

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Estudio de la melanina como fotocatalizador para
la degradación de colorantes: Rodamina B**

Tesis que presenta

Laura Berenice Jiménez Bermúdez

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

San Luis Potosí, S.L.P., Septiembre de 2013



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Estudio de la melanina como fotocatalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B**” presentada para obtener el Grado de de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Laura Berenice Jiménez Bermúdez** y aprobada el **27 de septiembre de 2013** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Director de la tesis

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Asesor

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo
Asesor



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en los Laboratorios General y de Procesos Físicoquímicos de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-423521), así como una beca del Programa de Becas Mixtas del CONACYT para una Estancia Académica en la Universidad de París Sur y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 008 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 27 días del mes de septiembre del año 2013, se reunió a las 12:20 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo	Presidente	UASLP
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Secretario	IPICYT
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó la C.

Laura Berenice Jiménez Bermúdez

sobre la Tesis intitulada:

Estudio de la melanina como fotocatalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 14:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 27 días del mes de septiembre de 2013.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



*Esta tesis la dedico a mis padres, **Elia Bermúdez** y **Carlos Jiménez***

*Como testimonio del amor e infinito agradecimiento por mi existencia, valores
morales y amor que siempre me han dado*

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Vladimir Alonso por la dirección de la presente tesis, sus comentarios y confianza. A Dr. Luis Felipe Cházaro y la Dra. Alma Gabriela Palestino por sus acertadas observaciones que enriquecieron este trabajo.

La estancia en Orsay, Francia fue una experiencia en la que aprendí mucho más que ciencia, estoy agradecida con la Dra. Hynd Remita por haberme recibido en su estupendo equipo de trabajo, por su dirección y amistad.

Nunca dejaré de agradecer a mis padres, Elia Bermúdez García y Carlos Jiménez Merino por ser grandes ejemplo de lucha y entrega, por su amor incondicional, y apoyo en todo momento.

A mis hermanos, Arturo Israel y Ana Olivia, por ser parte de la familia Jiménez Bermúdez, juntos hemos vivido nuestros años más jóvenes. Oli además de una maravillosa hermana, has sido una amiga para mí. Por supuesto, a mis sobrinos Evelyn, Arturo y Jeni, por las risas y el cariño. Espero esto sea una motivación para continuar creciendo. De igual modo, A Roberto Bermudes, tío gracias por siempre estar presente pese a la distancia, has sido un ejemplo para mí.

A quienes fueron como una familia para mí en San Luis Potosí: Lois Muñoz, Eduardo Toral y Josué Delgado. Haber vivido con ustedes fue una experiencia enriquecedora. Gracias por estar en las buenas y en las malas, así como por todo lo compartido. A mi entrañable amiga Areli Bejarano, tu apoyo profesional y personal ha sido invaluable para mí todo este tiempo, gracias.

En especial, a Josué Delgado por los bellos momentos vividos, las grandes ayudas, y el ánimo brindado todo este tiempo.

A mí querida amiga, Alma Jasso, gracias por tu amistad y consejos profesionales tan acertados. El tiempo juntas en París fue estupendo.

A mis compañeros de generación, vivimos momentos estupendos estos dos años, de todos aprendí que con perseverancia y trabajo duro se alcanzan las metas.

Deseo agradecer a todas aquellos con quienes conviví en mi estancia en IPICYT: Marianita, Octavio, Reyes, Rebe, Christian, Angélica, Emilia, Liz, Raúl y Ulises. Especialmente, a Luis Álvarez por tu contribución en mi formación académica y amistad.

Es oportuno expresar mi agradecimiento al Dr. Tulio Arredondo y la Dra. Elisabeth Huber-Sannwald por su voto de confianza y el tiempo juntos que pasamos en campo.

La distancia no fue un obstáculo para seguir teniendo la amistad de mis amigos: Viridiana Guillén, Leonardo Noriel, Griselda Chávez, Silvana, Claudia Alfaro, Rosa María, Luciano Salazar, Peter e Isabel Almanza. Gracias por su apoyo y amistad.

Gracias a Anne Morel, quien además de brindarme un hogar en un país lejano me enseñó que la amistad traspasa fronteras. *Merci beaucoup* Anne.

A las personas maravillosas y generosas que conocí en Orsay: Natalie Kouamé, Daniela Salado, Ana Laura Barrón, Srabanti Ghosh, Cecilia Coletta, Khaoula Mazouzi y Aleks.

Por su ayuda y orientación en los experimentos de laboratorio realizados agradezco a los técnicos en IPICYT: Dulce Partida, Guillermo Vidriales y Juan Pablo Rodas, Gladis Labrada, Carmen Rocha, y en la Universidad de París Sud a Lourseau Michèle.

iii MUCHAS GRACIAS A TODOS!!!

Acta de Examen

CONTENIDO

Constancia de aprobación de Tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Dedicatorias	iv
Agradecimientos	v
Acta de Examen	vii
Lista de Tablas	xi
Lista de Figuras	xiii
Abreviaturas	xvi
Resumen	xvii
Abstract	xix

Capítulo	Nombre	Pág.
1	Introducción	1
2	Antecedentes	4
2.1	Melanina	4
2.1.1	Estructura de la melanina	4
2.1.2	Propiedades de la melanina	6
2.1.3	Usos de la melanina	8
2.2	Colorantes	9
2.2.1	Clasificación y Estructura	9
2.2.2	Usos	11
2.2.3	Rodamina B	11
2.3	Polímeros	12
2.3.1	Hidrogeles	13

2.3.2	Usos	13
2.4	Métodos fisicoquímicos para el tratamiento de colorantes	15
2.4.1	Principios y aplicaciones de los procesos fotocatalíticos	17
2.4.2	Semiconductores orgánicos	20
3	Justificación, Hipótesis y Objetivos	21
3.1	Justificación	21
3.2	Hipótesis	23
3.3	Objetivos	23
3.3.1	Objetivo general	23
3.3.2	Objetivos particulares	23
4	Metodología Experimental	24
4.1	Materiales	24
4.2	Estudio de la melanina	24
4.2.1	Caracterización de la melanina	25
4.2.1.1	Espectroscopía por Infrarrojo (FTIR) de la melanina	25
4.2.1.2	Punto de Carga Cero (PCC) de la melanina	25
4.2.1.3	Fotosensibilidad de la melanina	25
4.2.1.4	Estudio de Conductividad de Microondas Resueltas en el Tiempo (TRMC)	26
4.2.1.5	Adsorción de Rodamina B	27
4.2.2	Actividad fotocatalítica de la melanina sólida	28
4.2.2.1	Pruebas de fotodegradación de Rodamina B	28
4.2.3	Actividad fotocatalítica de la melanina soluble	29
4.3	Estudio de los compositos	29

4.3.1	Síntesis de compositos	30
4.3.1.1	Síntesis de compositos con base en melanina	30
4.3.1.2	Síntesis de compositos con base en melanina y PEG	31
4.3.2	Caracterización de compositos	31
4.3.2.1	Pruebas de hinchamiento	31
4.3.2.2	Desorción de la melanina de la matriz polimérica	32
4.3.2.3	Análisis por Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC).	32
4.3.2.4	Observaciones morfológicas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por FTIR	32
4.3.2.5	Isotermas de adsorción de Rodamina B	33
4.3.3	Actividad fotocatalítica de los compositos	33
5	Resultados	35
5.1	Caracterización de la melanina	35
5.1.1	Estudios de Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	35
5.1.2	Punto de Carga Cero (PCC)	36
5.1.3	Fotosensibilidad de la melanina	37
5.1.4	Estudio de TRMC	39
5.1.5	Adsorción de Rodamina B	41
5.2	Síntesis de compositos	43
5.3	Caracterización de compositos	46
5.3.1	Pruebas de hinchamiento	46
5.3.2	Desorción de la melanina de la matriz polimérica	50
5.3.3	Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	50

5.3.4	Estudio de Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	54
5.3.5	Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	55
5.3.6	Punto de Carga cero (PCC)	57
5.3.7	Isotermas de adsorción de Rodamina B	57
5.4	Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales	60
5.4.1	Actividad fotocatalítica de la melanina sólida	60
5.4.2	Actividad fotocatalítica de compositos	71
6	Conclusiones	74
7	Perspectivas	76
8	Referencias	77
9	Logros científicos	95
10	Apéndices	96
A	Experimentos con Fenol	96
A.10	Introducción	96
A.10.1	Actividad fotocatalítica de la melanina en la degradación de Fenol	96
A.10.2	Actividad fotocatalítica de los compositos en la degradación de Fenol	100
A.10.3	Conclusiones	105
B	Mecanismos de polimerización	106

Lista de Tablas

No.	Título de la Tabla	Pág.
2.1	Uso de hidrogeles en los procesos fotocatalíticos	14
2.2	Catalizadores usados en el tratamiento de colorantes	19
5.1	Adsorción de RhB en melanina	42
5.2	Compositos con base en melanina y sus controles	44
5.3	Compositos con base en melanina y PEG	45
5.4	Porcentajes de degradación de RhB en diferentes condiciones de iluminación	62
5.5	Actividad fotocatalítica de la melanina en la degradación de RhB usando 2-propanol y sin 2-propanol	69

Lista de Figuras

No.	Titulo de Figura	Pág.
2.1	Estructura representativa del: a) oligómero eumelamina y b) oligómero feomelamina	5
2.2	Estructura química de varios colorantes	10
2.3	Estructura química de la RhB	11
2.4	Estructura del monómero (propileno) y polímero termoplástico (polipropileno)	12
2.5	Mecanismo general de la fotocatalisis en la partícula de un semiconductor	18
4.1	Sistema de reacción fotocatalítico	28
4.2	Sistema de síntesis de compositos	30
5.1	Espectro IR de la melanina	36
5.2	PCC de la melanina por la técnica de slurry pH	37
5.3	Cambios en el espectro de absorción de la melanina sometida a radiación UV	38
5.4	Oxidación de los grupos indólicos de la melanina	38
5.5	Interacciones entre la forma zwitteriónica de la RhB y la melanina. Gris=Carbono, Blanco= Hidrógeno, Rojo=Oxígeno y Azul=Nitrógeno	43
5.6	Compositos con base en melanina: a) composito M10-0N, b) aglomerados de melanina en el composito M10-0N y c) composito PEG4M1	45
5.7	Hinchamiento de los compositos con base en melanina a diferentes valores de pH	48
5.8	Hinchamiento de los hidrogeles control a diferentes valores de pH	49
5.9	Espectros de absorción del composito PEG4M1 durante la prueba de desorción	50

5.10	Imágenes por SEM: a) aglomerados de melanina en el composito PEG4M1, b) dimensión de los poros en el hidrogel PAA hinchado, c) red polimérica del PAA hinchado y d) composito PEG400 deshidratado	52
5.11	Señales FTIR atribuidas a los compositos obtenidos	55
5.12	Análisis calorimétrico de: a) PAA, b) PEG200, c) PEG400 y d) compositos PEG2M1 y PEG4M1	56
5.13	Determinación del PCC del PAA y el composito PEG4M10	57
5.14	Isotermas de adsorción de RhB a pH 6.0 para diferentes compositos	59
5.15	Isotermas de adsorción de RhB sin control de pH	60
5.16	Curva de calibración de RhB	61
5.17	Imágenes de la fotodegradación de RhB usando melanina como fotocatalizador y 2-propanol en: a) condiciones de luz UV y b) condiciones de luz visible	62
5.18	Espectros UV-vis comparativos de la fotodegradación de RhB: a) sin uso de 2-propanol y b) usando 2-propanol, ambas en condiciones de luz UV	63
5.19	Espectros UV-vis comparativos de la fotodegradación de RhB: a) sin uso de 2-propanol y b) usando 2-propanol, ambas en condiciones de luz visible	64
5.20	Mecanismo propuesto para la degradación de RhB usando melanina y 2-propanol en condiciones de luz visible	66
5.21	Perfiles de la fotodegradación de RhB usando 2-propanol, sin uso de 2-propanol y controles de fotólisis	68
5.22	Datos cinéticos obtenidos durante la fotodegradación de RhB usando 2-propanol, sin uso de 2-propanol y controles de fotólisis, de acuerdo a la cinética de primer orden	68
5.23	Actividad fotocatalítica de los compositos PEG4M10 y PAA en la degradación de RhB: a) sin uso de 2-propanol y b) con 2-propanol, en condiciones de luz UV	72

5.24	Actividad fotocatalítica de la melanina soluble en PEG (peso molecular 400) bajo condiciones de luz UV	73
5.25	Interacciones propuestas de la solubilidad de la melanina en PEG	73
10.1	Adsorción de Fenol en la melanina sólida	97
10.2	Imagen de la solubilidad de la melanina sólida en una solución de Fenol	98
10.3	Interacciones propuestas entre la melanina y el Fenol. Gris= Carbono, Blanco= Hidrógeno, Rojo= Oxígeno y Azul= Nitrógeno	98
10.4	Degradación fotocatalítica de Fenol usando melanina sólida en condiciones de: a) luz UV y b) luz visible	100
10.5	Absorción de Fenol en el composito PEG4M1	102
10.6	Degradación fotocatalítica de Fenol sobre el composito PEG4M1 bajo condiciones de: a) iluminación UV y b) luz visible.	104

Abreviaturas

Símbolo	Descripción
AA	Ácido acrílico
ATR	Reflectancia Total Atenuada
CA	Carbón Activado
DHI	5,6-dihidroindole
DHICA	Ácido 5,6-dihidroindol-2-carboxílico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DQO	Demanda Química de Oxígeno
k	Constante de velocidad de fotodegradación (min^{-1})
FTIR	Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Calidad
MBA	N-N'-Metilbisacrilamida
PAA	Poli(ácido acrílico)
PCC	Punto de Carga Cero
PEG	Polietilenglicol
POA's	Procesos de Oxidación Avanzada
UV	Ultravioleta
Vazo 64	2,2'- azobis (2-metilpropanonitrilo)
RhB	Rodamina B
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
Tg	Temperatura de transición vítrea
TRMC	Conductividad de Microondas Resueltas en el Tiempo

Resumen

Los procesos fotocatalíticos han sido considerados como un proceso verde emergente dado los diferentes propósitos en que se les ha usado, especialmente en el tratamiento de compuestos recalcitrantes. Actualmente, algunas investigaciones han sido dirigidas a la utilización de semiconductores capaces de aprovechar la luz solar. En este sentido, cobra especial interés el estudio de la melanina, un biopolímero considerado semiconductor orgánico que se cree podría ser potencialmente utilizado en dichos procesos debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas, tales como su fuerte absorción de luz en el intervalo UV-vis, marcadas propiedades redox y de fotorecepción. Por lo anterior, en la presente tesis se abordó el estudio de la melanina como fotocatalizador en la degradación del colorante Rodamina B (RhB) y la síntesis de compositos con base en melanina para su evaluación en la fotodegradación de dicho colorante.

En la primera parte del estudio se caracterizó la melanina a través de la determinación de su Punto de Carga Cero (PCC), análisis de Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo (FTIR), mediciones de Conductividad de Microondas Resueltas en el Tiempo (TRMC), y además se evaluó su capacidad de adsorber RhB y su fotosensibilidad. Dichas pruebas evidenciaron que en la melanina predominaron principalmente cargas negativas, las cuales favorecieron la adsorción del colorante. Además, los resultados de las pruebas de degradación de RhB mostraron que la melanina fue capaz de actuar como fotocatalizador en condiciones de luz UV y luz visible. Así mismo, se observó que el uso del 2-propanol aceleró la fotodegradación de la RhB, alcanzando, en 100 min, el 96 y 85% de degradación del colorante bajo iluminación UV y luz visible, respectivamente. En la segunda parte del estudio, se sintetizaron compositos con base en melanina y una matriz polimérica acrílica. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por FTIR, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), determinación de PCC, observaciones morfológicas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) e isothermas de adsorción de RhB. La inclusión de la melanina en los compositos fue homogénea y con una máxima capacidad de sorción de 183 mg

RhB/g; sin embargo, los materiales no mostraron actividad fotocatalítica de RhB bajo iluminación UV en las condiciones experimentales utilizadas. Finalmente, esta investigación muestra que es posible utilizar a la melanina como fotocatalizador en la fotodegradación de RhB aprovechando la luz solar.

PALABRAS CLAVES: Melanina, fotocatálisis, rodamina b, 2-propanol e hidrogeles.

Abstract

Photocatalytic processes can be considered as one of the emerging green processes because have been employed for different purposes, especially for treatment of recalcitrant compounds. Nowadays, the efforts in this area have been focused in using semiconductors able to use natural sunlight like energy source. Related to this subject, the melanin is a biopolymer considered an amorphous semiconductor; it exhibits a strong and broad absorption band in ultra violet-VIS (UV-VIS) range and marked redox properties.

Hence, it could have potential application like photocatalyst for contaminant degradation. Therefore, in this thesis the photocatalytic behavior of the melanin was studied by the degradation of Rhodamine B (RhB), as model pollutant. In addition, composites based in melanin were evaluated for RhB photodegradation.

In the first part, melanin was characterized by determination of their Potential Zero Charge (PZC), Infrared Spectroscopy (FTIR), TRMC measurements (Time-Resolved Microwave Conductivity), its ability to absorb RhB and photosensibility. The results showed that the melanin had predominantly negative charges then the dye RhB was absorbed on it. Afterwards, photodegradation test of RhB showed that melanin had ability to act like photocatalyst under UV and visible illumination. Besides, the photocatalytic degradation of dye was accelerated with addition of propan-2-ol, almost complete degradation of RhB, after 100 min under UV light (92%) and under visible light (85%). In the second part, composites based on melanin and polymeric acrylic matrix were synthesized. The obtained materials were characterized by infrared spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry (DSC), PZC, Scanning Electronic Microscopy (SEM). In addition, adsorption isotherms for RhB were obtained. Even when the inclusion of melanin, in the composite, was homogeneous and they show able to absorb RhB (183 mg RhB/g), these materials no showed any photocatalytic activity under UV light. This research shows that melanin can be used like photocatalyst during the photodegradation of RhB under natural sunlight.

KEY WORDS: Melanin, photocatalysis, rhodamine b, propan-2-ol and hydrogels.

1

Introducción

Muchas industrias como la textil, papelera, de plásticos y las dedicadas a la curtiduría, generan una gran cantidad de efluentes con un contenido importante de colorantes. Dichos colorantes, además de ser visibles en pequeñas concentraciones (10-20 ppm), si no reciben un tratamiento adecuado, antes de ser descargados a cuerpos de agua, pueden causar efectos adversos sobre los ecosistemas acuáticos. Por ejemplo, su acumulación en las aguas modifica el equilibrio normal del paso de luz e incrementa la cantidad de carbono orgánico disponible para la vida acuática, ocasionando la eutrofización de éstas. Dependiendo del tipo de colorante que se trate, los subproductos de su degradación pueden tener propiedades mutagénicas sobre los organismos acuáticos (Weisburger, 2002) y cancerígenas en seres humanos cuando se han movilizado en las cadenas tróficas (Chung & Cerniglia, 1992). Por ello, los tratamientos biológicos, físicos y fisicoquímicos para la remoción y degradación de estos contaminantes son cada vez más estudiados.

Algunas de las técnicas de separación física que se han usado para la remoción de colorantes son: sorción, coagulación-floculación, ultrafiltración y ósmosis inversa. La limitante, en general, que presentan estos métodos físicos es que solo transfieren de un lugar a otro el contaminante, haciendo necesario el acoplamiento de otros procesos (químicos o biológicos) para su degradación. Dentro de los métodos fisicoquímicos alternos que buscan la degradación de los contaminantes están los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's). Dichos procesos surgen como una estrategia para mejorar la eficiencia de la remoción de compuestos orgánicos junto con la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de las aguas residuales. Entre sus principales ventajas están: la degradación no selectiva de

una amplia variedad de compuestos orgánicos y la posibilidad de hacer uso de la luz solar. Algunos de los métodos de POA's incluye fotólisis, foto-Fenton, ozonólisis y fotocatalisis.

Cada uno de los POA's tienen sus peculiaridades, particularmente durante la fotocatalisis se requiere poner en contacto el contaminante de interés con el fotocatalizador en presencia de una fuente de energía adecuada, luz UV o visible. Las reacciones químicas implicadas en dicho proceso generarán especies reactivas (radicales OH^*) capaces de degradar compuestos orgánicos y transformarlos en compuestos inofensivos como CO_2 y H_2O . Los fotocatalizadores empleados hasta el momento pueden ser divididos en dos grupos: a) óxidos metálicos y sulfuros, b) compuestos orgánicos y complejos de éstos con especies metálicas (Marin, et al., 2012). Siendo el estudio de los semiconductores orgánicos uno de los temas más recurrente en las investigaciones actuales por la posibilidad de hacer uso de la luz solar.

Aunado a las ventajas ecológicas y económicas que representa el uso de semiconductores orgánicos no puede dejarse de lado su problemática relacionada con la estabilidad del catalizador, capacidad de dispersión en el medio y eficiencia frente a los semiconductores inorgánicos. Es por ello que, la búsqueda de nuevos semiconductores orgánicos y el estudio de los mecanismos implicados en la degradación de contaminantes además de ser un tema de estudio interesante, resulta por demás necesario. Al respecto, una molécula orgánica que ha llamado la atención de la comunidad científica debido a sus características únicas es la melanina.

McGuinness y colaboradores en 1974 reportaron que la melanina, un heteropolímero ampliamente distribuido entre seres vivos y humanos, actuaba como semiconductor. Estudios posteriores le atribuyeron a la melanina otras propiedades fisicoquímicas únicas como un amplio espectro de absorción (UV-VIS) y una marcada actividad redox (Felix et al., 1978). Previéndose así

aplicaciones en diversas áreas para la melanina, especialmente donde se requieran reacciones redox como en el tratamiento de aguas. Por lo anterior, en este trabajo se presenta el estudio de la melanina como fotocatalizador; la síntesis de compositos basados en melanina y la evaluación de éstos en la degradación de colorantes recalcitrantes. Cabe señalar que a la fecha de la escritura de la presente tesis no se ha localizado ninguna publicación o estudio concerniente al uso de la melanina como fotocatalizador en la degradación del colorante modelo Rodamina (B).

2

Antecedentes

2.1. Melanina

Las melaninas son un grupo de pigmentos naturales que se encuentra en los organismos vivos, están compuestas por indoles (compuestos que consisten de la unión de un anillo bencénico a un pirrol) y otros productos derivados de la oxidación de tirosina. Dentro de sus propiedades, se les ha atribuido una gran capacidad para absorber luz, lo que les permite cumplir con varias funciones biológicas incluidas la termorregulación, fotorrecepción, fotoprotección, camuflaje y pantalla, especialmente en vertebrados, en los cuales un tipo de melanina es el principal pigmento de su piel (Riley, 1997). En los seres humanos, las melaninas se localizan en piel, cabello, iris de los ojos, dentro del oído y en el cerebro. Siendo su principal función la de proporcionar protección contra el efecto dañino de los rayos UV de la luz solar. Las melaninas además de estar ampliamente distribuidas en el ser humano y el reino animal, también se han localizado en algunas plantas y bacterias, las cuales son capaces de producir un tipo de melaninas llamadas alomelaninas (Magarelli, et al., 2010). En este sentido, las diferencias en el tipo de melanina y la principal función que desempeñen en un organismo vivo dependerán básicamente de su estructura.

2.1.1 Estructura de la melanina

Aunque la estructura exacta de la melanina aún se desconoce debido a su complejidad, la estructura básica de la melanina usualmente es representada por grupos indólicos unidos covalentemente.

Una subclase de las melaninas, las eumelaninas, se cree que están compuestas de heteropolímeros de 5,6-dihidroindole (DHI), ácido 5,6-dihidroindol-2-carboxílico (DHICA) y unidades pirrólicas derivadas de su separación peroxidativa. En contraste, otro tipo de melanina, las feomelaninas incorporan en su estructura unidades de benzotiazina y benzotiazol que son producidas en lugar de DHI y DHICA en presencia del amino ácido L-cistina (Greco, et al., 2011). La proporción de estos componentes al final en la macromolécula varían dependiendo de la naturaleza de la melanina o la ruta de síntesis por la cual se haya obtenido. En la Figura 2.1, se muestran las estructuras representativas de los oligómeros de eumelanina y feomelanina.

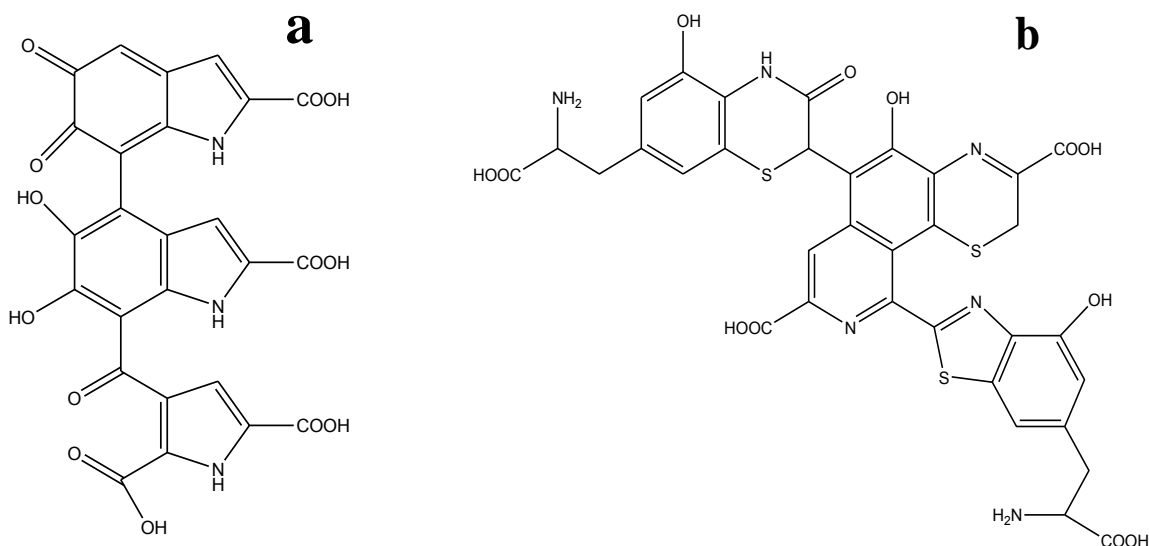


Figura 2.1. Estructura representativa del: a) oligómero eumelanina y b) oligómero feomelanina (Dadachova et al., 2007).

En relación a los principales constituyentes elementales de estos oligómeros, se sabe que las eumelaninas, cuya coloración va de café a negro, tienen un menor contenido de nitrógeno y azufre (6-9% N y 0-1% S), comparadas con las feomelaninas que por su alto contenido de azufre adquiere coloraciones de amarillas a rojizas (8-11% N y 9-12% S). Además, se ha reportado la existencia de un tipo intermedio de melaninas, las neuromelaninas compuestas por una

proporción 3:1 de feomelaninas/eumelaninas (Ito&Fujita, 1985; Wakamatsu, et al., 2003; Wakamatsu&Ito, 2002). Adicionalmente, estos heteropolímeros se pueden apilar para formar agregados con fuertes interacciones π - π , siendo la presencia de estos sistemas aromáticos los que se cree le proveen a la melanina sus propiedades eléctricas (Meredith et al., 2006). Ésta y otras propiedades únicas de la melanina se detallarán con mayor precisión en la sección siguiente.

2.2.2 Propiedades de la melanina

Desde el año 1972 McGinness y colaboradores sugirieron que la melanina sintetizada o aislada de sistemas biológicos podía actuar como un semiconductor amorfo, mostrando tener una alta conductividad eléctrica. Antes de este estudio solo se habían desarrollado dispositivos electrónicos con base en materiales inorgánicos que demostraran tener propiedades de semiconductor. Investigaciones posteriores demostraron el papel crucial de la melanina como un dispositivo electrónico (McGinness, et al., 1974), concebido como un transductor de diferentes tipos de energía que la convierten en un tipo de energía más fácil de utilizar.

Entre otras propiedades fisicoquímicas únicas de la melanina se encuentran su amplio espectro de absorción, desde el UV hasta el visible (debido al alto grado de conjugación de la molécula), su habilidad para atrapar radicales libres (convirtiéndolo en un poderoso antioxidante), su capacidad para actuar como intercambiador catiónico (della-Cioppa et al., 1998; Wang, et al., 2000), marcadas propiedades redox; especialmente las eumelaminas, ya que éstas pueden tomar parte en reacciones que involucran la transferencia de uno o dos electrones (Felix et al., 1978).

Uno de los efectos de la absorción de luz es la foto-oxidación del pigmento, por la cual aumenta el contenido de grupos carbonilo, cambiando las propiedades de absorción de la melanina, conocida como reacción de oscurecimiento de ésta (Riley, 1997). De este modo, el proceso de foto-oxidación genera radicales súper-

óxido (Sarna, 1984). Adicionalmente, la melanina presenta funciones aniónicas con grupos carboxilo y grupos hidroxilo desprotonados actuando como un poderoso quelante (Sarna, et al., 1976) con la capacidad de formar complejos con iones metálicos di- y tri-positivos (Felix et al., 1978). Los grupos carboxilo, quinoles, y amino en la melanina, han sido propuestos como los sitios de enlace con dichos iones (Bridelli & Crippa, 2008).

En relación a la mencionada propiedad eléctrica de la melanina, ésta presenta una conjugación extendida, esto es, los átomos de carbono en la cadena están unidos entre sí por una sucesión de enlaces simples y dobles de forma alternada. Debido a que los enlaces dobles tienen un par electrónico en orbitales de mayor movilidad (π), estos electrones pueden moverse en la cadena y consecuentemente, transmitir cargas electrónicas.

