la radiación interacciona con la molécula y amplía la magnitud de algunos de sus movimientos, si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia natural de vibración de la molécula tiene lugar la absorción de la radiación.

El FTIR es un instrumento de análisis en el cual un haz de rayos X emitido por un láser comúnmente de He-Ne, El haz pasa primero a través de un interferómetro de Michelson en cual el haz de radiación de la fuente es desdoblado por un espejo semipermeable (beamsplitter) en dos haces parciales que son reflejados por dos espejos, uno fijo y otro móvil, vuelven al beamsplitter al reflejarse para recombinarse, el desplazamiento del espejo móvil cambia el camino óptico en ese brazo de interferómetro introduciendo una diferencia de fases entre los haces y por tanto un cambio en la amplitud de la interferencia pues habrá interferencias constructivas y destructivas llamadas interferograma (representación de intensidad en función del tiempo). La radiación alcanza la muestra, absorbe frecuencias de energía características de las moléculas de la muestra. La señal resultante en el detector usa la transformada de Fourier para convertir el interferograma en

una representación del espectro en función de la intensidad contra la frecuencia o número de onda. El espectro es el resultado del proceso de absorción de la radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca alteraciones relacionadas con los cambios vibracionales de las moléculas por lo que se puede usar como “huella dactilar” de la muestra [25], [26].

La técnica utilizada en este estudio fue la Reflectancia Total Atenuada (ATR por sus siglas en inglés), en esta técnica el haz de IR incide a través de un cristal con alta índice de refracción (alta densidad óptica) con un ángulo θ mayor que el ángulo crítico que conduce a la reflexión interna de la luz infrarroja en la superficie del cristal que está en contacto con la muestra. La reflectancia produce una onda evanescente que se extiende más allá de los límites del cristal y penetra la muestra con una profundidad que es típica en un rango de 0.5 – 5 μm en cada punto de reflexión interna. La radiación IR es absorbida por la muestra y hará que la onda evanescente se atenúe. Después, más de un reflejo del haz de IR escapa del cristal y se registra en el detector. La **figura 3** es una representación pictorial del comportamiento del haz dentro del cristal [27], [28].

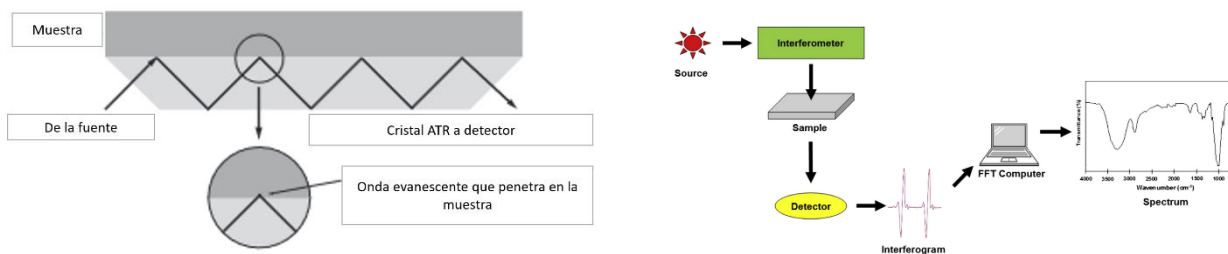


Figura 3: Representación esquemática del cristal ATR y su funcionamiento a la izquierda (Blum M 2011.) y el funcionamiento general de FTIR a la derecha.

Análisis de potencial Z de las partículas de TiO_2

Al comportamiento de la movilidad electroforética de los óxidos se ha prestado especial atención en el efecto del pH [29]. En solución la forma en que se comportan las partículas de tamaños nanométricos se ve afectada por su ambiente, en una solución donde existen cargas habrá fenómenos de solución como la doble capa, una primera capa denominada capa Stern que son contraiones de la solución firmemente unidos a la superficie de la partícula pues su proximidad favorece las fuerzas de atracción entre los iones y la superficie, una capa difusa de contraiones solvatados, estos iones pueden tener la misma carga y características que los contraiones de la capa Stern, sin embargo la presencia física

de esta primera capa produce una distancia que disminuye las interacciones entre los iones y la superficie.

El potencial Z está relacionado con la repulsión electrostática cuando se acercan dos coloides entre sí y sus dobles capas comienzan a interferir. La curva de repulsión electrostática se usa para indicar la energía que debe superarse para forzar a las partículas a girar juntas, esto tiene un valor máximo cuando las partículas están casi tocando y disminuye a cero fuera de la doble capa. Mientras tanto existen fuerzas de atracción de van de Waals entre las moléculas individuales, la energía neta de estos dos tipos de fuerzas determina si los coloides se aglomeran o permanecen dispersos. El potencial Z no puede medirse directamente, pero se usa la dispersión de luz electroforética para una medición rápida del movimiento electroforético a través de los cambios Doppler en la luz dispersada (Ver **Figura 4**). La luz índice e ilumina partículas en un diluyente a un campo eléctrico aplicado, las partículas cargadas tenderán a un movimiento hacia el cátodo o ánodo dependiendo de su carga y debido a que la frecuencia de la luz dispersada por las partículas es diferente a la luz incidente debido al efecto Doppler el cambio de frecuencia y la distribución del cambio de frecuencia, la velocidad de las partículas, se puede determinar la velocidad de las partículas que viajan a través del diluyente y, en consecuencia, la movilidad electroforética (o potencial Z).

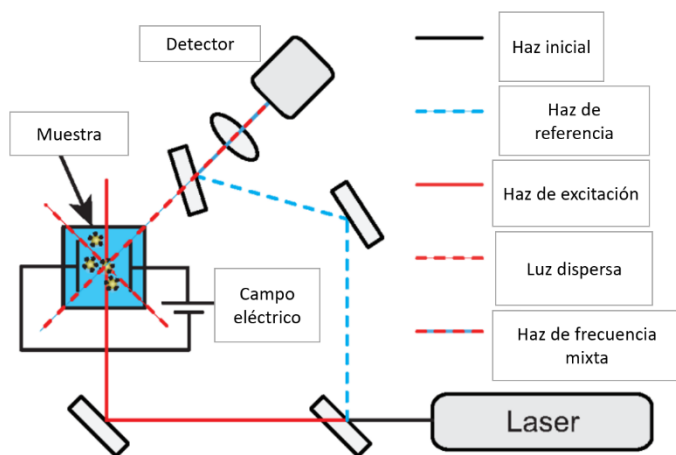


Figura 4: Esquema de instrumentación de medición de la dispersión de la luz electroforética (ELS). Figura tomada de Doane T. et al 2011.

electroforética para una medición rápida del movimiento electroforético a través de los cambios Doppler en la luz dispersada (Ver **Figura 4**). La luz índice e ilumina partículas en un diluyente a un campo eléctrico aplicado, las partículas cargadas tenderán a un movimiento hacia el cátodo o ánodo dependiendo de su carga y debido a que la frecuencia de la luz dispersada por las partículas es diferente a la luz incidente debido al efecto Doppler el cambio de frecuencia y la distribución del cambio de frecuencia, la velocidad de las partículas, se puede determinar la velocidad de las partículas que viajan a través del diluyente y, en consecuencia, la movilidad electroforética (o potencial Z).

ELS al ser una medida de las fluctuaciones de intensidad de dispersión de partículas bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado mide el espectro de potencia de la intensidad de la luz interferencial utilizando el arreglo heterodino, es decir, la luz de diferente frecuencia se mezcla con la dispersada [30], [31], [32], [33]

En esta medición se prepararon muestras de una solución de agua y nanopartículas de TiO_2 usando un sonicador para forzar la dispersión homogénea de las partículas, para asegurar la dispersión se usó un Vortex-Genie 2 Scientific Industries para formar una solución coloidal. La carga superficial (potencial Z) de los seis diferentes sistemas fueron caracterizada por un Delsa Nano C Particle Analyzer, usando dispersión de luz electroforética como la técnica para la medición de la carga superficial. El equipo tiene una fuente dual de 30 mW y un diodo láser de 659 nm. La metodología consiste en suspender las NPs en agua a una concentración de 0.01 % p/v escaneando su potencial Z en un rango de pH de 3 a 12 (mediciones de pH se realizaron utilizando un Thermo Scientific potenciómetro, model Orion Star A211 realizando las variaciones con NaOH 0.1 N y NaOH 0.1 N.

Análisis de estabilidad coloidal

La medición fue llevada a cabo a través de un equipo diseñado por un grupo de investigación en el Laboratorio de polímeros del Instituto de física de la UASLP. Tal pieza de equipo consta de una unidad emisora de luz y un receptor que traduce la intensidad de la luz que incide. El equipo realiza un escaneo a lo largo de la celda (5cm) emitiendo un haz de luz que será atravesado y recibido por el detector del otro lado de la muestra para medir la intensidad de luz atravesada por muestra. Se prepararon seis suspensiones utilizando una pizca de nanopartículas para cada uno de los sistemas estudiados. Las mediciones se realizaron cada 30 min durante 3 horas para cada uno de los sistemas, la razón de hacer estas mediciones en el tiempo es medir al tiempo de sedimentación de los sistemas modificados y puros en cortos lapsos de tiempo, la última medición se realizó a las 24 hrs. Con estos datos podemos observar cualitativamente el efecto en la estabilidad lograda por las modificaciones en la Titania con respecto a la Titania pura. Es de esperarse que a medida que pase el tiempo algunos sistemas precipitaran más rápido que otros y esto podremos observarlos reflejados en la lectura de luz transmitida. Los experimentos se realizaron a pH neutro y temperatura ambiente en un cuarto completamente oscuro para evitar que la luz del ambiente contamine los datos arrojados por el equipo.

Análisis de absorción UV-Vis

Se empleo un espectrofotómetro UV-Vis (shimadzu japan) para medir la absorbancia de las partículas modificadas y puras para poder evaluar el aumento o deceso de la protección UV de las partículas al ser tratadas con respecto a la Titania pura. Los Espectrofotómetros UV-Vis es un equipo que mide la absorción de radiación en un rango de que puede ir de 10 nm a hasta 100 nm dependiendo de la fuente. La ecuación que rige el comportamiento ideal de la absorción de una muestra es la ley de Lamber-Beer, que relaciona la absortividad molar que es la capacidad de absorción del material por cada mol (ϵ), el grosor de celda (d) y la concentración de la muestra (c) para obtener el valor de la absorbancia de la muestra (A): $A = \epsilon bc$, esta generalización tiene algunas restricciones pues a mayores concentraciones el comportamiento dejara de ser ideal y esto sucede también por otro tipo de desviación como las desviaciones químicas como los efectos de tipo transferencia de carga.

El equipo consta de dos fuentes, las más común es la lampara de tungsteno, aunque también las hay de arco de xenón, y diodos emisores de luz LED. Normalmente las de tungsteno son

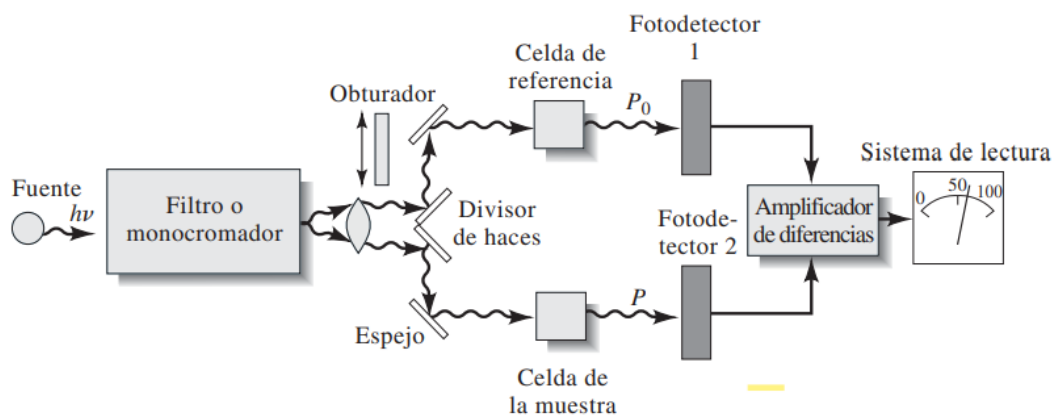


Figura 5: Diagrama de Funcionamiento de equipo de UV-Vis de doble haz, imagen tomada de (*principios de análisis instrumental, (2008), 352.*)

fuentes térmicas al calentarse emiten rayos de varias longitudes de onda que pasan por un monocromador diseñado para producir un haz de radiación de alta pureza espectral a la vez que permite variar la longitud de onda por medio de un prisma que fragmenta la longitud de onda y gira para poder variarla. El haz de radiación pasa a través del obturador para llegar a la muestra con una longitud de onda seleccionada que varía con tiempo, posteriormente pasa al fotodetector donde la señal es traducida por computadora. El segundo haz del equipo pasara por una muestra control que solo contiene el disolvente donde se dispersó la muestra para poder discriminar computacionalmente los efectos del solvente en el espectro [34] (Ver **Figura 5**).

Análisis de difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las muestras de la película de PLA, sus composites y las partículas modificadas fueron obtenidos por un difractómetro de rayos X. Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de estructuras cristalinas y espaciamiento atómico, la longitud de onda de los rayos X es similar a la separación de planos de un cristal celosía, la técnica está basada en interferencias constructivas de rayos X que son ondas electromagnéticas de alta energía de entre 10^{-3} a 101 nm que son generados en tubos de rayos catódicos, al calentar un filamento de tungsteno en el vacío se producen electrones que al aplicar un voltaje entre el cátodo y el ánodo son acelerados para chocar con los átomos del metal del ánodo, los electrones incidentes inducen dos efecto que llevan a la generación de rayos X, el primero es la desaceleración de los electrones que conducen a la emisión de fotones rayos x con una amplia distribución de longitud de onda, el segundo es la ionización de los átomos afectados por la expulsión de electrones de las capas externas, para tener un estado más estable de los átomos afectados, los electrones de las capas internas saltan a las estos huecos. La diferencia de energía de los electrones de la

capa interna y del electrón entrante se emite en forma de fotón con una energía característica que depende de la posición inicial y final de la capa de los electrones en el material (Cu, Fe, Mo, Cr).

