

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE NANOCOBRE(0) VIA MICROONDAS-ULTRASONIDO, ESTABILIZADO CON OLIGÓMEROS TIPO TEREFTALATO DE BIS-2-HIDROXIETILO (BHET)

Guzmán Duxtán, A.¹; Arroyo Cuyubamba, J.²; Cárcamo Cabrera, H.³; López Mariluz, P.⁴

RESUMEN

El presente estudio describe la síntesis y caracterización de las nanopartículas de cobre(0) - NPs Cu(0) - aplicando el método poliol (glicólisis) asistida por microondas (MW), utilizando un precursor sintético orgánico de Cu(II) previamente sintetizado y Tereftalato de polietileno (PET); la reacción de despolimerización por MW fue realizado con etilenglicol (EG) por su alta constante dieléctrica (41,4 a 298K) y pérdida dieléctrica, permitiendo ser calentado rápidamente con radiación microondas y logrando acelerar la velocidad de reducción de los iones metálicos del sistema. En esta etapa, los productos secundarios formados son tereftalato de bis-(2-hidroxiethyl) (BHET), dímeros del BHET y/o sus oligómeros, que sirven como agentes estabilizantes y logran encapsular a las NPsCu(0), evitando su autoxidación. Posteriormente, el sistema fue sometido a un pulso ultrasónico (US), que debido a la cavitación interna genera altas presiones y temperaturas en los límites de borde de granos, permitiendo la disgregación de las partículas a dimensiones nanométricas. Por otro lado, en forma simultánea se realizaron pruebas variando el precursor a las mismas condiciones de reacción, así mismo se ensayó la síntesis de NPsCu(0) empleando un plastificante comercial, el ftalato de di-octilo (DOP) usado en la línea de proceso de PVC para evaluar la estabilidad de las nanopartículas en dichos productos. La caracterización estructural de las NPsCu(0) se realizó por DRX y el estudio de fenómenos superficiales fueron evaluadas por espectrofotometría UV-VIS. La identificación del PET y BHET se realizó mediante FTIR.

Palabras clave: Tereftalato de polietileno, nanopartículas, cobre, radiación microondas, ultrasonido

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NANOCOPPER (0) VIA MICROWAVE-ULTRASOUND, STABILIZED WITH TEREPHTHALATE OLIGOMERS TYPE BIS-2-HYDROXYETHYL (BHET)

ABSTRACT

The present study describes the synthesis and characterization of nanoparticles of copper (0) - NPs Cu(0) by applying the polyol (glycolysis) method assisted by microwave (MW). An organic synthetic precursor of Cu (II) previously synthesized and polyethylene terephthalate (PET) were used; the depolymerization reaction via MW was made with ethylene glycol (EG) due to its high dielectric constant (41.4 to 298 K) and a dielectric loss, allowing a quick heat by radiation microwave and achieving a fast reduction of metal ions involved in the system. At this stage, the formed secondary products are bis-(2-hydroxyethyl) (BHET) terephthalate, dimers of the BHET and/or their oligomers, which serve as stabilizing agents of NPs Cu(0), so avoiding their autoxidation. Afterwards the system was subjected to an ultrasonic pulse (US), where the cavitation give rise to high pressures and temperatures at the limits of grain edge causing disintegration of the Copper particles to nanometric dimensions. At the same time, several precursors and solvents were tested at similar reaction conditions; thus, a commercial solvent used in the footwear manufacture industry, was used to synthesize NP Cu(0) to evaluate its stability in their products. The structural characterisation of the NPsCu (0) was carried out by DRX, the study of surface phenomena were evaluated by UV-VIS spectroscopy. The identification of the PET and BHET was performed by FTIR.

Keywords: Polyethylene terephthalate, nanoparticles, copper, microwave radiation, ultrasound.

1. Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales. D.A. Fisicoquímica, FQIQ, UNMSM. aldo.guzman@unmsm.edu.pe
2. Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales. D.A. Fisicoquímica, FQIQ, UNMSM. jarroyo16@gmail.com.
3. Facultad de Química e Ing. Química. UNMSM. hensik_23@hotmail.com
4. Unidad de Servicios de Análisis Químicos. FQIQ, UNMSM. plopezm@fqiq.unmsm.pe

I. INTRODUCCIÓN

El tereftalato de polietileno (PET) es un polímero que muestra excelentes propiedades térmicas y mecánicas. Es un poliéster termoplástico semicristalino con alta resistencia, transparencia y seguridad; por ello su utilización en los diversos envases para bebidas, alimentos y artículos a base de PET para diferentes industrias como la textil o la automotriz^[1], pero al no ser un polímero biodegradable genera una gran contaminación, por ello, su reciclaje y reutilización es fundamental para contrarrestar este problema. Varios autores describen técnicas para su reciclaje químico utilizando glicólisis^[2,3], metanólisis^[4,5] e hidrólisis ácida y alcalina^[6,7]; otros estudios pretenden dar un uso alternativo al PET, como es su utilización en la síntesis de nanopartículas^[8,9] o modificándolo para darle nuevas propiedades^[10]. Por otro lado, las propiedades bactericidas que presentan las nanopartículas de Cu han hecho que sean utilizados en varios productos^[11,12], pero el problema principal es la poca estabilidad que presentan las nanopartículas Cu(0), debido a ello debe usarse un agente estabilizador; otro problema es la utilización de agentes reductores contaminantes como es el NaBH_4 , CaH_2 , entre otros.

En este estudio, se utiliza primero la radiación microondas (MW), un método alternativo para dar energía térmica a una reacción aprovechando la capacidad que tienen algunos sólidos y líquidos de convertir la energía electromagnética en calor para producir la despolimerización del PET. Para aplicaciones industriales y en reacciones químicas la frecuencia está regulada en 2450 MHz. Mediante la radiación MW la transferencia de energía no se produce por convección o conducción como en la calefacción convencional, sino por pérdidas dieléctricas. La propensión de una muestra a calentarse mediante microondas depende de sus propiedades dieléctricas, siendo el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') y la constante dieléctrica (ϵ'). Su cociente ($\epsilon''/\epsilon' = \tan \delta$) es el denominado factor de disipación

($\tan \delta$); valores grandes de este parámetro indican una buena susceptibilidad a la energía de microondas, por ello se utiliza un solvente adecuado, en el presente caso fue etilenglicol, que presenta un valor de $\tan \delta$ de 1,350 teniendo una gran capacidad de convertir la radiación electromagnética en calor. Por otra parte, como producto de la reacción del EG con la radiación MW se generan los oligómeros, que presentan un carácter reductor; es por ello que se utiliza como agente reductor del Cu^{II} a $\text{Cu}(0)$ via radiación microondas (MW), a la vez que los oligómeros formados actúan como estabilizadores de las nanopartículas formadas, aislándolos del medio ambiente evitando así su oxidación. En segundo lugar, se utiliza la radiación ultrasónica (sonoquímica) donde la energía ultrasónica acelera los cambios químicos y físicos en un medio líquido a través de la generación y subsiguiente colapso de burbujas de cavitación que afecta directa y exponencialmente a la dimensión del tamaño de partícula, por consiguiente hay una disminución del tamaño de las partículas. Las ondas de ultrasonido se propagan en medio líquido, a través el movimiento vibracional inducido de las moléculas que se comprimen y estiran alternadamente, ello se traduce en ciclos de compresión y expansión, Cuando la frecuencia de onda sea suficientemente alta, el ciclo de expansión puede exceder a las fuerzas atractivas de las moléculas del líquido con la consecuente formación de "burbujas de cavitación", las que agrietan la superficie de los granos de $\text{Cu}(0)$ formados y que terminan dispersándose en partículas más pequeñas. El empleo del PET en este proceso de síntesis de las nanopartículas de $\text{Cu}(0)$ y con la ayuda de las técnicas descritas se da valor agregado al producto de reciclaje químico del PET y se elimina la necesidad de utilizar algún agente reductor de mayor valor y otro como estabilizante, disminuyendo así el costo en la producción de nanopartículas y el nivel de contaminación que genera su síntesis, y a la vez consiguiendo disminuir la contaminación que genera el PET en el medio ambiente.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Materiales, Equipos y Reactivos