Además de las propiedades electrónicas, en el caso de semiconductores empleados en reacciones de fotodegradación de contaminantes, es importante considerar otros factores, tales como la banda prohibida. Un valor que es un referente para el éxito de procesos de degradación, usando semiconductores, es el denominado ancho de banda (*band gap*), el cual es la energía que necesita un electrón del semiconductor para ser promovido de la banda de valencia a la banda de conducción. Diversos autores, suponiendo el modelo de semiconductor amorfo en la melanina, han hecho estimaciones de este parámetro. Los valores reportados van desde 3.4 (Crippa, et al., 1978) hasta 1.2 ± 0.2 eV de acuerdo al modelos de Tauc (Grishchuk et al., 2002). Recientemente, otras mediciones sugieren que la melanina posee un band gap de 1.7 eV (Albuquerque, et al., 2005; Albuquerque, et al., 2006). Estas variaciones podrían deberse a los diferentes métodos de obtención de la melanina y el grado de purificación de las muestras, entre otras razones.

Hasta aquí se han enumerado las propiedades que hacen atractivo el estudio de la melanina; sin embargo, entre aquellas que hacen difícil su estudio experimental se encuentran: su baja solubilidad (Ridente, et al., 1993; Sarna, et al., 1986) y la heterogeneidad del biopolímero dependiendo de la fuente o el método de

obtención, sin dejar de lado los procesos de purificación involucrados. Pese a estas limitantes el uso de la melanina en diversas áreas ha ido en aumento, haciendo promisorio su aplicación en otras áreas no previstas hasta el momento.

2.2.3 Usos de la melanina

Actualmente, las melaninas son usadas en cosméticos (Mohorcic et al., 2007), como componente fotoprotector en cremas (Riley, 1997), en productos y tratamientos médicos. Ejemplo de aplicaciones médicas es el uso potencial de películas de melanina para aplicaciones en ingeniería de tejidos, debido a su biocompatibilidad y capacidad de biodegradación (Bettinger, et al., 2009). En la industria de la energía, una de las aplicaciones más prometedoras, dadas las propiedades fisicoquímicas, es su posible uso en celdas fotovoltaicas. En el tratamiento de aguas, la melanina de los micelios de hongos del género *Cladosporium* y *Aureobasidium pullulans* se ha utilizado experimentalmente en la eliminación de metales tóxicos (cadmio y cobre). El potencial uso de la melanina en los procesos de biosorción para la remoción de metales involucra la necesidad de inmovilizar o formar aglomerados de la biomasa (Fomina & Gadd, 2003).

En vista de la diversidad química de la melanina y sus propiedades, se prevé que se continúen desarrollando nuevas aplicaciones industriales para este biopolímero sobre todo en las áreas donde se requiera de alguna reacción redox como en el tratamiento de colorantes en efluentes industriales.

Cabe señalar que en el presente trabajo se hará uso exclusivamente de la eumelanina, refiriéndose a ella simplemente como melanina.

2.2. Colorantes

Todos los compuestos aromáticos absorben energía electromagnética, pero sólo aquéllos que absorben a una longitud de onda dentro del intervalo de luz visible (~350-700 nm) son los que reflejan color. Ellos están compuestos de grupos de átomos responsables del color, llamados cromóforos con sistemas de electrones deslocalizados, con dobles enlaces conjugados y auxocromos, cuyos grupos funcionales se caracterizan por donar electrones e intensificar el color (Christie, 2007). Los cromóforos más importantes son los tipo azo (-N=N-), carbonilo (-C=O), metino (-C=), nitro (-NO₂) y grupos quinónicos. Los auxocromos de mayor relevancia son los grupos amina (-NH₃); carboxílico (-COOH), sulfonato (-SO₃H) e hidroxilo (-OH). Así mismo, los auxocromos pueden pertenecer a diferentes grupos reactivos: ácidos, bases, mordientes, pigmentos, aniónicos, entre otros (Welham, 2000).

2.2.1 Clasificación y Estructura

Desde 1924 la Asociación Americana de Textiles y Colorantes ha publicado un índice de color, y en su cuarta edición estima que existen 27,000 colorantes comerciales. Los cuales pueden clasificarse con base en el color, la estructura química, y el método para la aplicación de color (dos Santos, et al., 2006). Basándose en el método de aplicación se catalogan 15 diferentes clases de aplicaciones: colorantes ácidos; reactivos; aniónicos; básicos; complejos metálicos; directos; mordientes; dispersos; "vat"; azoicos; solventes; pigmentos; de azufre; abrillantadores fluorescentes (van der Zee, 2002) -Figura 2.2-.

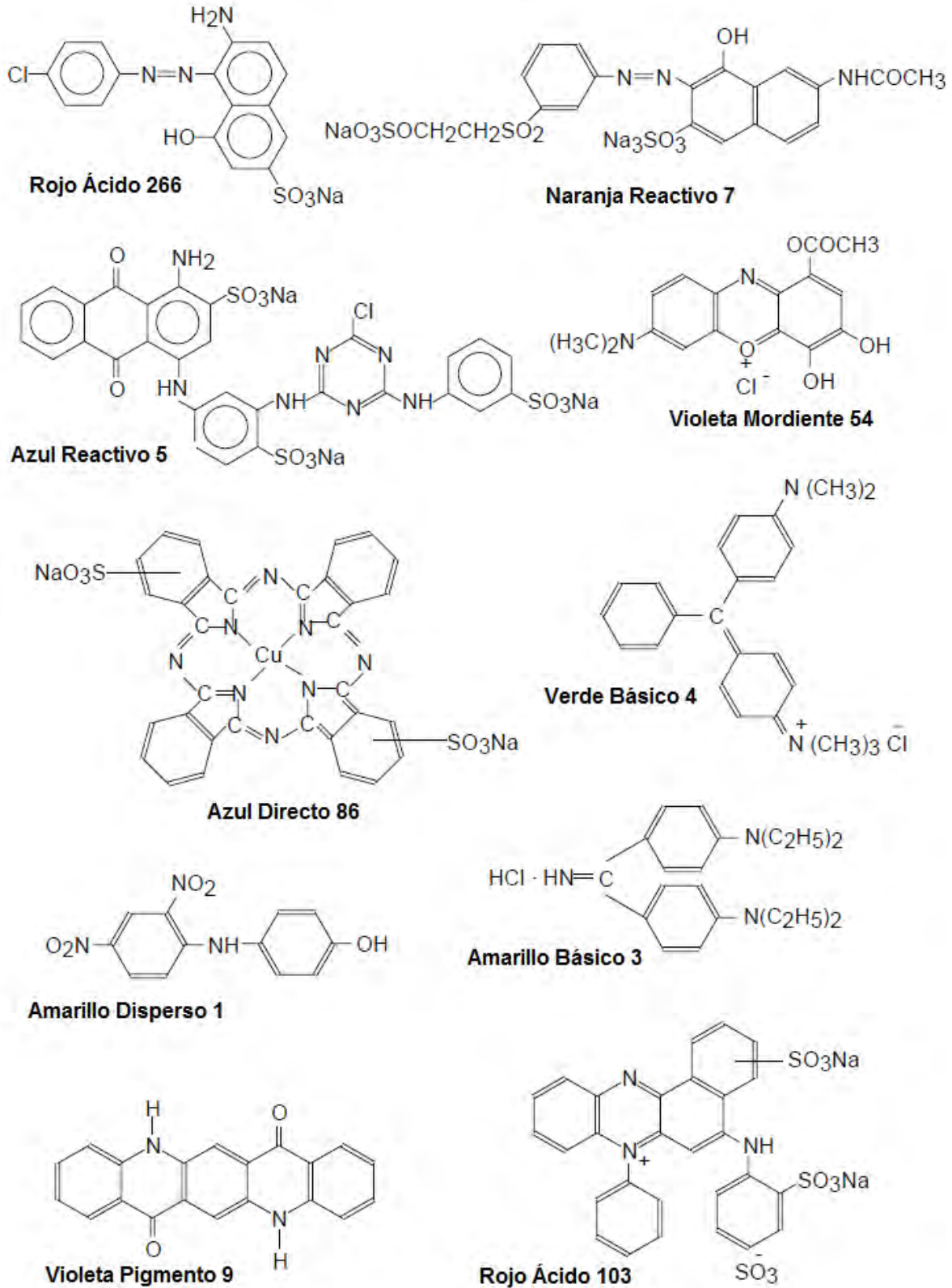


Figura. 2.2. Estructura química de varios colorantes.

2.1.2 Usos

Debido a la gran diversidad de colorantes que existen, sus usos y aplicaciones incluyen diferentes sectores industriales como la fabricación de textiles, alimentos, cosméticos y fármacos (dos Santos, et al., 2007). La industria textil por ejemplo demanda colorantes azo, éstos representan el 70% de los colorantes más usados durante la tinción de telas. Se estima que hasta un 50% de colorantes utilizados en este sector termina en las aguas residuales de esta industria debido al bajo grado de fijación en las telas (van der Zee, 2002). No obstante, en el estudio de los mecanismos de degradación de colorantes, generalmente, se opta por utilizar colorantes de los cuales se conozcan sus posibles intermediarios. Este es el caso del colorante RhB utilizado en la presente tesis como colorante modelo.

2.1.3 Rodamina B

La rodamina B (RhB), es un colorante catiónico de la clase de los xantenos, altamente soluble en agua y ha sido ampliamente usado como colorante textil y en productos alimenticios. También es un conocido trazador fluorescente y marcador biológico (Klut, Bisalputra, & Antia, 1988; Rani, Pitts, & Stewart, 2005; Rinne & Deacon, 1973; Sagoo & Jockusch, 2011). Debido a su amplio uso, su mecanismo de degradación ha sido estudiado previamente, conociéndose los productos de degradación (Wilhelm & Stephan, 2007; X. Zhao & Zhu, 2006). En la Figura 2.3 se muestra la estructura química de la RhB, en donde resalta la presencia de grupos carboxílicos, amino y metilo.

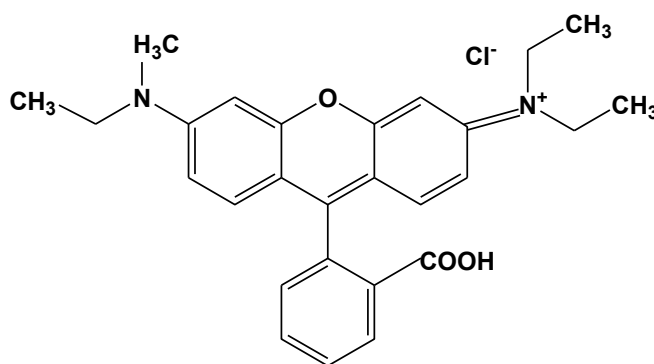


Figura 2.3. Estructura química de la RhB

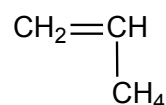
Dada la problemática de descargar los colorantes sin un tratamiento previo, una estrategia que se ha utilizado en años recientes es la inmovilización de partículas de un fotocatalizador en diferentes soportes (en la sección 2.4.1 se revisarán algunos ejemplos) y empleo en procesos fotocatalíticos. Además, desde un punto de vista económico es importante la retención y reutilización del fotocatalizador, de ahí el soportarles en matrices poliméricas. Aunado a lo anterior, estudios han verificado que estas matrices son capaces de adsorber una diversidad de colorantes (Li, et al., 2011; Şolpan, et al., 2008; Tang et al., 2009). Por lo anterior, a continuación se describirán brevemente aspectos en torno a los polímeros susceptibles de ser utilizados para tal fin.

2.3 Polímeros

Los polímeros son moléculas de masa molecular relativamente alta, su estructura consiste de una repetición múltiple de unidades derivadas a partir de moléculas de menor peso molecular, de acuerdo a la definición básica de la IUPAC (Hess et al., 2006).

Un polímero es una sustancia compuesta de moléculas caracterizadas por una repetición múltiple de una o más especies de átomos o grupos de átomos, llamados *monómeros*, unidos uno a otro en cantidades suficientes para conferirle un conjunto de propiedades únicas (Gedde, 1999). De este modo, un monómero es la sustancia de la que está hecha un polímero, el cual en el caso del polipropileno es el propileno (Figura 2.4). Al proceso mediante el cual el monómero es convertido en un polímero es conocido como polimerización, en donde las unidades repetidas, monómeros, están unidos entre sí por enlaces covalentes. Así una molécula con pocos monómeros es conocida como *oligómero*.

Monómero



Polímero

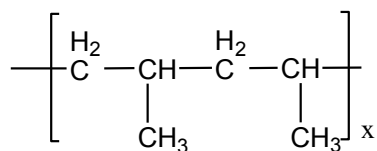


Figura 2.4. Estructura del monómero (propileno) y polímero termoplástico (polipropileno).

Entre los polímeros naturales figuran las proteínas, los ácidos nucleídos, la celulosa (polisacáridos) y el caucho (poliisopreno). La mayor parte de los polímeros sintéticos son compuestos orgánicos. Los ejemplos más comunes son el poli-hexametilenadipamina (nylon); el poli-etilenetereftalato (dacrón); y el poli-metilmecrilato (lucita o plexiglás) (Chang, 2003). Una de las reacciones de polimerización más comúnmente usadas en la síntesis de hidrogeles es la polimerización por radicales libres (descrita con más detalle en el Apéndice B).

2.3.2 Hidrogeles

Un hidrogel es una red polimérica entrecruzada que es capaz de absorber cantidades mayores a 10 g/g de adsorbato (Kabiri, et al., 2011). Estos polímeros se caracterizan por su alto peso molecular y su alto grado de entrecruzamiento. La mayoría de los hidrogeles responden a estímulos del medio tales como cambios en el pH, fuerza iónica (Xu et al., 2008), composición del solvente (Ma, et al., 2007), luz y campo eléctrico (Xiang & Chen, 2007). Dependiendo de las aplicaciones, se pueden generar compositos con base en hidrogeles capaces de mejorar las propiedades térmicas, mecánicas, ópticas y eléctricas de éstos. Por ejemplo, un estudio reportó que el uso de arcillas o arcillas organomodificadas afectaban positivamente las propiedades mecánicas de hidrogeles basados en poli(AMPS) y ácido acrílico-cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio (Liang, et al., 2000). Por lo tanto, la selección de los constituyentes del composito resulta esencial dependiendo de la aplicación.

2.3.2.2 Usos

El uso que se les ha dado a estos hidrogeles es diverso, incluyen músculos artificiales (Yang Liu et al., 2006), en agricultura (liberación controladas fertilizantes o pesticidas) (Y. Wang, Liu, Ni, & Xie, 2012), como material para vendar heridas (Kokabi, et al., 2007), en lentes de contacto (Ravi, et al., 2005), liberación controlada de fármacos (Liu, et al., 2008), sensores (Xu et al., 2008),

válvulas químicas (Sershen et al., 2005), adsorción de colorantes (Li et al., 2008) y de iones metálicos (Wang, et al., 2012), materiales ópticos transparentes (Haraguchi & Matsuda, 2005) y filtros, por mencionar algunos.

Otras aplicaciones para los hidrogeles, bases acrílicas mayormente, han sido para soportar al TiO_2 , un catalizador empleado en el tratamiento de colorantes. Aunque son pocos los trabajos al respecto, los resultados son prometedores porque los compositos son capaces de absorber en poco tiempo diversos colorantes y además logran promover reacciones de degradación. Las reacciones involucradas en este proceso serán abordadas en la siguiente sección. La Tabla 2.1 resume algunos trabajos relacionados al uso de los hidrogeles en el tratamiento de colorantes.

Tabla 2.1. Uso de hidrogeles en los procesos fotocatalíticos.

Composito	Colorante	Resultados	Referencias
Nanopartículas de TiO_2 inmovilizadas en Poli(vinilpirrolidona)/ácido acrílico	Rojo remazol- RB 133	Tasa de fotodegradación del 58% mayor comparada con partículas no soportadas	(Hafez, et al., 2005)
TiO_2 /poli [acrilamida-co-(ácido acrílico)]	Azul de metileno	87% de adsorción en 15 min 91% del total del colorante (5mg/L) fotodegradado en 40 min	(Kangwansupamonkon, et al, 2010)
TiO_2 dopado /poli(vinil alcohol)	Azul (61205) Naranja acridina (46005)	Remoción y fotodegradación de los colorantes catiónico y aniónico	(Im, et al., 2010)
TiO_2 /poli(alcohol vinílico)	Azul brillante R-250	Completa fotodegradación del colorante (50 mg/L) en 260 min	(Yun et al., 2011)

Tabla 2.1. (continuación). Uso de hidrogeles en los procesos fotocatalíticos.

TiO ₂ /Poli(N-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico)	Naranja de metilo	Fotodegradación 55.6% en 25 min Tasa de degradación de 75% después de 5 veces	(S. Q. Wang, et al., 2011)
Nano partículas de TiO ₂ atrapadas en alginato de Ca	Naranja de metilo Rojo metil Rojo azarina Efluentes de la industria textil	La velocidad de degradación fue dependiente de la estructura del colorante, adsorción del colorante.	(Harikumar, et al., 2013)

2.4 Métodos fisicoquímicos para el tratamiento de colorantes

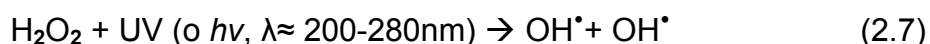
Algunas de las técnicas de separación física que se han usado para la remoción de colorantes son: sorción, coagulación-floculación, ultrafiltración y ósmosis inversa, entre otras. El método de adsorción para la remoción de color se basa en la afinidad de los compuestos por los materiales adsorbentes. La decolorización por adsorción está influenciada por factores fisicoquímicos como las interacciones adsorbato-adsorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH, área específica del adsorbente, concentración adsorbato y adsorbente (Crittenden & Montgomery Watson Harza, 2005). El carbón activado (CA) es el adsorbente más comúnmente utilizado en la remoción de colorantes con altas tasas de adsorción (Walker & Weatherley, 1997); sin embargo, su eficiencia dependerá del tipo de colorante y las características del efluente, tales como contenido de materia orgánica, pH, así como la presencia de otros contaminantes.

La coagulación-floculación es un método empleado en plantas de tratamiento donde puede ser un pre-tratamiento, pos-tratamiento o incluso el tratamiento principal (Gähr, et al., 1994; Marmagne & Coste, 1996). El principio de este proceso es la adición de un coagulante (sales de hierro, aluminio o magnesio) que neutralizan las cargas de las partículas, promoviendo así la interacción de las partículas con el coagulante. Posteriormente, se coagulan o forman *flocs* que precipitarán, siendo removidos del efluente por sedimentación. Dentro de los

inconvenientes del método están: la baja eficiencia de remoción, la demanda de una gran cantidad de compuestos químicos adicionales en el tratamiento y la producción de grandes volúmenes de lodos, los cuales deben ser tratados. La limitante en general que presentan los métodos físicos es que solo transfieren de un lugar a otro el contaminante, siendo necesario el acoplamiento de otros procesos (químicos o biológicos) para su degradación.

Dentro de los métodos fisicoquímicos alternos que buscan la degradación de los contaminantes están los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), los cuales involucran el uso de agentes oxidantes como ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), luz ultravioleta (UV) para cambiar el estado de oxidación del compuesto de interés -en este caso los colorantes- (Metcalf & Eddy, et al., 2003). Los agentes oxidantes pueden ser usados junto con catalizadores (Fe, Mn, Ti_2O , entre otros) de tal modo que se incremente la generación de radicales hidroxilo (OH^*), aumentando al mismo tiempo su poder de oxidación y logrando la completa mineralización de los contaminantes.

Un ejemplo de un POA es la exposición de agua que contiene H_2O_2 a luz UV. Donde el H_2O_2 seguirá la siguiente reacción de fotocatalisis:



En comparación con el proceso de ozonización, los procesos H_2O_2 /UV-C y Ti_2O /UV-A presenta tasas de decolorización de primer orden similares (entre 0.02-0.13), pero a un menor costo (Alaton, et al., 2002). Las tecnologías que utilizan la energía solar en este tipo de tratamientos resultan más atractivas por la reducción de costos. Cabe destacar que la principal ventaja que ofrecen los POA's es la completa mineralización de los compuestos orgánicos, aunado a la posible reducción de costos del tratamiento cuando es posible utilizar luz solar en dichos procesos.

Dentro de los POA's aparecen los procesos fotocatalíticos, los cuales surgen como una estrategia para minimizarla cantidad de Carbono Orgánico Total (COT) de los efluentes junto con la reducción de compuestos recalcitrantes. Entre las

principales ventajas que presentan este tipo de procesos están: la mineralización completa de compuestos de difícil degradación, no hay generación de lodos, reutilización y recuperación del catalizador, y la posibilidad de hacer uso de la energía solar. Por lo anterior, resulta sumamente atractivo estudiar las variables (temperatura, tipo y cantidad de catalizador, concentración y tipo de contaminante) que influyen en la obtención de fotocatalizadores y procesos altamente activos.

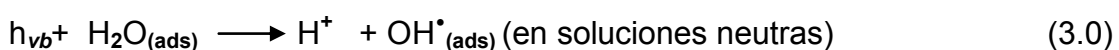
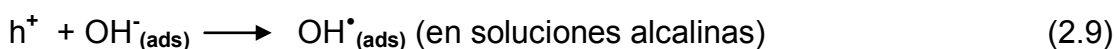
Finalmente, la elección del proceso para el tratamiento de colorantes dependerá de varios aspectos como el tipo de compuesto, composición de las aguas residuales, dosis y costos requeridos de los aditivos químicos, costos de operación, implicaciones ambientales y residuos generados.

2.4.1 Principios y aplicaciones de los procesos fotocatalíticos

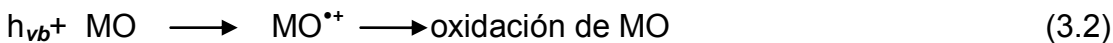
El proceso fotocatalítico se define como aquel en donde se tiene la participación de una sustancia o compuesto, con capacidad catalítica, es decir capaz de acelerar cierto proceso. Dicho proceso comienza cuando la partícula de un material semiconductor o catalizador es irradiada con una fuente de energía adecuada, en la cual un electrón (e^-) de la banda de valencia (vb) es promovido a la banda de conducción (cb) generándose en consecuencia un hueco (h^+) en la banda de valencia (Ec. 2.8).



Los huecos generados pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o por grupos OH^- superficiales formando radicales hidroxilo (OH^\bullet) adsorbidos en la superficie del catalizador (Ec.2.9-3.1).



Estos radicales libres son poderosos agentes oxidantes capaces de atacar la materia orgánica (MO) adsorbida en la superficie del catalizador. Incluso son capaces de degradar compuestos recalcitrantes hasta su mineralización en especies inofensivas (ejemplo CO₂, H₂O, etc.). Este proceso de descomposición se expresa en las Ecs.3.2 y 3.3.



Por otro lado, los electrones en la banda de conducción, libres o atrapados en la superficie del semiconductor tienen un potencial suficientemente negativo para reducir al O₂ adsorbido y formar el radical superóxido (Ec. 3.4)



La Figura 2.5 representa un esquema general de todas las reacciones antes descritas.

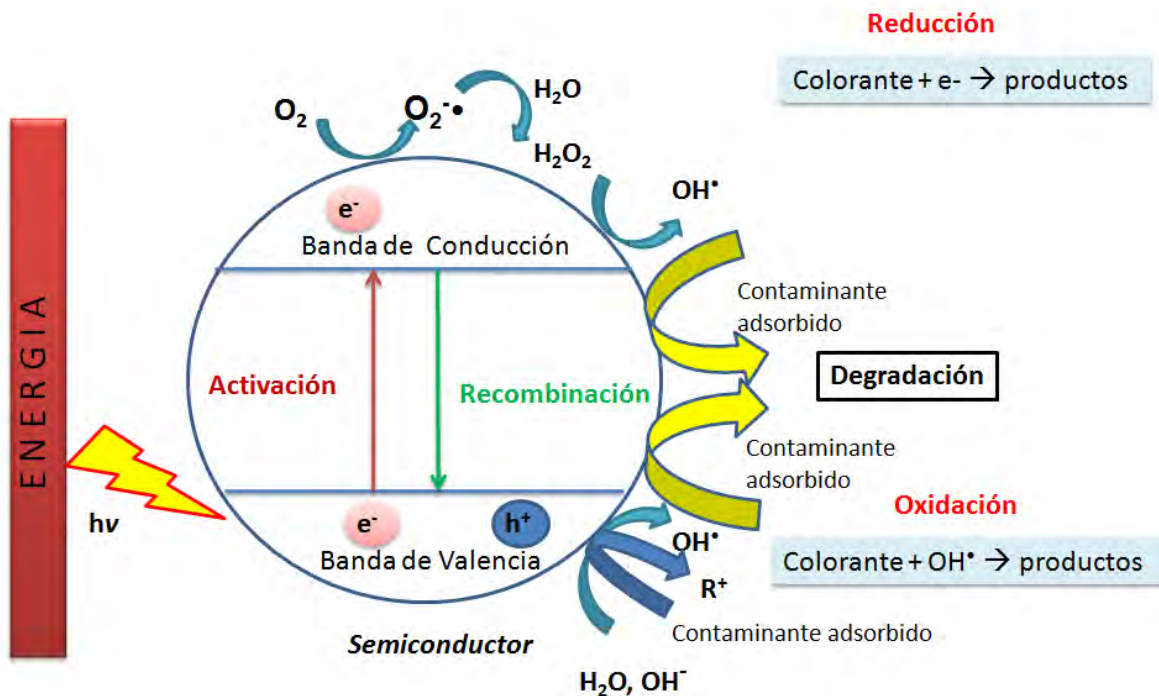


Figura 2.5. Mecanismo general de la fotocatalisis en la partícula de un semiconductor (Khataee & Kasiri, 2010).

En la literatura existen numerosos reportes acerca de la eficiencia y uso de diversos catalizadores para el tratamiento de colorantes. Principalmente, se ha estudiado al TiO_2 debido a que es un catalizador económico que exhibe una fotoactividad importante y es estable en soluciones acuosas. Sin embargo, solo puede absorber de un 2-3% de la luz solar porque únicamente es excitado con una radiación menor a 400 nm, adicionalmente presenta una baja eficiencia por la alta de recombinación entre el par electrón-hueco formado. Para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 se ha explorado varias estrategias, entre ellas se ha propuesto la deposición de metales nobles, (Ag, Pt, Pd y Au) (Mohapatra, et al., 2008; Sahoo, et al., 2005; D. Zhang, 2012; X. Zhang, et al., 2006), de transición (Zn, Cu) (Aarthi & Madras, 2007; Daneshvar, et al., 2004) y se ha utilizado en combinación con otros semiconductores (Vinodgopal, et al., 1996). Otra alternativa ha sido el uso de semiconductores orgánicos, los cuales poseen una fuerte absorción en el espectro visible. La sección siguiente abordará el estudio de este tipo de semiconductores. Por último, en la Tabla 2.2 se indican algunos estudios realizados en términos de la degradación de diferentes colorantes, utilizando distintos fotocatalizadores.

Tabla 2.2 Catalizadores usados en el tratamiento de colorantes.

Catalizador	Colorante	Resultados	Referencias
ZnO	Café ácido	Completa mineralización del colorante	Sakthivel et al.,
TiO_2	14	(5×10^{-4} mol/L) en 360 y 420 min de ZnO y TiO_2 , respectivamente	2003
Nanopartículas	Naranja	100% decoloración	Wong et al.,
$\text{TiO}_2\text{-Co}$	ácido 2	99% de mineralización(TOC) de 0.2mM del colorante en 150 min	2004
ZnO	Rojo remazol	Mayor a 70% de mineralización del colorante (100 mg/L) en 25 min	Akyol et al., 2004
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$	RhB	Se mejoró la actividad fotocatalítica del semiconductor bajo luz visible	Kowalska et a., 2008

Tabla 2.2 (continuación). Catalizadores usados en el tratamiento de colorantes.

SiC-TiO ₂	Índigo carmín Azul de metileno	Actividad fotocatalítica atribuida a la combinación de ambos semiconductores	Gómez-Solis et al., 2012
----------------------	-----------------------------------	--	--------------------------

2.4.2 Semiconductores orgánicos

El uso de los semiconductores orgánicos como fotocatalizador no es nuevo, en el pasado se han usado con varios propósitos entre los que se incluyen: la formación de enlaces C-C en síntesis orgánica (Fagnoni, et al., 2007), fotopolimerización (Aoi, T., 2008) o construcción de celdas solares (Yum, et al., 2008) y su uso en la descontaminación de agua y aire abarca apenas poco más de una década. Los beneficios ecológicos y económicos que se derivan de su aplicación, es que lo ha llevado a la comunidad científica a su estudio y aprovechamiento.

Al respecto, los semiconductores orgánicos pueden ser divididos en sales de pirilio, aromáticos, heteroaromáticos, clorinas, porfirinas y ftalocianinas. Algunos ejemplos de ellos son la sal trifenilpirilio, el antraceno, la antraquinona, la riboflavina, e incluso colorantes como el azul de metileno o rosa de bengala que son capaces de actuar como fotosensibilizadores (Marin et al., 2012). Un fotosensibilizador es un agente que puede absorber luz y subsecuentemente inicia un proceso fotoquímico o fotofísico alterando el sistema, sin que él sea consumido. En caso de alteraciones químicas, un fotosensibilizador puede considerarse como un fotocatalizador.

En general, la limitante que presentan estos semiconductores es que suelen carecer de robustez frente a los semiconductores inorgánicos, es decir, son consumidos durante las reacciones de degradación. La baja dispersión de los mismos y el grado de eficiencia también son otros aspectos que deben considerarse antes de su aplicación. No obstante, representan materiales por demás interesantes de ser estudiados sistemáticamente en aplicaciones tales como el tratamiento de agua aprovechando la luz solar como fuente de energía para el proceso de fotodegradación.