La dispersión coherente también llamada dispersión de Reyleigh, los fotones de rayos X inciden sobre los átomos del volumen del cristal dispersando en todas las direcciones, pero debido a la naturaleza periódica de la estructura cristalina, resultará una radiación dispersa constructiva y dispersiva lo que conducirá a fenómenos de difracción característicos que pueden estudiarse para investigar la estructura cristalina [35], [36]. Para este experimento se utilizó un equipo de rayos X modelo D8 ADVANCE Bruker con un haz de radiación de Cu K α filtrado con níquel en el rango angular de 8-80° con un paso de 0.02° (2 θ) a un voltaje de 40 kV. Se determinó el porcentaje de cristalinidad por el método de la altura de pico con la ecuación 2, donde A corresponde al área.

Análisis de Termogravimétrico de las partículas de TiO₂ modificadas

El análisis termogravimétrico monitorea y registra la masa, el tiempo y la temperatura de la muestra cuando es sometida a un programa de temperatura lineal o no lineal dependiendo cuales son las características que se buscan estudiar. Los programas de temperatura usados incluyen calefacción, refrigeración, bodegas isotérmicas o una combinación de esta. Los instrumentos comerciales modernos suelen estar compuestos por una microbalanza, un sistema de gas de purga, un horno y un sistema computarizado para el control de instrumento y proceso de datos. Durante una medición el gas purgante que permite la rápida eliminación de subproductos de degradación evitando que estos puedan generar reacciones en el ambiente, el gas que crea una atmosfera a través de la balanza, este puede ser inerte (nitrógeno, argón, helio), oxidante (aire, oxígeno) o reductor (como gas hidrogeno al 8-10% en nitrógeno).

La microbalanza o portamuestra es comúnmente de platino por ser fácil de limpiar, aunque no recomendable para fosforo pues este consumirá al platino con la temperatura por lo que sería mejor utilizar cerámica, aunque esta tendrá menor resistencia. Existen tres configuraciones para la configuración del TGA, la primera es una configuración de carga superior, este equipo es alargado y tiene el plato de muestra sobre un suspendido dentro del horno, el flujo de gas purgante entra por abajo a través de un tubo capilar en el cual el flujo será ascendente por debajo del plato de muestra, esta conformación puede presentar limitaciones como efectos de flotabilidad en el plato por el caudal del gas. La segunda conformación son los TGA de “carga inferior”, la bandeja de la muestra se encuentra dentro de un horno en forma de tubo de protección vertical, la entrada del gas de purga es por un lado y la salida por el lado apuesto pasando por el plato de muestra y un termopar por debajo que permite el control de la temperatura. La tercera configuración es la más precisa, lleva una balanza electromagnética simétrica con un contrapeso de rango dinámico pequeño, esta segunda balanza contrarresta el peso de los componentes de la balanza de muestra para evitar cambios en la lectura del peso de la muestra, el error por la flotabilidad producida por el gas y efectos térmicos que presentara el plato de muestra bajo una

atmósfera controlada, en la **Figura 6** se encuentra representadas las tres configuraciones de TGA mencionadas.

El resultado del procesamiento de datos es un termograma el cual es una representación gráfica del cambio de masa de la muestra frente a la temperatura, estos son únicos para cada compuesto y comunica la estabilidad térmica del material, la estabilidad oxidativa, la composición multicomponente, la vida útil del producto, la descomposición cinética y contenido de humedad y volátiles [34], [37]. En las mediciones. El resultado de la curva de TGA generalmente se representa como porcentaje de masa frente a la temperatura o el tiempo, la primera derivada de la curva de TGA (DTG) el cual nos da información sobre la velocidad a la que cambia la masa [38], [39], [40]. La estabilidad de las partículas fue analizada usando a TA Instruments Q500 analizador en un rango de (30° C a 600°C) con una rampa de temperatura de 10° C/min en una atmósfera de vacío.

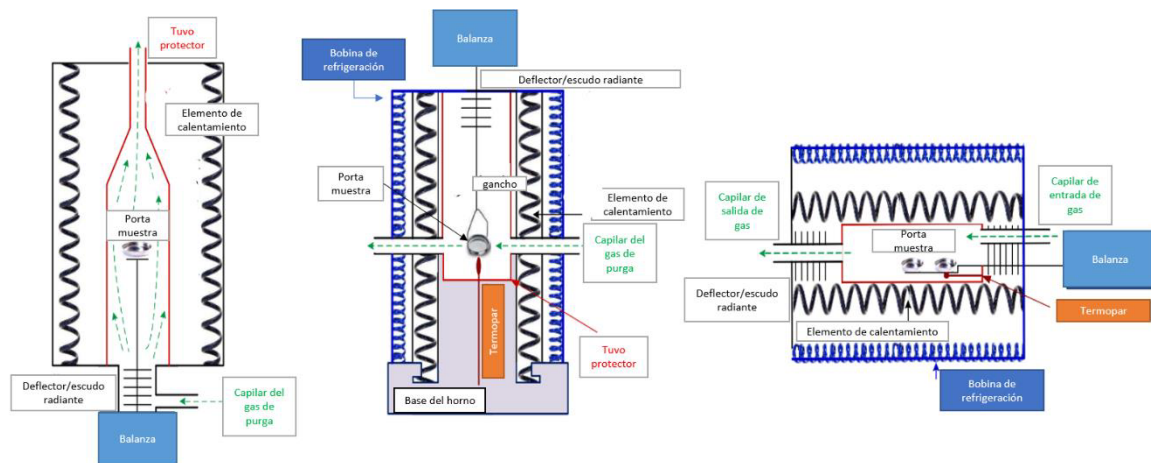


Figura 6: representación gráfica de los diferentes configuraciones de TGA (Saadatkhah N. et al. 2019)

Caracterización de las películas de PLA

Análisis del comportamiento viscoelástico de las muestras

El análisis reológico es una técnica para estudiar el flujo y la deformación de la materia, describiendo la relación entre fuerzas, deformaciones y tiempo, extendiéndose desde la mecánica de fluidos newtonianos que son obedecen una proporcionalidad directa entre el esfuerzo cortante y la tasa de corte de forma irreversible $\sigma = G\gamma$, hasta la elasticidad de Hooke la cual describe la proporcionalidad directa entre la tensión y la deformación de forma reversible $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ lo que significa que almacena toda la fuerza para volver a su estado inicial [41], [42]

Los materiales reales exhiben una amplia gama de comportamientos entre viscoso y elásticos simultáneamente que se alejan de los modelos lineales denominados pues su viscoelasticidad es independiente de la velocidad de corte o del esfuerzo cortante y no son constantes con la temperatura. Las propiedades viscoelásticas de los materiales se determinan por métodos transitorios o dinámicos. La prueba dinámica se realiza aplicando una pequeña fuerza de deformación sinusoidal controlada, bien definida a la muestra durante un tiempo dado, rango de temperatura y variación de la frecuencia, la respuesta resultante se mide para dar indicaciones de los parámetros del material como el módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, tangente de delta para entender cómo es que el material fluye. [41], [43], [44]

La prueba dinámica oscilatoria se realizó en un reómetro MCR3000 Anton Paar con plato peltier 2.5 cm de diámetro (PP25). Durante nuestra medición se realizaron 100 mediciones con una rampa de temperatura que va de 25 °C a 110 °C un poco debajo de la temperatura de cristalización del PLA a 3 distintas frecuencias constantes de 1 Hz, 2 Hz y 5Hz para observar los cambios inducidos por los rellenos en las películas.

Microscopia de Fuerza Atómica de las películas PLA/TiO₂

Las características topográficas de las películas de PLA se midieron usando un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Bruker Dimension Edge. En AFM se realizan mediciones topográficas de alta resolución del orden de nanómetros y en tiempo real para la elucidación de la microestructura de materiales es una de las principales aplicaciones del AFM (por sus siglas en ingles), como obtener información de las propiedades mecánicas del material con una resolución atómica. La medición se realiza recopilando los datos por “sensación” en lugar de “mirar” usando una pequeña punta de un par de micras de largo sujeta a una viga en voladizo (cantiléver), esta realiza un barrido sobre la superficie a ser evaluado de modo que la fuerza entre la punta del cantiléver y la muestra provocan la deflexión del cantiléver mientras se toman los datos para determinar las características de topográficas y de fases del material. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.

Además el equipo cuenta con un sistema de deflexión por láser, este es reflejado por la parte posterior de la viga en voladizo a un detector de posicionamiento que está compuesto por un fotodiodo de cuatro cuadrantes, la topografía de la muestra hace que el voladizo se desvíe a medida que cambia la fuerza entre la punta y la muestra construyendo el mapa de la topografía de la superficie a partir de la deflexión del voladizo registrando las diferencias en la intensidad del láser entre los segmentos, la deflexión también produce una señal eléctrica que cuantifica el movimiento normal de la punta. El láser otorga una retroalimentación de la posición de la viga y esta se controla por software () para mantener la viga a una altura y fuerza constante. El sistema AFM permite desarrollar un perfil en tres dimensiones de la superficie [45]. Esta soportado en una mesa anti-vibratoria y dentro una cámara diseñada para minimizar la interacción del entorno. Los tres principales modos de operación son contacto, Tapping e imágenes de fase siendo el modo Tapping usando el

usado en este trabajo el cual toma la muestra tocando intermitentemente la superficie de la muestra [46].

Las imágenes topográficas de AFM han tenido utilidad no solo en el área de materiales, incluso en el área médica, Kenneth A, et al, estudio por primera vez la superficie de células endoteliales pues el efecto del flujo en las células endoteliales, los mecanismos de transducción de señales asociados a tales respuesta y el patrón de fuerzas hemodinámicas que actual en la superficie de las células endoteliales y su subsiguiente distribución de fuerzas en toda la célula a través del citoesqueleto se determina por la forma tridimensional de la superficie apical de la célula [47].

Todas las imágenes AFM se lograron usando el modo Tapping a temperatura ambiente con una punta de silicona (Modelo: OTESPA-R3), a una velocidad de escaneo de $1.4 \mu\text{m s}^{-1}$ y una resolución de imagen de 512×512 y un rango X-Y de $2\mu\text{m}$.

Resultados y discusión

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia atenuada (FTIR-ATR)

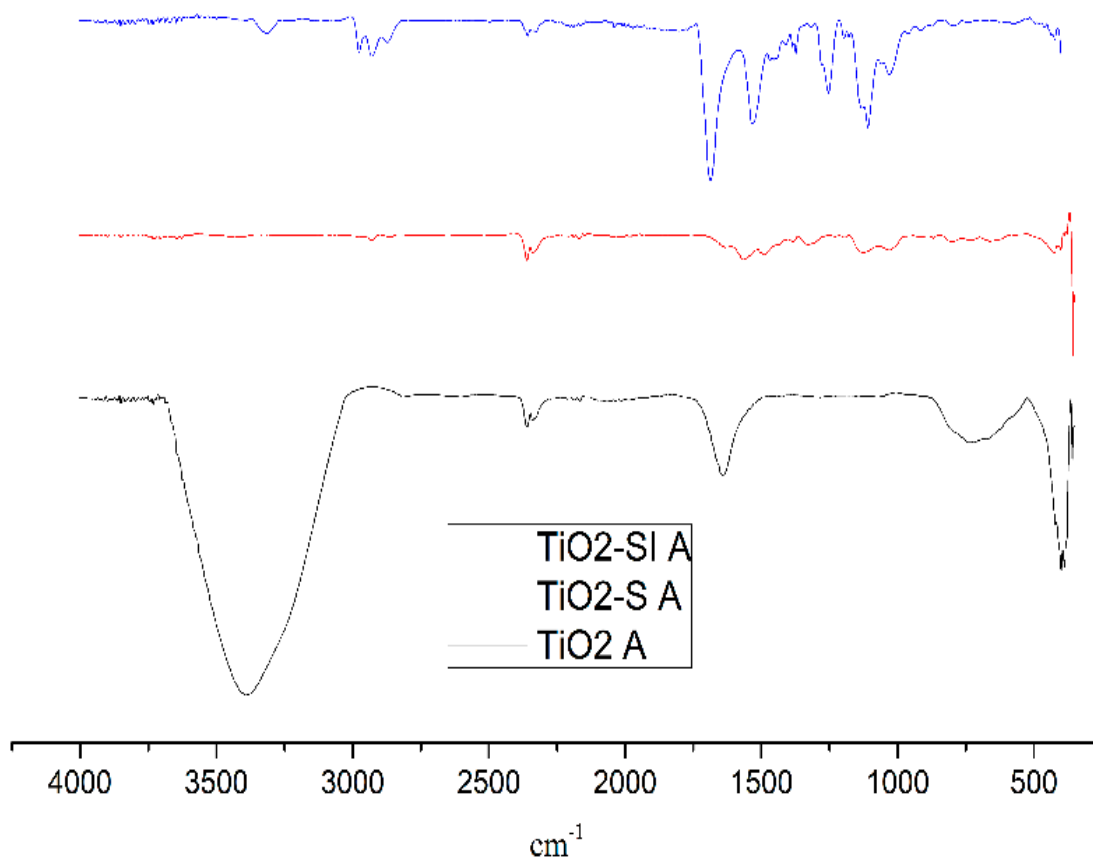


Figura 7: FTIR-ATR de TiO_2 en estado puro, silanizadas y funcionalizada con imidazol de titanio en fase rutilo.