Se trataron escamas de tereftalato de polietileno (PET) con hidróxido de sodio (NaOH), obtenidas de botellas transparentes de bebidas de las cuales se retiraron las etiquetas y el fondo. Se preparó el precursor (acetato de cobre anhidro) a partir del sulfato de cobre mono hidratado de uso comercial con NaOH a un pH de 10-12 para obtener CuO y luego se llevó a una mufla hasta sequedad; posteriormente empleando técnicas Schlenk a través del empleo de una línea Schlenk que regula un sistema dual de atmósfera inerte (nitrógeno) y reducción de vacío, se procedió a realizar la síntesis de acetato de cobre anhidro por reacción del óxido respectivo conjuntamente con una mezcla de anhídrido acético - ácido acético (2:1), luego se filtró aplicando las mismas técnicas empleando un embudo de separación Schlenk que dispone de una frita porosa N°4 y se lavó dos veces éter etílico, secándose a vacío. Para las reacciones vía microondas (MW) – ultrasonido (US) se utilizó etilenglicol (EG) al 99,5% y dimetilformamida (DMF) como solventes sin ningún tratamiento previo y se emplearon tal como fueron proporcionados por MERCK. Asimismo, se empleó el ftalato de di-octilo (DOP) grado técnico que es un plastificante de uso comercial aplicado en el proceso del PVC y utilizado sin tratamiento previo en lugar del solvente etilenglicol.

Síntesis de nanopartículas de Cu(0)

La síntesis de nanopartículas de Cu(0) se realizó con tereftalato de polietileno (PET) reciclado y acetato de cobre anhidro (masa PET: masa Ac_2Cu_4 : 2:1) utilizando 40 mL de etilenglicol (EG) como solvente. La reacción se llevó a cabo utilizando un horno MW doméstico modificado el cual tiene acoplado un balón de reacción Pirex en su interior y en el exterior dispone de un adaptador para

la adición de muestras acoplado al sistema de reflujo; se mezclaron las proporciones correspondientes entre el acetato de cobre anhidro y el PET con el volumen de EG en el balón de 250 mL regulando la mezcla a una agitación magnética constante, armado el sistema y equipo se sometió a una irradiación MW de 1000W de potencia por un tiempo real de 60 minutos totales a una potencia de 60%, que corresponde a 36 minutos de tiempo efectivo de irradiación. Se añadió ácido cítrico disuelto en etilenglicol al sistema, en relación de masa 10:1 con respecto al acetato de cobre anhidro (masa ácido cítrico: masa Ac_2Cu_4), el sistema se sometió a una irradiación MW de 1000W de potencia por un tiempo real de 60 minutos totales a una potencia de 60%, que corresponde a 36 minutos de tiempo efectivo de irradiación. El producto obtenido, luego fue sometido a irradiación ultrasónica (US) utilizando un punta ultrasónica de 600W de potencia, 24 MHz de frecuencia ultrasónica, aplicando 1 hora de irradiación efectiva en un pulso ultrasónico del 40%. De igual manera ya modo de comparación, se realizaron pruebas variando los solventes y reactantes; en una se varió el solvente utilizando DMF y DOP; en otra, variando el precursor utilizando acetato de cobre dihidratado, benzoato de cobre anhidro, aplicando en todas estas reacciones las mismas condiciones mencionadas anteriormente. El análisis y la caracterización estructural de las NPsCu (0) obtenidas fueron realizadas por difracción de rayos X por la técnica de polvo cristalino (DRX-PC). El estudio de fenómenos superficiales como el plasmón, fue evaluado por espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Después de realizada la reacción utilizando acetato de cobre anhidro y benzoato de cobre anhidro se observó un precipitado rojizo formado por partículas de cobre (0) como se muestra en la Figura 1, se encuentran estabilizada por los oligómeros tipo tereftalato de bis-2-hidroxi-etilo (BHET) producto de la