3

Justificación, Hipótesis y Objetivos

3.1 Justificación

A pesar de la preocupación por el aumento de descargas de colorantes y su impacto adverso en los ecosistemas, lo cierto es que estos compuestos seguirán produciéndose, y en mayor cantidad, conforme lo exija la creciente población mundial (dos Santos, et al., 2003). Lo que hace necesario el desarrollo de sistemas de tratamiento de aguas residuales adecuados y eficientes para este tipo de contaminantes. En este sentido, los procesos fotocatalíticos cobran especial interés debido a las ventajas que presentan sobre otro tipo de tratamientos fisicoquímicos y biológicos. Entre las principales ventajas de los procesos fotocatalíticos están: su capacidad de generar especies reactivas, no involucra únicamente la transferencia de masa, no hay generación de lodos, pueden llevarse bajo condiciones medio ambientales y son capaces de llevar a cabo la completa mineralización de compuestos recalcitrantes (Kabra, et al., 2004). Sin embargo, los catalizadores actualmente más utilizados (principalmente el TiO_2) también presentan desventajas, algunas de ellas son las limitaciones en la penetración de la luz, uso lámparas de luz UV, altas tasas de recombinación, pérdida de las partículas catalizadoras y el problema de su separación del agua tratada (Gupta & Suhas, 2009). Por lo anterior, se han explorado el uso de diferentes materiales fotocatalíticos como son los semiconductores orgánicos (Yan, et al., 2010). Estos ofrecen la posibilidad de hacer uso de la energía solar

debido a la modificación de su band gap, lo que se refleja en un menor costo del tratamiento de los compuestos de interés.

A este respecto, un semiconductor orgánico que ha llamado la atención de la comunidad científica es la melanina. A la cual se le atribuyeron características conductoras por grupos aromáticos en su estructura por primera vez en 1974 (McGinness, et al., 1974). La melanina es un biopolímero con características únicas, su capacidad de absorber energía en un amplio espectro electromagnético (desde el UV hasta el visible) y sus propiedades como fotoconductor (Crippa *et al.*, 1978) son solo algunas. Adicionalmente, su estructura posee grupos hidroxilo, carboxílicos y quinónicos asociados a la reducción de una diversidad de contaminantes, entre los que se incluyen los colorantes (dos Santos et al., 2007).

A la fecha, no se ha encontrado evidencia del uso de la melanina como fotocatalizador, ni de la obtención de compositos poliméricos (con base en melanina) que tengan capacidad de favorecer procesos de degradación de contaminantes recalcitrantes. Por lo que, la inmovilización de la melanina en una base acrílica que logre remover contaminantes y al mismo tiempo favorecer procesos de degradación del mismo, es interesante y relevante de investigar, con la finalidad de entender dichos procesos. En consecuencia, en este trabajo se presenta el estudio de la actividad fotocatalítica de la melanina en la degradación de RhB, un colorante ampliamente utilizado en la industria textil. Así mismo, se reporta el comportamiento fotocatalítico de compositos con base en melanina y una matriz acrílica en la degradación del mismo colorante.

3.2 Hipótesis

- La estructura química de la melanina favorecerá las reacciones redox que promuevan la degradación de un colorante catiónico, como lo es RhB, en un proceso fotocatalítico bajo condiciones de luz visible.

- La inclusión de melanina en matrices poliméricas base acrílica, dará lugar a compositos con propiedades redox capaces de adsorber y degradar colorantes recalcitrantes catiónicos.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo General

Evaluar la actividad fotocatalítica de la melanina para degradar un colorante recalcitrante como la RhB. Posteriormente realizar la síntesis de un composito con base en melanina y un polímero acrílico para evaluar su capacidad en la degradación de dicho colorante.

3.3.2 Objetivos Particulares

- Evaluar la capacidad de sorción del colorante RhB por parte de la melanina y estudiar su actividad fotocatalítica en la degradación de RhB, en condiciones de luz UV y visible.
- Establecer las condiciones (cantidad de fotocatalizador, momento de adición, etc.) y aditivos necesarios (agente solubilizante, entrecruzante, etc.) para llevar a cabo la síntesis de compositos con base en melanina.
- Caracterizar fisicoquímicamente a los compositos obtenidos con la finalidad de correlacionarlo con su desempeño.
- Evaluar la capacidad fotocatalítica de los compositos sintetizados para la degradación de RhB.
- Proponer el posible mecanismo de fotodegradación de la RhB utilizando la melanina como fotocatalizador.

4

Metodología Experimental

4.1 Materiales

La melanina (99% de pureza) y el monómero ácido acrílico (AA) -pureza 99%-, fueron comprados a Sigma Aldrich. Como iniciador para la síntesis de hidrogeles se utilizó el 2,2'- azobis (2-metilpropanonitrilo), también llamado vazo 64 (Dupont) y como entrecruzante se utilizó la N-N'-Metilbisacrilamida (MBA) de Sigma Aldrich. También, se utilizó polietilenglicol (PEG) de peso molecular promedio 200 y 400 comprado en Merck. Los contaminantes modelo: RhB (99% de pureza) y Fenol fueron adquiridos en Fluka. Todos los reactivos se utilizaron tal cual se recibieron.

4.2 Estudio de la melanina

En seguida se detalla la metodología y técnicas empleadas en la caracterización de la melanina, dentro de las cuales se incluyen análisis por espectroscopía FTIR, determinación del Punto de Carga Cero (PCC), evaluación de su fotosensibilidad, mediciones de TRMC y adsorción del colorante RhB. De igual manera, se describe la metodología que se utilizó para evaluar el comportamiento fotocatalítico de la melanina.

4.2.1 Caracterización de la melanina

4.2.1.1 Espectroscopía por Infrarrojo (FTIR) de la melanina

Se investigaron los principales grupos funcionales que contenía la melanina mediante FTIR utilizando un espectrofotómetro Nexus 470 (Nicolet, Waltham, USA). Para lo cual, 100 mg de KBr fueron mezclados con 1 mg de melanina y posteriormente puestos a secar durante 4 h a 50°C. A continuación se prepararon cápsulas con la mezcla y se llevaron a cabo 64 barridos en el intervalo espectral de 600 a 40000 cm^{-1} utilizando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

4.2.1.2 Punto de Carga Cero (PCC) de la melanina

El punto de carga cero (PCC) de la melanina se determinó siguiendo la técnica de slurry pH, para lo cual se varió la cantidad de masa adicionada a 25 mL de agua desionizada previamente desgasificada con nitrógeno durante 5 min. Las mezclas obtenidas se agitaron continuamente a 150 rpm y 25°C por 3 días en una incubadora orbital INO. Al cabo de ese tiempo se registró el pH de las muestras (potenciómetro Termo Scientific, Orion 5 Star) y se graficó pH vs masa. Se registró el pH correspondiente al PCC cuando el cambio de pH respecto a la masa se volvió asintótico. De igual modo se determinó el PCC para los compositos.

4.2.1.3 Fotosensibilidad de la melanina

El objetivo de esta prueba es establecer si la melanina es fotosensible, es decir, se fotodegrada o sufre alguna alteración en su estructura por su interacción con la luz UV. Para ello, 3 mL de una solución de 10 ppm de melanina fue irradiada con una lámpara de luz UV y flujo de oxígeno. El valor de pH fue controlado usando buffers de fosfatos, preparados con una mezcla de diferentes volúmenes de 0.3 M de NaH_2PO_4 y 0.3 M Na_2HPO_4 . Posteriormente, en diferentes intervalos de tiempo se midió el espectro de absorción de la melanina utilizando espectroscopia UV-vis

con un espectrofotómetro (UV-Vis Cary 60 de Agilent Technologies, modelo G6860A).

4.2.1.4 Estudio de Conductividad de Microondas Resultas en el Tiempo (TRMC)

La técnica de TRMC o “conductividad de microondas resueltas en el tiempo” (Time Resolved Microwave Conductivity Method) es una herramienta útil en el estudio de la dinámica de los portadores de carga generados durante un proceso fotocatalítico. Los principios de la técnica de TRMC han sido ampliamente descritos en estudios previos (Colbeau-Justin, et al., 2003). Esta técnica se basa en la medición de variación en la potencia de microondas reflejadas por una muestra, $\Delta P(t)$, inducida por un pulso de radiación. La diferencia relativa $\Delta P(t)/P$ puede ser correlacionada, para pequeñas perturbaciones de conductividad, a la diferencia de conductividad $\Delta\sigma(t)$ considerando la siguiente Ec. 4.1:

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A e \sum_i \Delta n_i(t) \mu_i \quad (4.1)$$

donde Δn_i es el número de exceso de portadores de carga generados i al tiempo t y μ_i movilidad. La sensibilidad del factor A es independiente del tiempo, pero depende de la frecuencia de las microondas y la conductividad de la muestra.

La información más relevante que se puede obtener de esta técnica incluye información sobre: la dinámica de la recombinación de los portadores de carga; su tiempo de vida y atrapamiento. Por lo que, en numerosos estudios se ha utilizado con el propósito de estudiar los mecanismos involucrados en la actividad de fotocatalizadores inorgánicos (Colbeau-Justin & Valenzuela, 2013). Los principales datos proporcionados por la técnica de TRMC es el valor máximo de la señal (I_{max}), la cual refleja el número de exceso de portadores de carga generados por el pulso UV y el decaimiento debido a la relajación.

Considerando el tipo de información que esta técnica nos da a conocer acerca de la fotoactividad de un catalizador, se hicieron las respectivas mediciones a la melanina. Para ello, se colocaron unos cuantos mg de melanina en polvo (tal como se recibió) sobre una placa de vidrio y a continuación se hizo pasar un haz de luz a diferentes longitudes de onda: 310, 410, 500 y 600 nm. Por último, se midió la dinámica de los electrones de la melanina tomando como referencia al catalizador comercial de TiO_2 (Degussa P-25).

4.2.1.5 Adsorción de Rodamina B

Pruebas preliminares de la actividad fotocatalítica mostraron que la melanina tenía la capacidad de adsorber el colorante modelo RhB. Por lo que, previo a estos experimentos se saturó completamente a la melanina y usando la técnica de equilibrio de adsorción se determinó la capacidad de adsorción de la misma. Primero, se preparó una solución de RhB (1×10^{-4} M) que se puso en contacto con 1 g/L de melanina. La solución se mantuvo en agitación y en ausencia de luz por 3 h. Posteriormente, la solución fue centrifugada y el precipitado una vez seco (50°C por 14 h) se volvió a poner en contacto con nueva solución de RhB (misma concentración) para un segundo ciclo de sorción. La concentración inicial y al equilibrio de la cantidad de RhB adsorbida fue medida espectrofotométricamente para determinar la capacidad de adsorción por un balance de masa usando la siguiente relación Eq. (4.2):

$$q_e = V(C_o - C_e)/M \quad (4.2)$$

donde q_e es la capacidad de adsorción (mg g^{-1}); V es el volumen de la solución de RhB (L); C_o y C_e son la concentración inicial y al equilibrio de RhB (mg RhB L^{-1}), respectivamente; y M el peso (g) de la melanina.

4.2.2 Actividad fotocatalítica de la melanina sólida

4.2.1.1 Pruebas de fotodegradación de Rodamina B

La actividad fotocatalítica de la melanina se estimó mediante la degradación de RhB. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de 10 mm paso de luz (capacidad 3.5 mL) que contenía: 1 g/L del catalizador saturado, en este caso melanina; colorante modelo, 10^{-4} M de RhB, y 100 μ L de 2-propanol. La suspensión fue agitada magnéticamente e iluminada con luz UV-vis (lámpara LOT Oriel Tipo LSM30Z, potencia máxima 500 W) y luz visible colocando un filtro de 400 nm, durante 60 min con flujo de oxígeno. Para determinar la concentración de RhB a lo largo del tiempo, se tomaron alícuotas de 0.4 mL y se obtuvo el espectro de absorción mediante espectrofotometría UV-Vis. El sistema de reacción fotocatalítica usado se muestra en la Figura 4.1. Adicionalmente, se evaluó el porcentaje de degradación del colorante debido a fotólisis. Para lo cual bajo las mismas condiciones antes descritas se llevo a cabo la reacción, pero sin la adición de melanina. También se condujeron experimentos sin el uso de 2-propanol que tuvieron como propósito conocer su papel en la fotodegradación de RhB.

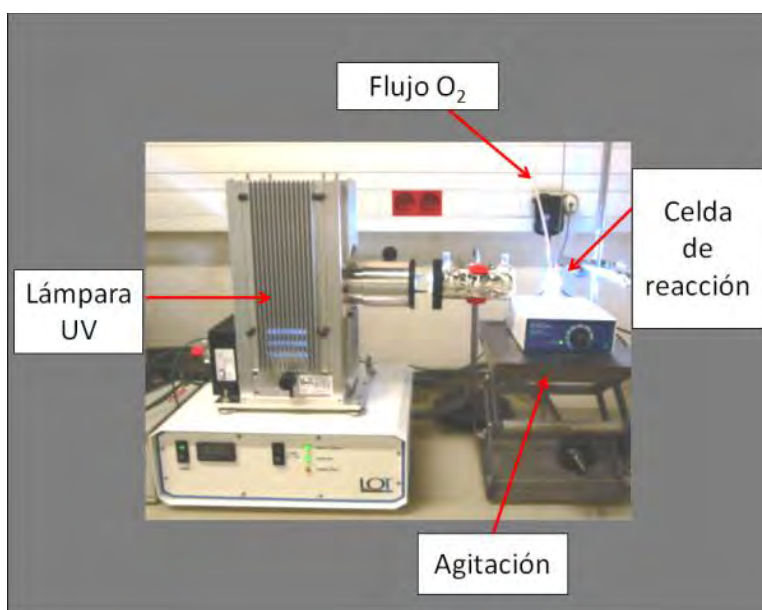


Figura 4.1. Sistema de reacción fotocatalítico.

Por último, la degradación fotocatalítica fue expresada como C/C_0 , donde C_0 es la concentración inicial de RhB y C es la concentración de RhB al final de la fotodegradación en un determinado periodo de tiempo. Mientras que el % de degradación se calculó usando la Ec. (4.3).

$$\% \text{ Degradación} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) * 100 \quad (4.3)$$

4.2.3 Actividad fotocatalítica de la melanina soluble

Con el propósito de evaluar la actividad fotocatalítica de la melanina soluble en PEG se llevaron a cabo pruebas de fotodegradación de RhB. Para lo cual, 10 mg de melanina fueron adicionados a 1 mL de PEG (peso molecular 400) y sonicados durante 30 min. Posteriormente, la disolución fue agregada a 9.6 mL de una solución de RhB (10^{-4} M) y 344 μ L de 2-propanol que se mantuvieron en agitación durante 24 h en ausencia de luz. Seguidamente, la solución fue iluminada (UVP-Ultra Violet Products Upland, CA, USA, con una frecuencia de 60 Hz, $U = 2115$ V, $I = 0.16$ A, nominal) y mantenida en agitación con flujo de oxígeno durante 5 h. Finalmente, se tomaron alícuotas de 1 mL de la solución en intervalos regulares de tiempo durante 5 h con dos alícuotas adicionales a las 7 y 9 h, y por espectrofotometría UV-vis (Thermo Scientific, Genesys 10UV) se determinó la cantidad de RhB.

4.3 Estudio de los compositos

La metodología a continuación descrita incluirá la síntesis de los compositos con base en melanina, así como las pruebas hechas para la caracterización de estos materiales. Dentro de estas pruebas están: hinchamiento en agua, desorción de melanina de la matriz polimérica, análisis DSC, observaciones morfológicas por SEM y finalmente, isotermas de adsorción de RhB. Posteriormente, se describen

las pruebas utilizadas para evaluar la actividad fotocatalítica de los compositos con base en melanina.

4.3.1 Síntesis de compositos

4. 3.1.1 Síntesis de compositos con base en melanina

Los compositos se sintetizaron por el mecanismo de polimerización por radicales libres en solución. El sistema de reacción estuvo constituido por un matraz de 250 mL de tres bocas, una columna de reflujo, termómetro y placa de calentamiento con agitación magnética (Figura 4.2). Una vez que la solución (10 g de ácido acrílico (AA) y 90 mL de agua desionizada) alcanzó 70°C se adicionó el agente iniciador de la reacción (Vazo 64) en una relación de 1% en peso respecto a la cantidad de AA. El resto de los reactivos y cantidades empleadas en la polimerización fueron: 0.65% p/p de entrecruzante, y melanina en 1 y 0.25% respecto al monómero AA. Se probó adicionar la melanina en diferentes tiempos durante la síntesis: antes del iniciador, después del entrecruzante y en mezcla con este último. Adicionalmente, se prepararon compositos neutralizados al 10% con NaOH 1 M. Por último, se sintetizaron hidrogeles control sin la adición de melanina para conocer su efecto sobre los compositos. Por último, los compositos e hidrogeles fueron lavados con agua desionizada y secados por 3 días a una temperatura de 80°C.

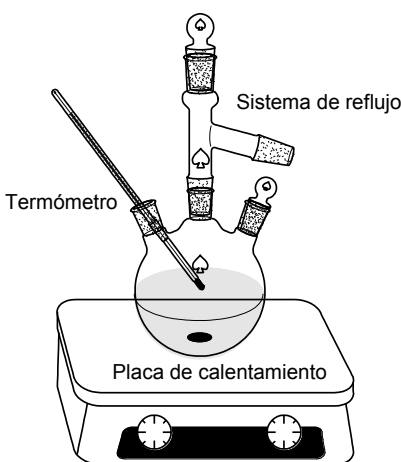


Fig. 4.2. Sistema de síntesis de compositos.

4.3.1.2 Síntesis de compositos con base en melanina y PEG

Para la síntesis de compositos con base en melanina y PEG, el sistema de reacción fue el mismo que el descrito en la sección anterior. El uso del PEG en estos compositos está justificado por tratarse de un poliéter con gran afinidad por el agua y propiedades interesantes para ser usado como biomaterial (Gayet & Fortier, 1996).

Previo a las reacciones de síntesis, se sonicaron durante 30 min 1 y 10 mg de melanina en 0.5 y 1 mL de PEG, respectivamente. La solución que contenía melanina soluble en PEG (peso molecular 200 y 400, por separado), se agregó durante la síntesis del composito antes del agente entrecruzante. Para estos compositos también se prepararon hidrogeles control, sin melanina, y como en el caso anterior, los compositos y sus controles fueron lavados y puestos a secar antes de ser utilizados.

4.3.2 Caracterización de los compositos

4.3.2.1 Pruebas de hinchamiento

Para realizar las pruebas de hinchamiento los compositos fueron lavados con agua desionizada y secados a 80°C durante 72 h. Se pesaron 0.1 g de los compositos y se introdujeron en una bolsa de té, después la bolsa se introdujo en un vaso de precipitado de 200 mL con 100 mL de agua desionizada, ajustando su pH a diferentes valores (4, 6 y 8). Cuando fue necesario se ajustó el pH de las soluciones con NaOH 0.01N y HCl 0.1 N en el transcurso de las mediciones, de tal manera que se mantuviera el valor de pH inicial. El peso de las muestras fue registrado hasta alcanzar el equilibrio. Cada experimento se hizo por duplicado y el porcentaje de hinchamiento se calculó usando la Ec. (4.4).

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100 \quad (4.4)$$

4.3.2.2 Desorción de la melanina de la matriz polimérica

Una solución de 50 mL de agua destilada y 1g/L del composito nombrado PEG4M1 (PEG 400 y 1 mg melanina) se mantuvo en agitación constante durante 3 h para evaluar si la melanina salía de la matriz polimérica. Mediante espectrofotometría UV-Vis se analizaron los cambios en el espectro de absorción de la solución preparada en diferentes intervalos de tiempo.

4.3.2.3 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis de calorimetría se hizo utilizando, un flujo de 50.0 mL/min de nitrógeno, en un equipo DSC Q50 (TA Instruments) y con las siguientes rampas de temperatura:

1. Equilibrio -80°C
2. Primer rampa @ 10°C/min hasta 210.00 °C
3. Equilibrio a -80°C
4. Segunda rampa @ 10.00 °C/min hasta 210.00 °C
5. Equilibrio a 40°C

Para el análisis de resultados se consideró el segundo ciclo de calentamiento descartándose el primero que funcionó exclusivamente para borrar el historial térmico del material, y asegurar la eliminación de trazas del disolvente y agua absorbida. La cantidad de muestra empleada fue entre 8 y 10 mg.

4.3.2.4 Observaciones morfológicas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y análisis FTIR

La superficie de los compositos nombrados PEG2M1 y PEG4M1 fueron examinados usando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo ESEM QUANTA 200, marca FEI. Las muestras se hincharon por 12 h y se cortaron en pequeñas piezas que se montaron en una superficie de metal para ser analizadas. Para el análisis mediante FTIR se utilizaron compositos secos, a los cuales se les

hicieron pasar 64 barridos en un intervalo espectral de 600 a 4000 cm^{-1} empleando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

4.3.2.5 Isotermas de adsorción de Rodamina B

Con la finalidad de conocer la cantidad máxima de RhB que son capaces de adsorber los compositos sintetizados, se llevaron a cabo experimentos de adsorción en lote mediante el siguiente procedimiento. En viales de polipropileno de 50 mL se colocó una masa constante de 0.02 g de los materiales sintetizados y se adicionaron 25 mL de RhB con diferentes concentraciones, de 50 a 400 mg/L. Los viales se mantuvieron en agitación constante y 25°C hasta alcanzar el equilibrio. Los experimentos se hicieron utilizando un buffer de fosfatos para mantener el pH en 6.0 y también se llevaron a cabo experimentos sin control de pH. Las concentraciones iniciales de RhB fueron determinadas por espectroscopía UV-vis. La cantidad del colorante removido se calculó mediante el balance de masa descrito por la Ec. (4.2). Por último, las isotermas se hicieron por duplicado y los resultados mostrados son el promedio de las mismas.

4.3.3 Actividad fotocatalítica de los compositos

Se evaluó la capacidad fotocatalítica de los compositos basados en melanina mediante la degradación de RhB. Dado que la cantidad de melanina dentro de los materiales no es comparable con la utilizada previamente en el estudio de su actividad fotocatalítica, fue entonces la capacidad de sorción de colorante la que determinó la cantidad de composito empleada en las reacciones de degradación. Adicionalmente, para esta prueba se seleccionó al mejor material en función de sus características mecánicas e hinchamiento y se trabajó en condiciones de luz UV, en la cual se obtuvieron las mejores tasas de degradación en los experimentos previos con melanina. Así mismo, considerando posibles problemas

de difusión del contaminante dentro del material polimérico se hicieron pruebas hasta por 5 h.

Por lo anterior, el composito PEGM10 y el PAA fueron primeramente saturados con el colorante RhB. Para ello, se adicionaron los materiales (2 g/L) a 100 mL de una solución de RhB (130 ppm) preparada con agua destilada, estos materiales se mantuvieron en agitación constante y ausencia de luz durante 24 h. Una vez que éstos alcanzaron el equilibrio de sorción, fueron adicionados a un vaso de precipitado de 200 mL que contenía 96.7 mL de RhB (130 ppm) y 344 μ L de 2-propanol. A continuación, la suspensión fue agitada magnéticamente e iluminada con luz UV (UVP-Ultra Violet Products Upland, CA, USA, con una frecuencia de 60 Hz, $U = 2115$ V, $I = 0.16$ A) y flujo de oxígeno durante 5 h. En intervalos regulares de tiempo se tomaron alícuotas de 1 mL que fueron centrifugadas por 30 min a 16,000 rpm (microcentrifuga LABNET). Seguidamente fueron analizadas por espectrofotometría UV-vis y usando una celda de cuarzo (5 mm paso de luz) se midió la concentración de RhB en solución. Con la finalidad de conocer el papel del 2-propanol en la fotodegradación de RhB se llevó a cabo un experimento como el descrito anteriormente, pero en su ausencia. Cabe señalar que no se utilizó ningún buffer para controlar el pH en los experimentos y únicamente se midió el pH de las reacciones al inicio y al final.

5

Resultados

A continuación se muestran y discuten los resultados obtenidos a lo largo del trabajo realizado en el contexto de la presente tesis. En primera instancia, se presentan los resultados concernientes a la melanina, que incluyen su caracterización y su evaluación como fotocatalizador. Posteriormente, se aborda la síntesis de compositos con base en melanina e igualmente su caracterización y evaluación de su comportamiento fotocatalítico.

5.1 Caracterización de la melanina

5.1.1 Estudios de Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La melanina fue caracterizada mediante espectroscopía de absorción de infrarrojo, con la finalidad de determinar los grupos funcionales presentes en ésta. El espectro infrarrojo de la melanina es mostrado en la Figura 5.1. En esta Figura se encontraron señales en el intervalo de $3600\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a vibraciones de estiramiento (O-H y N-H) de ácidos carboxílicos, fenoles y sistemas pirrolícticos. El pico en 1716 cm^{-1} es asignado a las vibraciones de flexión de dobles enlaces del C=O (COOH), así como a dobles enlaces carbono-carbono. En 1616 cm^{-1} se encontró un pico significativo asociado a quinonas, pirroles y tiopirroles (M. Tatsuda, et al, 1987). También las flexiones OH de los grupos fenólicos y carboxílicos estuvieron presentes alrededor de 1295 cm^{-1} . Enlaces de hidrógeno se encontraron alrededor de 780 cm^{-1} . Las señales asociadas al espectro de IR de la melanina, encontradas en este trabajo, también han sido documentadas por otros investigadores (Draeos, 1996; Magarelli, et al., 2010). La diversidad de

señales es indicativa de la complejidad de la estructura de la melanina, la cual, como ya se mencionó en el capítulo de antecedentes, aun es tema de estudio. No obstante, en el caso de la melanina aquí analizada, se puede decir que prevalecen los grupos hidroxilo (-OH) y los carbonilos asociados al ácido carboxílico.

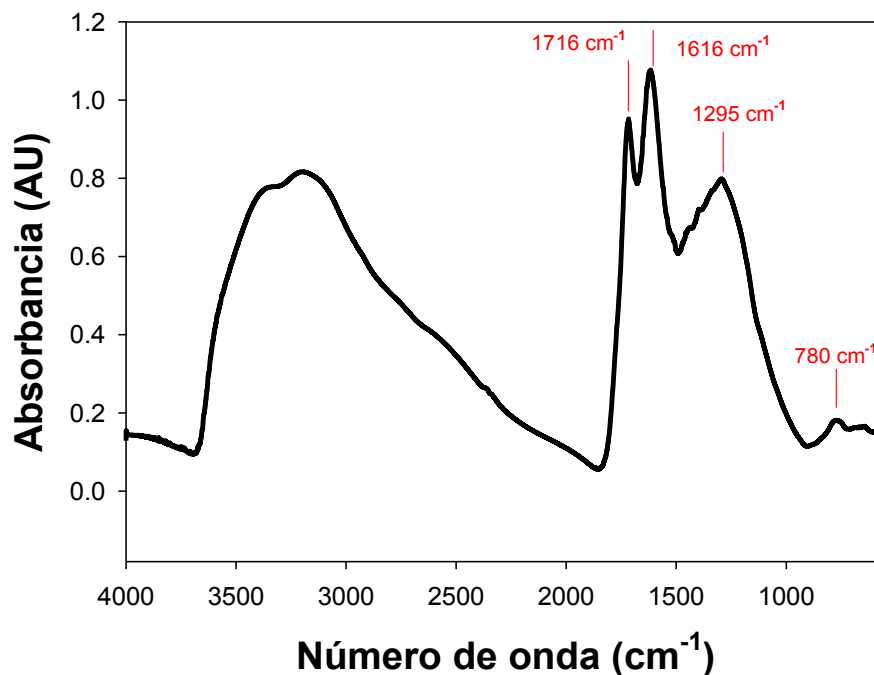


Figura 5.1. Espectro IR de la melanina.

Con la finalidad de conocer la carga de las especies que prevalecían en la melanina se determinó el Punto de Carga Cero de la misma. En la sección siguiente se discuten los resultados obtenidos, al respecto.

5.1.2 Punto de Carga Cero (PCC)

El PCC es el valor de pH en donde se encuentran en equilibrio las cargas positivas y negativas en la superficie del material analizado, su importancia estriba en que dependiendo de su valor el material exhibirá capacidad para interaccionar con otros materiales. En el caso de la melanina se determinó el PCC a un pH de 3.54 (Figura 5.2). De tal forma que por encima de este pH, la superficie de la melanina

estará predominantemente de forma negativa, y por tanto con mayor capacidad para tener interacción con especies catiónicas. Por el contrario, debajo de este pH la melanina difícilmente interaccionará con especies negativas, debido a repulsiones electrostáticas que estarían presentes.

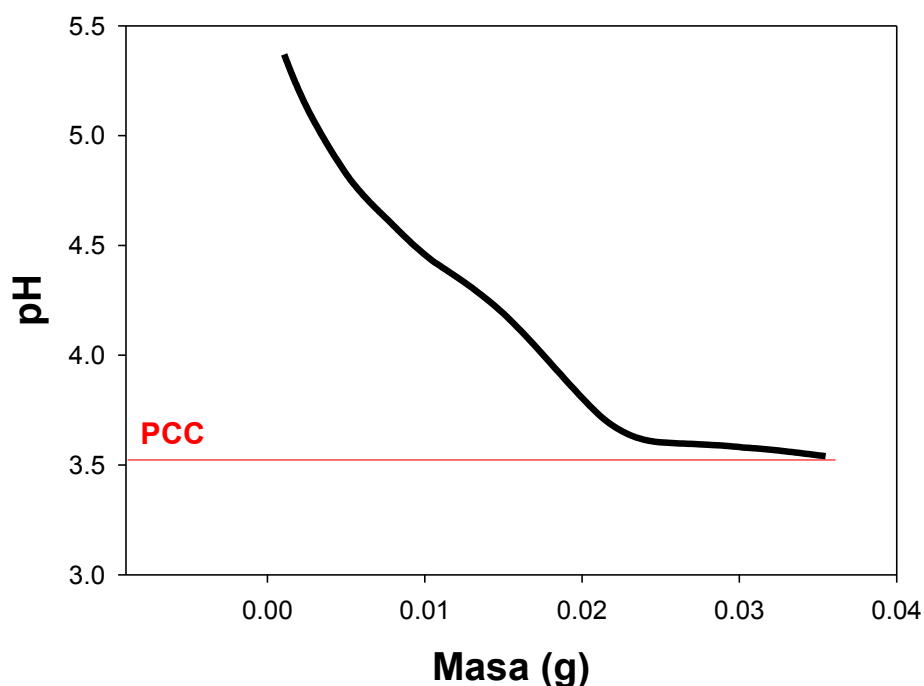


Figura 5.2. PCC de la melanina por la técnica de slurry pH.