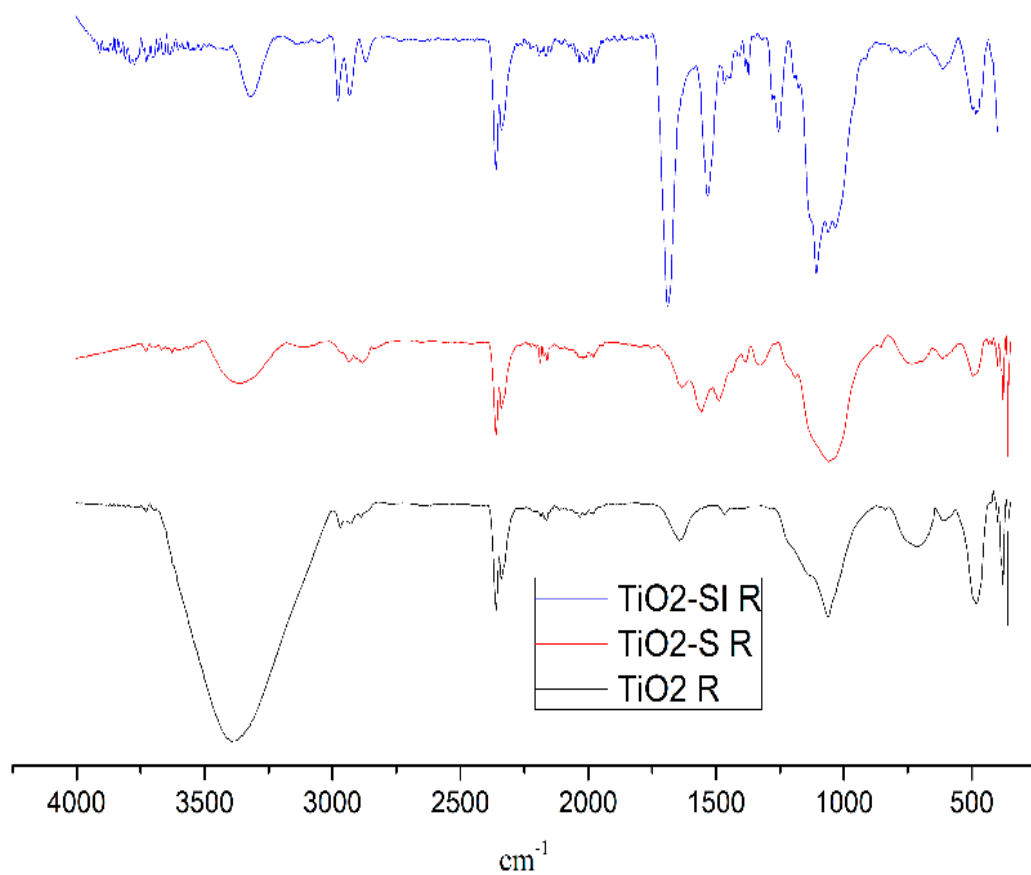


Figura 8: FTIR de TiO₂ en estado puro, silanizado y funcionalizadas con imidazol de titanio en fase rutilo.

Los espectros infrarrojos de las muestras de TiO₂ puro, silanizado y funcionalizado con imidazol de las dos fases cristalinas estudiadas anatasa y rutilo se presentan en las **Figuras 7 y 8** respectivamente.

En los espectros de TiO₂ de ambas fases cristalinas se observan picos característicos para anatasa y rutilo respectivamente en 400 cm⁻¹ y 482 cm⁻¹ señales características de Ti-O [48], [49], la señal que se conserva en un rango de entre 493 a 400 cm⁻¹ en todos los espectros infrarrojos presentados, la señal en 1643 cm⁻¹ y 1644 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de flexión de moléculas de agua y los grupos Ti-O que surgen de la red [48], [50], la señal en 3394 cm⁻¹ y 3392 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones de estiramiento O-H el cual resulta ser muy ancho por un exceso de humedad en la muestra.

Los espectros TiO₂-S anatasa y rutilo se pueden observar picos característicos de Ti-OH en 423 cm⁻¹ y 493 cm⁻¹, picos en (1026, 1126) cm⁻¹ y 1060 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento asimétrico Si-O [49], [51], [52] luego en (1640, 1560) cm⁻¹ y (1634, 1556) cm⁻¹ asignadas a las vibraciones de flexión N-H así como las señales en (3438, 3644) cm⁻¹ y 3355 cm⁻¹ asociadas a las vibraciones de tensión del enlace N-H [17], las señales en 1488 cm⁻¹ de ambos espectros restan asociadas a las vibraciones de deformación de los grupos CH₂ y CH₃, las vibraciones de estiramiento de estos grupos las encontramos en (2928, 2863) cm⁻¹ y (2935, 2882) cm⁻¹ [49] Los resultados son indicativos que APTMS se adhirió con éxito a la superficie de óxido metálico.

Los espectros de TiO₂-SI de figuras anatasa y rutilo se confirma la correcta modificación con el pico en 1683 cm⁻¹ y 1688 cm⁻¹ asociado al estiramiento de C=N, la señal en 1532 cm⁻¹ y 1533 cm⁻¹ del enlace C=C del anillo aromático, señales de aminas aromáticas en 1255 cm⁻¹ y 1256 cm⁻¹, señal en 1107 cm⁻¹ y 1109 cm⁻¹ de C-N (alquil), se observa la presencia de los picos en 1471, y 1450 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de deformación de los grupos CH₂ y CH₃, se confirman en (2928, 2976) cm⁻¹, (2979, 2931) cm⁻¹, los picos en 2871 cm⁻¹ y 2869 correspondientes a la vibración C-N en anillos aromáticos.

Los espectros obtenidos nos confirman la funcionalización de la superficie del titanio con imidazol y la presencia de silicio en la superficie, mismo que podemos ver más adelante en los difractogramas de XRD.

Análisis de potencial Z

Las mediciones de potencial Z de las superficies de las nanopartículas de TiO₂ puro, silanizado y funcionalizado se muestran en la **Figura 9**. El potencial Z se usa regularmente como una métrica para medir la estabilidad de las nanopartículas en suspensión coloidal [53], valores absolutos de potencial Z más altos implican una mayor repulsión electrostática entre las partículas lo que se traduce en una mejor estabilidad en la solución [54]. Los resultados de TiO₂ en fases puras muestran una alta tendencia a la aglomeración en agua, también se observa una mejora los valores de potencial Z lo que sugiere una mejora en la suspensión en agua de las partículas, después del proceso de silanización se observan amplias mesetas de altos valores de potencial Z en la región acida para las muestras de TiO₂-S A y TiO₂-S R. En los sistemas TiO₂-S R en un pH=3 hay un aumento de 28 a 30 mV y se mantiene a potenciales altos alrededor de 30 mV hasta pH=9 donde se acerca el punto isoeléctrico, a pH=11 el comportamiento es muy similar del de la fase pura,

las altas mesetas son explicadas por los grupos NH_2 en la capa más externa de la superficie de la nanopartícula, el aumento en la protonación genera una carga positiva que resulta en el aumento de potencial Z caso similar sucede para el sistema anatasa $\text{TiO}_2\text{-S A}$ el cual aumenta el potencial arriba de 3 mV a un $\text{pH}=3$ y de $\text{pH}(4 \text{ a } 6)$ el sistema conserva una muy alta repulsión electrostática mostrando valores de potencial Z alrededor de 37 mV.

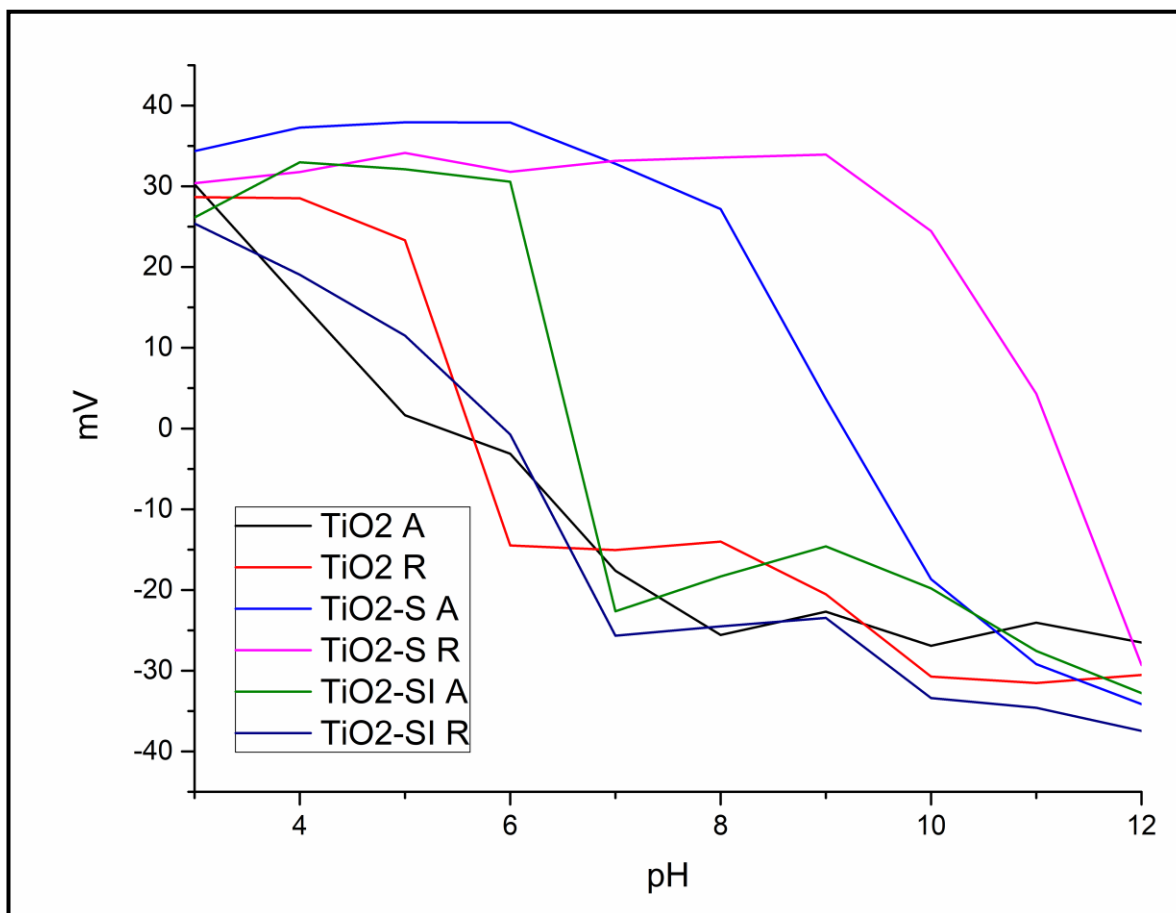


Figura 9: Grafico de Potencial Z TiO_2 puro, $\text{TiO}_2\text{-S}$ y $\text{TiO}_2\text{-SI}$ para ambas fases cristalinas Anatasa y Rutilo

Estos resultados son congruentes con reportes anteriores. Montes-Zavala 2019 [53]. Comportamientos similares también fueron reportados por Zhao J. 2012 donde modifico dióxido de titanio P25 con APTMS obteniendo tablas de potencial Z similares, aunque en dicho estudio las partículas están mezcladas en el presente trabajo se está realizando una comparación entre las fases y resulta importante observar el comportamiento de alta repulsión entre las partículas hasta un $\text{pH}=9$ el cual es el valor de pH donde la fase rutilo silanizada se acerca a su punto isoeléctrico. Un comportamiento similar fue observado por Ukaji E. 2007 en su estudio de medición de potencial Z de la modificación de dióxido de titanio con APTMS donde demostró además haciendo mediciones en un rango de concentración de $(0.0027 - 0.1) \text{ mol/L}$ y sus resultados muestran que una concentración de 0.0203 mol/L arroja mayores valores de potencial Z en la región acida [55], [56].

La adición de imidazol disminuyó la actividad repulsiva de las partículas en la región ácida y disminuyó el tamaño de las mesetas lo que se traduce en una tendencia a la aglomeración muy similar al observado en el estado puro de ambas fases cristalinas de TiO_2 como se puede observar en la gráfica, únicamente se observa un aumento significativo del valor de potencial fue a $\text{pH}=6$ donde podemos esperar una estabilidad media.