despolimerización del PET vía glicolisis por la técnica de microondas efectuada; en la Figura 2 se muestra el espectro UV-Visible en donde se observa una banda alrededor de los 580nm, característico de las nanopartículas de cobre correspondiente al efecto plasmón superficial. En la Figura 3, se muestra el difractograma de Rayos X (DRX) para las nanopartículas sintetizadas, teniendo cada máximo de difracción el correspondiente al plano cristalino específico que se designa para cada especie y si se compara con los patrones estándar para la verificación de las estructuras cristalinas, ello confirmó la síntesis exitosa de la cara cúbica centrada (fcc) estructurada cúbica Cu (0). El espectro de difracción de rayos X de las nanopartículas de cobre evidencia dos máximos intensos de sus tres señales en el patrón de difracción característicos para el cobre (0) de $2[\theta] = 43,37; 50,53$ y $74,12$ grados, lo que corresponde a (111), (200) y (220) planos cristalinos, respectivamente. Esto confirma la formación de nanopartículas de cobre puro de la estructura cubica centrada en la cara (fcc, sistema cúbico, grupo espacial Fm-3m, N° 225, $a=3,6150$ A, $D=8,950$). Los tamaños calculados cristalina / grano en base a la fórmula de Scherrer son aprox. 100 nm de Cu(0).

La muestra preparada con DMF presenta una decoloración de color marrón y poca presencia de partículas de Cu (0), debido a que el DMF presenta tan δ de 0,161, por lo que la capacidad de convertir la radiación electromagnética en calor será baja; por otro lado, en la síntesis, utilizando acetato de cobre dihidratado, el producto presenta coloración amarilla característico del Cu(I) y la solución de coloración verde característico del Cu(II), esto es debido a la presencia de agua en la sal precursora.

En las pruebas con el DOP como solvente se obtuvo un precipitado marrón con pequeñas cantidades de precipitado rojo al final de la reacción, ello nos muestra que si bien es posible sintetizar nanopartículas de cobre (0) utilizando este solvente, la cantidad de nanopartículas sintetizadas es muy escasa a la vez que su estabilidad también es muy

baja. La figura 4. se muestra el espectro UV-Visible de los producto obtenidos, en el cual se evidencia una pequeña señal alrededor de los 580nm que es producto del efecto plasmón de las nanopartículas de cobre (0).

La figura 5 muestra el espectro de Infrarrojo (IR) del tereftalato de polietileno (PET) utilizado junto con uno reportado en la literatura, en el se observa la banda característica de $2960,73$ cm^{-1} y está asociada al estiramiento del enlace C-H; la banda de $1712,79$ cm^{-1} corresponde al estiramiento C=O; las bandas en $1577,77$ cm^{-1} y $1504,48$ cm^{-1} corresponden a la tensión del enlace C=C del anillo aromático, la banda de $1236,37$ cm^{-1} corresponde a la tensión asimétrica del enlace =C-O-C. Las señales indicadas coinciden con todos los grupos funcionales que se encuentran en la molécula del PET, a la vez de que coinciden con las señales del espectro IR de referencia. La figura 6 muestra el espectro IR del tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno) (BHET), en el se observa un pico en el $3441,56$ cm^{-1} correspondiente a grupos -OH de la molécula; asimismo el pico en $2963,88$ cm^{-1} indica el alargamiento asimétrico de grupos -CH₂-, y los picos en $1713,33$ cm^{-1} y $1687,88$ cm^{-1} muestran la presencia de un éster aromático. Finalmente, en $1250,20$ cm^{-1} y $1277,19$ cm^{-1} se aprecia la vibración asimétrica del éster (C-O) y en $1132,95$ cm^{-1} y $1110,45$ cm^{-1} indican la vibración simétrica del éster (C-O). Las señales indicadas coinciden con todos los grupos funcionales que se encuentran en la molécula del BHET.