5.1.3 Fotosensibilidad de la melanina

La fotosensibilidad de la melanina fue evaluada cuando una solución de ésta en presencia de buffer de fosfatos fue expuesta a radiación UV y flujo constante de oxígeno. La Figura 5.3 muestra los cambios observados en su espectro de absorción en función del tiempo. En dicha Figura se observa el espectro de absorción característico de la melanina, el cual presenta una fuerte absorción desde el UV hasta el visible (Fomina & Gadd, 2003), con una marcada absorción en la región de 200 a 300 nm, atribuida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos amino, carboxílicos y otras unidades aromáticas (Lindon, et al., 1999). En nuestra prueba, la melanina después de ser irradiada en presencia de oxígeno mostró un

ligero incremento de la absorbancia a lo largo del tiempo. Un trabajo previo reportó que bajo condiciones controladas, la absorbancia de la melanina podía servir como medida del grado de oxidación o reducción de la misma (Sarna, et al., 1986). En nuestro caso, aunque pequeño, el incremento de la absorbancia alrededor de los 300 nm en la melanina puede ser explicado en términos de un proceso de oxidación, debido a la presencia de oxígeno y la radiación que promueve dicho proceso, lo cual conlleva, probablemente, al aumento de grupos carbonilos en su estructura (Riley, 1997). Algunas de las unidades oxidadas de la melanina propuestas, han sido los grupos indólicos (principales constituyentes de la melanina), los cuales son esquematizados en la Figura 5.4 (Mostert, 2006).

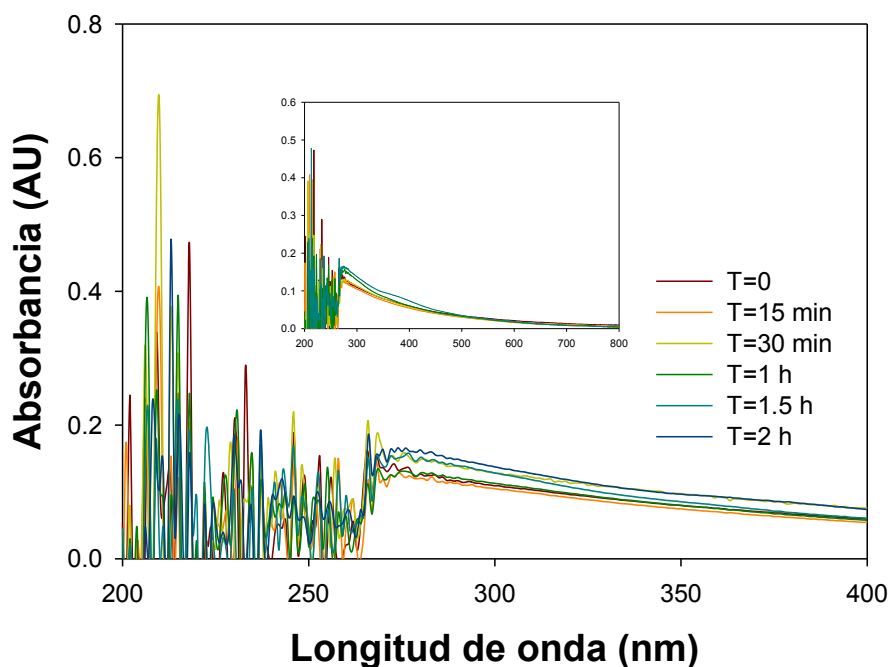


Figura 5.3. Cambios en el espectro de absorción de la melanina sometida a radiación UV.

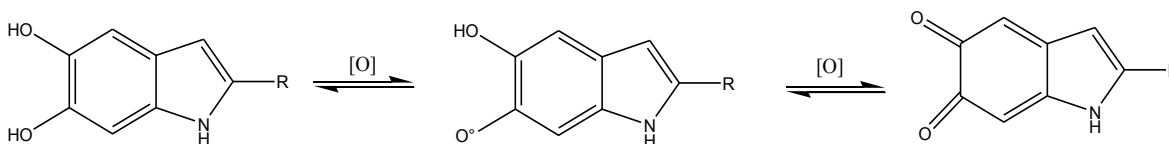


Figura 5.4. Oxidación de los grupos indólicos de la melanina.

Es importante estudiar la fotosensibilidad de la melanina en las mismas condiciones de un proceso fotocatalítico, porque esto permite evaluar su capacidad redox y por consiguiente, su potencial aplicación en el tratamiento de aguas residuales. Cabe señalar que el incremento en la absorbancia es un resultado favorable, dado que si se hubiese reducido ésta, entonces, la melanina habría sido reducida, disminuyéndose su capacidad fotocatalítica (Sarna, et al., 1986).

5.1.4 Estudio de TRMC

En las últimas tres décadas, la técnica de TRMC, únicamente se ha usado como herramienta de caracterización de semiconductores inorgánicos (Colbeau-Justin & Valenzuela, 2013), pero no existen estudios sobre semiconductores orgánicos amorfos, como la melanina. En el caso de la melanina, al analizarla mediante la técnica de TRMC, no se observó ninguna señal asociada a la dinámica de los portadores de carga en las diferentes longitudes de onda estudiadas. Aunque se desconoce con exactitud el porqué no fue posible cuantificar el movimiento de sus electrones, se puede pensar que hay varias cuestiones que podrían estar involucradas. A continuación se mencionan algunas de ellas:

1. El debate que aun existe en la comunidad científica respecto a si la melanina debería ser clasificada o no como un semiconductor. Por ejemplo, algunos de los hallazgos en contra de que la melanina deba ser considerada como semiconductor son que no se observó que ésta mostrara un comportamiento óhmico (Osak, et al., 1989; Strzelecka, 1982), aunado a la disparidad de los resultados en su band gap (Crippa et al., 1978; Albuquerque et al., 2005; Albuquerque et al., 2006; Grishchuk et al., 2002), entre otras propiedades que no son explicadas con el modelo de semiconductor.
2. Los portadores de carga en la melanina no parecen ser no convencionales. Por ejemplo, cuando una muestra de melanina adsorbió cerca del 15% de

su peso en agua se sugirió que los portadores de carga predominantes eran portadores de carga llamados polarones¹ (Jastrzebska, et al., 1996). En otro estudio, en el que se relacionó la conductividad de la melanina con la humedad relativa, Giacomantonio, postuló que los electrones eran cargas predominantes en muestras de melanina con un bajo contenido de humedad, mientras que los huecos eran las principales cargas en aquellas con alto contenido de humedad. En estas condiciones los protones pueden ser transportados a través de una red desordenada de enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua (Giacomantonio, 2005). Estudios posteriores de Resonancia Magnética Nuclear confirmaron su creciente movilidad a través de los huecos en la melanina hidratada en relación con el contenido de agua (Mostert, 2006).

Estos estudios hacen evidente la importancia del contenido de humedad en la melanina y su relación con la movilidad de sus cargas (cualesquieran que sean las predominantes); sin embargo, estos resultados parecen apoyar la discusión relacionada con que la melanina no se ajusta al modelo de semiconductor inorgánico. Lo cierto es que aún queda mucho por estudiar en relación a la melanina y sus propiedades.

En relación a su posible papel como fotocatalizador, el hecho de que esta técnica no evidencie la dinámica de sus portadores de carga (electrones), no significa que la melanina no pueda tener fotoactividad en la degradación de contaminantes. Aunque frecuentemente en la literatura se han relacionado mediciones de TRMC con la degradación de compuestos orgánicos (Emilio, et al., 2006), no en todos los casos existe una correlación directa. Un ejemplo de ello es el trabajo en el cual las partículas de TiO_2 fueron modificadas con nanopartículas de Pd, vía radiolisis gamma para la degradación de Fenol y RhB (Tahiri Alaoui et al., 2012). Comparaciones de TRMC con la degradación fotocatalítica del Fenol evidenciaron que la actividad no estaba directamente relacionada a la dinámica de los

¹ Los polares son cuasi-partículas hechas de electrones y las distorsiones de la red cristalina, las cuales son inducidas por el campo eléctrico de un electrón. Polarones positivos esta relacionados a huecos.

portadores de carga, sino que estaban implicados muchos otros parámetros estructurales y físicos, y por tanto tendrían que ser considerados para comprender adecuadamente la actividad fotocatalítica de estos materiales.

En un esfuerzo por correlacionar las propiedades estructurales, texturales y electrónicas del catalizador TiO_2 , varios autores han separado en dos partes el mecanismo de fotodegradación (Boujday, et al. 2004; Bocquet, & Colbeau-Justin, 2004). La primera parte concerniente al fenómeno relacionado con la interacción del material semiconductor y los fotones: la generación de los portadores de carga y su dinámica. La segunda parte relacionada a la reactividad de la superficie debida a la generación de radicales libres. De tal manera que la actividad catalítica de un semiconductor estará dada por un equilibrio de ambas partes.

5.1.5 Adsorción de Rodamina B

Los resultados de sorción mostraron que la melanina fue capaz de adsorber la RhB en solución casi por completo, durante el primer ciclo de adsorción; sin embargo, se desconocía si la melanina aun podía adsorber más colorante. Por lo que se continuó con un segundo ciclo, en el cual se alcanzó el equilibrio de sorción en la solución a las 2.5 h de agitación, en la Tabla 5.1 se resumen los datos obtenidos. Mediante un balance de masa se determinó que la capacidad de adsorción de RhB de la melanina para el primer ciclo fue de 48.9 mg RhB/ g de melanina. Dado que previo al segundo ciclo las muestras de melanina fueron sometidas a un proceso de secado (a 50°C), existe la posibilidad que junto con la evaporación de las moléculas del agua, se hubiera evaporado cierta cantidad de RhB, por arrastre. De tal forma que los 95.8 mg RhB/g de melanina, de la sumatoria del primer y segundo ciclo de sorción, podrían estar sobreestimados. Es importante señalar que en ningún momento la melanina unida al colorante fue sometida a un proceso de desorción.

Tabla 5.1. Adsorción de RhB en melanina.

Ciclo	Tiempo (h)	[RhB]*10 ⁻⁴ M
Primero	0	1.02
	1	0.07
	2	0
	3	0
Segundo	0	1.02
	0.5	0.15
	1	0.14
	1.5	0.12
	2	0.08
	2.5	0.04
	3	0.04

En el proceso de adsorción de RhB en la melanina, se prevé que estén involucradas interacciones de tipo electrostáticas y puentes de hidrógeno. Al pH de la solución de sorción (pH=3.19) la superficie de la melanina tiene predominantemente cargas positivas (PCC=3.54), entonces se favorecerá la atracción de los iones carboxilato de la melanina con los grupos amino (-NRH₂) y los grupos carboxílicos ionizados del colorante. Cabe recordar que la RhB es un colorante con características anfotéricas y su estado iónico depende del pH en la solución. Cuando el pH de la solución se incrementa por encima de su pKa (3.1) la forma zwitteriónica de la molécula está presente (Arbeloa & Ojeda, 1981). Adicionalmente, la estructura de la RhB en su forma zwitteriónica y la melanina se muestran en la Figura 5.5.

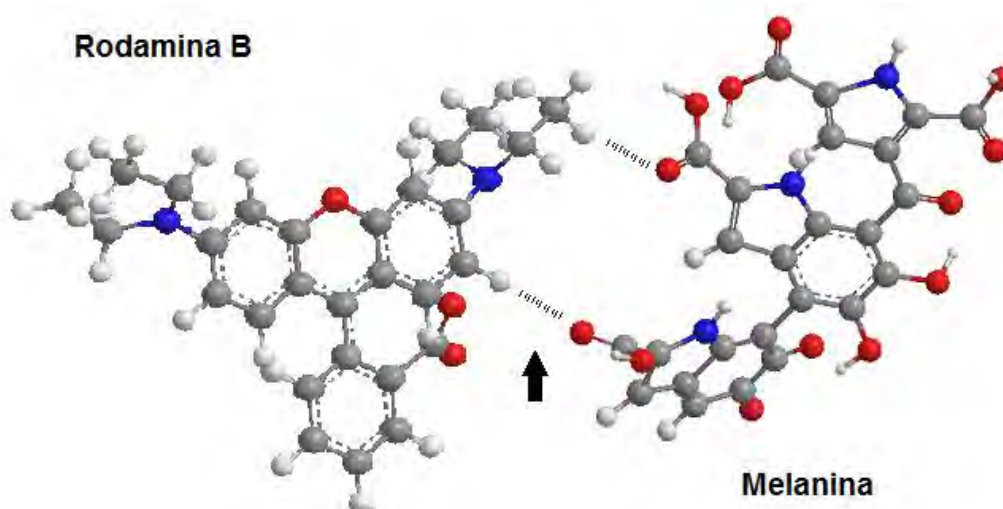


Figura 5.5. Interacciones entre la forma zwitteriónica de la RhBy la melanina. Gris=Carbono, Blanco= Hidrógeno, Rojo=Oxígeno y Azul=Nitrógeno.

Como se observa en la Figura 5.5, la RhB presenta cierto arreglo que provoca que los grupos metilo y carboxílico estén expuestos, mientras el resto de la estructura estaría en un mismo plano. Este arreglo espacial de los átomos de oxígeno facilitará su interacción con los grupos amino en la melanina.

5.2 Síntesis de compositos

La inclusión de la melanina en una matriz polimérica, base acrílica, se llevó a cabo durante la polimerización, por radicales libres, del monómero. Debido a la pobre solubilidad de la melanina en la mayoría de los solventes orgánicos (Ye, et al., 2011) y su capacidad de atrapar radicales libres (Bustamante, et al., 1993), la selección de los constituyentes y el momento de la adición de la melanina jugaron un papel esencial en la obtención de los compositos. Respecto a la adición de melanina, cuando ésta se agregó antes del iniciador no se observaron indicios de que procediera la polimerización, probablemente los radicales generados en la fase de iniciación fueron atrapados por la melanina. En un siguiente experimento se adicionó la melanina después del iniciador, cuando la solución tuvo mayor viscosidad; sin embargo, tampoco se logró formar el gel. Se presume que la melanina aún era capaz de inhibir la reacción al atrapar los radicales libres

generados durante la primera etapa, impidiendo obtener un polímero con adecuadas características mecánicas. Para los dos experimentos mencionados anteriormente el resultado fue indistinto independientemente de la cantidad de melanina utilizada. Finalmente, con la adición de 0.25% p/p de melanina en mezcla con el agente entrecruzante, prácticamente al final de la polimerización, se logró la síntesis de los compositos con aspecto característico de hidrogel (M25-0N). Esta última estrategia daba oportunidad a que se generaran los radicales libres, las cadenas poliméricas crecieran lo suficiente y entonces se integrara la melanina al mismo tiempo que las cadenas se entrecruzaban. En seguida, se sintetizaron compositos con el monómero neutralizado al 10% en mol, con la finalidad de incrementar la capacidad de hinchamiento de los mismos, estos compositos con melanina se nombraron, M25-10N. Los controles se identificaron como: 10N y PAA, para la muestra neutralizada y con melanina y sin neutralizar, respectivamente. La Tabla 5.2 muestra los compositos obtenidos y las condiciones relacionadas con su obtención.

Tabla 5.2. Compositos con base en melanina y sus controles.

Muestra	NaOH (%)	Melanina (mg)	Tiempo (min) Cx ¹	Tiempo (min) Melanina-Cx
PAA	0	0	46"	-
10N	10	0	1'50"	-
M25-0N	0	13.12	-	1'30"
M25-10N	10	12.32	-	1'30"

¹Agente entrecruzante

Los compositos obtenidos, M25-0N (Figura 5.6, a) y M25-10N, mostraron menor dureza y firmeza comparados con los hidrogeles blanco, además de una distribución heterogénea de melanina en el polímero. A simple vista se observaron aglomerados de melanina en la matriz polimérica (Figura 5.6, b). Lo que evidenció que no hubo interacción entre los grupos funcionales de la melanina (principalmente aminas, ácidos carboxílicos e hidroxilos) y los ácidos carboxílicos del poli (ácido acrílico) (PAA). Cabe señalar que al pH de la solución de reacción

de síntesis (2.02), en la superficie de la melanina predominaron principalmente cargas positivas (PCC=3.54) lo que causó repulsiones electrostáticas con los grupos carboxílicos del PAA ($pK_a=4.7$), y ello podría explicar el porqué la pobre incorporación de la melanina en la matriz polimérica de PAA.

A causa de la baja solubilidad de la melanina y distribución heterogénea en los compositos obtenidos, entonces se optó por utilizar un agente para solubilizar a la melanina, en este caso se eligió el PEG (peso molecular 200 y 400) y se dejó de neutralizar el monómero. Se solubilizaron 1 y 10 mg de melanina en el PEG. En estos nuevos compositos se observó una distribución homogénea de la melanina tal como se aprecia en la Figura. 5.6, c. En la Tabla 5.3 se enlistan los compositos obtenidos.

Tabla 5.3. Compositos con base en melanina y PEG.

Muestra	Melanina (mg)	PEG (Mw)
PEG200	0	200
PEG400	0	400
PEG2M1	1.16	200
PEG4M1	1.45	400
PEG4M10	10	400

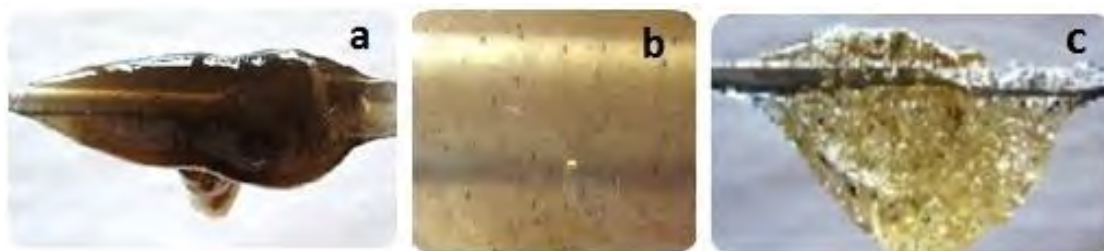


Figura 5.6. Compositos con base en melanina: a) composito M10-0N, b) aglomerados de melanina en el composito M10-0N y c) composito PEG4M1.

5.3. Caracterización de los compositos

5.3.1 Pruebas de hinchamiento

Durante las pruebas de hinchamiento en agua se observó que la melanina, pobremente dispersa, en los compositos M25-0N y M25-10N migraba de la matriz polimérica. El grado de neutralización de los compositos no tuvo influencia sobre la capacidad de retener a la melanina. Debido a la anterior, los compositos mencionados y su control 10N se descartaron para futuras pruebas, conservándose únicamente el polímero PAA, como control.

El porcentaje de hinchamiento de los compositos, PEG4M1 y PEG2M1, se encontró directamente relacionado con el pH de la solución. De manera que se registró un mayor hinchamiento en los compositos conforme se incrementaba el pH de la solución independientemente del composito. En la Figura 5.7 se muestran los porcentajes promedio de hinchamiento para estos compositos a diferentes valores de pH. Por ejemplo, el composito PEG4M1 alcanzó el mayor hinchamiento, 558.9%, a pH 8.0 comparado con 444.1% del PEG2M1 en las mismas condiciones. Encontrándose la menor capacidad de hinchamiento para ambos compositos a pH 4.0. En todos los pH's evaluados se alcanzó el máximo hinchamiento a las 4 h de agitación. En los compositos su capacidad de hinchamiento se debe principalmente a la ionización de los grupos carboxílicos del PAA cerca de su pKa de 4.7. Por lo que a valores de pH por encima de 4.7, los iones carboxilato causan más repulsiones electrostáticas, las cadenas se abren y como consecuencia, su capacidad de hinchamiento aumenta (Tang et al., 2009). Adicionalmente, la diferencia en la capacidad de hinchamiento entre los compositos también estuvo relacionada a la longitud de las cadenas poliméricas del PEG200 o PEG400, uno de sus constituyentes. Es bien sabido que el peso molecular de un polímero afectará sus propiedades mecánicas, térmicas, reológicas, entre otras. En este caso el PEG400 le impartió al composito PEG4M1 mayor resistencia mecánica y capacidad de absorción de agua comparado con el PEG2M1. Este último composito se rompía fácilmente tras 2.5 h en agitación. En este sentido, el uso del PEG se ha reportado en otros estudios (Bourtoom, 2008)

como “plastificante”, dándole mayor flexibilidad estructural a películas biodegradables a partir de almidón de arroz y quitosano. Además, dado que generalmente se trata de moléculas pequeñas (peso molecular entre 200 y 400), estos plastificantes eventualmente podrían salir del mismo por evaporación, migración o extracción. Lo anterior, debido a que aunque los plastificantes interactúan con las cadenas del polímero no forman enlaces químicos (Snejdrova & Dittrich, 2012).

Por lo que, en nuestro caso, la adición del polímero PEG400 resultó tener ventajas en la formación del composito PEG4M1, mejorando su resistencia mecánica y capacidad para absorber agua. No obstante, tal como se revisará en la sección siguiente, la adición de PEG en los compositos tuvo influencia sobre otras propiedades físicas.

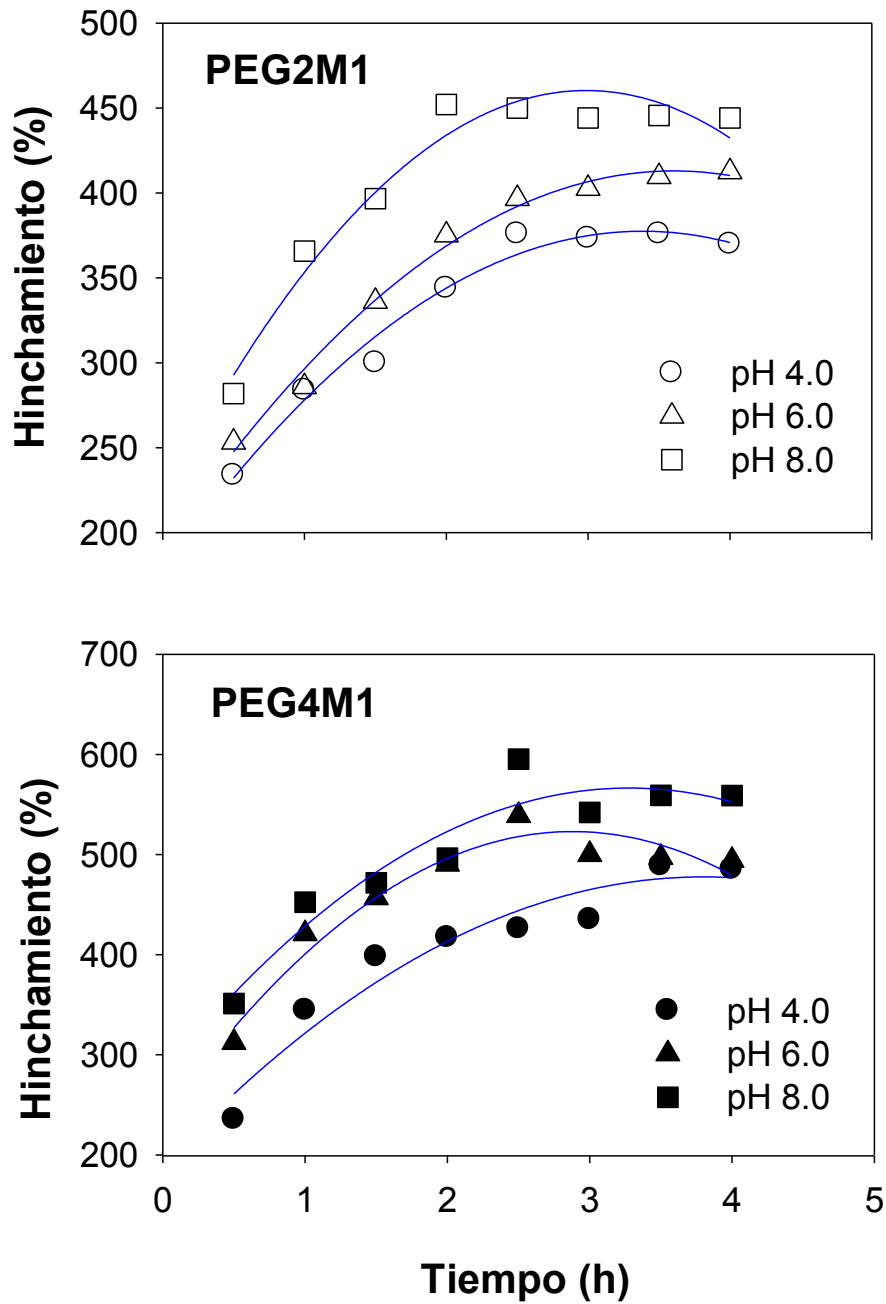


Figura 5.7. Hinchamiento de los composites con base en melanina a diferentes valores de pH.

En relación al hinchamiento de los controles utilizados, el composite PEG400 alcanzó el mayor porcentaje de hinchamiento (14,959%) a pH 8.0, comparado con el 3023% del composite PEG200 (Figura 5.8) al mismo pH. Para ambos composites, el equilibrio se alcanzó a las 4 h (valores de pH 4.0 y 6.0), es decir,

alcanzaron su máximo hinchamiento. No ocurrió así para el composito PEG400, el cual llegó al equilibrio hasta las 8 h cuando estuvo en contacto con una solución de pH 6.0. Es preciso mencionar, que para los compositos control PEG200 y PEG400 en soluciones de pH 8.0 durante las 10 h que se llevaron a cabo las mediciones, no se alcanzó el equilibrio. Finalmente, el control PAA, registró un hinchamiento máximo de 1312% a las 120 h y pH 8.0, seguido por 717% a pH 6.0 y finalmente, 689% a pH 4.0 (Jiménez-Bejarano, 2012).

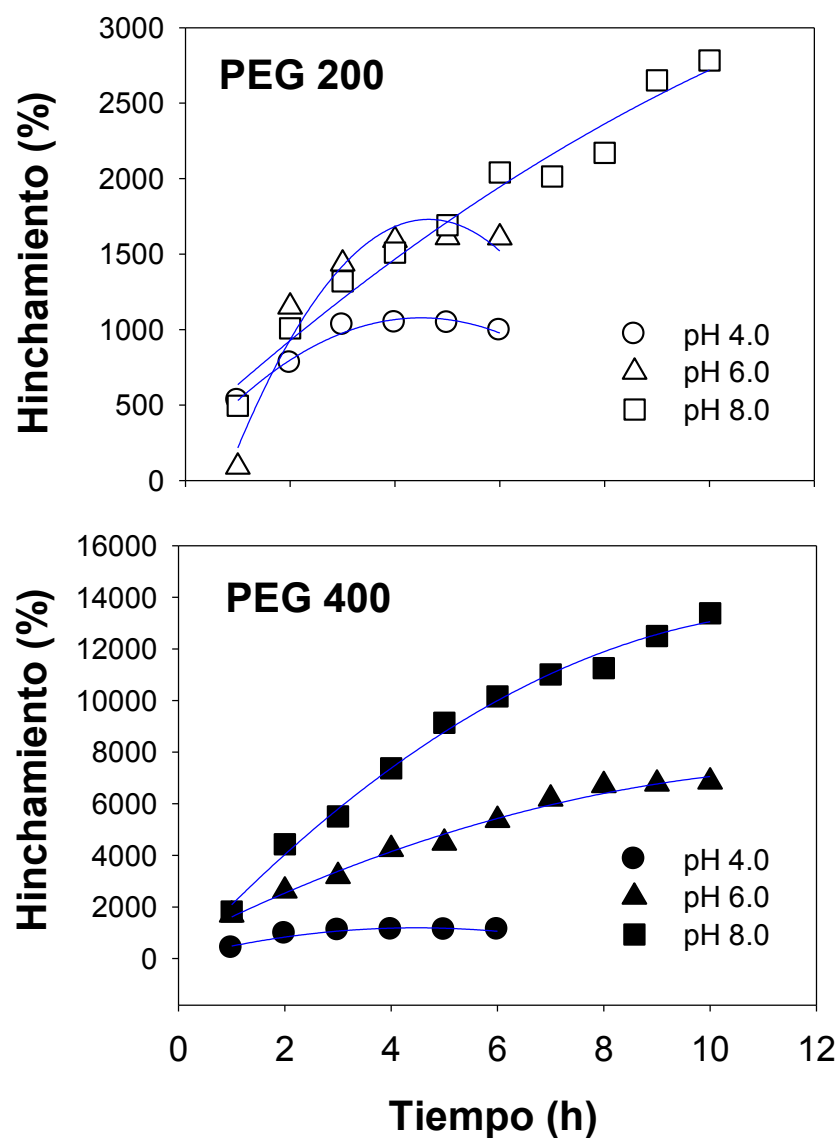


Figura 5.8. Hinchamiento de los hidrogeles control a diferentes valores de pH.

5.3.2 Desorción de melanina de la matriz polimérica

Al evaluar el hinchamiento en los compositos PEG2M1 y PEG4M1 se descartó visualmente que la melanina emigrara desde la matriz polimérica; sin embargo, era necesario corroborar por algún método que ésta permanecía dentro del polímero. Al respecto, los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-vis mostraron que la melanina no emigró de los compositos sintetizados con PEG durante las 3 h que se mantuvieron en agitación con agua desionizada, dado que en ningún momento se observó el espectro de absorción característico de la melanina en las soluciones analizadas (Figura 5.9). Es decir, la melanina permanecía dentro del material polimérico, a pesar de la agitación continua.