Análisis de estabilidad coloidal

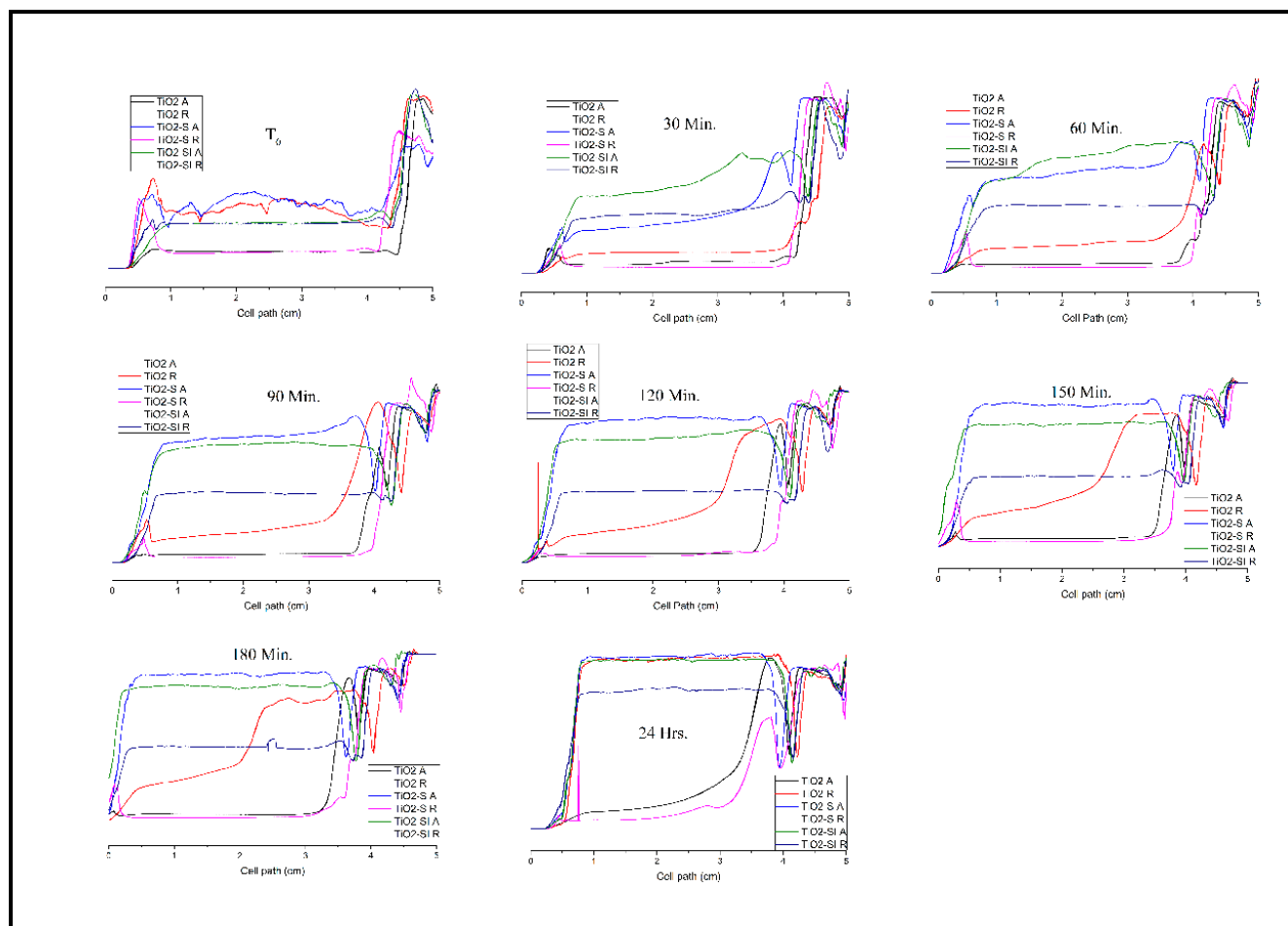


Figura 10: Gráficos de medición de estabilidad coloidal por precipitación en Intensidad (U.A.) vs Tiempo.

Los resultados de estabilidad coloidal de los sistemas TiO_2 puro, silanizado y funcionalizado mostrados en la **Figura 9**. Durante los primeros treinta minutos podemos observar tres sistemas estables: TiO_2 R, TiO_2 A, TiO_2 -S R, los sistemas TiO_2 -S A, TiO_2 -SI R mantienen una mediana estabilidad mientras que TiO_2 -SI A muestra una tendencia a la

rápida precipitación. Conforme pasa el tiempo podemos observar comportamientos similares entre fases cristalinas del TiO_2 .

La fase TiO_2 A es estable durante 3 horas de medición y apenas un aumento en el paso de la luz a las 24 hrs de suspensión en los primeros centímetros superiores lo cual no hace mucho sentido con la medida de potencial Z el cual tiene un potencial pobre similar al potencial de la fase rutilo que es medianamente estable. Las TiO_2 A modificada con Silicio y Silicio + Imidazol por otro lado tiene una mayor tendencia a la rápida aglomeración pues se observa cómo van aumentando el paso de luz hasta casi 1500 luxes a las 3 horas y casi 2000 luxes a las 25 hrs el cual es un comportamiento esperado para TiO_2 -SI A, pero no para TiO_2 -S A y esto puede deberse al peso y a las bajas interacciones de repulsión entre las partículas debido a la menor cantidad de grupos terminales $-\text{NH}_2$ en la superficie. Las fases TiO_2 -S R tiene una muy alta estabilidad la cual se mantiene durante todas las mediciones apenas con un levantamiento a las 24 hrs. Por otro lado, una vez que se añade el imidazol a la superficie es notable como este tienen una fuerte tendencia a aglomerarse las cuales a pH 7 tienen un potencial Z bajo.

Analisis UV-Vis de los sistemas TiO_2

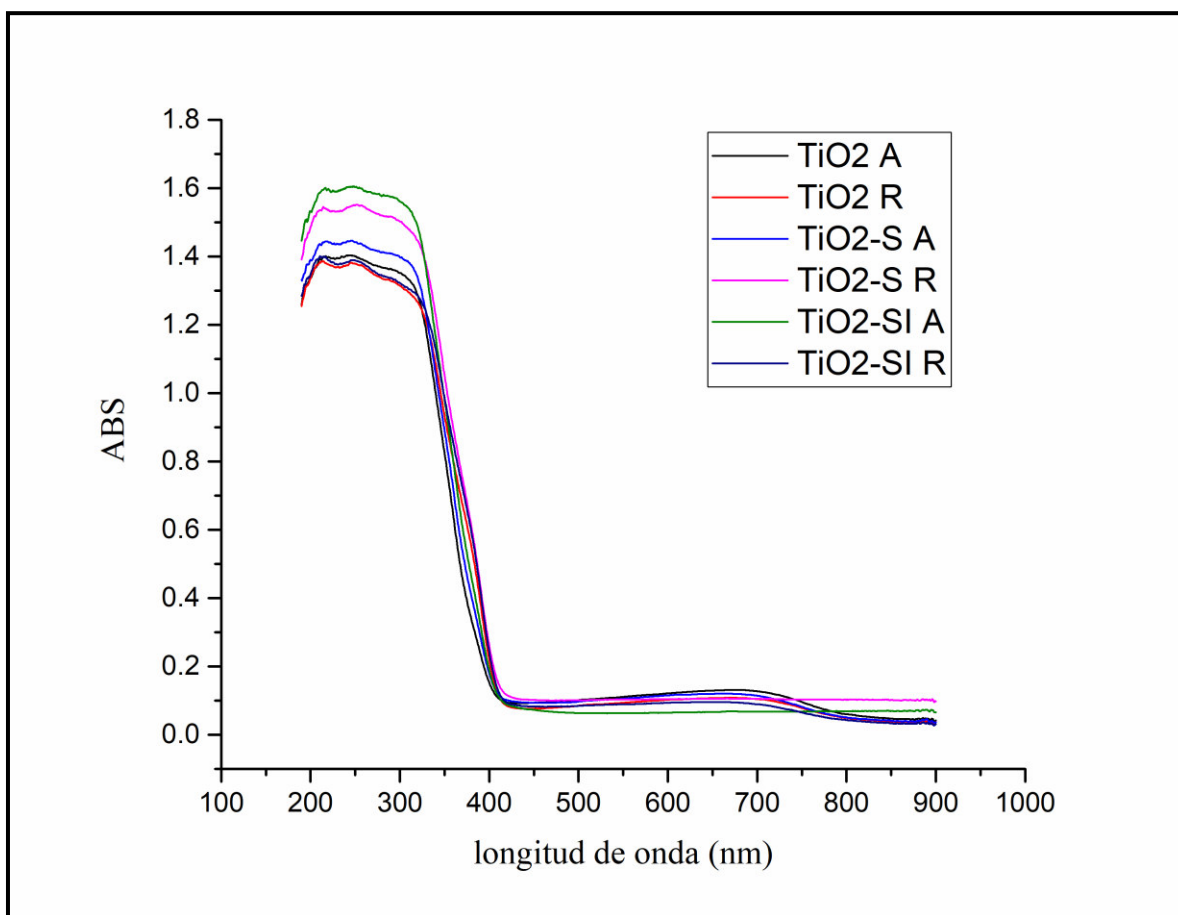


Figura 11: Espectro UV-Vis de las muestras de TiO_2 puro, TiO_2 silanizado y TiO_2 funcionalizado con imidazol para ambas fases cristalinas anatasa y rutilo.

La Espectroscopia UV-Vis de las nanopartículas de dióxido de titanio fueron estudiadas y su muestra su espectro en la **Figura 11**. Se observa que existe varios fenómenos presentes presentando un efecto hipercrómico y batocromico en el TiO_2 silanizado con respecto al TiO_2 puro, este cambio es debido a la absorción del silicio en la superficie, incluso podemos notar que el segundo pico esperado del titanio esta disfrazado por la intensidad presentada en el silicio ya que deberíamos estar esperando el TiO_2 puro alrededor de 250 nm el cual si observamos en nuestras mediciones y un pico entre 400 y 350 nm según lo observado por Gomathi Devi L. et al. al midiendo la absorbancia del TiO_2 puro en fase anatasa[57]. El silicio absorbe alrededor de 200 a 220 nm según los resultados presentados por Yusof Y et. al. cuando midió la absorbancia de CNT (nanotubos de carbono) dopados con silicio, en sus mediciones también observamos corrimientos al rojo con respecto a los CNT sin dopar y al relacionar estos resultados con los nuestros podemos observar un comportamiento similar el TiO_2 -S A tuvo un corrimiento al rojo con respecto a TiO_2 A y los mismo sucedió con TiO_2 -S R y TiO_2 R [58], Jaroenworuluck A. et al. Realizo la medición UV-Vis de dióxido de titanio puro buscando mejorar la eficiencia de absorción de TiO_2 - SiO_2 para mejorar la protección UV, sus resultados nos ayudaron a entender un poco porque son tan anchos los picos de intensidad, puede ser por el acoplamiento presentado entre el óxido de silicio y el óxido de titanio pues la absorción es bastante similar [59].

Además, Sabzi M. et al. Modifico la superficie de TiO_2 con APTMS para mejorar la dispersibilidad y mejorar la absorción UV de las partículas para ser usadas como revestimientos en compuestos de poliuretano, encontraron que el APTMS mejora la absorción aumentando el rango de longitud de onda y la intensidad al aumentar la concentración APTMS en el revestimiento transparente [13]. La funcionalización con imidazol de la partícula silanizada (TiO_2 -SI), por su parte, muestra una mejora muy significativa en la intensidad de absorción en ambas fases con respecto a sus fases puras el efecto el efecto que tiene el imidazol sobre las partículas parece solo ser evidente en el efecto batocromico pues se esperaría tener absorción en 350 nm lo que parece que también estaría disfrazada en los picos de silicio [60]. En la región visible podemos observar pequeñas bandas de absorción relacionadas con la absorción de campo ligando del metal de transición Ti^{4+} .

Difracción de Rayos X (DRX)

Partículas

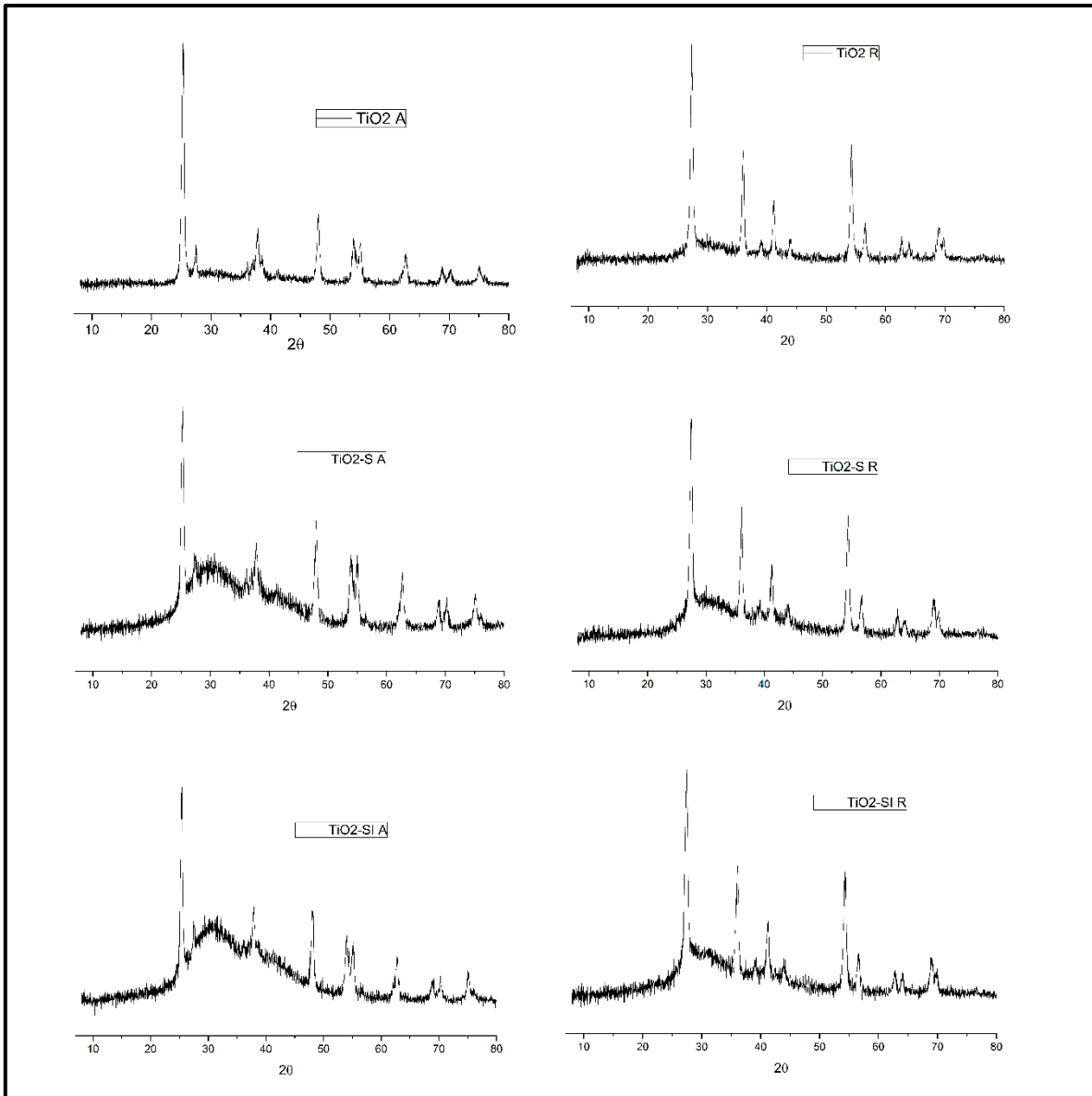


Figura 12: XRD de las partículas modificadas y en estado puro de TiO_2

Se realizó un análisis de difracción de rayos X para las partículas de TiO_2 modificado y sin modificar. Como se aprecia en la **Figura 12**, en las nanopartículas de cristal puro se observan los patrones de difracción que son característicos de la fase rutilo $27, 36, 42, 55, 65$ y 70° y la fase anatasa $25, 38, 48, 54, 62, 70$ y 75° [52], [61], [62], por la altura de los picos se deduce una buena cristalinidad por parte de la muestra aunque existe una gran cantidad de ruido en la señal que puede estar asociado con contaminantes en la muestra, los cuales también son deducidos de las pruebas de estabilidad térmica que se encuentran más adelante en este documento. La silanización se confirmó a través de FTIR y se observa en los patrones de XRD con el crecimiento de una señal amplia con un máximo en 30° el cual