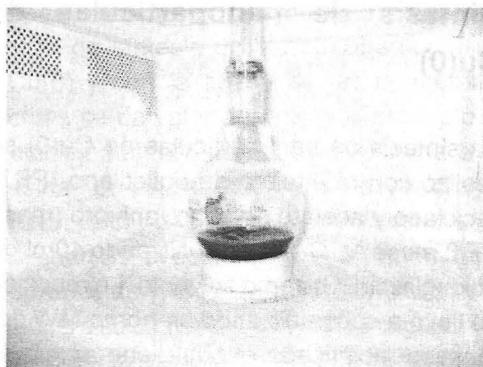


Figura 1. Precipitado formado luego de la reacción

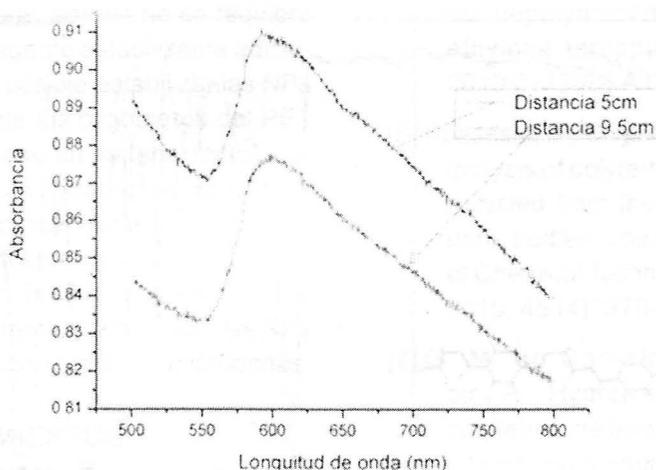


Figura 2. Espectro electrónico de absorción UV-Visible de las NPs de Cu(0).

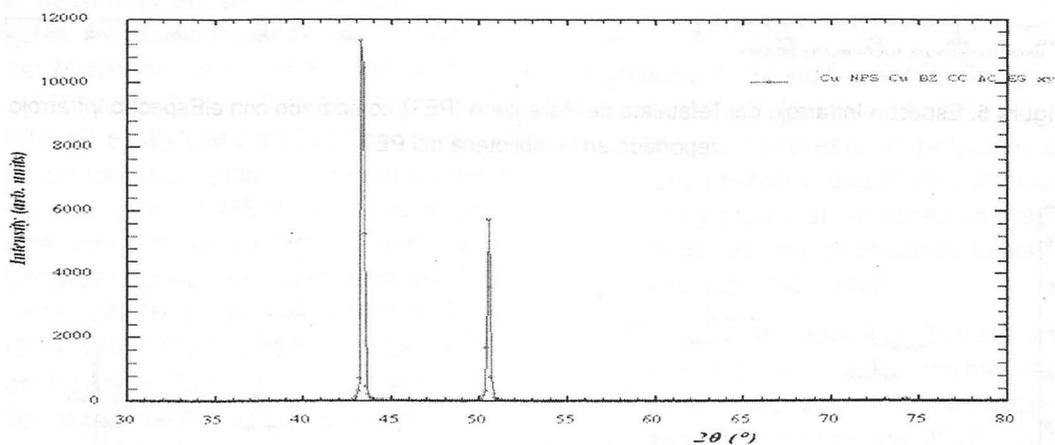


Figura 3. Difractograma de rayos-X obtenido para las nanopartículas de Cu(0) utilizando una configuración en Bragg-Brentano 0, revelando los máximos hkl y %pureza para la fase cobre metálico sintetizado via MW-US

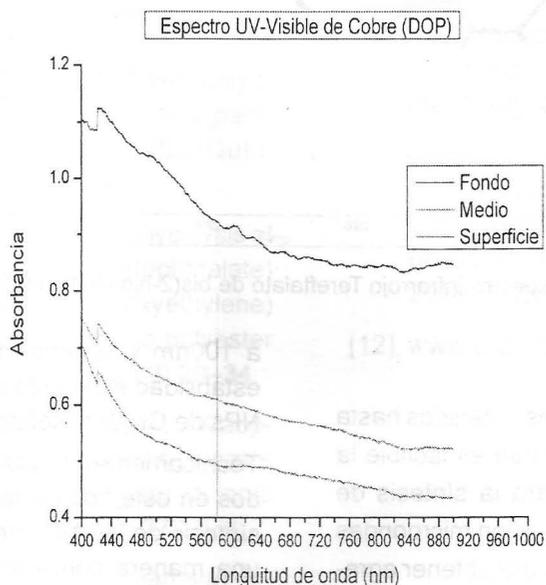


Figura 4. Espectro electrónico de absorción UV-Visible de las NPs de Cu(0) utilizando DOP como solvente. Evidencia una leve señal alrededor de los 580nm.