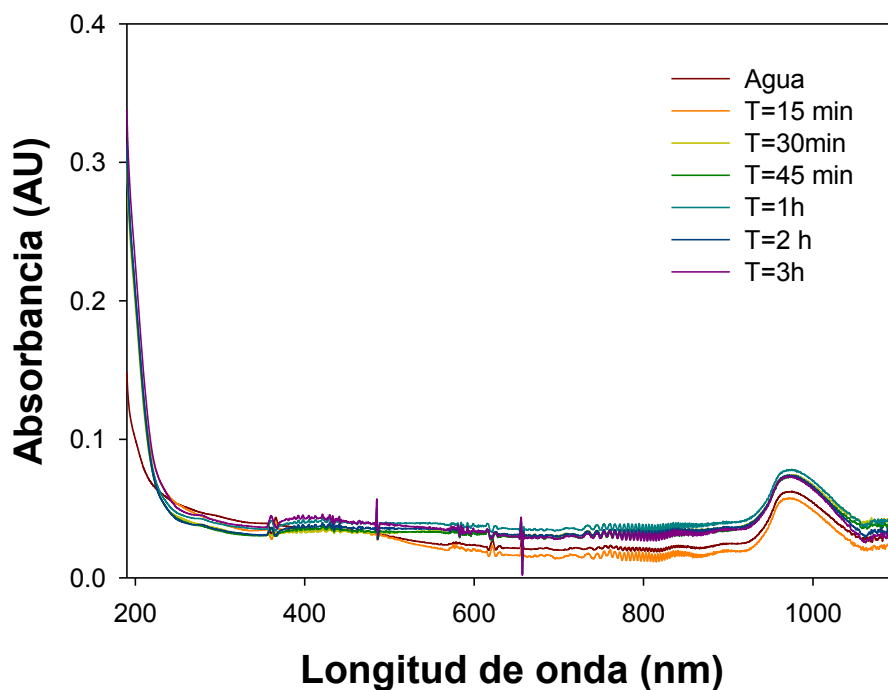


Figura 5.9. Espectros de absorción del composito PEG4M1 durante la prueba de desorción.

5.3.3. Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las observaciones morfológicas a los compositos con base en melanina, mostraron que ésta quedó dispersa en los materiales y formó aglomerados tal como se observa en la Figura 5.10, a), para el composito PEG4M1. Este

comportamiento es similar a lo observado en un estudio previo de la formación biocatalítica de melanina sintética (Nicolai, et al., 2011). En el trabajo referido, las imágenes SEM mostraron que las partículas de la melanina comercial tenían forma y tamaño irregular con una fuerte tendencia a formar agregados. En otro reporte se mostraron imágenes SEM con gránulos de melanina comercial proveniente de los sacos de *Sepia officinalis*, los tamaños iban de ~3 a 286 μm y consistían en estructuras que variaban entre 45 y 230 nm (Nofsinger, 2000). Mientras que Liu reportó en el mismo tipo de muestras de melanina, estructuras esféricas de ~150 nm (Liu & Simon, 2003). Estas variaciones se atribuyen a los diferentes métodos de aislamiento y purificación de las muestras de melanina. En nuestro caso, la mayoría de los aglomerados formados de melanina (Figura 5.10, a) apenas alcanzaron unos cuantos micrómetros y los poros de los compositos rondaron entre los 6 y 24 μm (Figura 5.10, b).

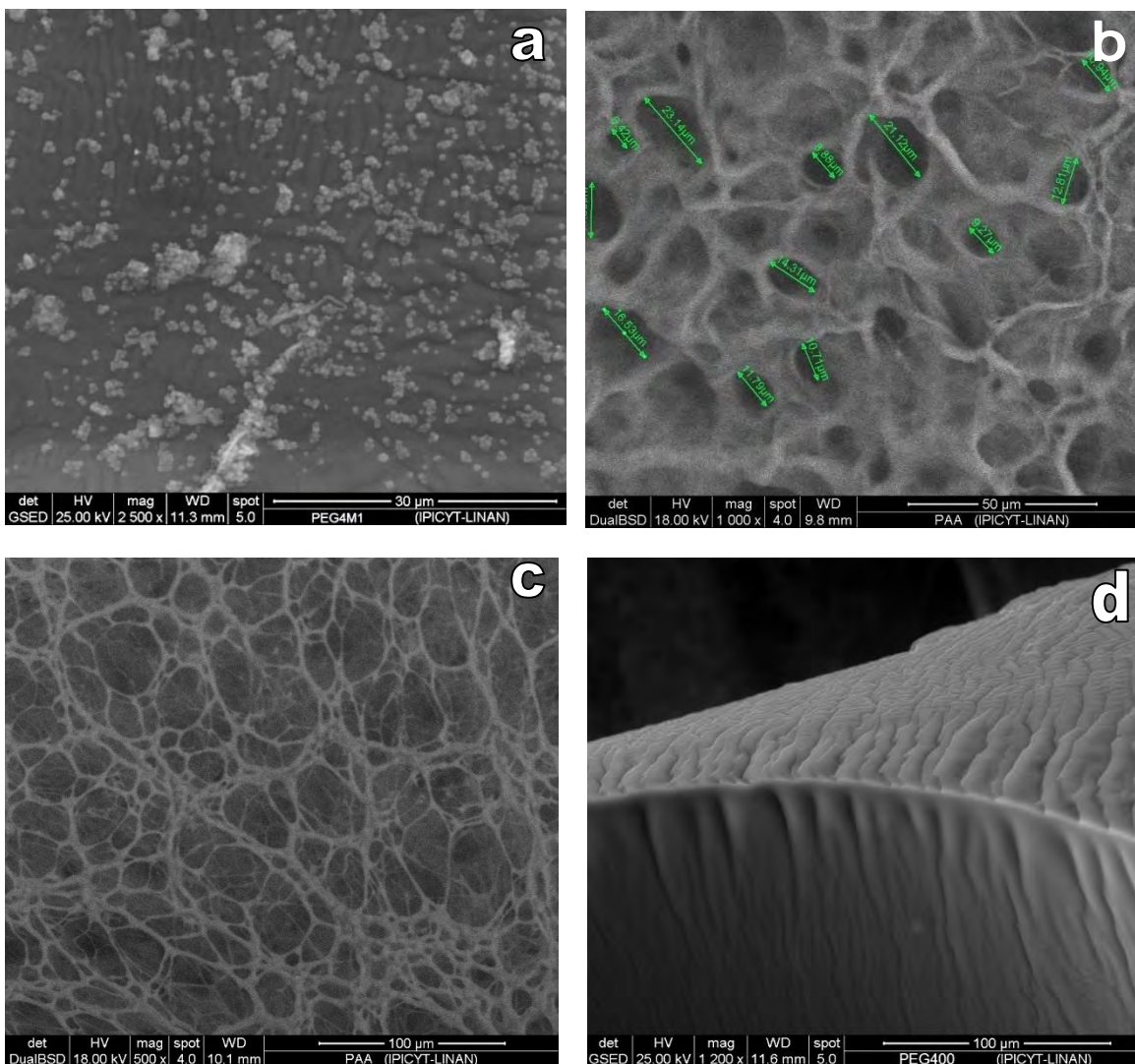


Figura 5.10. Imágenes por SEM: a) aglomerados de melanina en el compuesto PEG4M1, b) dimensión de los poros en el hidrogel PAA hinchado, c) red polimérica del PAA hinchado y d) compuesto PEG400 deshidratado.

Los agregados de la melanina al ser de menor tamaño que los poros de la matriz polimérica dejan los canales libres del compuesto, permitiendo así la difusión de líquidos. A este respecto, es sabido que la estructura microporosa de los composites favorece la rápida y efectiva difusión a través de sí, afectando así su capacidad de hinchamiento y contracción (Tang et al., 2009). Sin embargo, el proceso de difusión, de acuerdo a la Ley de Fick, es dependiente del gradiente de concentraciones en ambos extremos de una membrana, así como los coeficientes de difusión. En este sentido, algunos estudios tempranos sobre el transporte de

solutos a través de hidrogeles han concluido que la difusión es una función del tamaño de poro de los geles y del tamaño del soluto (Pappenheimer, 1953). Teorías posteriores, de Peppas y Reinhart, han predicho coeficientes de difusión de fármacos dependientes de tamaño del fármaco, tamaño de poro del gel y otras características estructurales (Nikolaos A. Peppas & Reinhart, 1983). Estudios recientes acerca de la difusión de fármacos han evidenciado que la difusión dentro de los geles está estrechamente relacionada con el pH de la solución, el tamaño de poro de los geles y su relación con el tamaño del soluto. Por ejemplo, Peppas y Wright reportaron mayor permeabilidad de diferentes fármacos (Vitamina B12 y Teofilina) a pH mayores (pH 6.0) comparadas con soluciones de pH 3.0, además notaron que aun cuando había interacciones entre uno de los fármacos (Teofilina) y el gel, éstas no dominaron el fenómeno de difusión cuando los poros del gel fueron mayores que los del soluto. Por el contrario, cuando los poros del gel no fueron lo suficiente grandes (soluciones de pH 3.0) y se trató con un fármaco de peso molecular mayor (Mioglobina) que los anteriores, entonces se favorecieron enlaces entre el fármaco y el gel impidiendo así que éste permeara la matriz polimérica (N A Peppas & Wright, 1998)). Por lo que, la difusión en los compositos obtenidos de estructura macroporosa (Figura 5.10, c) facilitaría la difusión del colorante, además se ha reportado que el arreglo estructural como de esponja ha mostrado afectar de manera positiva la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles (Suzuki & Hirasa, 1993). Adicionalmente, la Figura 5.10, d muestra cómo el composito PEG400 deshidratado tiene una morfología lisa, es decir, no porosa. Dicha morfología se debe a que se cerraron las cadenas que antes formaron la estructura porosa. Finalmente, no fue posible tomar imágenes del composito en condicione de humedad como en el caso del PAA; sin embargo, dada la baja concentración de melanina en composito se prevé que no existan diferencias importantes en la estructura porosa.

5.3.4 Estudio de Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

En la Figura 5.11 se muestra el espectro del PAA, el pico de absorción entre ~ 3500 y 2500 cm^{-1} es atribuido al estiramiento O-H, $\sim 2865 \text{ cm}^{-1}$ al estiramiento disimétrico $-\text{CH}_2-$, en $\sim 1695 \text{ cm}^{-1}$ ocurre el estiramiento del carbonilo C=O. El pico en 1405 cm^{-1} es indicativo de una flexión C=O en los grupos carboxílicos y carboxilato, $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración del estiramiento C-O. Finalmente, en $\sim 1456 \text{ cm}^{-1}$ el estiramiento corresponde a COO^- .

Para el espectro de PEG, el pico en 3450 cm^{-1} indica el estiramiento de O-H y C-OH, la banda en $\sim 2866 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la vibración por $-\text{CH}_2-$. La banda en $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ y 1456 cm^{-1} son adscritas a $-\text{CH}_2-$. El pico \sim en 1095 cm^{-1} se atribuye a la vibración C-O-C cm^{-1} , la encontrada en $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ a C-O y la $\sim 883 \text{ cm}^{-1}$ a la vibración de $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$.

En los compositos PEG4M1 el pico de absorción en $\sim 2939 \text{ cm}^{-1}$ es atribuida al estiramiento disimétrico $-\text{CH}_2-$, en $\sim 1697 \text{ cm}^{-1}$ el estiramiento C=O y $\sim 1165 \text{ cm}^{-1}$ a la vibración del estiramiento C-O. Las señales encontradas en los compositos coinciden fuertemente con las que presenta el PAA debido a la mayor contribución del polímero dentro del composito.

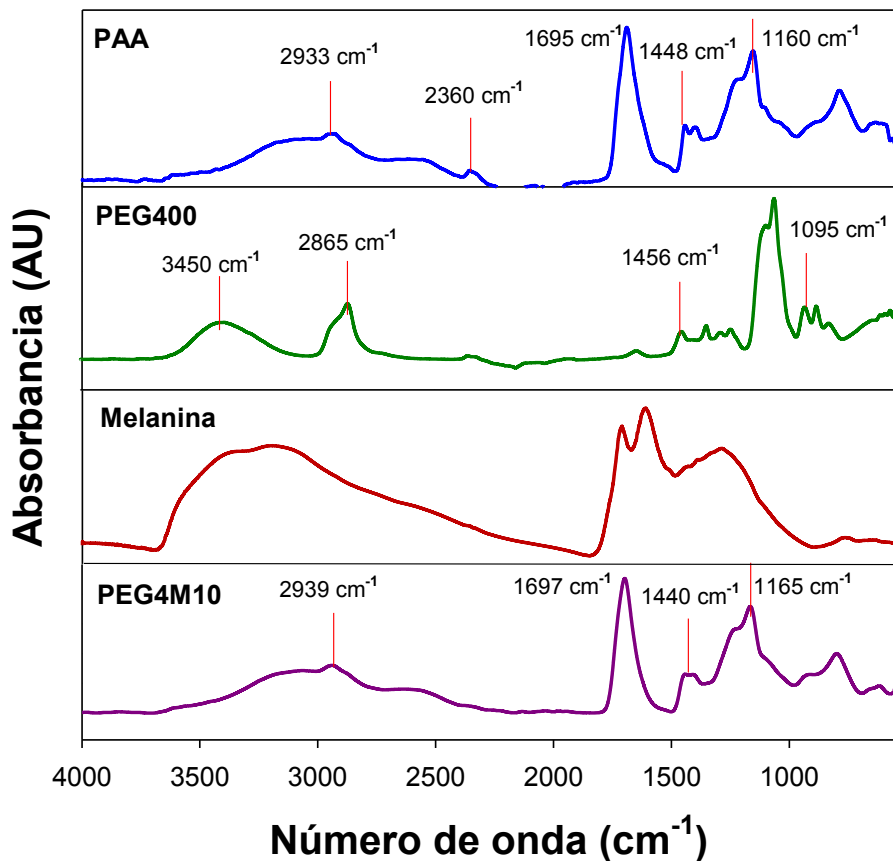


Figura 5.11. Señales FTIR atribuidas a los compositos obtenidos.

5.3.5 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis por DSC, permitió determinar la Temperatura de Transición vítrea (T_g) de los materiales obtenidos, la cual en el caso de polímeros amorfos es la temperatura de transformación de un sólido rígido a un sólido que tiene las características de una goma. Dicha temperatura dependerá de la estructura de los componentes, la cual influye en la capacidad de las cadenas moleculares para vibrar o rotar a medida que la temperatura aumenta (Callister, 1996).

Los resultados mostraron que la inserción del PEG (plastificante) en los compositos disminuyó la T_g comparada con la T_g del PAA, principal constituyente del composito (Figura 5.12). Comparando los compositos, se observó que las

cadenas poliméricas del PEG2M1 mostraron menor movilidad ($T_g=102.06^\circ\text{C}$) en relación a la del PEG4M1 ($T_g=92.14^\circ\text{C}$), muy probablemente debido a un mayor número de entrelazamientos. Lo mismo ocurrió con sus respectivos blancos, el PEG200 mostró menor movimiento en sus cadenas que el PEG400. Dado que son los grupos terminales de una cadena polimérica los que tienen mayor movilidad comparados con el resto de la cadena, cabría esperar que aquél con el peso molecular más bajo favoreciera el movimiento molecular, y por tanto disminuyera su T_g . Sin embargo, no ocurrió así, la T_g para el compuesto PEG2M1 aumentó en lugar de disminuir, lo cual como ya se mencionó, es un indicio de mayor número de entrelazamientos, en tanto que en el caso de las cadenas más largas, éstas podrían estar actuando como “espaciadoras” y por ello es menor el valor de T_g .

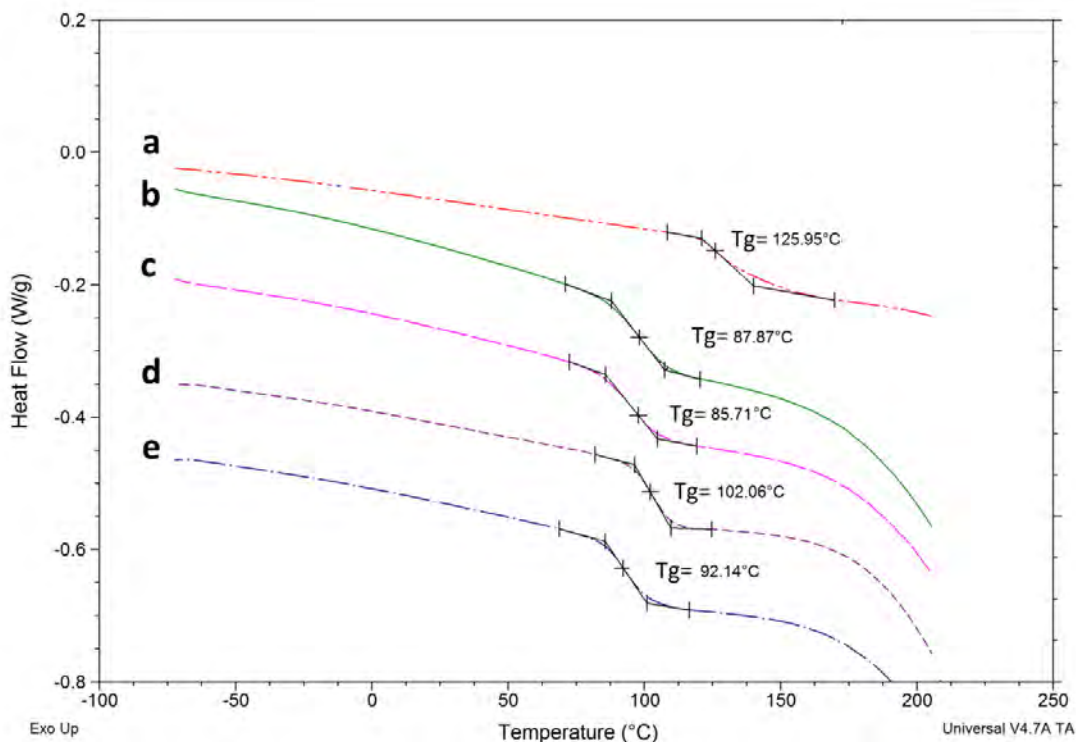


Figura 5.12. Análisis calorimétrico de: a) PAA, b) PEG200, c) PEG400 y d) compósitos PEG2M1 y (e) PEG4M1.

5.3.6 Punto de Carga Cero (PCC)

Se encontró que el PCC del compuesto PEG4M10 es 3.54 igual que el PCC de la melanina. Mientras tanto que el hidrogel control, PAA, registró un PCC igual a 3.79, tal como se observa en la Figura 5.13. Los grupos ácidos de la melanina tuvieron gran influencia sobre el PCC del compuesto PEG4M10 logrando influenciar su valor. El PCC de los materiales, al ser ácido, favorecerá su interacción con iones positivos o con materiales cargados positivamente. De este resultado se desprende que el material sintetizado favorezca la adsorción de RhB, un colorante catiónico.

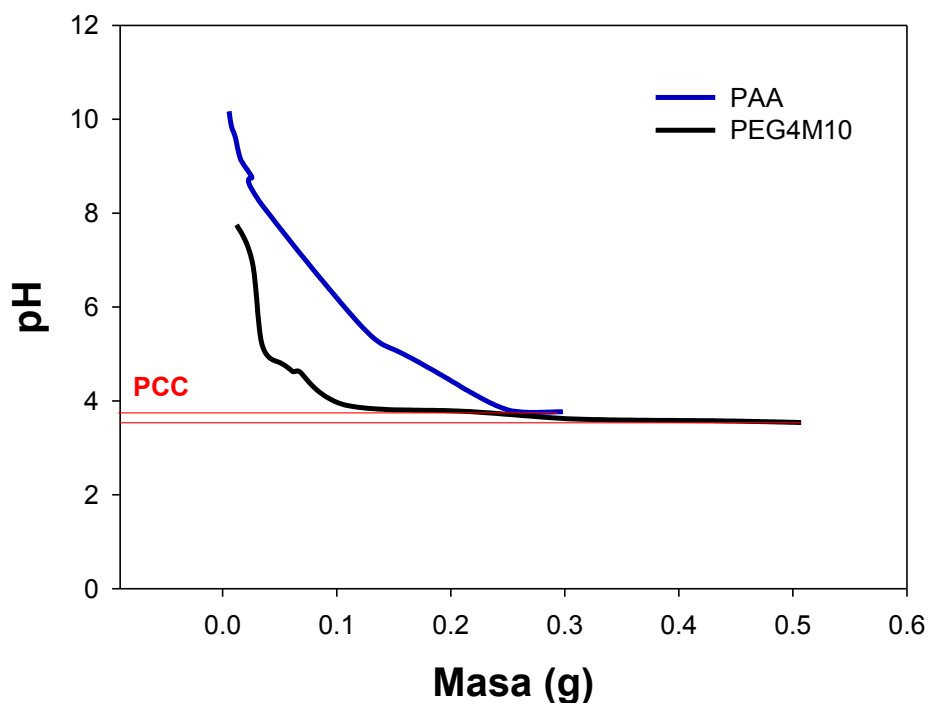


Figura 5.13. Determinación del PCC del PAA y el compuesto PEG4M10.

5.3.7 Isotermas de Adsorción de Rodamina B

Las isotermas de adsorción con el colorante RhB únicamente se hicieron con el compuesto PEG4M10, dado su mayor contenido de melanina y mayor resistencia mecánica, para posteriormente ser probado en un proceso fotocatalítico. La Figura

5.14 muestra los resultados obtenidos para las isotermas de adsorción de RhB en el composito PEG4M10 y el control PAA a pH 6.0. Tal como se observa en dicha Figura, el comportamiento de ambos materiales no se ajusta a los modelos de isotermas de adsorción más comunes, Lagmuir y Freundlich. El composito PEG4M10 tuvo una adsorción máxima de 33 mg RhB/g de material, después disminuyó hasta 12 mg RhB/g y ligeramente incrementó a 13 mg RhB/g. Un comportamiento similar fue observado en el PAA, el cual alcanzó una capacidad máxima de adsorción de 22 mg RhB/g y después disminuyó conforme la concentración del colorante aumentó.

Cuando se realizaron isotermas sin la adición del buffer de fosfatos, las soluciones de RhB para el PAA al final del experimento tuvieron valores de pH entre 3.10 y 3.83, mientras que para el composito PEG4M10 los pH fueron entre 3.08 y 3.76, dependiendo de la concentración de RhB. En la Figura 5.15 se observa que la capacidad de adsorber RhB de los materiales sintetizados mejoró considerablemente sin el uso de buffer, lo cual podría estar indicando que la solución buffer interactúa con el material y/o el medio, como se explica a continuación. La capacidad máxima de adsorción del PEG4M10 registrada fue de 183 mg RhB/g, y para su respectivo control de PAA fue de 174 mg RhB/g. Por los resultados obtenidos, el buffer parece tener un efecto inhibitorio sobre la adsorción de RhB en los compositos, probablemente a causa de la competencia por sitios activos en el gel por parte de las sales y la RhB. Además, durante los experimentos con buffer se observó que los compositos adsorbían un mayor contenido de agua, es decir, adquirirían mayor tamaño comparados con aquellos que no fueron mantenidos en buffer. Lo anterior podría haber ocurrido debido a la presencia de especies ionizadas como los ácidos carboxílicos en el medio que, aunadas a las que se encuentran presentes en la matriz polimérica, dieron lugar a mayor repulsión y por tanto, mayor apertura de las cadenas poliméricas, facilitando el transporte de agua hacia el seno de la matriz polimérica. Por el contrario, en los experimentos sin buffer los compositos lograron mayores capacidades de adsorción de RhB y una menor sorción de agua. Evidenciándose de esa manera la gran afinidad que existe de los materiales por la RhB.

Comparando la capacidad de adsorción del colorante, el compuesto con melanina (PEG4M10) fue el que registró la mayor capacidad de sorción de RhB, siendo ésta 5% mayor que el PAA sin melanina. Por lo que, se puede concluir que la inclusión de melanina dentro de la matriz polimérica no limitó la capacidad para adsorber RhB.

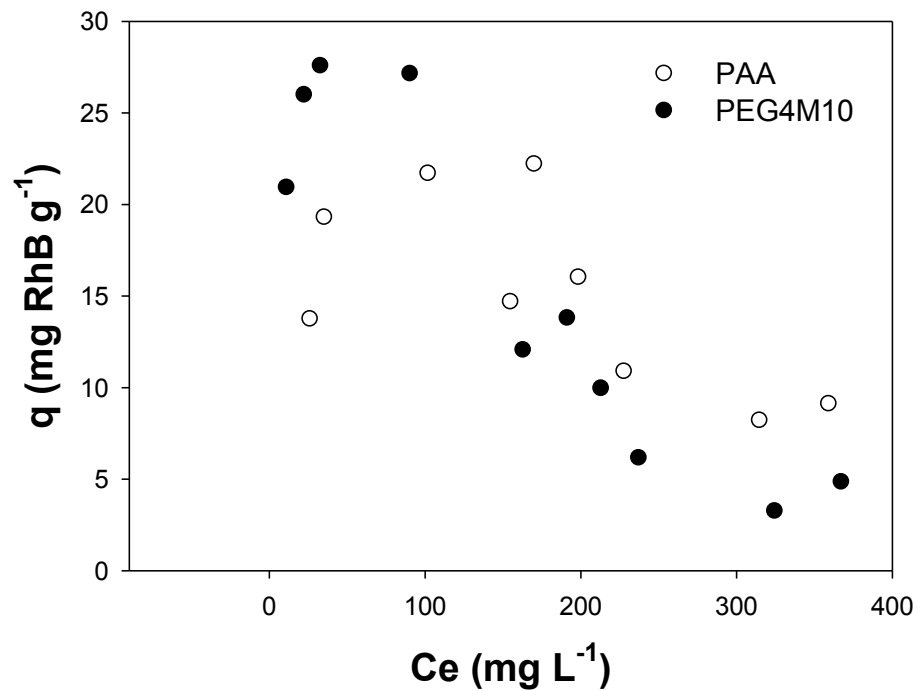


Figura 5.14. Isothermas de adsorción de RhB a pH 6.0 para diferentes compositos.

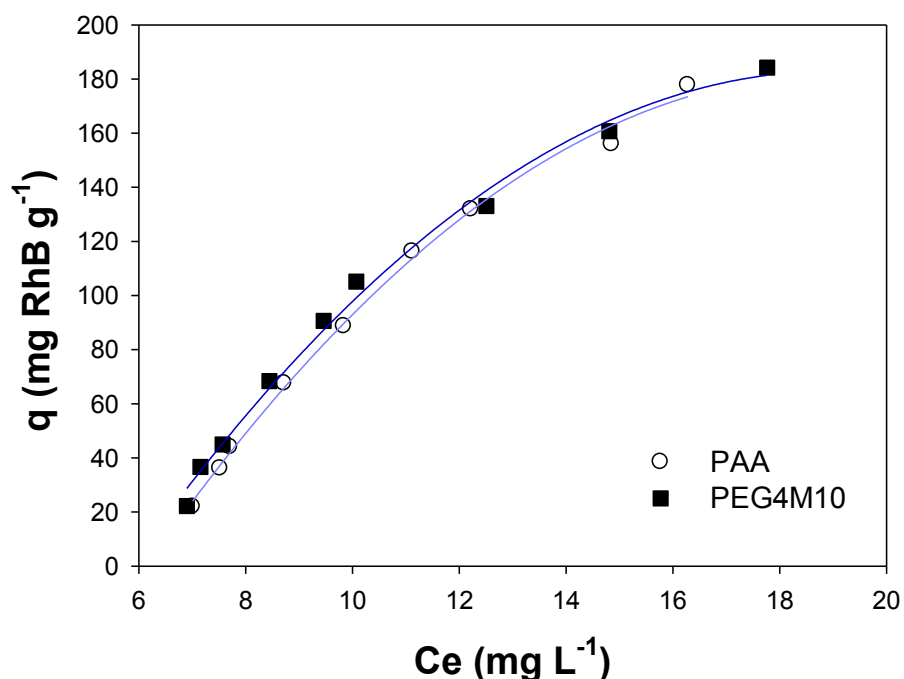


Figura 5.15. Isotermas de adsorción de RhB sin control de pH.

5.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales

5.4.1. Actividad fotocatalítica de la melanina sólida

Para estudiar la potencial aplicación de la melanina como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica de RhB, se utilizó melanina que estuviese saturada con dicho colorante, para asegurar que el cambio de la concentración de RhB en la solución fuera atribuible exclusivamente al proceso de fotodegradación y no a la adsorción de RhB. Además, con la finalidad de seguir la disminución del colorante se construyó la curva de calibración mediante mediciones de absorbancia, mostrada en la Figura 5.16 donde se relacionó la absorbancia medida con la concentración de RhB en solución.