también afirma la presencia del silicio en la muestra, el ruido excesivo puede ser asociado a la fase orgánica del agente de acoplamiento [63], [64], [65] Entre los gráficos de $\text{TiO}_2\text{-S A}$ y $\text{TiO}_2\text{-S R}$ el pico de silicio parece cambiar de intensidad, esto puede ser por el área de superficie de la anatasa, al ser una estructura cristalina más grande es posible que una mayor cantidad de silicio este presente en su superficie.

El mismo efecto fue observado los difractogramas de $\text{TiO}_2\text{-SI A}$ y $\text{TiO}_2\text{-SI R}$, no hay cambios con respecto a $\text{TiO}_2\text{-S A}$ y $\text{TiO}_2\text{-S R}$, no podemos observar los cambios del imidazol en los XRD.

Películas

Se realizó un análisis de difracción de rayos X sobre las películas de PLA puro y las modificadas un filler de TiO_2 puro (PLA/TiO_2) se observan en la **Figura 13** y los modificados ($\text{PLA/TiO}_2\text{-S}$, $\text{PLA/TiO}_2\text{-SI}$) en la **Figura 14**. Los difractogramas se presentan en la figura 11, donde se puede observar claramente que no hay cambios en las películas con rellenos puros ni tampoco con rellenos modificados respecto al PLA puro, los patrones patrón de difracción característico del PLA se observan con señales amplias a $2\theta = 15^\circ$, 32° y 43° , el uso del titanio con las características aquí presentadas no influyo la estructura del polímero, esto nos habla de las características amorfas de la matriz utilizada [52], [66], [67]

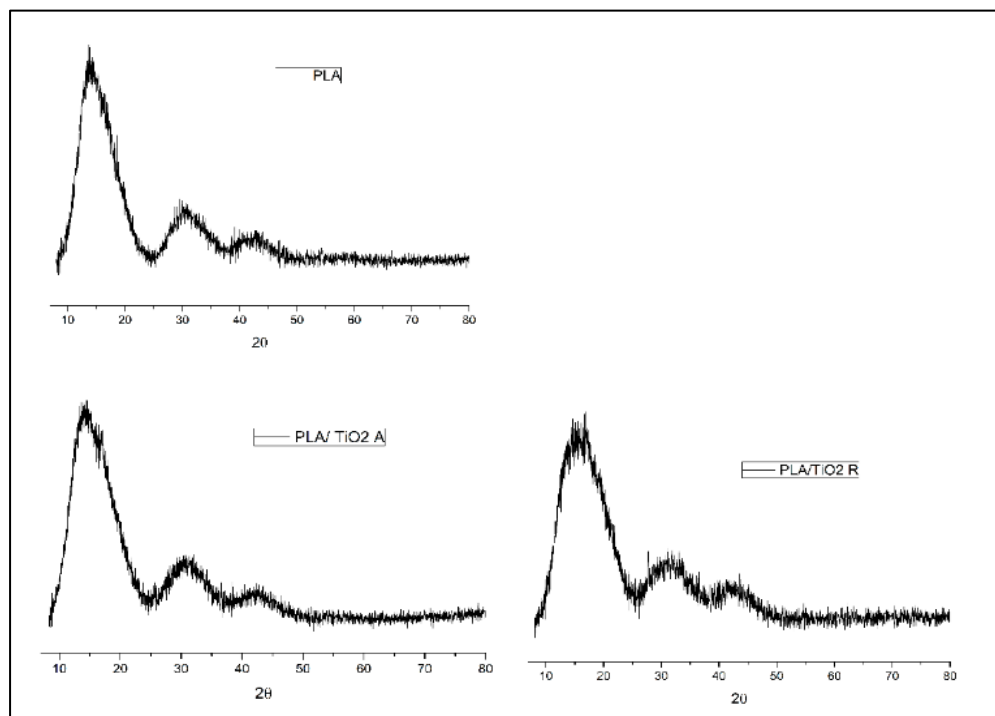


Figura 13: Difractograma de XRD de las películas de PLA puro y PLA con titanio puro (PLA/TiO_2).

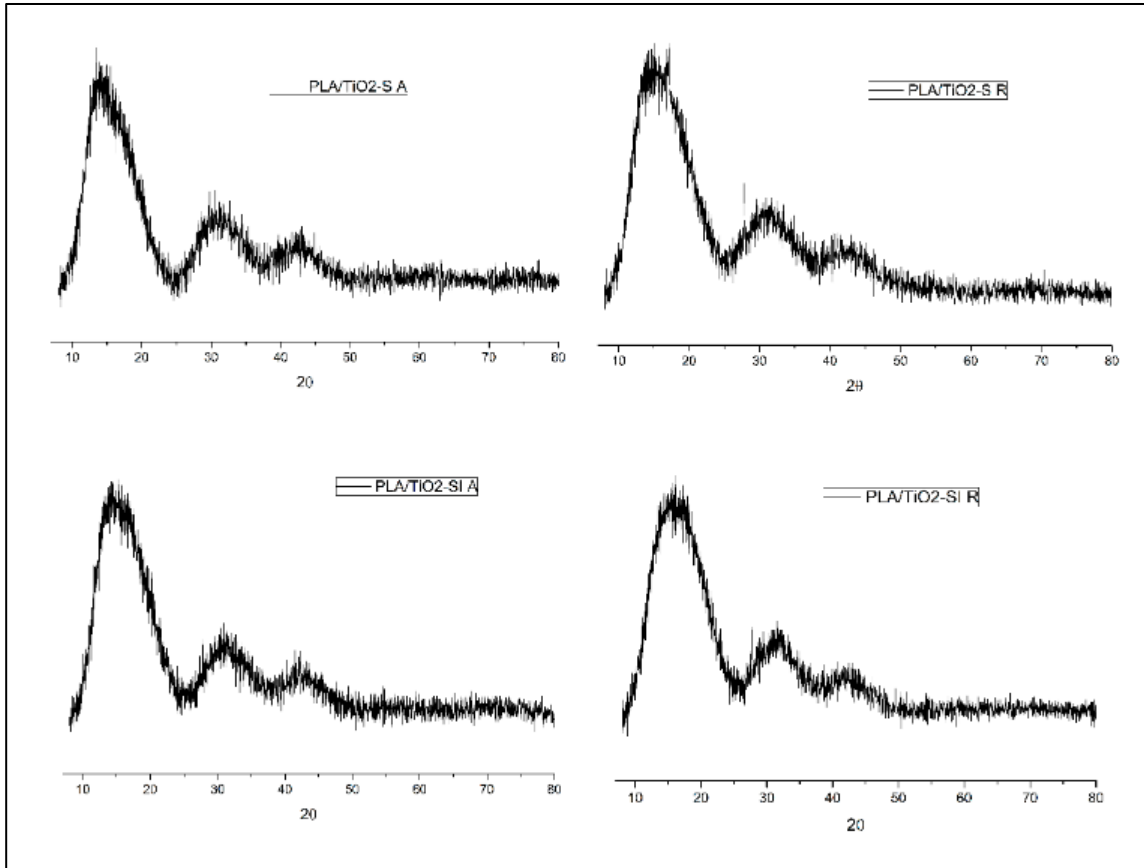


Figura 14: Difractogramas de XRD de las películas de PLA/TiO₂-S y PLA/TiO₂-SI

Análisis de TGA de las partículas de TiO₂ modificadas y sin modificar

Se realizaron pruebas de estabilidad térmica a las partículas de TiO₂ puro en ambas fases, así como a las partículas modificadas con el recubrimiento organosilicio (TiO₂-S) y las que recibieron un segundo tratamiento con imidazol (TiO₂-SI) de igual manera en ambas fases cristalinas (Ver **Figura 15**). Como se puede observar la anatasa pura sufre una caída de 2.7% en la masa a poco antes de los 100 °C lo que se relaciona con la presencia de humedad en la muestra (TiO₂ A) mientras que para el rutilo (TiO₂ R) hay una disminución significativa en general de casi el 7% en la cual la primera pérdida de igual manera que en el caso de la anatasa está asociado a la pérdida de humedad de la muestra mientras que entre hay una segunda pérdida de peso significativa entre 110° C y 400° C la cual significa que el material presenta impurezas [68], [69], en ambos casos el flujo de calor es constante hasta los 300° C luego hubo una disminución constante.

Para el caso de las partículas silanizada con APTES (TiO₂-S A) y (TiO₂-S R) se observan decaimiento similar donde el primer paso hasta los 90° C se asocia con la pérdida de etanol adsorbido físicamente en las muestras, el segundo punto de inflexión en las muestras a 300° C se atribuye a la degradación de los grupos amino propil de la superficie de las nanopartículas, la temperatura de ebullición de APTMS es 217° C, es inferior a la temperatura de degradación de la cadena, por lo que se puede suponer que la unión entre las nanopartículas de TiO₂ y APTMS es un enlace químico [70], un tercer paso ocurre ligeramente entre 450° C y 600° C correspondiente a la pérdida de capas de silano como se ha reportado en funcionalizaciones similares [51], [71], [72]. Es importante señalar el cambio en el flujo de calor en la muestra silanizada de fase rutilo pues tuvo una caída dramática a 200° C y luego un aumento constante en el rango de temperatura. De esta información podemos deducir que hay una fuerte interacción del revestimiento de silicio y la superficie del cristal rutilo. Por último, las muestras recubiertas por imidazol sobre el grupo amino de la cadena de propil (TiO₂-SI A) y (TiO₂-SI R) es visible que hay un proceso de pérdida de masa importante de 150° C a 300° C asociado a la degradación del anillo de imidazol, degradación de los grupos OCH₃ del 1-carboxilato-1H-imidazolisopropil y amino propil [73], [74], [75] y la degradación térmica a partir de los 400° C del recubrimiento de silicio en la superficie de la partícula. En el caso de la evolución del flujo de calor con la temperatura ambas muestras presentaron un comportamiento similar al (TiO₂-S R) con la diferencia en la caída pronunciada pasando los 350° C indicando que no se necesitó más calor para degradar el recubrimiento orgánico, siendo la forma de rutilo la que presenta la señal más estrecha que indica una más rápida degradación en contraste con la forma de anatasa.