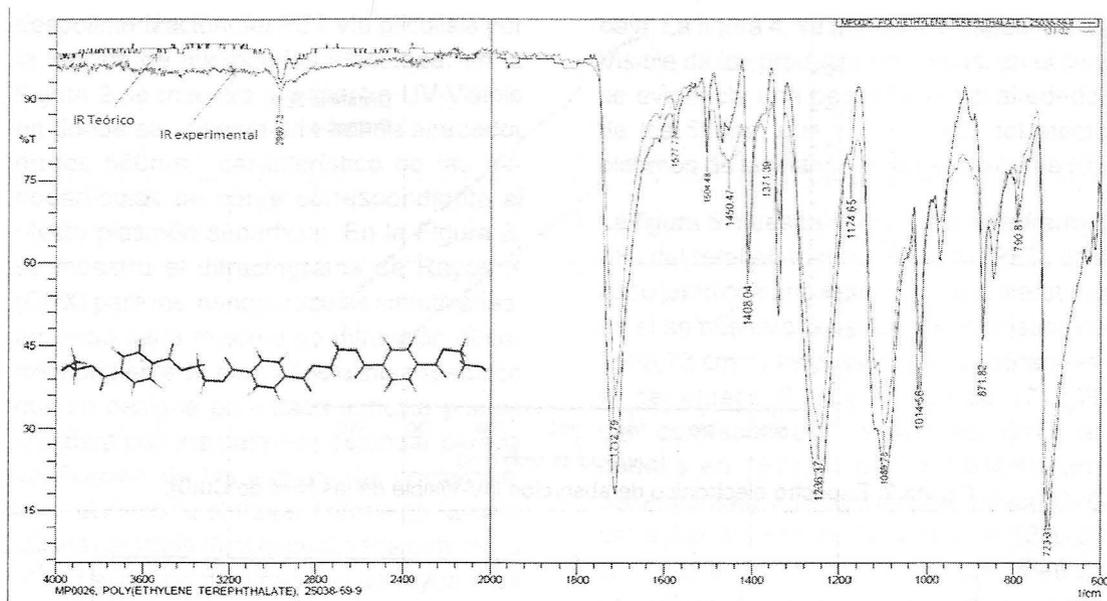


Figura 5. Espectro Infrarrojo del Tefetalato de Polietileno (PET) comparado con el Espectro Infrarrojo reportado en la biblioteca del PET

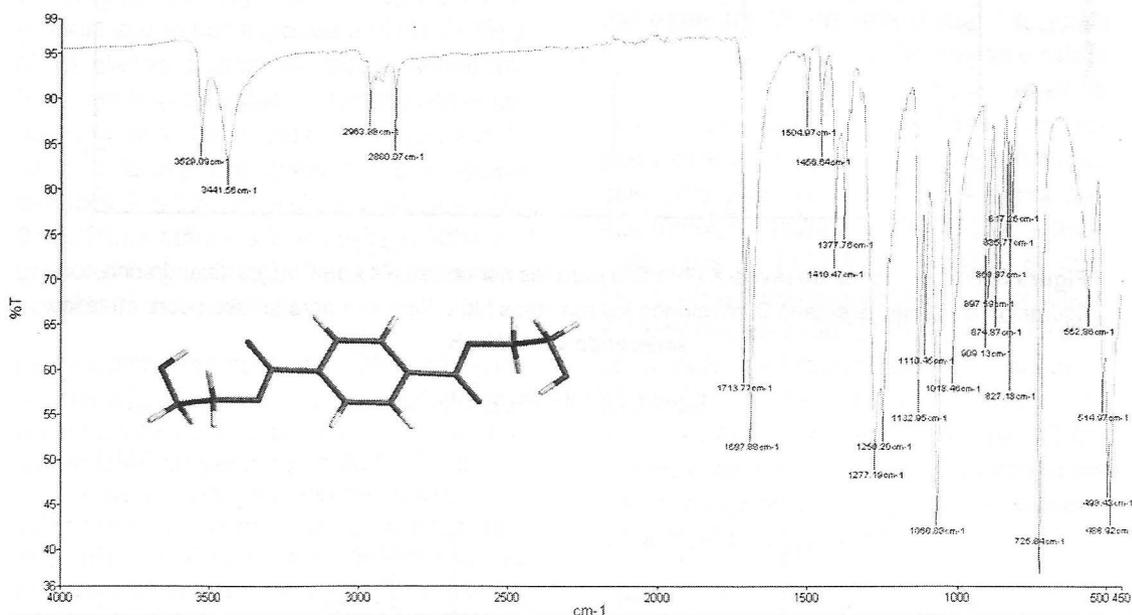


Figura 6. Espectro Infrarrojo Tereftalato de bis(2-hidroxietileno) (BHET)