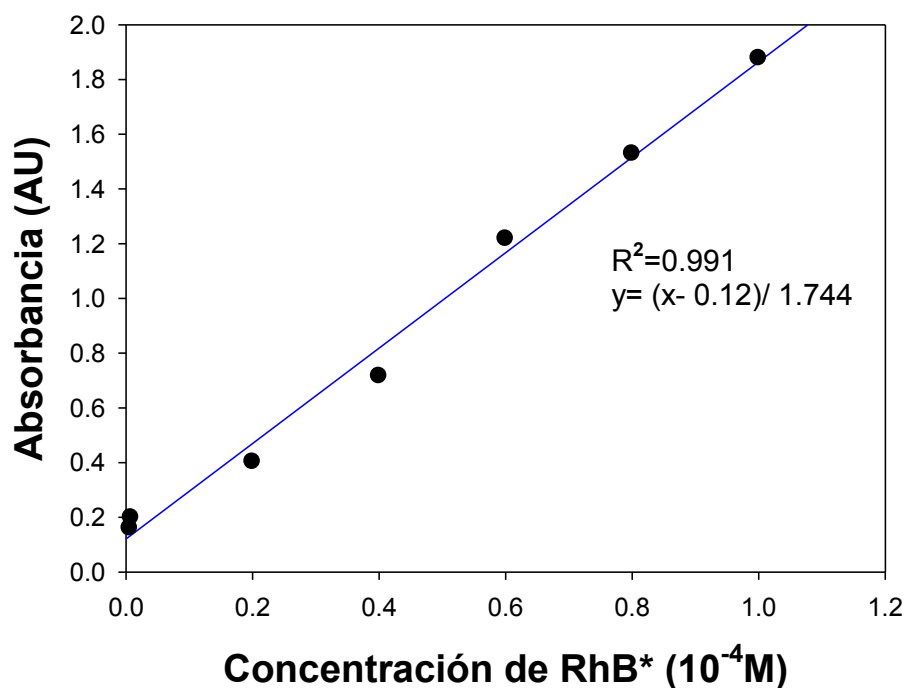


Figura 5.16. Curva de calibración de RhB

La prueba de fotodegradación de RhB, usando 2-propanol, mostró la degradación de RhB casi completa (92%) después de 100 min de iluminación UV, mientras que en el mismo tiempo en condiciones de luz visible se alcanzó únicamente el 85.2% de degradación. La Tabla 5.4 resume los porcentajes de degradación para los experimentos realizados en las diferentes condiciones de luz. La degradación del colorante se siguió por la ruptura del grupo cromóforo y la consecuente disminución del espectro de absorción en el intervalo 480 a 600 nm. La Figura 5.17 muestra los perfiles de la fotodegradación de RhB durante las diferentes condiciones de luz a que fue expuesto el colorante en el proceso de fotodegradación. A este respecto, es reconocido que la disminución de la banda de absorción en 555 nm indica la descomposición del anillo xanteno en RhB y la disminución de coloración es debida al paso des-etilación de los grupos de N-N'-dietilamonio en la estructura de RhB (Xu Zhao & Zhu, 2006); sin embargo, no se descarta la existencia de otras especies aromáticas intermediarias remanentes.

Tabla 5.4. Porcentajes de degradación de RhB en diferentes condiciones de iluminación.

Tiempo (min)	% Degradación			
	vis 2-propanol	UV 2-propanol	vis ¹	UV ¹
0	0	0	0	0
20	47.4	33.7	3.7	10.3
40	69.2	52.9	5.1	22.6
60	80.4	67.4	11.8	25.0
80	84.3	78.7	21.3	37.2
100	85.2	92.0	25.8	43.0

¹ Experimentos sin uso de 2-propanol.

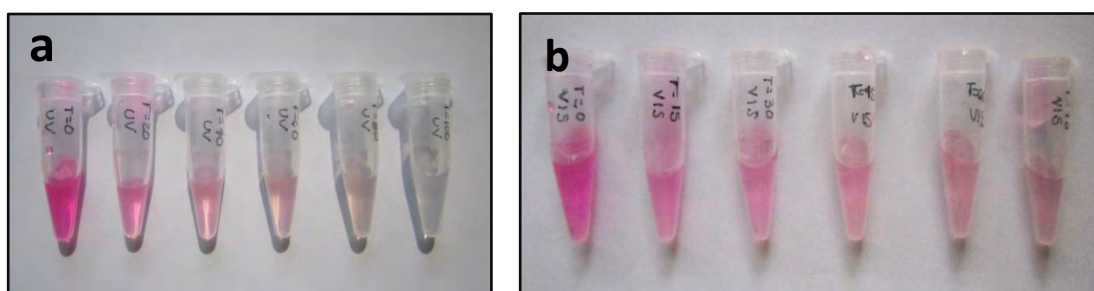


Figura 5.17. Imágenes de la fotodegradación de RhB usando melanina como fotocatalizador y 2-propanol en: a) en condiciones de luz UV y b) condiciones de luz visible.

En el caso de los experimentos sin el uso del propanol, la velocidad de degradación de RhB usando melanina como fotocatalizador, se redujo tanto en condiciones de luz UV como visible, registrándose la menor velocidad cuando se irradió con luz visible (25.8%) comparada con la luz UV (43.0%). Adicionalmente, las Figuras 5.18 y 5.19 muestran los espectros UV-vis de la fotodegradación de RhB para condiciones de luz visible y UV, respectivamente. Los resultados evidencian que si bien la fotodegradación de RhB utilizando melanina se ve acelerada con el uso del 2-propanol y luz UV, también es posible que ésta se lleve a cabo en condiciones de luz vis. Lo anterior fue corroborado con los experimentos de fotólisis, en los cuales la degradación de RhB alcanzó 16 y 10% bajo luz visible y UV, respectivamente.

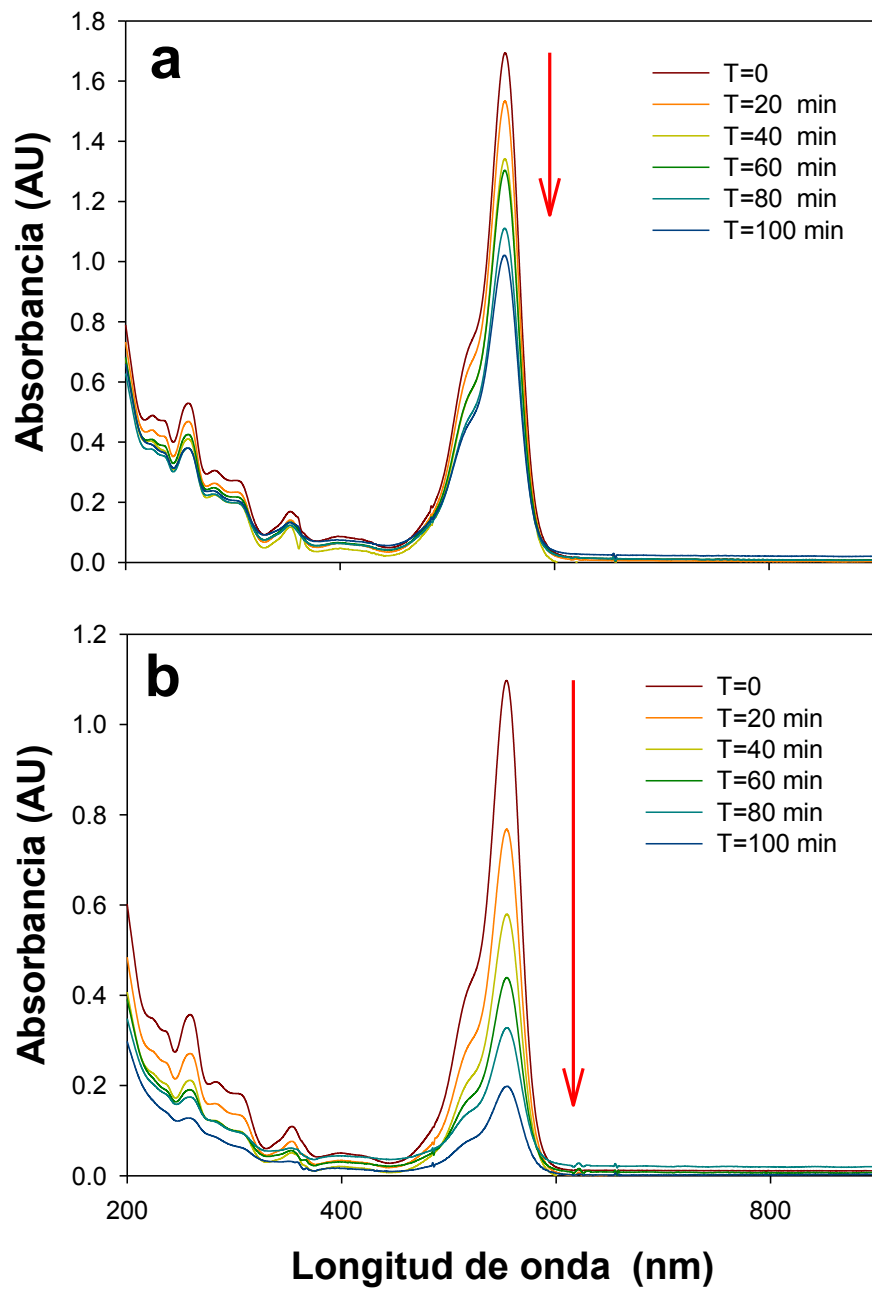


Figura 5.18. Espectros UV-vis comparativos de la fotodegradación de RhB: a) sin uso de 2-propanol y b) usando 2-propanol, ambas en condiciones de luz UV.

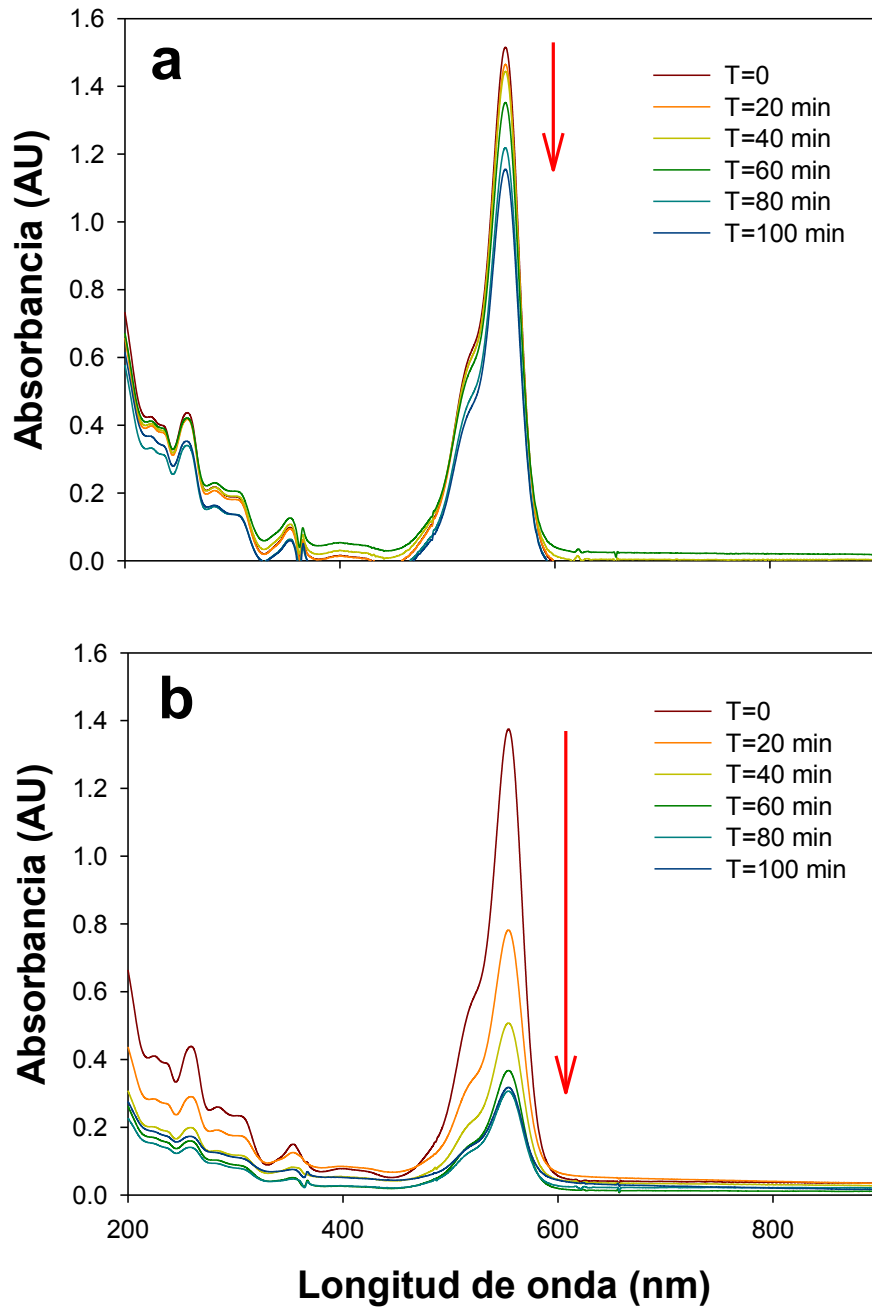


Figura 5.19. Espectros UV-vis comparativos de la fotodegradación de RhB: a) sin uso de 2-propanol y b) usando 2-propanol, ambas en condiciones de luz visible.

Respecto al posible papel del 2-propanol, se ha reportado su uso como un donador de electrones durante la reducción fotocatalítica de Ag_2SO_4 en presencia de dos diferentes catalizadores (Costa-Coquelard, et al., 2008). Por lo que, se propone un posible mecanismo del papel del 2-propanol en la fotodegradación de RhB, en condiciones de luz visible como se describe a continuación (Ecs. 5.1-5.7). La RhB ha sido reportada como un colorante capaz de actuar como un fotosensibilizador en condiciones de iluminación visible (J. Zhao et al., 1998; Vinodgopal, et al., 1996). En el primer paso, la RhB al actuar como un fotosensibilizador, se excita con una fuente de luz y una forma oxidada del colorante cede sus electrones directamente a la banda de conducción del fotocatalizador ($\text{RhB} \rightarrow \text{RhB}^*$). El prerrequisito, en muchas ocasiones, para que ocurra esta fotosensibilización es la adsorción de RhB en el catalizador (la melanina) (Kalyanasundaram & Grätzel, 1998). Para el caso en estudio, esta no fue una limitante puesto que existió una buena interacción entre la melanina y la RhB (para otros estudios con Fenol, ver apéndice A). Posteriormente, los electrones reducidos en la superficie en contacto con el oxígeno darán origen a la formación de especies oxidadas tales como $\text{O}_2^{\cdot-}$, OHH^\bullet y OH^\bullet que eventualmente atacarán al contaminante reduciéndolo (Ecs. 5.3, 5.4 y 5.6). Por otro lado, en la banda de valencia el 2-propanol puede servir para proteger a la melanina de la corrosión donando electrones a los huecos electrónicos. De lo contrario, hay evidencia (en otro tipo de catalizadores como el ZnO) que los huecos electrónicos pueden ser consumidos en una reacción de fotólisis y el fotocatalizador disolverse durante la exposición a luz UV (Kislov et al., 2009) –Ec. 5.8-. En el caso de la melanina se ha reportado una mayor interacción con los radicales OH^\bullet ; sin embargo, es de esperarse que interactúe con otros radicales libres debido a su alta reactividad con moléculas aromáticas (Sarna, et al., 1986). En este paso se sacrifican algunos huecos electrónicos; no obstante, esto permite que estén disponibles los electrones en la banda de conducción para la formación de los radicales súper óxidos. Adicionalmente, también se formará un radical proveniente del alcohol. Por lo que, al adicionar el 2-propanol a la reacción de degradación se propicia la generación de un mayor número de radicales libres, a la par de que se

protege al fotocatalizador de un proceso de corrosión. La Figura 5.20 esquematiza el mecanismo propuesto para la fotodegradación de RhB en condiciones de luz visible.

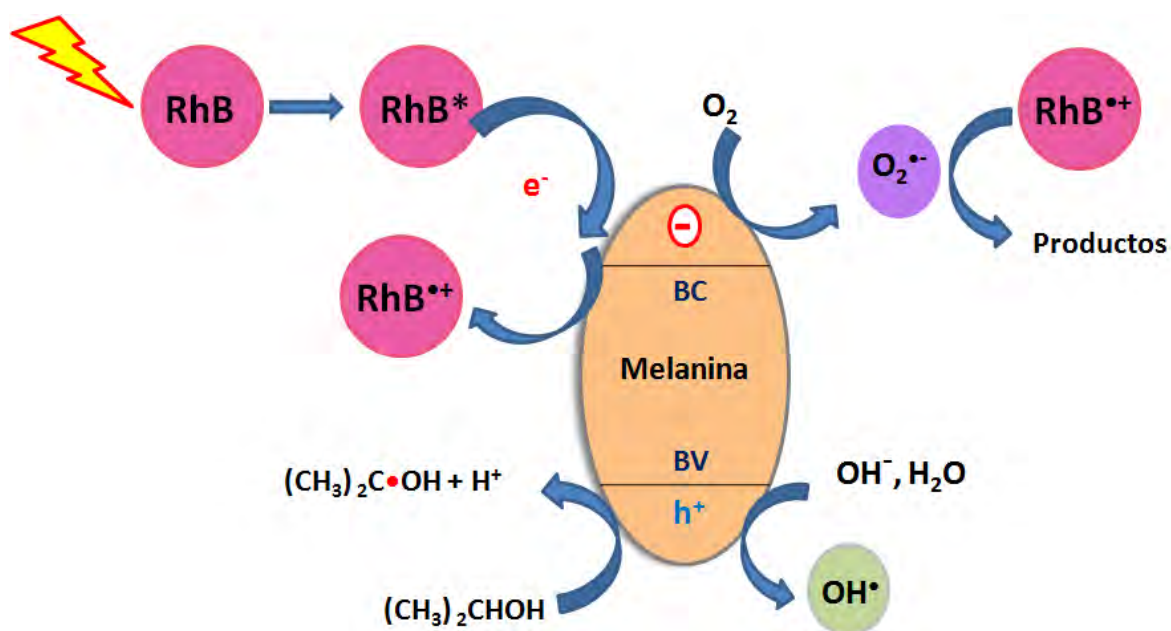
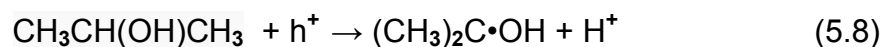
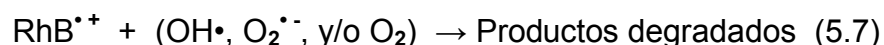
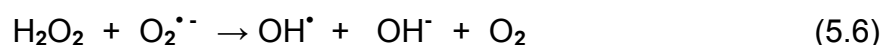
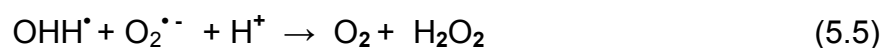
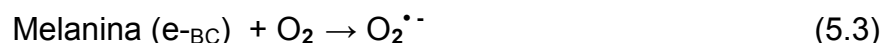
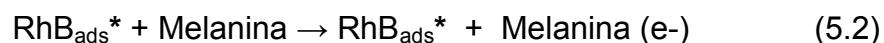


Figura 5.20. Posible mecanismo de la degradación de RhB usando melanina y 2-propanol en condiciones de luz visible.

En relación a los perfiles de degradación, la Figura 5.21 muestra la relación de C/C_0 vs tiempo de radiación (luz UV y visible) durante la fotodegradación catalítica de RhB usando 2-propanol y sin su adición. Se observa que la iluminación, en ausencia de melanina, no tuvo un efecto significativo en la degradación fotocatalítica de RhB. Finalmente, las mediciones de COT de las muestras provenientes de las reacciones de degradación no se pudieron relacionar con la cantidad de colorante mineralizado, ya que la cantidad de COT medido al final de las reacciones fue mayor al asociado a la cantidad de carbono orgánico adicionado inicialmente como colorante debido a que una fracción de la melanina se solubilizó en la solución.

Las tasas de fotodegradación obtenidas correspondieron a una cinética de primer orden Ec. (5.9):

$$\ln \left(\frac{RhB_0}{RhB} \right) = k \quad (5.9)$$

Donde la pendiente de la regresión lineal, k , es la constante de primer orden (min^{-1}), RhB_0 es la concentración inicial de RhB (mg L^{-1}) y RhB es la concentración de RhB en determinado tiempo (Figura 5.22). Comparando las tasas de fotodegradación (k), los experimentos sin el uso del 2-propanol fueron 0.031 y 0.51 min^{-1} en condiciones de luz visible y luz UV, respectivamente (Tabla 5.5). Estas tasas equivalen a 3 y 28 veces mayores que la velocidad de degradación presentada por sus controles de fotólisis, para cada una de las condiciones de iluminación. Esta aceleración en la fotodegradación de RhB con el uso de la melanina como fotocatalizador se maximizó aun más cuando se utilizó 2-propanol en los experimentos. Por ejemplo, en condiciones de luz visible, el uso del 2-propanol acelera 193 veces la velocidad de fotodegradación de RhB ($k=1.93 \text{ min}^{-1}$) comparada con la degradación vía fotólisis en la misma condición de iluminación ($k=0.10 \text{ min}^{-1}$). Mientras que la tasa de fotodegradación bajo luz UV con el uso de 2-propanol fue de 2.35 min^{-1} , es decir, 235 veces la velocidad de fotodegradación de RhB respecto a la degradación vía fotólisis en luz UV.

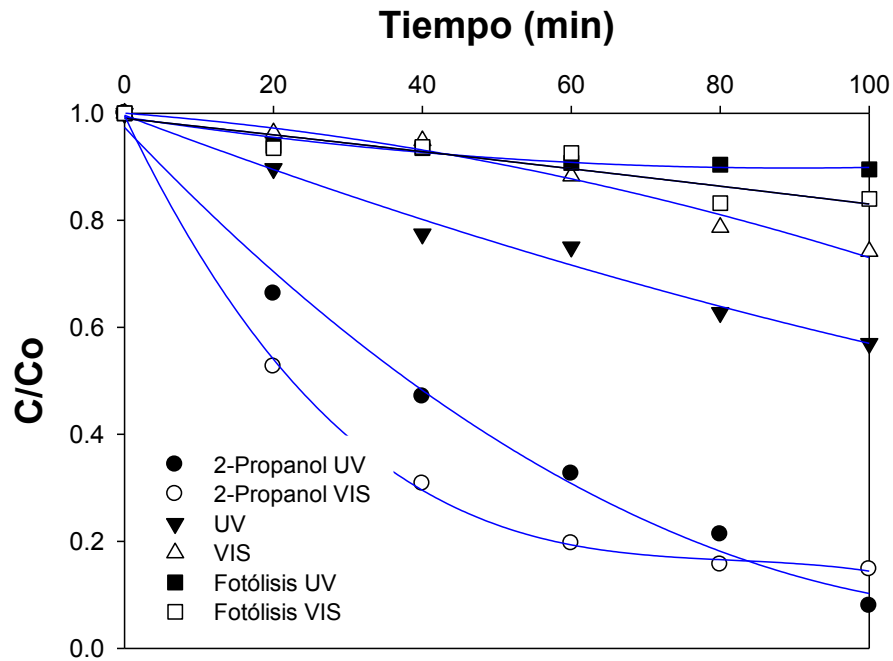


Figura 5.21. Perfiles de la fotodegradación de RhB usando 2-propanol, sin uso de 2-propanol y controles de fotólisis.

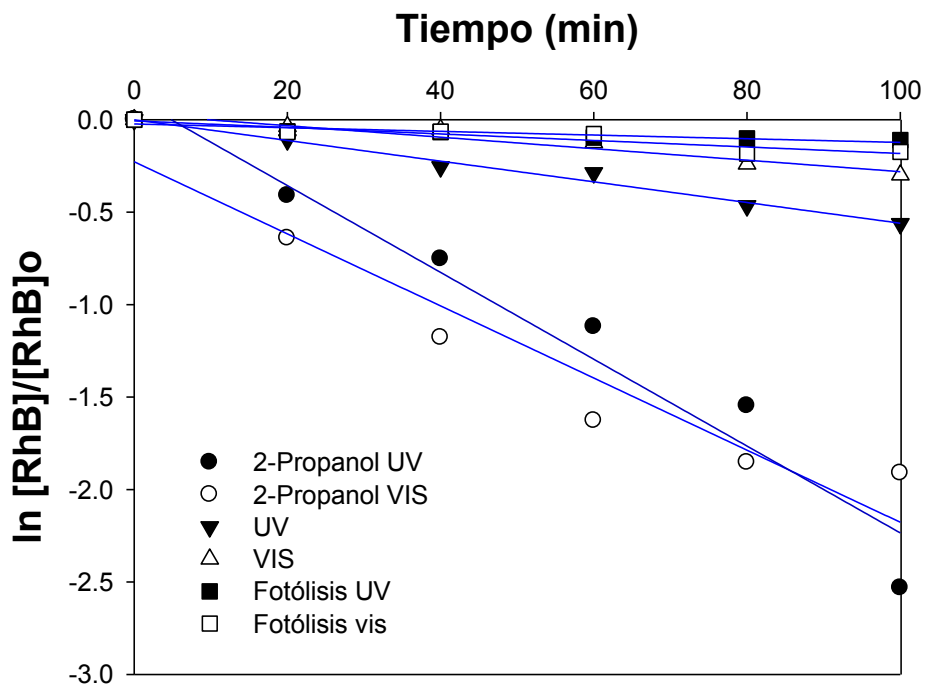


Figura 5.22. Datos cinéticos obtenidos durante la fotodegradación de RhB usando 2-propanol, sin uso de 2-propanol y los controles de fotólisis, de acuerdo a la cinética de primer orden.

Tabla 5.25. Actividad fotocatalítica de la melanina en la degradación de RhB usando 2-propanol y sin 2-propanol^a.

Tratamiento	k ^b (min ⁻¹)	Incremento k	[RhB] _o *10 ⁻⁴ M	[RhB] _f *10 ⁻⁴ M	Degradación (%)	R ²
Fotólisis vis	0.010		1.14	0.95	16.4	0.9183
Fotólisis UV	0.018		0.93	0.84	10.0	0.9284
Melanina vis	0.031	3.1	0.80	0.58	25.8	0.9688
Melanina UV	0.51	28.3	0.90	0.48	43.0	0.9917
Melanina- propanol-vis	1.93	193	0.72	0.11	85.2	0.9271
Melanina- propanol-UV	2.35	235	0.56	0.04	92.0	0.9765

^a Condiciones del experimento: concentración inicial de RhB 1X0⁻⁴M, ^b Constante de primer orden de la fotodegradación de RhB. [RhB]_o, concentración inicial de RhB; [RhB]_f, concentración final de RhB después de 100 min de reacción.

Otros estudios (Wilhelm & Stephan, 2007) también han reportado la fotodegradación de RhB, donde se utilizaron esferas de sílice recubiertas con TiO_2 y las sometieron a iluminación de luz solar artificial para la degradación de RhB (10^{-5} M). Los resultados obtenidos mostraron que la degradación de RhB utilizando una solución de TiO_2 1.5×10^{-3} % p/p era completa en 4 h, mientras que empleado las esferas cubiertas de sílice su degradación requería de 8 h; sin embargo, este tiempo aumentó dependiendo del tamaño de partícula usado (220, 470 y 590 nm). De tal manera que fue necesario un tiempo adicional de 3.5 h para la completa degradación usando partículas de 470 nm. Se presume que el tamaño, y la consecuente sedimentación de las partículas contribuyó a la disminución de la degradación. En este estudio, además se determinó el COT en reacciones de degradación con el uso de TiO_2 en solución, encontrándose que el colorante no solo había sido decolorado, sino también mineralizado. No obstante, aunque a las 3 h ya no fue posible detectar a la RhB por UV-vis, aun se logró cuantificar 30% de COT (grupos como los ácidos carboxílicos y aldehídos podría estar presentes, pero no anillos aromáticos), por lo que la completa degradación de la RhB se lleva más tiempo que la desaparición de RhB cuantificada por técnicas espectrofotométricas. Aunque una comparación de este trabajo y otros que existen en relación a la fotodegradación de RhB (Fu, et al., 2005; Sridharan & Park, 2013; X. Zhao & Zhu, 2006) no sería válido en vista de las condiciones de los diferentes catalizadores usados y las condiciones del sistema, lo cierto es, que los resultados obtenidos en el presente estudio dan una idea de la eficiencia del proceso fotocatalítico usando de manera conjunta a la melanina con el 2-propanol. En nuestro caso, únicamente se requirieron 100 min para ver la casi completa (92 %) desaparición de RhB bajo luz UV y 85% de degradación en condiciones de luz visible, utilizando melanina como fotocatalizador y 2-propanol. Aunado a lo anterior, es necesario encontrar la forma de tener una estimación real sobre el COT residual de la reacción de degradación, esto completaría la evidencia de la eficacia del uso de la melanina en la degradación de RhB.

5.4.2. Actividad fotocatalítica de los compositos

La actividad fotocatalítica de los compositos PEG4M10 y PAA evaluada a través de la degradación de RhB se reporta en la Figura 5.23. En el caso del composito PEG4M10, con y sin adición de 2-propanol, la cantidad de RhB se mantuvo constante a través de las 5 h que se hicieron las mediciones. Respecto al PAA, cuando se utilizó 2-propanol se observó un ligero incremento en la concentración de RhB, efecto que se hizo más marcado en el experimento con 2-propanol. Esto pudo deberse a la evaporación del 2-propanol, lo cual hace que la concentración en solución de RhB pareciera incrementar. La fotólisis mostró tener un contribución mínima en la degradación de RhB, alcanzando únicamente solo un 3.2% en las mismas condiciones de luz UV. Este resultado de fotólisis fue mucho menor al registrado con la lámpara LOT Oriel (10% de degradación bajo luz UV), posiblemente esta diferencia en la intensidad de las lámparas pudo haber influenciado la degradación del colorante.

Debido a que no se observó actividad fotocatalítica en el composito con melanina, PEG4M10, se optó por investigar el comportamiento catalítico por separado de la melanina solubilizada en PEG (peso molecular: 400). La Figura 5.24 muestra los resultados obtenidos, en los cuales se observó una mínima disminución de la concentración de RhB durante las 5 h de reacción. Lo anterior hace pensar que la melanina al interactuar con el PEG pierde su capacidad como fotocatalizador, entonces cuando entra en la matriz polimérica ya está inactiva. En la Figura 5.25 se muestran algunas de las interacciones propuestas en relación a la solubilidad de la melanina en el PEG. De manera que, aunque la estrategia de solubilizar a la melanina en PEG logró su inclusión homogénea en la matriz polimérica, esto conllevó la pérdida de su actividad catalítica.