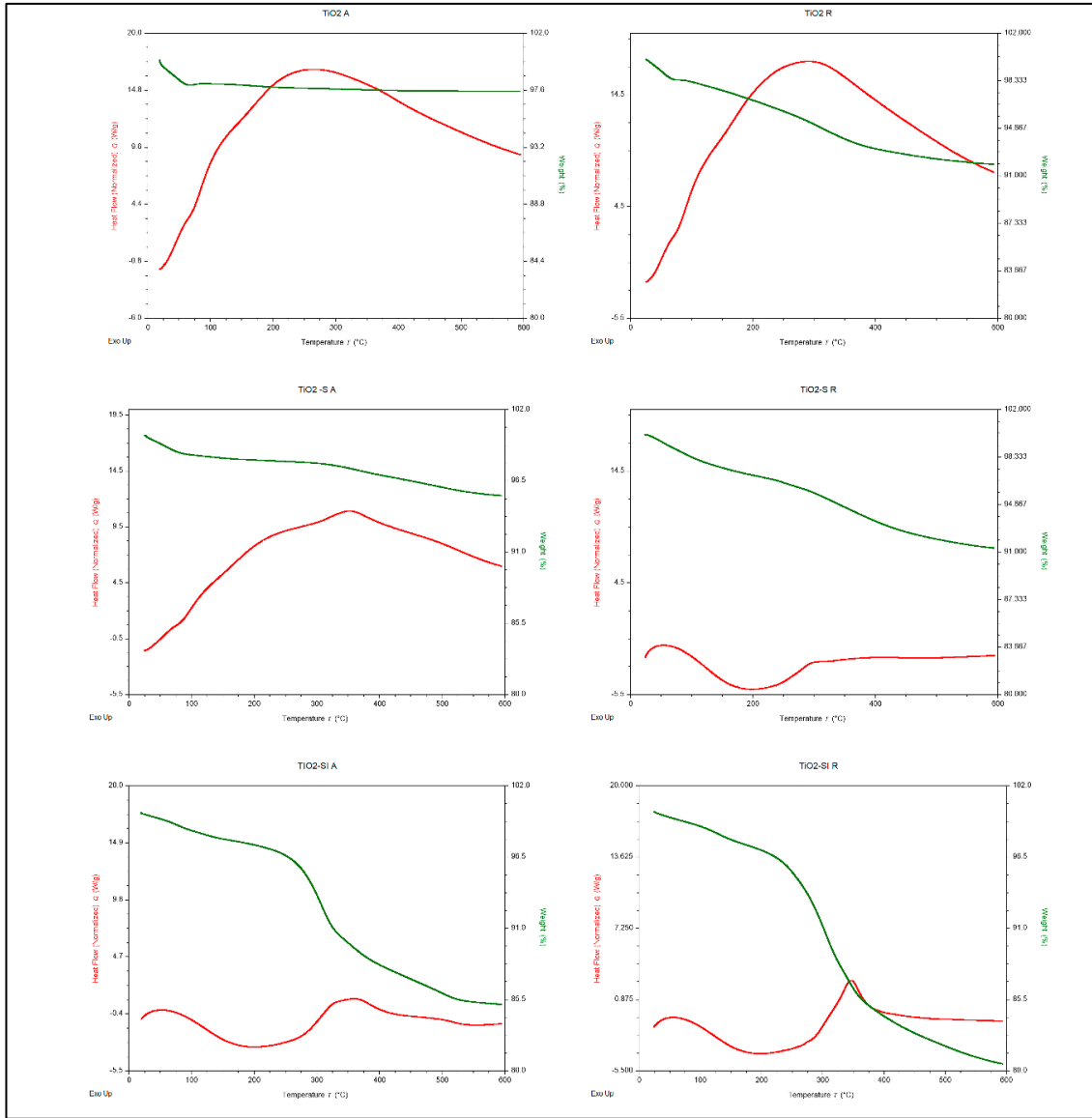


Figura 15: Termograma de TGA de las partículas de TiO_2 puro (TiO_2), silanizado ($\text{TiO}_2\text{-S}$), funcionalizado ($\text{TiO}_2\text{-SI}$)

Análisis de propiedades reológicas de las películas de PLA/TiO₂

| Muestra | Temperatura °C | Módulo de almacenamiento (Pa) | Temperatura °C | Módulo de pérdida (Pa) | Temperatura °C | Tan δ |
|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|------------------------|----------------|-------|
| PLA/TiO ₂ A 1Hz | 28.4 | 992 | 29.1 | 315 | 43 | 738 |
| PLA/TiO ₂ A 2Hz | 25 | 773 | 26.9 | 341 | 38.9 | 705 |
| PLA/TiO ₂ A 5Hz | 37 | 954 | 26 | 577 | 37 | 511 |
| | | | | | | |
| PLA/TiO ₂ R 1Hz | 35.3 | 966 | 26.7 | 474 | 40.5 | 674 |
| PLA/TiO ₂ R 2Hz | 80 | 993 | 26.9 | 404 | 28.4 | 631 |
| PLA/TiO ₂ R 5Hz | 102 | 983 | 30.2 | 836 | 37 | 486 |
| | | | | | | |
| PLA/TiO ₂ -S A 1Hz | 79.2 | 994 | 36 | 436 | 43.9 | 516 |
| PLA/TiO ₂ -S A 2Hz | 74.8 | 992 | 25 | 543 | 54.2 | 256 |
| PLA/TiO ₂ -S A 5Hz | 35 | 966 | 26.7 | 474 | 40.5 | 674 |
| | | | | | | |
| PLA/TiO ₂ -S R 1Hz | 110 | 794 | 25 | 210 | 29.1 | 595 |
| PLA/TiO ₂ -S R 2Hz | 45 | 985 | 30.3 | 285 | 57.7 | 299 |
| PLA/TiO ₂ -S R 5Hz | 26.7 | 679 | 25 | 300 | 31.9 | 757 |
| | | | | | | |
| PLA/TiO ₂ -S A 1Hz | 104 | 998 | 25.6 | 326 | 49 | 428 |
| PLA/TiO ₂ -S A 2Hz | 109 | 847 | 33.6 | 128 | 37 | 949 |
| PLA/TiO ₂ -S A 5Hz | 98.8 | 983 | 25 | 411 | 28.4 | 781 |
| | | | | | | |
| PLA/TiO ₂ -S R 1Hz | 31.9 | 993 | 31.9 | 232 | 46.4 | 444 |
| PLA/TiO ₂ -S R 2Hz | 33.7 | 983 | 28.4 | 286 | 57.6 | 358 |
| PLA/TiO ₂ -S R 5Hz | 25 | 715 | 25 | 151 | 33.6 | 766 |

Figura 16: Tabla de valores máximos de las lecturas reológicas de las películas estudiadas.

Las propiedades viscoelásticas de los compuestos preparados usando TiO₂ y la Titania modificada sobre el PLA se muestran en las siguientes **Figuras 17 y 18**. En la **figura 17** se muestran los compuestos de PLA/TiO₂ (Rutilo, Anatasa), se observa que el módulo de almacenamiento fue mayor para los compuestos hechos con rutilo especialmente a frecuencias de 1 y 2 Hz. En la **figura 18** se observan las muestras silanizadas el PLA/ TiO₂-S A y PLA/ TiO₂ R, en el caso de la anatasa silanizada se observa un aumento aparente en el módulo de almacenamiento para PLA/TiO₂-S A y PLA/TiO₂-SI A lo que indica un aumento en el carácter elástico de la muestra, especialmente a bajas frecuencias, debe

notarse que el carácter viscoso de estas muestras no cambia mucho por la modificación de la superficie de los rellenos.

Una observación importante es que el imidazol estabiliza ambos módulos especialmente a una frecuencia de 2 Hz lo que indica que el material permite un movimiento más fluido de las cadenas alrededor del óxido metálico. En el caso del rutilo se observa un efecto contrario, hay una disminución en el módulo de almacenamiento una vez modificadas las partículas de (PLA/TiO₂-S R, PLA/TiO₂-SI R). esto es más apreciable para la muestra modificada con imidazol (PLA/TiO₂-Si R) sin embargo es más estable a medida que aumenta la temperatura de los composites elaborados con anatasa modificada (PLA/TiO₂-SI A). en cuanto a su comportamiento viscoso, el módulo de pérdida se mantuvo prácticamente igual a los tres compuestos (PLA/TiO₂ R, PLA/TiO₂-S R, PLA/TiO₂-SI R). El comportamiento opuesto observado en el rutilo podría estar asociado con la forma del cristal, que por sí mismo imparte un comportamiento altamente elástico en comparación con la anatasa. Limita el efecto que los recubrimientos de organosilicio pueden impartir a la partícula.

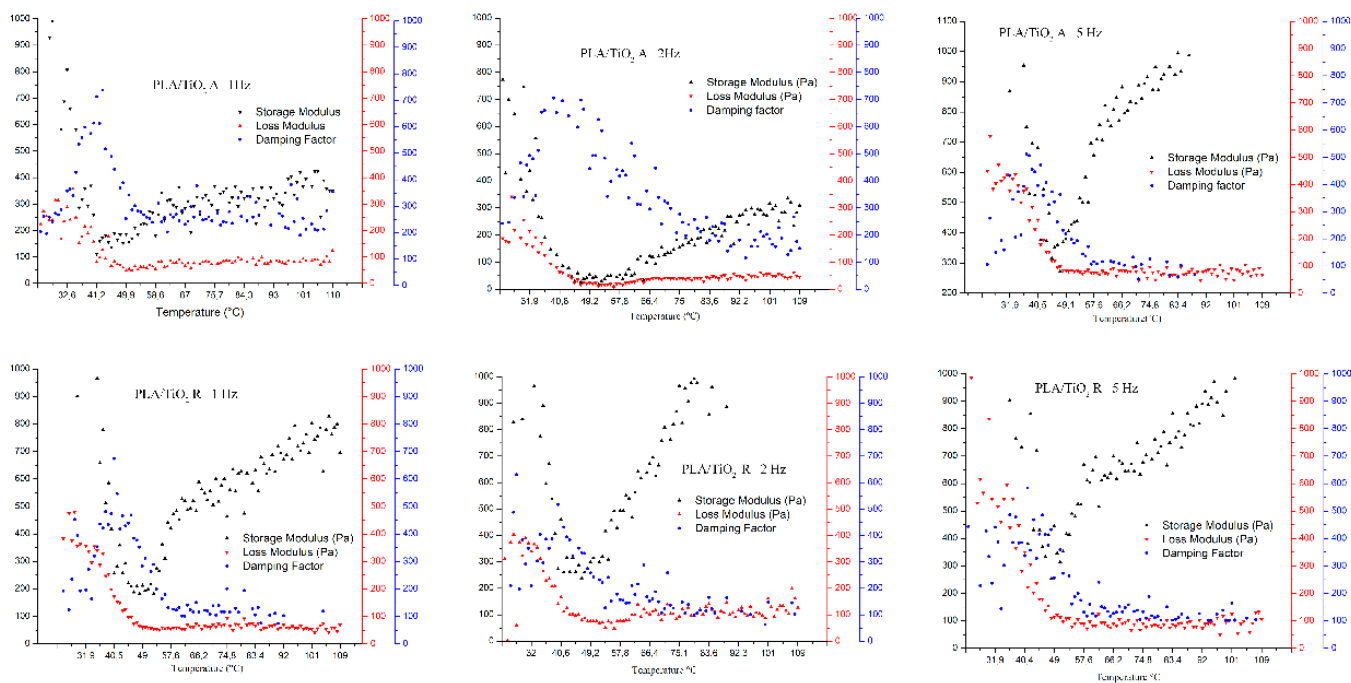


Figura 17: Graficas reológicas de las películas de PLA/TiO₂

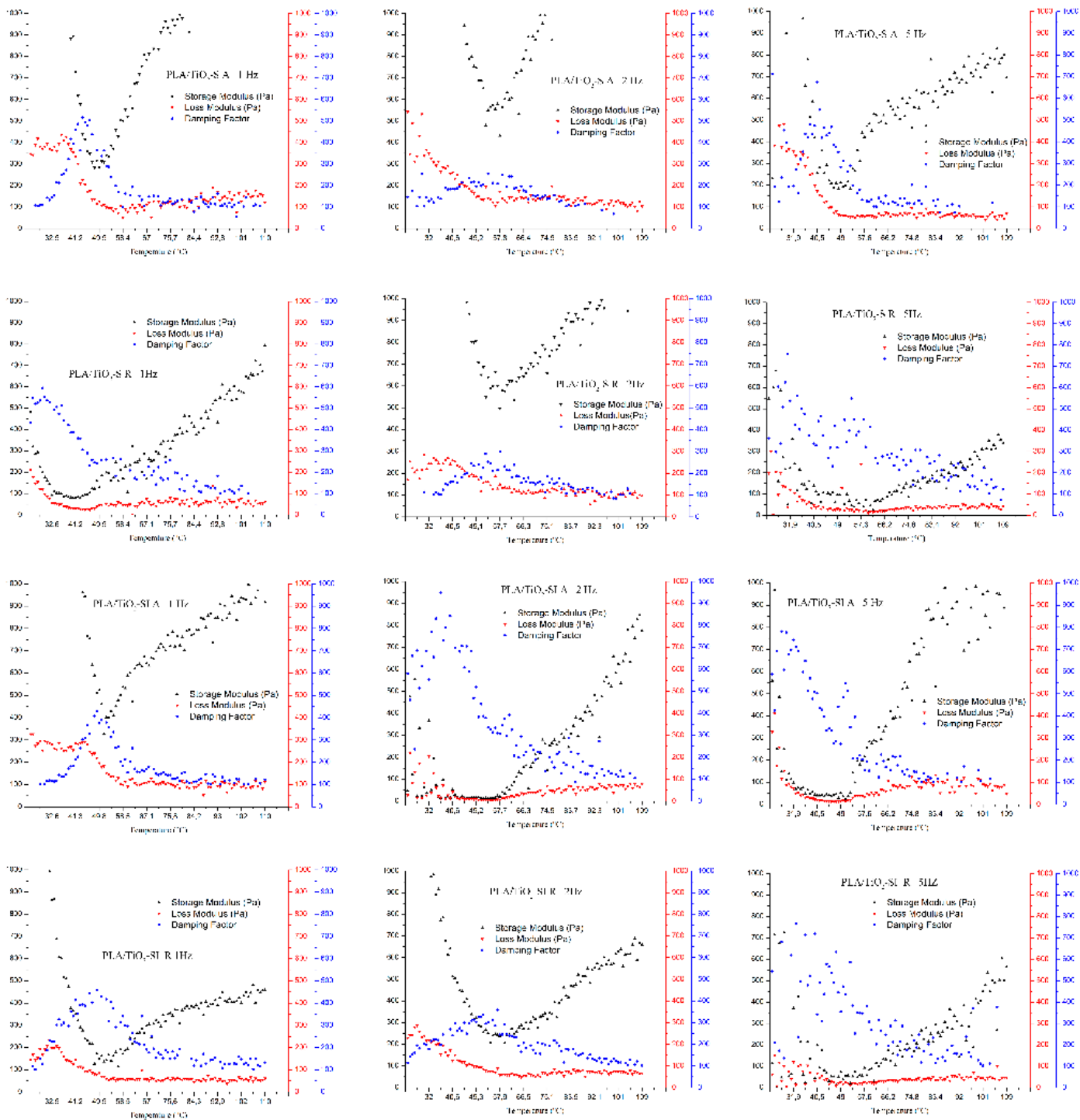


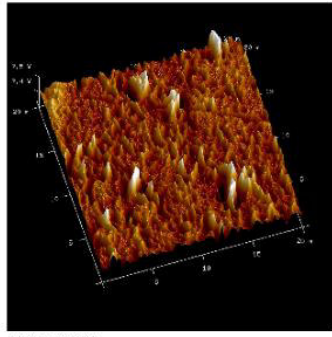
Figura 18: Graficas reológicas de los módulos viscoelásticos de las películas de rellenas de titanio modificado PLA/TiO₂-S y PLA/TiO₂-SI para cada uno de los sistemas cristalinos estudiados.