IV. CONCLUSIONES

Los resultados preliminares obtenidos hasta el momento, demuestran que es factible la aplicación del método para la síntesis de NPs Cu(0) asistida por radiación microondas (MW) y ultrasonido (US), para obtener agregaciones de NPs con dimensiones menores

a 100nm y, además permite obtener una estabilidad en el estado de oxidación de las NPs de Cu(0) sintetizadas previamente.

Técnicamente al utilizar productos reciclados en este tipo de reacción el costo de la síntesis de las NPs de Cu(0) se reduce de una manera considerable con respecto al empleo de otros agentes estabilizantes o

aditivos específicos, porque no se requiere la adición de un agente estabilizante adicional, entonces es posible estabilizar las NPs de Cu(0) mediante los oligómeros del PET obtenidos a partir de un material reciclado. Los resultados de estabilidad obtenidos utilizando un plastificante de uso comercial (DOP) como solvente, en sustitución del etilenglicol, nos indica que es posible implementar diferentes ftalatos con las NPs de Cu(0) utilizando la radiación microondas.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo que vienen recibiendo para el desarrollo de las investigaciones que están siendo financiadas con los fondos del Ministerio de la Producción a través del Proyecto PIPEI 2012, contrato N°057-FINCYT-FIDECOM-PIPEI-2012 en el marco de colaboración entre la Empresa Samar de Lao y la UNMSM; agradecimiento extensivo a la financiación otorgada por el Consejo Superior de Investigaciones (CSI) de la UNMSM a través del Proyecto CONCON 120701021; al área de Difracción de Rayos X (DRX) y al área de Análisis Termogravimétrico de la Facultad de Física de la UNMSM por el apoyo brindado para el desarrollo del presente trabajo.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] www.cicloplast.com
- [2] ElgegrenLituma M., NakamatsuKuniyoshi J., Poliésteres insaturados a partir de desechos de pet. *RevSocQuím Perú*, 2009; 75 (1): 26-32.
- [3] Vitkauskienė I., Makuška T., Glycolysis of industrial poly(ethylene terephthalate) waste directed to bis(hydroxyethylene) terephthalate and aromatic polyester polyols. *Chemija* 2008; 19 (2):29-34.
- [4] Liu F., Cui X., Shitao Y., Zhuo L., Xiaoping G., Study on methanolysis of waste poly(ethylene terephthalate) in ionic liquid. *The 5th ISFR 2009*: 272-276.
- [5] Hajek M., Praha, Sobek J., Jaroslav B., Kamenicky S., Method for the chemical depolymerization of waste polyethylene terephthalate. US patente 2010/0133088 A1. 2010 Jun 3.
- [6] Spaseska D., Civkaroska M., Alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from the postconsumer soft-drink bottles. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 2010; 45 (4): 379-384.
- [7] G. M. de Carvalho, Muniz E., Rubira A., Hydrolysis of post-consume poly(ethylene terephthalate) with sulfuric acid and product characterization by WAXD, ¹³C NMR and DSC. *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91: 1326-1332.
- [8] Runcai F., Guohu G., Wen Z., Chuncheng L., Dong Z, YaonanX., Mater J., Chem, In situ synthesis of poly(ethylene terephthalate)/ grapheme compounds using a catalyst supported on graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21: 3931-3939.
- [9] Mishra Y., Mohapatra S., Synthesis and characterization of Ag-Polymer Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2010; 10 (4): 2833-2837(5).
- [10] David W. Litchfield, Donald G., The role of nanoclay in the generation of poly(ethylene terephthalate)fibers with improved modulus and tenacity. *Polymer* 2008 (49): 5027-5036.
- [11] Jayesh P. Ruparelia, Arup K., Siddhartha P., Duttagupta, M., Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *ActaBiomaterialia* 2008; 4, (3): 707-716.
- [12] www.cobrebactericida.org