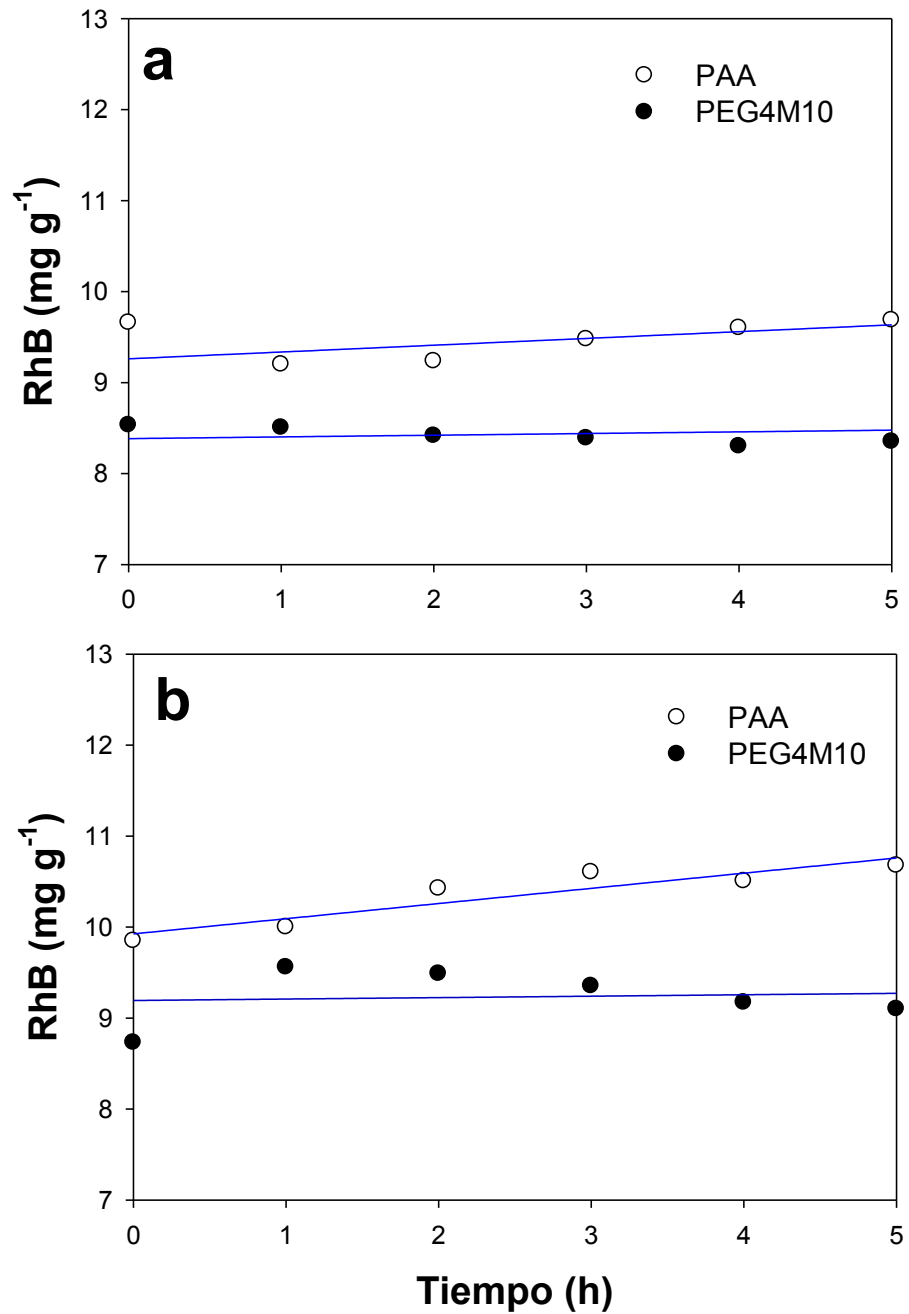


Figura 5.23. Actividad fotocatalítica del composites PEG4M10 y PAA en la degradación de RhB: a) sin uso de 2-propanol y b) con 2-propanol, ambos experimentos, en condiciones de luz UV.

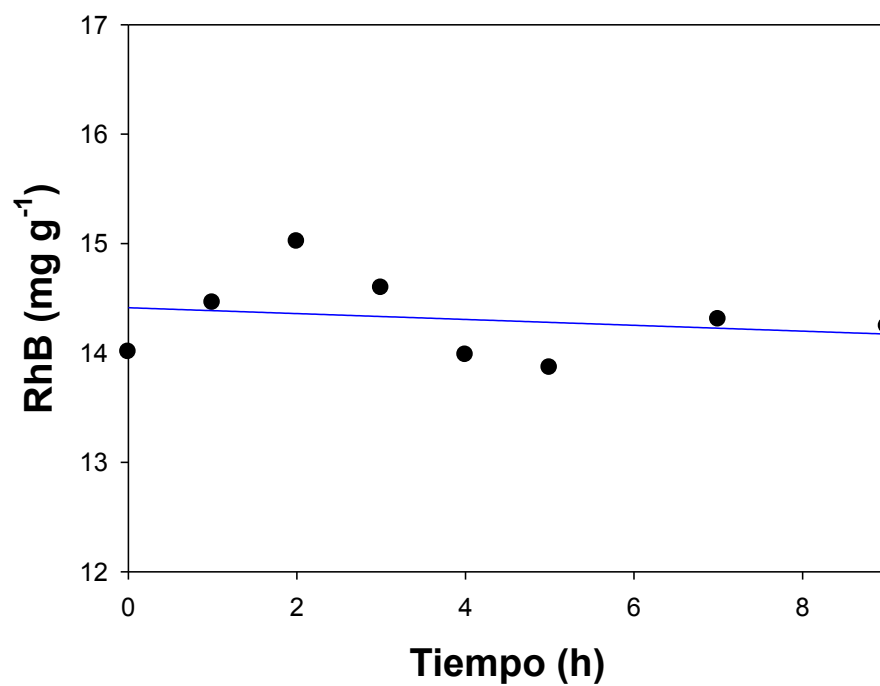


Figura 5.24. Actividad fotocatalítica de la melanina soluble en PEG (peso molecular: 400) bajo condiciones de luz UV.

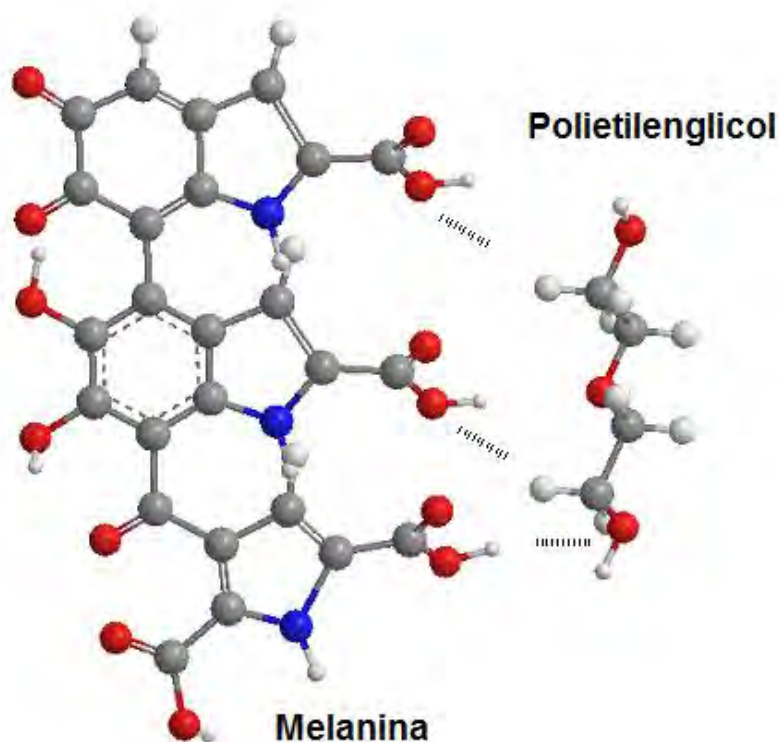


Figura 5.25. Interacciones propuestas de la solubilidad de la melanina en PEG.

6

Conclusiones

La melanina mostró tener la capacidad de adsorber RhB en alrededor de 48.9 mg RhB/g en condiciones de pH ácido (3.0) y sin uso de ningún buffer. Sin embargo, es difícil decir si esta capacidad de sorción es adecuada, dependerá del material con el que se compare y con las condiciones. En los procesos fotocatalíticos la adsorción del contaminante en el catalizador ha mostrado ser un prerrequisito para la degradación del compuesto en cuestión (J. Zhao et al., 1998). Por lo que, para el caso en estudio, resultó ser una ventaja la facilidad con la que RhB fue atraída hacia la melanina. Interacciones electrostáticas se prevén estén relacionadas con la capacidad de sorción de RhB en la melanina.

Mediante la degradación de RhB se comprobó que la melanina sólida (tal cual se recibió) es capaz de actuar como un fotocatalizador tanto en condiciones de luz UV como luz visible; sin embargo, con la adición de 2-propanol la capacidad de degradación del catalizador se aceleró utilizando ambos tipos de luz. Con el uso de melanina como fotocatalizador, la tasa de degradación en condiciones de luz visible de RhB fue 3.1 veces mayor respecto a su control sin catalizador, y bajo luz UV ésta velocidad fue 28.3 veces mayor. En contraste, la acción conjunta de la melanina como fotocatalizador y el 2-propanol en las reacciones de degradación de RhB, aceleraron la velocidad de degradación 193 y 235 veces más en condiciones de luz visible y UV, respectivamente. Haciéndose evidente por los porcentajes de degradación (diferencia del 7% entre los dos tipos de iluminación)

que es posible aprovechar la luz solar utilizando a la melanina como fotocatalizador en la degradación del colorante RhB.

Junto con al hallazgo de la melanina como fotocatalizador, la propuesta de un mecanismo de degradación de RhB donde se aclare el posible papel del 2-propanol son algunas de las aportaciones más relevantes de la presente tesis. Al respecto, se prevé que el 2-propanol en la banda de valencia pueda evitar la corrosión por fotólisis de la melanina mientras que al mismo tiempo se genera un radical adicional proveniente del alcohol. Paso que además, da oportunidad que en la banda de conducción la especie oxidada del colorante ($\text{RhB} \rightarrow \text{RhB}^*$) tenga el tiempo necesario para formar especies oxidadas que eventualmente atacarán al contaminante, logrando así la mineralización de éste.

Referente a la inclusión de la melanina en la matriz polimérica, después de solubilizar a la melanina en PEG fue posible su inclusión en la red polimérica sin que ésta migrara. Las cargas predominantemente negativas de los compositos obtenidos (PEG4M10) favorecieron la adsorción de RhB, logrando absorber (sin uso de ningún buffer) hasta 183 mg RhB/g de material a pH ácido (~ 3.0). Además, estos materiales mostraron buena resistencia mecánica y una distribución homogénea de la melanina dentro de la matriz polimérica Sin embargo, en los compositos PEG4M10 no se observó actividad fotocatalítica en la degradación de RhB. Esto puede deberse a que la melanina entra en la red polimérica desactivada tal como lo mostró el experimento de fotodegradación usando melanina soluble en PEG.

Finalmente, el estudio de las propiedades de la melanina en este trabajo contribuye a explicar su comportamiento fotocatalítico en la degradación de colorantes catiónicos.

7

Perspectivas

El uso de la melanina como nuevo fotocatalizador hace que surjan muchos cuestionamientos, a continuación se citan algunos de ellos:

- ¿Es posible utilizar en varios ciclos a la melanina en un proceso fotocatalítico sin que ésta pierda su capacidad en la degradación de colorantes catiónicos? ¿Cuál será el rendimiento de este catalizador en sucesivas reacciones de degradación?
- ¿Cuál será el comportamiento fotocatalítico de la melanina con otro tipo de contaminantes?
- ¿Cómo influye la cantidad de melanina utilizada en la degradación de un contaminante?
- ¿Qué estrategia podría utilizarse para la inclusión de la melanina en una matriz polimérica sin que ésta pierda su fotoactividad?
- Adicionalmente al estudio de las propiedades de la melanina, la exploración de los parámetros cinéticos en la degradación de colorantes catiónicos podría contribuir a tener un mayor entendimiento de los mecanismos por los que se lleva a cabo la degradación de contaminantes.

8

Referencias

- Aarthi, T., & Madras, G. (2007). Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano-TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(1), 7-14. doi:10.1021/ie060948n
- Alaton, I. A., Balcioglu, I. A., & Bahnemann, D. W. (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water research*, 36(5), 1143-1154.
- Arbeloa, I. L., & Ojeda, P. R. (1981). Molecular forms of rhodamine B. *Chemical Physics Letters*, 79(2), 347-350. doi:10.1016/0009-2614(81)80219-9
- Bettinger, C. J., Bruggeman, J. P., Misra, A., Borenstein, J. T., & Langer, R. (2009). Biocompatibility of biodegradable semiconducting melanin films for nerve tissue engineering. *Biomaterials*, 30(17), 3050-3057. doi:10.1016/j.biomaterials.2009.02.018
- Boujday, S., Wünsch, F., Portes, P., Bocquet, J.-F., & Colbeau-Justin, C. (2004). Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(4), 421-433. doi:10.1016/j.solmat.2004.02.035

- Bourtoom, T. (2008). Plasticizer effect on the properties of biodegradable blend film from rice starch-chitosan. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*.
- Bridelli, M. G., & Crippa, P. R. (2008). Theoretical analysis of the adsorption of metal ions to the surface of melanin particles. *Adsorption*, 14(1), 101-109. doi:10.1007/s10450-007-9059-8
- Bustamante, J., Bredston, L., Malanga, G., & Mordoh, J. (1993). Role of Melanin as a Scavenger of Active Oxygen Species. *Pigment Cell Research*, 6(5), 348–353. doi:10.1111/j.1600-0749.1993.tb00612.x
- Callister, W. D. (1996). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverte.
- Carothers, W. H. (1929). STUDIES ON POLYMERIZATION AND RING FORMATION. I. AN INTRODUCTION TO THE GENERAL THEORY OF CONDENSATION POLYMERS. *Journal of the American Chemical Society*, 51(8), 2548-2559. doi:10.1021/ja01383a041
- Christie, R. M. (2007). Colour: A brief historical perspective. En *Colour Chemistry*. Recuperado a partir de <http://pubs.rsc.org/en/content/chapter/bk9780854045730-00001/978-0-85404-573-0>
- Chung, K.-T., & Cerniglia, C. E. (1992). Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 277(3), 201-220. doi:10.1016/0165-1110(92)90044-A
- Colbeau-Justin, C., Kunst, M., & Huguenin, D. (2003). Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption.

- Journal of Materials Science*, 38(11), 2429-2437.
doi:10.1023/A:1023905102094
- Colbeau-Justin, C., & Valenzuela, M. A. (2013). Time-resolved microwave conductivity (TRMC) a useful characterization tool for charge carrier transfer in photocatalysis: a short review. *Revista Mexicana de Física*, 59, 191-200.
- Costa-Coquelard, C., Schaming, D., Lampre, I., & Ruhlmann, L. (2008). Photocatalytic reduction of Ag₂SO₄ by the Dawson anion α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ and tetracobalt sandwich complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(3-4), 835-842. doi:10.1016/j.apcatb.2008.06.018
- Crippa, P. R., Cristofolletti, V., & Romeo, N. (1978). A band model for melanin deduced from optical absorption and photoconductivity experiments. *Biochimica et biophysica acta*, 538(1), 164-170.
- Crittenden, J., & Montgomery Watson Harza. (2005). *Water treatment principles and design*. Hoboken, N.J.: J. Wiley.
- Dadachova, E., Bryan, R. A., Huang, X., Moadel, T., Schweitzer, A. D., Aisen, P., ... Casadevall, A. (2007). Ionizing Radiation Changes the Electronic Properties of Melanin and Enhances the Growth of Melanized Fungi. *PLoS ONE*, 2(5), e457. doi:10.1371/journal.pone.0000457
- Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. . (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2-3), 317-322. doi:10.1016/S1010-6030(03)00378-2
- De Albuquerque, J. E., Giacomantonio, C., White, A. G., & Meredith, P. (2005). Determination of thermal and optical parameters of melanins by

- photopyroelectric spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 87(6), 061920-061920-3. doi:doi:10.1063/1.2009833
- De Albuquerque, José Eduardo, Giacomantonio, C., White, A. G., & Meredith, P. (2006). Study of optical properties of electropolymerized melanin films by photopyroelectric spectroscopy. *European biophysics journal: EBJ*, 35(3), 190-195. doi:10.1007/s00249-005-0020-z
- della-Cioppa, G., Garger, S. J., Jr., Sverlow, G. G., Turpen, T. H., Grill, L. K., & Chedekal, M. R. (1998, noviembre 17). Melanin production from transformed escherichia coli. Recuperado a partir de <http://www.google.com.mx/patents?id=mxgZAAAAEBAJ>
- Dos Santos, A. B., Bisschops, I. A. E., & Cervantes, F. J. (2006). *Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment*. IWA Publishing.
- Dos Santos, A.B, Cervantes, F. ., Yaya-Beas, R. ., & van Lier, J. . (2003). Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 33(7), 942-951. doi:10.1016/j.enzmictec.2003.07.007
- Dos Santos, André B., Cervantes, F. J., & van Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98(12), 2369-2385. doi:10.1016/j.biortech.2006.11.013
- Draeos, Z. D. (1995). Photochemical alterations in human hair. Part II: Analysis of melanin. *J.Soc. Cosmet. Chem.*, 46, 181-190.

- Emilio, C. A., Litter, M. I., Kunst, M., Bouchard, M., & Colbeau-Justin, C. (2006). Phenol Photodegradation on Platinized-TiO₂ Photocatalysts Related to Charge-Carrier Dynamics. *Langmuir*, 22(8), 3606-3613. doi:10.1021/la051962s
- Fagnoni, M., Dondi, D., Ravelli, D., & Albin, A. (2007). Photocatalysis for the Formation of the C-C Bond. *Chemical Reviews*, 107(6), 2725-2756. doi:10.1021/cr068352x
- Felix, C. C., Hyde, J. S., Sarna, T., & Sealy, R. C. (1978). Interactions of melanin with metal ions. Electron spin resonance evidence for chelate complexes of metal ions with free radicals. *Journal of the American Chemical Society*, 100(12), 3922-3926.
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2003). Metal sorption by biomass of melanin-producing fungi grown in clay-containing medium. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78(1), 23-34. doi:10.1002/jctb.736
- Fu, H., Pan, C., Yao, W., & Zhu, Y. (2005). Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. *The journal of physical chemistry. B*, 109(47), 22432-22439. doi:10.1021/jp052995j
- Gayet, J.-C., & Fortier, G. (1996). High water content BSA-PEG hydrogel for controlled release device: Evaluation of the drug release properties. *Journal of Controlled Release*, 38(2-3), 177-184. doi:10.1016/0168-3659(95)00118-2
- Giacomantonio, C. (2005). *Charge transport in melanin, a disorder bio-organic conductor*. University of Queensland, Australia.

- Greco, G., Panzella, L., Verotta, L., d' Ischia, M., & Napolitano, A. (2011). Uncovering the Structure of Human Red Hair Pheomelanin: Benzothiazolythiazinodihydroisoquinolines As Key Building Blocks. *Journal of Natural Products*, 74(4), 675-682. doi:10.1021/np100740n
- Grishchuk, V. P., Davidenko, S. A., Zholner, I. D., Verbitskii, A. B., Kurik, M. V., & Piryatinskii, Y. P. (2002). Optical absorption and luminescent properties of melanin films. *Technical Physics Letters*, 28(11), 896-898. doi:10.1134/1.1526875
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342. doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017
- Gähr, F., Hemanutz, F., & Oppermann, W. (1994). Ozonation--an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research.*, 30, 255-263.
- Hafez, H. S., Ali, A. E.-H., & Abdel-Mottaleb, M. S. A. (2005). Photocatalytic efficiency of titanium dioxide immobilized on PVP/AAc hydrogel membranes: A comparative study for safe disposal of wastewater of Remazol Red RB-133 textile dye. *International Journal of Photoenergy*, 7(4), 181-185. doi:10.1155/S1110662X05000279
- Hess, M., Jones, R. G., Kahovec, J., Kitayama, T., Kratochvíl, P., Kubisa, P., ... Wilks, E. S. (2006). Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006).

- Pure and Applied Chemistry*, 78(11), 2067-2074.
doi:10.1351/pac200678112067
- Im, J. S., Bai, B. C., In, S. J., & Lee, Y.-S. (2010). Improved photodegradation properties and kinetic models of a solar-light-responsive photocatalyst when incorporated into electrospun hydrogel fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(1), 216-221. doi:10.1016/j.jcis.2010.02.043
- J B Nofsinger, S. E. F. (2000). Probing the building blocks of eumelanins using scanning electron microscopy. *Pigment cell research / sponsored by the European Society for Pigment Cell Research and the International Pigment Cell Society*, 13(3), 179-84.
- Jastrzebska, M. M., Isotalo, H., Paloheimo, J., & Stubb, H. (1996). Electrical conductivity of synthetic DOPA-melanin polymer for different hydration states and temperatures. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 7(7), 577-586. doi:10.1163/156856295X00490
- Jiménez-Bejarano, A. (2012). *Síntesis y Evaluación Electroquímica de Compositos con Base en Óxido de Grafeno y Poli(ácido acrílico) para la Remoción y/o Detección de Contaminantes en Agua*. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí, S.L.P.
- Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M. J., & Doroudiani, S. (2011). Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review. *Polymer Composites*, 32(2), 277-289. doi:10.1002/pc.21046
- Kabra, K., Chaudhary, R., & Sawhney, R. L. (2004). Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis:

- A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(24), 7683-7696.
doi:10.1021/ie0498551
- Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 177(1), 347-414. doi:10.1016/S0010-8545(98)00189-1
- Kangwansupamonkon, W., Jitbunpot, W., & Kiatkamjornwong, S. (2010). Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1894-1902. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.019
- Khataee, A. R., & Kasiri, M. B. (2010). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328(1-2), 8-26.
- Kislov, N., Lahiri, J., Verma, H., Goswami, D. Y., Stefanakos, E., & Batzill, M. (2009). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO: Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO. *Langmuir*, 25(5), 3310-3315. doi:10.1021/la803845f
- Klut, M. E., Bisalputra, T., & Antia, N. J. (1988). The use of fluorochromes in the cytochemical characterization of some phytoflagellates. *The Histochemical Journal*, 20(1), 35-40. doi:10.1007/BF01745967
- Kokabi, M., Sirousazar, M., & Hassan, Z. M. (2007). PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. *European Polymer Journal*, 43(3), 773-781. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.11.030

- Li, S., Zhang, H., Feng, J., Xu, R., & Liu, X. (2011). Facile preparation of poly(acrylic acid–acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution. *Desalination*, 280(1–3), 95-102. doi:10.1016/j.desal.2011.06.056
- Liang, Liu, J., & Gong, X. (2000). Thermosensitive Poly(N - isopropylacrylamide)–Clay Nanocomposites with Enhanced Temperature Response. *Langmuir*, 16(25), 9895-9899. doi:10.1021/la000270v
- Lindon, J. C., Nicholson, J. K., & Everett, J. R. (1999). NMR Spectroscopy of Biofluids. En G.A. Webb (Ed.), *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Vol. Volume 38, pp. 1-88). Academic Press. Recuperado a partir de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0066410308600356>
- Liu, K.-H., Liu, T.-Y., Chen, S.-Y., & Liu, D.-M. (2008). Drug release behavior of chitosan–montmorillonite nanocomposite hydrogels following electrostimulation. *Acta Biomaterialia*, 4(4), 1038-1045. doi:10.1016/j.actbio.2008.01.012
- Liu, Yan, & Simon, J. D. (2003). The effect of preparation procedures on the morphology of melanin from the ink sac of *Sepia officinalis*. *Pigment cell research / sponsored by the European Society for Pigment Cell Research and the International Pigment Cell Society*, 16(1), 72-80.
- Liu, Yang, Zhu, M., Liu, X., Zhang, W., Sun, B., Chen, Y., & Adler, H.-J. P. (2006). High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics. *Polymer*, 47(1), 1-5. doi:10.1016/j.polymer.2005.11.030

- M. Tatsuda, Uemura, M., Torii, K., & Matsuoka, M. (1987). Studies on hair damage and demelanization by ultraviolet light. *J.Soc. Cosmet. Chem. Japan*, 21, 43-49.
- Ma, J., Xu, Y., Fan, B., & Liang, B. (2007). Preparation and characterization of sodium carboxymethylcellulose/poly(N-isopropylacrylamide)/clay semi-IPN nanocomposite hydrogels. *European Polymer Journal*, 43(6), 2221-2228. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.02.026
- Magarelli, M., Passamonti, P., & Renieri, C. (2010). Purification, characterization and analysis of sepia melanin from commercial sepia ink (*Sepia officinalis*). *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, 5(2), 18-28.
- Marin, M. L., Santos-Juanes, L., Arques, A., Amat, A. M., & Miranda, M. A. (2012). Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds. *Chemical reviews*, 112(3), 1710-1750. doi:10.1021/cr2000543
- Marmagne, O., & Coste, C. (1996). Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter*, 84, 15-21.
- McGinness, J., Corry, P., & Proctor, P. (1974). Amorphous Semiconductor Switching in Melanins. *Science*, 183(4127), 853-855. doi:10.1126/science.183.4127.853
- Meredith, P., Powell, B. J., Riesz, J., Nighswander-Rempel, S. P., Pederson, M. R., & Moore, E. G. (2006). Towards structure–property–function relationships for eumelanin. *Soft Matter*, 2(1), 37. doi:10.1039/b511922g
- Metcalf & Eddy, Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, D., H. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse* (4, reprint, revised.). McGraw-Hill Education.

- Mohapatra, S. K., Kondamudi, N., Banerjee, S., & Misra, M. (2008). Functionalization of Self-Organized TiO₂ Nanotubes with Pd Nanoparticles for Photocatalytic Decomposition of Dyes under Solar Light Illumination. *Langmuir*, 24(19), 11276-11281. doi:10.1021/la801253f
- Mohorcic, M., Friedrich, J., Renimel, I., André, P., Mandin, D., & Chaumont, J.-P. (2007). Production of melanin bleaching enzyme of fungal origin and its application in cosmetics. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 12(3), 200–206.
- Mostert, A. B. (2006). *Proton Conduction in Bio-macromolecules*. Recuperado a partir de <http://planck.physics.uq.edu.au/people/powell/Berny-honours-thesis.pdf>
- Nicolai, M., Gonçalves, G., Natalio, F., & Humanes, M. (2011). Biocatalytic formation of synthetic melanin: the role of vanadium haloperoxidases, L-DOPA and iodide. *Journal of inorganic biochemistry*, 105(6), 887-893. doi:10.1016/j.jinorgbio.2011.03.014
- Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons.
- Osak, W., Tkacz, K., Czternastek, H., & Sławiński, J. (1989). I – V characteristics and electrical conductivity of synthetic melanin. *Biopolymers*, 28(11), 1885–1890. doi:10.1002/bip.360281105
- Pappenheimer, J. R. (1953). Passage of Molecules Through Capillary Walls. *Physiological Reviews*, 33(3), 387-423.
- Peppas, N A, & Wright, S. L. (1998). Drug diffusion and binding in ionizable interpenetrating networks from poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid). *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics: official journal of*

- Arbeitsgemeinschaft für Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V*, 46(1), 15-29.
- Peppas, Nikolaos A., & Reinhart, C. T. (1983). Solute diffusion in swollen membranes. Part I. A new theory. *Journal of Membrane Science*, 15(3), 275-287. doi:10.1016/S0376-7388(00)82304-2
- Ps, H., Joseph, L., & A, D. (2013). Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. *journal of Environmental Engineering and Ecological Science*, 2(1), 2. doi:10.7243/2050-1323-2-2
- Rani, S. A., Pitts, B., & Stewart, P. S. (2005). Rapid Diffusion of Fluorescent Tracers into Staphylococcus epidermidis Biofilms Visualized by Time Lapse Microscopy. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 49(2), 728-732. doi:10.1128/AAC.49.2.728-732.2005
- Ravi, N., Aliyar, H. A., & Hamilton, P. D. (2005). Hydrogel Nanocomposite as a Synthetic Intra-Ocular Lens Capable of Accommodation. *Macromolecular Symposia*, 227(1), 191-202. doi:10.1002/masy.200550919
- Ridente, Y., Azzellini, G. C., & Ito, A. S. (1993). Free radicals in melanin-cationic porphyrin complexes in the dark and under light irradiation. *Pigment cell research / sponsored by the European Society for Pigment Cell Research and the International Pigment Cell Society*, 6(3), 134-139.
- Riley, P. A. (1997). Melanin. *The international journal of biochemistry & cell biology*, 29(11), 1235-1239.
- Rinne, W. E., & Deacon, J. E. (1973). Fluorescent Pigment and Immersion Stain Marking Techniques for *Lepidomeda mollispinis* and *Cyprinodon*

- nevadensis. *Transactions of the American Fisheries Society*, 102(2), 459-462. doi:10.1577/1548-8659(1973)102<459:FPAISM>2.0.CO;2
- Sagoo, S. K., & Jockusch, R. A. (2011). The fluorescence properties of cationic rhodamine B in the gas phase. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 220(2–3), 173-178. doi:10.1016/j.jphotochem.2011.04.008
- Sahoo, C., Gupta, A. K., & Pal, A. (2005). Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag⁺ doped TiO₂. *Desalination*, 181(1–3), 91-100. doi:10.1016/j.desal.2005.02.014
- Sarna, T., Hyde, J. S., & Swartz, H. M. (1976). Ion-exchange in melanin: an electron spin resonance study with lanthanide probes. *Science*, 192(4244), 1132-1134. doi:10.1126/science.179142
- Sarna, Tadeusz, Pilas, B., Land, E. J., & Truscott, T. G. (1986). Interaction of radicals from water radiolysis with melanin. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 883(1), 162–167.
- Sershen, S. R., Mensing, G. A., Ng, M., Halas, N. J., Beebe, D. J., & West, J. L. (2005). Independent Optical Control of Microfluidic Valves Formed from Optomechanically Responsive Nanocomposite Hydrogels. *Advanced Materials*, 17(11), 1366-1368. doi:10.1002/adma.200401239
- Snejdrova, E., & Dittrich, M. (2012). Pharmaceutically Used Plasticizers. En M. Luqman (Ed.), *Recent Advances in Plasticizers*. InTech. Recuperado a partir de <http://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-plasticizers/pharmaceutically-used-plasticizers->
- Şolpan, D., Duran, S., & Torun, M. (2008). Removal of cationic dyes by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels in aqueous solutions. *Radiation*