Análisis topográfico de las películas rellenas de PLA/TiO₂ mediante AFM

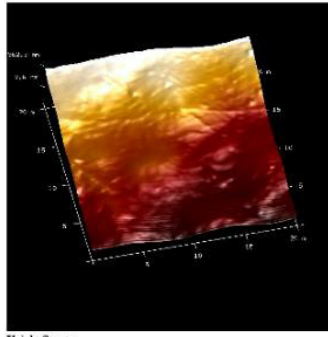
De acuerdo con el análisis topográfico de las películas de PLA/TiO₂ en sus diferentes fases se estudiaron de acuerdo con imágenes 3D para observar mejor las superficies y estudiar los cambios en la dispersión de las partículas y la porosidad que estas causan en la película (ver **Figura 19**). Las propiedades morfológicas juegan un papel importante en cuanto a la adsorción de vapor de agua dentro de la matriz polimérica, lo cual es un factor importante en aplicaciones de envasado de alimentos. El atrapamiento de agua es directamente proporcional a la porosidad [76], [77], [78].

Para el caso del PLA/TiO₂ A se observa un comportamiento aglomerante generando grandes valles en la matriz causados por la acumulación de partículas en ciertas zonas, esta misma tendencia se puede observar para las películas de PLA/TiO₂ R las cuales se observa cómo se juntan en ciertas zonas dejando zonas de la película casi sin percepción de partículas dispersas en la matriz, esto se atribuye a la fuerte atracción entre las partículas de dióxido de titanio por una mala interacción con los grupos funcionales de la película polimérica. La primera modificación con APTES para la fase anatasa (PLA/TiO₂-S A) exhibe un comportamiento más disperso, aunque aún se observan fuertes aglomeraciones causantes de valles de gran altura también se observa una dispersión más homogénea de las partículas en la zona de estudio de la película, para el caso de la fase rutilo se observa una mejora significativa en la dispersión de las partículas la cual causa un mayor grado de porosidad y esto está atribuido a una mejora en las interacciones de la superficie de TiO₂ funcionalizado con un grupo terminal -NH₂ con los grupos -CH₃ de la cadena de polímero formando puentes de hidrógeno con lo que podemos deducir que la fase rutilo tiene una mejora en la dispersión debido a una mayor superficie de contacto lo que aumenta las interacciones entre estos dos grupos. La segunda modificación que se realiza sobre el grupo -NH₂ con el 1-carboxilato-1H-imidazolisopropil (PLA/TiO₂-Si A y PLA/TiO₂-Si R) el cual forma una imina que expone en la superficie un grupo imidazol para la fase anatasa parece no afectarse la dispersión ni la porosidad en cuanto a la mejora obtenida con el APTES, sin embargo, para la fase rutilo es completamente diferente ya que se observan aglomeraciones de las partículas incluso más grandes que para la fase de anatasa prístino lo cual nos lleva a decir que esta última modificación en la fase rutilo afecta, como se observó anteriormente, las propiedades mecánicas de la película.

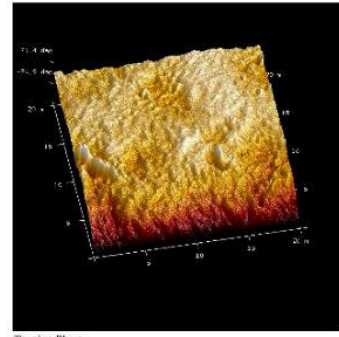
PLA/TiO₂-S A



Tapping Amplitud

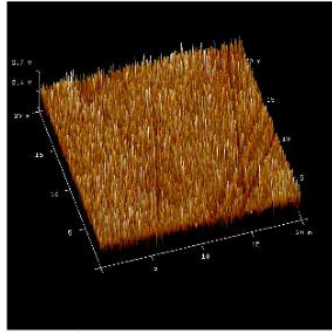


Height Sensor

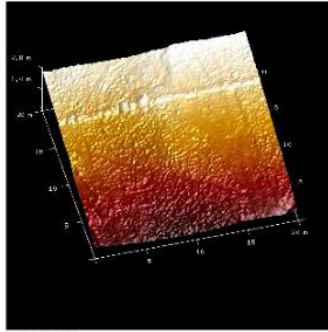


Tapping Phase

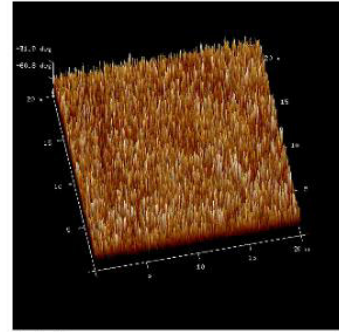
PLA/TiO₂-S R



Tapping Amplitud

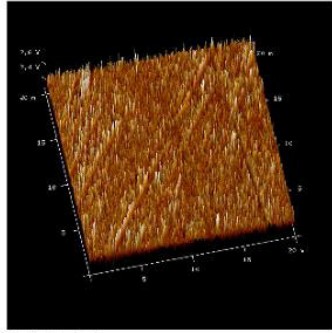


Height Sensor

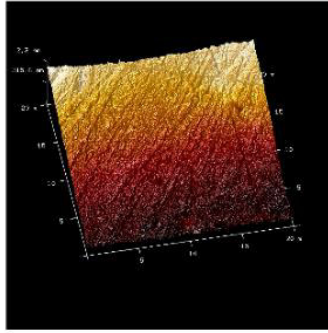


Tapping Phase

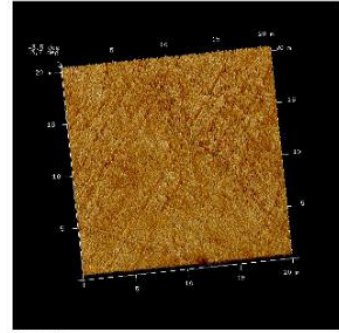
PLA/TiO₂-SI A



Tapping Amplitud

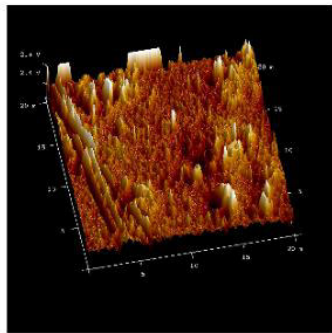


Height Sensor

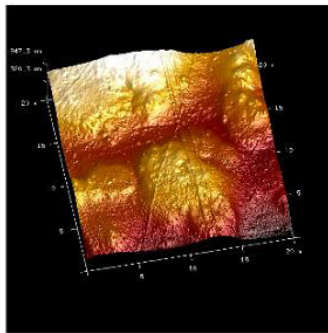


Tapping Phase

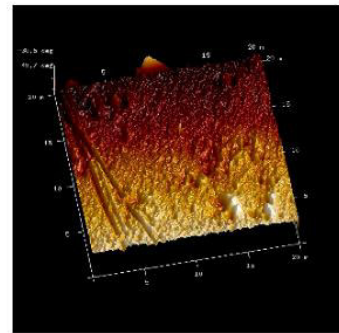
PLA/TiO₂-SI R



Tapping Amplitud



Height Sensor



Tapping Phase

Figura 19: Imágenes 3D de muestras de PLA/TiO₂ silanizada y funcionalizado con imidazol.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos se observó un aumento en la solubilidad y la estabilidad como suspensión del titanio modificado con APTMS como se puede observar en las pruebas de estabilidad coloidal y en las pruebas de potencial Z en el cual se observa como las partículas puras caen rápidamente hacia un pH básico mientras las partículas modificadas tienen mejores valores de potencial Z y se observa mayor tiempo de estabilidad en las pruebas coloidales la estabilidad presentada se asoció con el contenido de amina en la superficie que sufre fuerzas de repulsión de Van de Waals entre los hidrógenos de la amina y el agua.

La funcionalización realizada con imidazol produjo cambios en la estabilidad obtenida, los valores de potencial Z indican un desplazamiento a pH más básicos pero en suspensión acuosa ocurrió una pérdida de la estabilidad y una tendencia a la precipitación en poco tiempo pero puede tener puntos de estudio en áreas microbiológicas por las propiedades naturales de la molécula de imidazol que no se trataron en este trabajo, la estabilidad térmica de las partículas no cambió tanto entre unas pero las fases orgánicas sí se descompondrán a menores temperaturas.

Por otro lado, al usar el TiO₂ como relleno de matriz en PLA no hubo cambios en la estructura cristalina de la matriz,

El relleno modificado con APTMS pues parece que al aumentar la frecuencia y la temperatura aumentó también la elasticidad de los materiales, pero los cambios más drásticos en la elasticidad del material se dan con las partículas funcionalizadas con imidazol sobre todo la fase rutilo. Entre anatasa y rutilo observamos comportamientos diferentes con las modificaciones observando mayor estabilidad en la fase rutilo.

Referencias

- [1] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, 2003.
- [2] A. Mónica *et al.*, "Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos Nanoparticles of TiO₂, anatase phase, synthesized by chemical methods," 2011.
- [3] X. Li, D. Wang, Q. Luo, J. An, Y. Wang, and G. Cheng, "Surface modification of titanium dioxide nanoparticles by polyaniline via an in situ method," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 83, no. 11, pp. 1558–1564, 2008, doi: 10.1002/jctb.1970.
- [4] Y. Xing *et al.*, "Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film," *Prog Org Coat*, vol. 73, no. 2–3, pp. 219–224, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.11.005.

- [5] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, "Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 50, Dec. 2019, doi: 10.1002/adma.201901997.
- [6] L. Sang, Y. Zhao, and C. Burda, "TiO₂ nanoparticles as functional building blocks," *Chem Rev*, vol. 114, no. 19, pp. 9283–9318, Oct. 2014, doi: 10.1021/cr400629p.
- [7] Y. Zhao *et al.*, "Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles," *Mater Lett*, vol. 61, no. 1, pp. 79–83, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.04.010.
- [8] C. Cazan, A. Enesca, and L. Andronic, "Synergic effect of tio₂ filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 12, Jun. 2021, doi: 10.3390/polym13122017.
- [9] A. Abdel-Galil, H. E. Ali, A. Atta, and M. R. Balboul, "Influence of nanostructured TiO₂ additives on some physical characteristics of carboxymethyl cellulose (CMC)," *J Radiat Res Appl Sci*, vol. 7, no. 1, pp. 36–43, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jrras.2013.11.004.
- [10] M. Ravi, K. Kiran Kumar, V. Madhu Mohan, and V. V. R. Narasimha Rao, "Effect of nano TiO₂ filler on the structural and electrical properties of PVP based polymer electrolyte films," *Polym Test*, vol. 33, pp. 152–160, 2014, doi: 10.1016/j.polymertesting.2013.12.002.
- [11] N. Patra, M. Salerno, M. Malerba, P. D. Cozzoli, and A. Athanassiou, "Improvement of thermal stability of poly(methyl methacrylate) by incorporation of colloidal TiO₂ nanorods," *Polym Degrad Stab*, vol. 96, no. 7, pp. 1377–1381, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.020.
- [12] W. Hu, S. Yang, and S. Yang, "Surface Modification of TiO₂ for Perovskite Solar Cells," *Trends Chem*, vol. 2, no. 2, pp. 148–162, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.trechm.2019.11.002.
- [13] M. Sabzi, S. M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, and M. Atai, "Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating," *Prog Org Coat*, vol. 65, no. 2, pp. 222–228, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.006.
- [14] S. Jafari, B. Mahyad, H. Hashemzadeh, S. Janfaza, T. Gholikhani, and L. Tayebi, "Biomedical applications of TiO₂ nanostructures: Recent advances," *Int J Nanomedicine*, vol. 15, pp. 3447–3470, 2020, doi: 10.2147/IJN.S249441.
- [15] Z. V. Quiñones-Jurado, M. Á. Waldo-Mendoza, H. M. Aguilera-Bandin, E. G. Villabona-Leal, E. Cervantes-González, and E. Pérez, "Silver Nanoparticles Supported on TiO₂ and Their Antibacterial Properties: Effect of Surface Confinement and Nonexistence of Plasmon Resonance," *Materials Sciences and Applications*, vol. 05, no. 12, pp. 895–903, 2014, doi: 10.4236/msa.2014.512091.
- [16] Q. Wang *et al.*, "Recent advances on smart TiO₂ nanotube platforms for sustainable drug delivery applications," *Int J Nanomedicine*, vol. 12, pp. 151–165, 2017, doi: 10.2147/IJN.S117498.

- [17] J. Vallejo-Montesinos, J. Gámez-Cordero, R. Zarraga, M. C. Pérez Pérez, and J. A. Gonzalez-Calderon, "Influence of the surface modification of titanium dioxide nanoparticles TiO₂ under efficiency of silver nanodots deposition and its effect under the properties of starch-chitosan (SC) films," *Polymer Bulletin*, vol. 77, no. 1, pp. 107–133, Jan. 2020, doi: 10.1007/S00289-019-02740-Z.
- [18] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. D. Rosa, "Biodegradable polymers for food packaging: a review," *Trends Food Sci Technol*, vol. 19, no. 12, pp. 634–643, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.tifs.2008.07.003.
- [19] Y. U. Liang, W. Chen, G. Yang, H. A. O. Ding, X. Hou, and J. U. N. Ran, "PREPARATION and CHARACTERIZATION of TiO₂/SERICITE COMPOSITE MATERIAL with FAVORABLE PIGMENTS PROPERTIES," *Surface Review and Letters*, vol. 26, no. 8, Oct. 2019, doi: 10.1142/S0218625X19500392.
- [20] Y. Huang, L. Mei, X. Chen, and Q. Wang, "Recent developments in food packaging based on nanomaterials," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 10, Oct. 2018, doi: 10.3390/nano8100830.
- [21] W. Zhuang, J. Liu, J. H. Zhang, B. X. Hu, and J. Shen, "Preparation, characterization, and properties of TiO₂/PLA nanocomposites by in situ polymerization," *Polym Compos*, vol. 30, no. 8, pp. 1074–1080, 2009, doi: 10.1002/pc.20658.
- [22] E. B. Anderson and T. E. Long, "Imidazole- and imidazolium-containing polymers for biology and material science applications," *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 12, pp. 2447–2454, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.02.006.
- [23] J. Piel, "Bacterial Symbionts: Prospects for the Sustainable Production of Invertebrate-Derived Pharmaceuticals," *Curr Med Chem*, vol. 13, pp. 39–50, 2006.
- [24] Y.-Q. Wu, D. C. Limburg, D. E. Wilkinson, and G. S. Hamilton, "Formation of Nitrogen-containing Heterocycles Using Di(imidazole-1-yl)methanimine," *J. Heterocyclic Chem*, vol. 40, p. 191, 2003.
- [25] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, and M. A. Rahman, "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy," in *Membrane Characterization*, Elsevier Inc., 2017, pp. 3–29. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2.
- [26] S. A. Pinilla, "Interferómetro de Michelson," 2014.
- [27] J. Schuttlefield and V. Grassian, "ATR-FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory: Part I. Fundamentals and Examples," *Journal of Chemical Education*, vol. 85, 2008, doi: 10.1333/s00897970140a.
- [28] M. M. Blum and H. John, "Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR)," *Drug Test Anal*, vol. 4, no. 3–4, pp. 298–302, Mar. 2012, doi: 10.1002/dta.374.

- [29] A. Fernández-Nieves and F. J. De Las Nieves, "The role of ψ potential in the colloidal stability of different TiO₂ /electrolyte solution interfaces," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 148, pp. 231–243, 1999.
- [30] Xu Renliang, "Zeta Potential Measurement," in *Particle Characterization: Light Scattering Methods*, vol. 13, the netherlands, 2002, pp. 289–343.
- [31] T. L. Doane, C. H. Chuang, R. J. Hill, and C. Burda, "Nanoparticle ζ -potentials," *Acc Chem Res*, vol. 45, no. 3, pp. 317–326, Mar. 2012, doi: 10.1021/ar200113c.
- [32] Scherg Michael, "Fundamentals of Dipole Source Potentials Analysis," *Advances in Audiology*, vol. 6, pp. 40–69, 1990.
- [33] A. R. Jones, "Light scattering for particle characterization," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 25, pp. 1–53, 1999.
- [34] D. A. Skoog, Fj. Holler, and S. R. Crouch, "Introduccion a la espectrometria por absorcion molecular ultravioleta-visible.," in *Principios de analisis instrumental*, 6th ed., vol. 1, 2008, pp. 336–366. [Online]. Available: www.FreeLibros.me
- [35] J. Epp, "X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Inc., 2016, pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [36] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Crit Rev Anal Chem*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, Oct. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [37] N. Saadatkah *et al.*, "Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 1, pp. 34–43, Jan. 2020, doi: 10.1002/cjce.23673.
- [38] P. R. B. Menczel D. Joseph, *THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS - Fundamentals and Applications*, Wiley., vol. 1. 2008.
- [39] Paul Gabbot, "Practical issues," in *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Paul Gabbot, Ed., Blackwell, 2008, pp. 6–11.
- [40] N. Saadatkah *et al.*, "Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 1. Wiley-Liss Inc., pp. 34–43, Jan. 01, 2020. doi: 10.1002/cjce.23673.
- [41] A. Farahnaky, H. Askari, M. Majzoobi, and G. Mesbahi, "The impact of concentration, temperature and pH on dynamic rheology of psyllium gels," *J Food Eng*, vol. 100, no. 2, pp. 294–301, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.04.012.
- [42] S. Gunasekaran and M. Mehmet Ak, "Dynamic oscillatory shear testing of foods $\text{\textcircled{D}}$ selected applications," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 11, pp. 115–127, 2000.

- [43] T. F. Tadros, "Fundamental principles of emulsion rheology and their applications," *Colloids and Surfaces Physicochemical engineering aspects* , vol. 91, pp. 39–55, 1994.
- [44] E. Álvarez, M. A. Cancela, and R. Maceiras, "Effect of temperature on rheological properties of different jams," *Int J Food Prop*, vol. 9, no. 1, pp. 135–146, Apr. 2006, doi: 10.1080/10942910500473996.
- [45] H. Yang, Y. Wang, S. Lai, H. An, Y. Li, and F. Chen, "Application of atomic force microscopy as a nanotechnology tool in food science," *J Food Sci*, vol. 72, no. 4, May 2007, doi: 10.1111/j.1750-3841.2007.00346.x.
- [46] A. García and K. Kikut Cruz, "Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos," *Infraestructura Vial*, vol. 22, no. 40, pp. 20–27, Dec. 2020, doi: 10.15517/iv.v22i40.42057.
- [47] K. A. Barbee, P. F. Davies, and R. Lal, "Shear Stress-Induced Reorganization of the Surface Topography of Living Endothelial Cells Imaged by Atomic Force Microscopy," *Circulation Reserch* , vol. 74, no. 11, pp. 163–171, 1993, [Online]. Available: <http://circres.ahajournals.org/>
- [48] K. Porkodi and SD Arokiamary, "Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst," *Materials Characterization* , vol. 58, no. 6, pp. 495–503, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.04.019>.
- [49] C. Yang and C. Yang, "Preparation of TiO₂ particles and surface silanization modification for electronic ink," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 8, pp. 3285–3289, 2014, doi: 10.1007/S10854-014-2015-Y.
- [50] A. León *et al.*, "FTIR and Raman characterization of TiO₂ nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol," *Applied Sciences* , 2017, Accessed: Feb. 20, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/173618>
- [51] Dlegado Alvarado E. D., Peña Juarez MG, Pérez Perez C., Perez E., and Gonzalez Calderon J. A., "Improvement in the dispersion of TiO₂ particles inside Chitosan-Methyl cellulose films by the use of silane coupling agent," *Journal of the Mexican Chemical Society* , vol. 63, 2020, doi: <https://doi.org/10.29356/jmcs.v63i2.741>.
- [52] E. A. S. González, D. Olmos, M. ángel Lorente, I. Vélaz, and J. González-Benito, "Preparation and characterization of polymer composite materials based on PLA/TiO₂ for antibacterial packaging," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 12, Dec. 2018, doi: 10.3390/polym10121365.
- [53] Montes-Zavala I., Castrejón-González E. O., Rico-Ramirez V., Perez Elias, Santamaria-Razo D. A., and Gonzalez-Calderon J. A., "Which is better? Experimental and simulation analyses of the chemical modification of carbon nanotubes to improve their dispersion in water," *Journal of Dispersion Science and Technology* , pp. 1338–1349, 2020, doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1763179>.
- [54] Delgado Alvarado E., L. López-Zamora, Pérez Perez C., Pérez E., Vazquez-Lopez J. A., and Gonzalez-Calderon J. A., "Effect of the reaction medium on the characteristics of silanized

titanium dioxide particles: Differences obtained in the Zeta potential data and infrared spectra," *Data in Brief*, vol. 21, pp. 1130–1134, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.10.107>.

- [55] J. Zhao, M. Milanova, M. M. C. G. Warmoeskerken, and V. Dutschk, "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 413, pp. 273–279, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.11.033.
- [56] E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato, and N. Suzuki, "The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter," *Appl Surf Sci*, vol. 254, no. 2, pp. 563–569, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.06.061.
- [57] L. G. Devi, B. N. Murthy, and S. G. Kumar, "Photocatalytic activity of TiO₂ doped with Zn²⁺ and V⁵⁺ transition metal ions: Influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity," *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, vol. 166, no. 1, pp. 1–6, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.mseb.2009.09.008.
- [58] Y. Yusof and M. R. Johan, "Concentration-dependent properties of amorphous carbon nanotube/silica composites via the sol-gel technique," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 36, pp. 8570–8575, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4ce01083c.
- [59] A. Jaroenworarluck, N. Pijarn, N. Kosachan, and R. Stevens, "Nanocomposite TiO₂-SiO₂ gel for UV absorption," *Chemical Engineering Journal*, vol. 181–182, pp. 45–55, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.08.028.
- [60] S. Huang, Z. Li, S. Li, J. Yin, and S. Liu, "Imidazole-based dithienylethenes as a selective chemosensors for iron(III) ions," *Dyes and Pigments*, vol. 92, no. 3, pp. 961–966, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.dyepig.2011.08.005.
- [61] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem Rev*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, Jul. 2007, doi: 10.1021/cr0500535.
- [62] C. Yang, B. Zhu, J. Wang, and Y. Qin, "Structural changes and nano-TiO₂ migration of poly(lactic acid)-based food packaging film contacting with ethanol as food simulant," *Int J Biol Macromol*, vol. 139, pp. 85–93, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.07.151.
- [63] "ANAIS DO 54º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO-CBC2012-54CBC."
- [64] Y. Sugimoto, K. Sato, and Y. Hotta, "Protection of carbon fiber surfaces with silicon-based ceramic coating," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 127, no. 5, pp. 331–334, May 2019, doi: 10.2109/jcersj2.19026.
- [65] T. D. Hatchard and J. R. Dahn, "In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon," *J Electrochem Soc*, vol. 151, no. 6, pp. A838–A842, 2004, doi: 10.1149/1.1739217.

- [66] E. Picard, E. Espuche, and R. Fulchiron, "Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties," *Appl Clay Sci*, vol. 53, no. 1, pp. 58–65, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.clay.2011.04.023.
- [67] C. Marega, A. Marigo, V. Di Noto, R. Zannetti, and A. Martorana, "Structure and crystallization kinetics of poly(L-lactic acid) Guglielmo Paganetto," *Makromol. Chem*, vol. 193, pp. 1599–1606, 1992.
- [68] P. Kumar, "Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Sol-gel Method and Their Characterization Related papers," *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, vol. 9, pp. 2350–2555, 2014, [Online]. Available: <http://www.krishisanskriti.org/jbaer.html>
- [69] F. Pedraza and A. Vazquez, "Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl₃," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, pp. 445–448, 1999, [Online]. Available: www.imp.mx
- [70] P. Salarizadeh, M. Javanbakht, and S. Pourmahdian, "Enhancing the performance of SPEEK polymer electrolyte membranes using functionalized TiO₂ nanoparticles with proton hopping sites," *RSC Adv*, vol. 7, no. 14, pp. 8303–8313, 2017, doi: 10.1039/c6ra25959f.
- [71] H. P. Duong, M. D. Le, H. C. Dao, and C. Y. Chen, "Surface modification of TiO₂ nanotubes by grafting with APTS coupling agents," *Mater Res Express*, vol. 4, no. 10, Oct. 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa92b3.
- [72] J. A. Gonzalez-Calderon, C. Pérez-Pérez, R. Y. Pérez Rodríguez, J. C. Fierro-González, and J. Vallejo-Montesinos, "Silanization of di-n-octyldichlorosilane as a route to improve the integration of titanium dioxide in polypropylene," *J Therm Anal Calorim*, vol. 138, no. 2, pp. 1069–1079, Oct. 2019, doi: 10.1007/S10973-019-08159-Y.
- [73] L. Wan *et al.*, "Synthesis, characterization, and electrochemical properties of imidazole derivatives functionalized single-walled carbon nanotubes," *J Phys Org Chem*, vol. 22, no. 4, pp. 331–336, Apr. 2009, doi: 10.1002/poc.1481.
- [74] M. G. Hosseini and K. Aboutalebi, "Improving the anticorrosive performance of epoxy coatings by embedding various percentages of unmodified and imidazole modified CeO₂ nanoparticles," *Prog Org Coat*, vol. 122, pp. 56–63, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.05.006.
- [75] S. Materazzi and E. Vasca, "Thermoanalytical investigation of Ni(II), Co(II) and Cu(II) complexes with imidazole-4-acetic acid," *thermochimica Acta*, pp. 7–11, 2001.
- [76] P. Salarizadeh, M. Javanbakht, and S. Pourmahdian, "Enhancing the performance of SPEEK polymer electrolyte membranes using functionalized TiO₂ nanoparticles with proton hopping sites," *RSC Adv*, vol. 7, no. 14, pp. 8303–8313, 2017, doi: 10.1039/c6ra25959f.
- [77] R. Kalaivizhi, N. Gowriboy, M. Kamala Nandhini, and S. Sivasankari, "Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposite (PSf-PLA / TiO₂) Membrane Provides Excellent Hydrophilicity and Antimicrobial Properties."

- [78] S. Mallick, Z. Ahmad, F. Touati, J. Bhadra, R. A. Shakoore, and N. J. Al-Thani, "PLA-TiO₂ nanocomposites: Thermal, morphological, structural, and humidity sensing properties," *Ceram Int*, vol. 44, no. 14, pp. 16507–16513, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.068.