- Physics and Chemistry*, 77(4), 447-452.
doi:10.1016/j.radphyschem.2007.08.006
- Sridharan, K., & Park, T. J. (2013). Thorn-ball shaped TiO₂ nanostructures: Influence of Sn²⁺ doping on the morphology and enhanced visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135, 174-184. doi:10.1016/j.apcatb.2013.01.017
- Strzelecka, T. (1982). A band model for synthetic dopa-melanin. *Physiological chemistry and physics*, 14(3), 219-222.
- Suzuki, M., & Hirasa, O. (1993). An approach to artificial muscle using polymer gels formed by micro-phase separation. En P. K. Dušek (Ed.), *Responsive Gels: Volume Transitions II* (pp. 241-261). Springer Berlin Heidelberg.
Recuperado a partir de
<http://link.springer.com/chapter/10.1007/BFb0021135>
- T Sarna, R. C. S. (1984). Photoinduced oxygen consumption in melanin systems. Action spectra and quantum yields for eumelanin and synthetic melanin. *Photochemistry and photobiology*, 39(1), 69-74.
- Tahiri Alaoui, O., Herissan, A., Le Quoc, C., Zekri, M. el M., Sorgues, S., Remita, H., & Colbeau-Justin, C. (2012). Elaboration, charge-carrier lifetimes and activity of Pd-TiO₂ photocatalysts obtained by gamma radiolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 242, 34-43.
doi:10.1016/j.jphotochem.2012.05.030
- Tang, Q., Wu, J., Sun, H., Fan, S., Hu, D., & Lin, J. (2009). Synthesis of polyacrylate/poly(ethylene glycol) hydrogel and its absorption properties for

- heavy metal ions and dye. *Polymer Composites*, 30(8), 1183-1189.
doi:10.1002/pc.20676
- van der Zee, F.P. (2002). *Anaerobic azo dye reduction*.
- Vermerris, W., & Nicholson, R. L. (2007). *Phenolic Compound Biochemistry*.
Springer.
- Vinodgopal, K., Bedja, I., & Kamat, P. V. (1996). Nanostructured Semiconductor
Films for Photocatalysis. Photoelectrochemical Behavior of SnO₂/TiO₂
Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile
Azo Dye. *Chemistry of Materials*, 8(8), 2180-2187. doi:10.1021/cm950425y
- Vinodgopal, K., Wynkoop, D. E., & Kamat, P. V. (1996). Environmental
Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation
of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO₂ Particles Using Visible Light.
Environmental Science & Technology, 30(5), 1660-1666.
doi:10.1021/es950655d
- Walker, G. M., & Weatherley, L. R. (1997). A simplified predictive model for
biologically activated carbon fixed beds. *Process Biochemistry*, 32(4), 327-
335. doi:10.1016/S0032-9592(96)00094-5
- Wang, G., Aazaz, A., Peng, Z., & Shen, P. (2000). Cloning and overexpression of a
tyrosinase gene mel from *Pseudomonas maltophilia*. *FEMS microbiology
letters*, 185(1), 23-27.
- Wang, S. Q., Liu, Q. L., & Zhu, A. M. (2011). Preparation of multisensitive poly (N-
isopropylacrylamide-co-acrylic acid)/TiO₂ composites for degradation of
methyl orange. *European Polymer Journal*, 47(5), 1168-1175.
doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.01.011

- Wang, W., Wang, J., & Wang, A. (2012). pH-Responsive Nanocomposites From Methylcellulose and Attapulgite Nanorods: Synthesis, Swelling and Absorption Performance on Heavy Metal Ions. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 49(4), 306-315. doi:10.1080/10601325.2012.662055
- Wang, Y., Liu, M., Ni, B., & Xie, L. (2012). κ -Carrageenan–Sodium Alginate Beads and Superabsorbent Coated Nitrogen Fertilizer with Slow-Release, Water-Retention, and Anticompaction Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(3), 1413-1422. doi:10.1021/ie2020526
- Weisburger, J. H. (2002). Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 506–507, 9-20. doi:10.1016/S0027-5107(02)00147-1
- Welham, A. (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116, 140-143.
- Wilhelm, P., & Stephan, D. (2007). Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185(1), 19-25. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.05.003
- Xiang, Y., & Chen, D. (2007). Preparation of a novel pH-responsive silver nanoparticle/poly(HEMA–PEGMA–MAA) composite hydrogel. *European Polymer Journal*, 43(10), 4178-4187. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.08.005
- Xu, K., Wang, J., Chen, Q., Yue, Y., Zhang, W., & Wang, P. (2008). Spontaneous volume transition of polyampholyte nanocomposite hydrogels based on pure

- electrostatic interaction. *Journal of colloid and interface science*, 321(2), 272-278. doi:10.1016/j.jcis.2008.02.024
- Yan, S. C., Lv, S. B., Li, Z. S., & Zou, Z. G. (2010). Organic–inorganic composite photocatalyst of g-C₃N₄ and TaON with improved visible light photocatalytic activities. *Dalton Transactions*, 39(6), 1488-1491. doi:10.1039/B914110C
- Ye, M., Wang, Y., Qian, M., Chen, X., & Hu, X. (2011). Preparation and Properties of the Melanin from *Lachnum singerianum*. *International Journal of Basic and Applied Sciences*, 11, 51–58.
- Yum, J.-H., Chen, P., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K. (2008). Recent Developments in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, 1(8-9), 699–707. doi:10.1002/cssc.200800084
- Yun, J., Im, J. S., Oh, A., Jin, D.-H., Bae, T.-S., Lee, Y.-S., & Kim, H.-I. (2011). pH-sensitive photocatalytic activities of TiO₂/poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite hydrogels. *Materials Science and Engineering: B*, 176(3), 276-281. doi:10.1016/j.mseb.2010.11.011
- Zhang, D. (2012). Photocatalytic applications of Au-deposited on TiO₂ nanocomposite catalyst in dye degradation via photoreduction. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(3), 498-503. doi:10.1134/S0036024412030363
- Zhang, X., Zhang, F., & Chan, K.-Y. (2006). The synthesis of Pt-modified titanium dioxide thin films by microemulsion templating, their characterization and visible-light photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 97(2–3), 384-389. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.08.060

- Zhao, J., Wu, T., Wu, K., Oikawa, K., Hidaka, H., & Serpone, N. (1998). Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: Evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles. *Environmental science & technology*, 32(16), 2394–2400.
- Zhao, X., & Zhu, Y. (2006). Synergetic Degradation of Rhodamine B at a Porous ZnWO₄ Film Electrode by Combined Electro-Oxidation and Photocatalysis. *Environmental Science & Technology*, 40(10), 3367-3372. doi:10.1021/es052029e
- Zhao, X., & Zhu, Y. (s. f.). Synergetic degradation of rhodamine b at a porous ZnWO₄ film electrode by combined electro-oxidation and photocatalysis. *Environmental science & technology*, 40(10), 3367-3372.

9

Logros Científicos

Se presentó la ponencia oral titulada **“Synthesis of melanin based and assessment of their potential to degrade of azo compounds”** en el XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, que se llevó a cabo del 7 al 11 de noviembre del 2012 en Mérida, Yucatán, México.

Se realizó una Estancia de Investigación en la Universidad de París Sur (Francia) en el Laboratoire de Chimie Physique. La cual estuvo bajo la dirección de la Dra. Hynd Remita, quien actualmente es la directora de investigación del CNRS. Dicha investigación llevó el título **“Synthesis of melanin based composites and evaluation of their capacity to degrade recalcitrant compounds”**.

Así mismo, está en preparación un artículo científico, el cual será enviado a una revista internacional indexada.

10

Apéndice A

Experimentos con Fenol

A.10. Introducción

A continuación se incluye información relacionada con otros experimentos utilizando la melanina sólida y los compositos sintetizados con base en ella, durante su estudio como fotocatalizador en la degradación de Fenol. Entre dichos experimentos se incluyen pruebas de sorción del Fenol en la melanina y en los compositos sintetizados. Posteriormente, se estudió la actividad fotocatalítica de la melanina en la degradación de este contaminante, en dos diferentes condiciones de luz (UV y visible), y se realizaron experimentos para evaluar la degradación del mismo contaminante por parte de los compositos en los tipos de iluminación. En el texto se incluye la descripción de la metodología empleada y enseguida se discuten los resultados obtenidos.

A.10.1 Actividad fotocatalítica de la melanina en la degradación de Fenol

Dado los estudios que relacionan la degradación de contaminantes con su capacidad para ser adsorbidos en la superficie del catalizador en cuestión, se evaluó la *sorción de Fenol en la melanina sólida*. Para lo cual, la melanina (1 g/L) fue adicionada a 350 mL de una solución de 2×10^{-4} M de Fenol, la suspensión se mantuvo en agitación constante y en ausencia de luz durante 3 h. Para la

determinación de Fenol, se tomaron alícuotas de 4 mL del reactor y se pasaron a través de un filtro de membrana de poro 0.2 μm . Entonces, la concentración de Fenol fue determinada por espectrofotometría UV-vis utilizando una celda de cuarzo con paso de luz de 10 mm (espectrofotómetro UV-vis Cary 300 Scan).

La Figura 10.1 muestra los resultados de la sorción de Fenol en la melanina. En esta Figura se observa que la transmitancia disminuyó con el paso del tiempo, existiendo una diferencia de 52% entre la transmitancia de la solución de Fenol y la medición final; sin embargo, el área bajo el pico se mantuvo constante a través del tiempo. Por lo que se puede decir que la adsorción del contaminante modelo fue mínima después de 3 h.

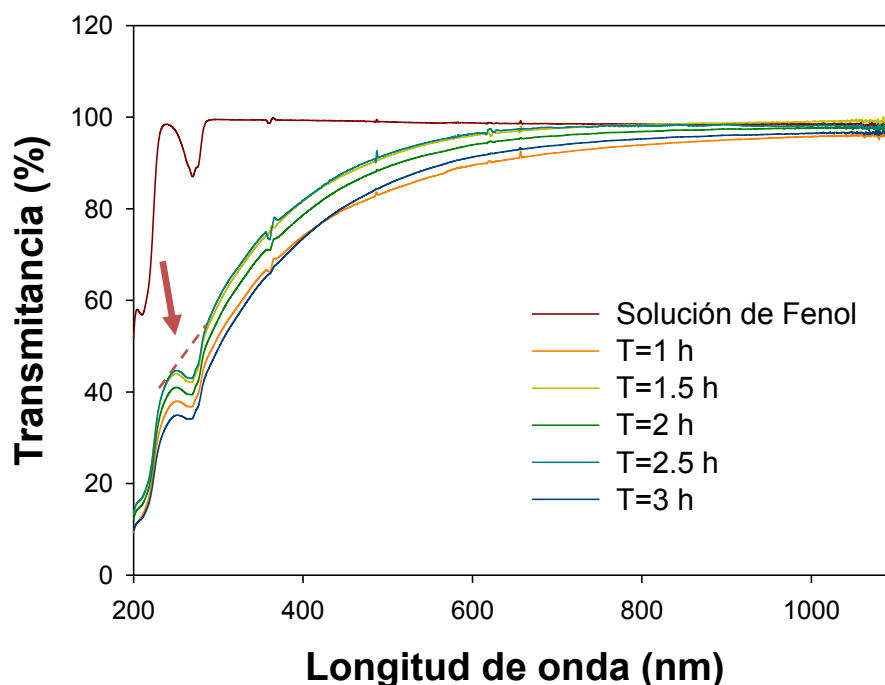


Figura 10.1. Adsorción de Fenol en melanina sólida.

No obstante, se observó que una fracción de la melanina se solubilizó durante el proceso de sorción de Fenol, hecho que fue visualmente evidente por el cambio

en la coloración de la solución a un color café claro que se intensificó en el tiempo (Figura 10.2).

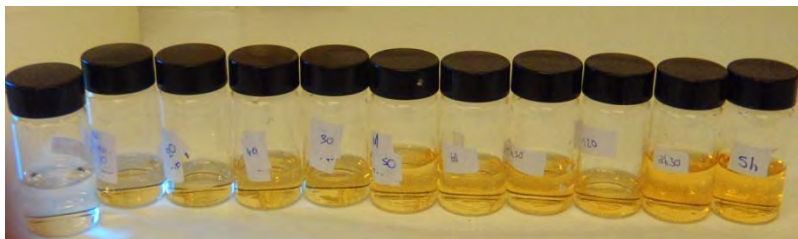


Figura 10.2. Imagen de solubilidad de la melanina sólida en una solución de Fenol.

La solubilidad del Fenol en la melanina es posible debido a que al pH de la solución, 8.43, los ácidos carboxílicos de la melanina están mayormente ionizados ($\text{COOH}_{\text{pKa}}= 4.7$) y el OH del Fenol protonado ($\text{Fenol}_{\text{pKa}}=10$ (Vermerris & Nicholson, 2007), por lo tanto puede existir una interacción entre los mismos. En la Figura 10.3 se sugiere el tipo de interacciones que estarían teniendo lugar.

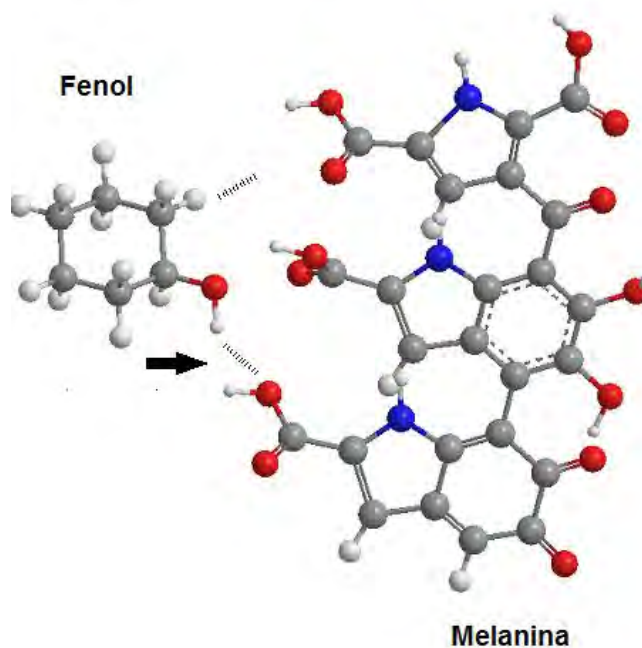


Figura 10.3. Interacciones propuestas entre la melanina y el Fenol. Gris= Carbono, Blanco= Hidrógeno, Rojo= Oxígeno y Azul= Nitrógeno.

El *comportamiento fotocatalítico de la melanina sólida* fue evaluado por la degradación de Fenol en agua. El sistema de reacción estuvo constituido por una celda de cuarzo que contenía 3 mL de una solución del contaminante modelo y melanina, la cual fue iluminada con luz UV y luz visible. La melanina fue adicionada en 1 g/L en una solución de 2×10^{-4} M de Fenol y 100 μ L de 2-propanol. La mencionada suspensión fue mantenida en agitación magnética y flujo de oxígeno en diferentes condiciones de iluminación (UV y visible) - lámpara LOT Oriel Tipo LSM30Z, potencia máxima 500 W-. Durante una hora de reacción se tomaron alícuotas (0.5 mL) en diferentes intervalos de tiempo y después fueron centrifugadas a 3000 rpm durante 20 min. La concentración de Fenol se determinó usando una celda de cuarzo de paso de luz de 10 mm y espectrofotometría UV-vis.

Los resultados de la degradación fotocatalítica de Fenol no mostraron actividad fotocatalítica por parte de la melanina ni en condiciones de luz UV ni bajo luz visible (Figura 10.4). Lo cual podría estar relacionado con la solubilidad de la melanina en la solución de Fenol. Si los grupos responsables de llevar a cabo el transporte de electrones en la melanina durante la degradación de colorantes, los ácidos carboxílicos, interaccionaron con los OH del Fenol, entonces, la melanina perdió su habilidad para favorecer dicho transporte y, consecuentemente, la capacidad de degradar al contaminante. Se ha reportado que además de las quinonas, los ácidos carboxílicos son grupos funcionales con propiedades para la reducción de diversos contaminantes.

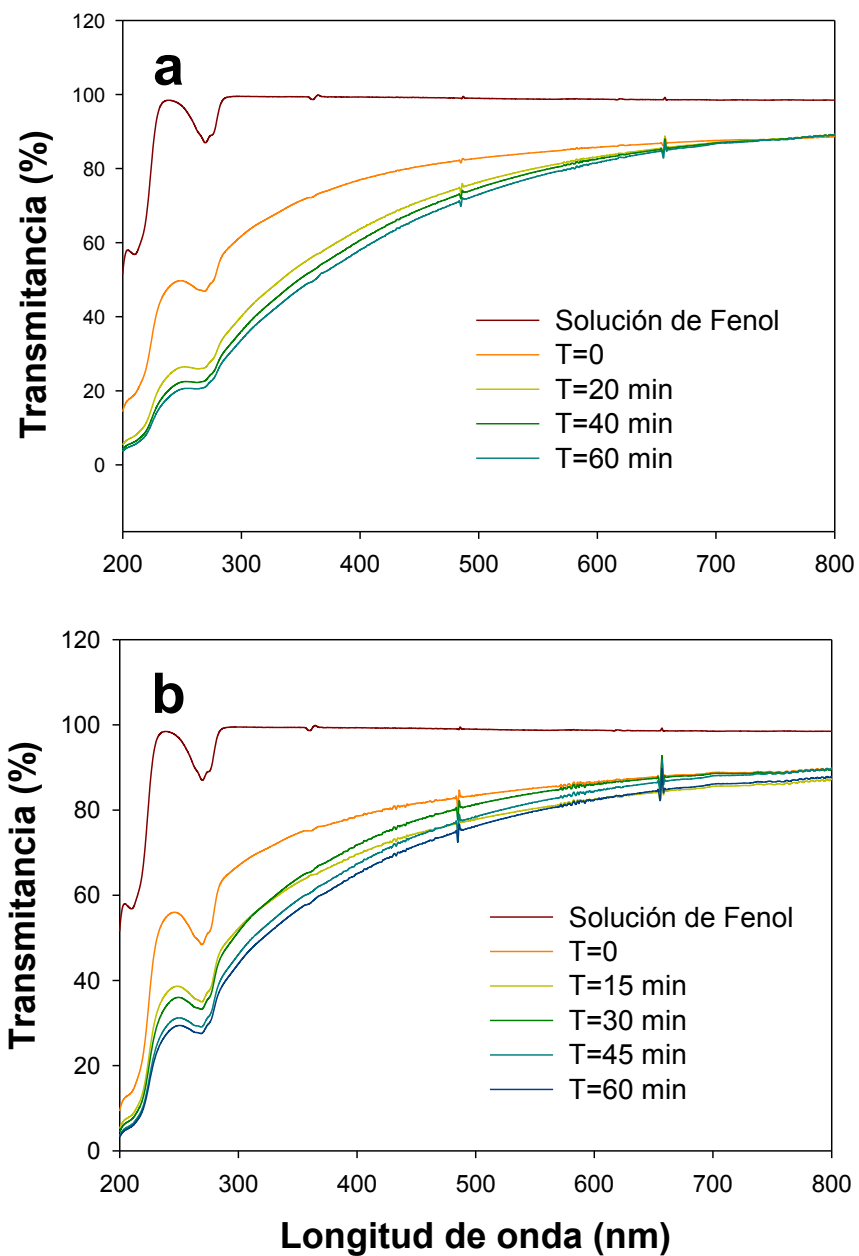


Figura 10.4. Degradación fotocatalítica de Fenol usando melanina sólida en condiciones de: a) luz UV y b) luz visible.

A.10.2 Actividad fotocatalítica de los composites en la degradación de Fenol

La capacidad de *absorción de Fenol* por parte de los composites se evaluó como se describe a continuación. Los composites (PE4M1 y PEG400) en 1 g/L fueron

añadidos a una solución con 50 mg/L de Fenol preparada con agua destilada. La suspensión (350 mL) fue agitada y mantenida en ausencia de luz durante 4 h, tiempo durante el cual se tomaron alícuotas (4 mL) en intervalos regulares de tiempo. En seguida, las muestras se hicieron pasar por un filtro con un poro de membrana de 0.2 μm y fueron analizadas por espectrofotometría UV-vis.

Los resultados relacionados con la sorción del Fenol mostraron una absorción mínima del contaminante en los compositos PEG4M1 y PEG400, evidenciando la nula o escasa interacción de la matriz polimérica con el contaminante. Esto puede explicarse por las repulsiones electrostáticas entre la matriz polimérica, PEG4M1 y el Fenol. Aunque no se determinó el PCC al composito PEG4M1, lo cierto es que dado el PCC del composito PEG4M10 igual a 3.54 y el control sin melanina, PAA, igual a 3.79, se sabe que el composito aquí en estudio tendrá una carga predominantemente negativa por encima de estos pH. Entonces, dado que la solución de Fenol registró un pH de 8.43 (pH por debajo del pKa del Fenol), cabía esperar que tanto el composito PEG4M10 y el Fenol estuvieran en su forma negativa, lo cual que no contribuiría a la adsorción del Fenol.

Esquemáticamente los resultados para la absorción del composito PEG4M1 se observan en la Figura 10.5. El espectro UV-vis para la absorción del PEG400 no se muestra debido a que fue similar al observado en la Figura 10.4.

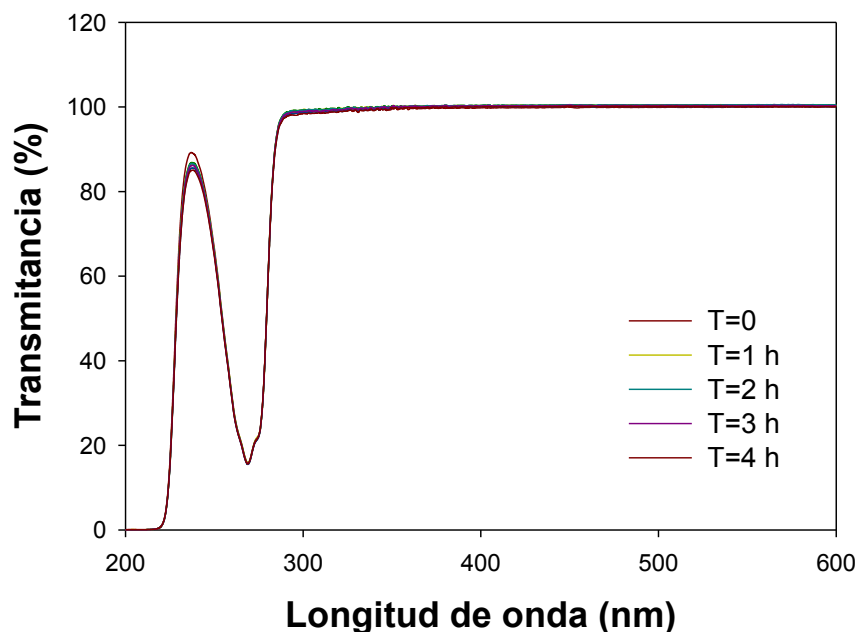


Figura 10.5. Absorción de Fenol en el compuesto PEG4M1.

El *comportamiento fotocatalítico* de los compositos fue evaluado por la degradación de Fenol en agua. Para lo cual, se emplearon dos diferentes configuraciones de reactor con el propósito de someter a iluminación visible y UV la solución de Fenol. En primera instancia, se empleó un reactor fotocatalítico constituido por dos tubos concéntricos, en el interior una lámpara de luz visible (Lámpara Osram) fue asilada de los 350 mL de una solución de Fenol y los compositos. El Fenol fue añadido en una concentración de 50 mg/L en agua destilada y los compositos en 1 g/L (previamente hinchados). Durante la reacción fotocatalítica se mantuvo la recirculación de la solución de Fenol y se burbujeo oxígeno continuamente. Por otra parte, un reactor tipo CSTR fue utilizado en la degradación de Fenol en condiciones de luz UV (Tauchlampe TQ 150 EXCLUSIV UVCP) donde la concentración del contaminante y los compositos fueron iguales a los evaluados bajo iluminación visible. En ambos experimentos, se tomaron alícuotas (4mL) cada hora durante 5 h, las cuales se hicieron pasar por un filtro de

poro 0.2 μm y después, se analizaron por espectrofotometría UV-VIS y HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia).

Los resultados del comportamiento fotocatalítico de los compositos en la degradación de Fenol mostraron que la transmitancia, asociada al pico de Fenol, en condiciones de luz UV disminuía ligeramente en lugar de incrementarse para el composito PEG4M1 (Figura 10.6, a). Esta disminución en la transmitancia pudiera estar relacionada con la marcada actividad de la melanina desde la región UV, adicionalmente, podría relacionarse con la formación de intermediarios de Fenol (hidroquinona y p-benzoquinona), los cuales transmiten en la misma longitud de onda que el Fenol. La Figura 10.6,b muestra el efecto de la degradación catalítica de Fenol sobre el composito PEG4M1 en condiciones de luz visible. Al igual que en las reacciones con luz UV, el porcentaje de transmitancia disminuyó en lugar de aumentar. Es importante señalar que en ambos experimentos (luz UV y luz visible) no hay mineralización del contaminante; sin embargo, los cambios en los espectros sugieren la formación de subproductos de degradación.

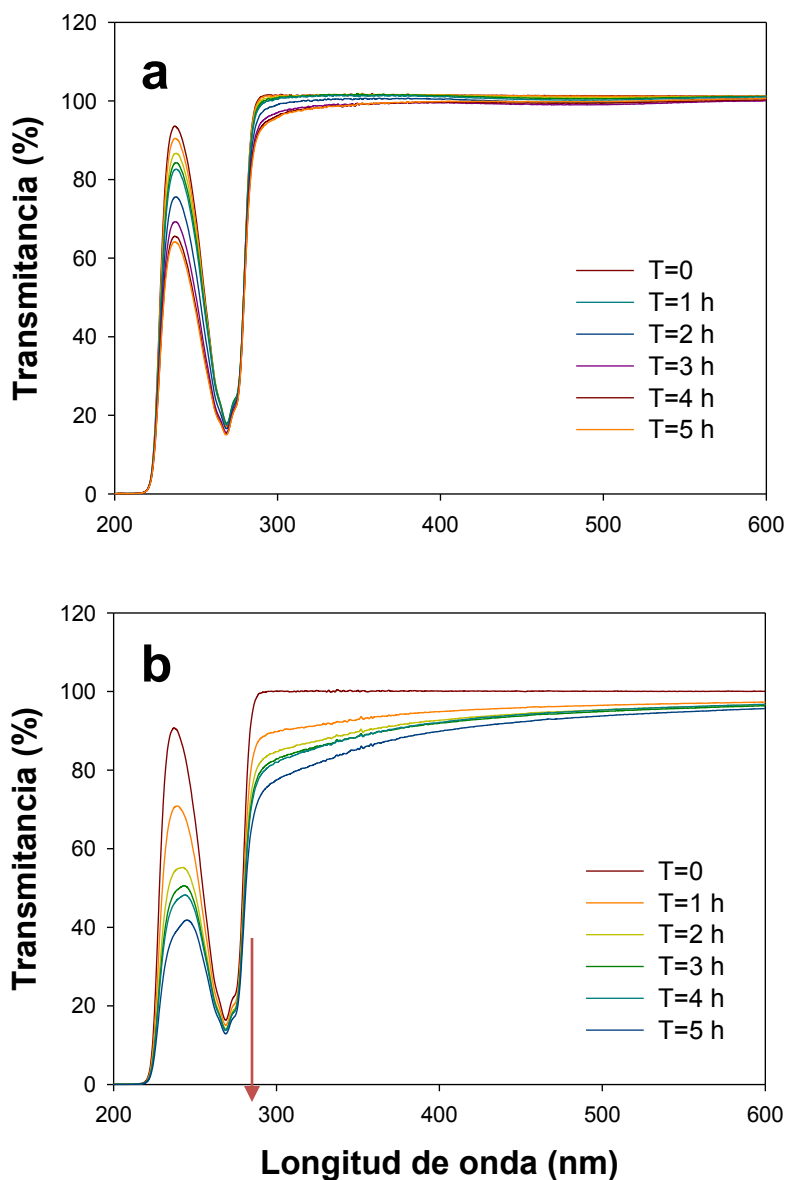


Figura 10.6. Degradación fotocatalítica de fenol sobre el compuesto PEG4M1 bajo condiciones de: a) iluminación UV y b) iluminación visible.

En relación a los resultados de HPLC, únicamente se analizaron muestras provenientes de la degradación de Fenol bajo iluminación visible hasta la tercera hora (a causa de limitaciones técnicas con el equipo) y no se detectó ningún intermediario de la degradación del Fenol. La actividad catalítica débil de los compositos podría estar relacionada, como se abordó en la sección Actividad

fotocatalítica de la melanina soluble, con la inclusión de la melanina de forma inactiva al composito. Por otro lado, la nula absorción del Fenol en los compositos no favorece la interacción entre estos, y consecuentemente tampoco la degradación.

Los espectros de transmitancia para el composito control (PEG400) en condiciones de iluminación UV y visible no se muestran; sin embargo, fueron similares a los observados en la Figura 10.5.

A.10. Conclusiones

La melanina sólida mostró tener una capacidad mínima para adsorber Fenol; sin embargo, una fracción de ésta se solubilizó durante las pruebas de sorción del contaminante. Al respecto, se prevé que sean los ácidos carboxílicos de la melanina los que interaccionen con el OH del Fenol, solubilizando así a la melanina. En relación a las pruebas de degradación de Fenol, no se observó capacidad de la melanina para actuar como fotocatalizador durante dichas pruebas. Posiblemente, los principales grupos responsables del transporte de electrones en la melanina, los ácidos carboxílicos, fueron los que interactuaron con el Fenol, inactivando así a la melanina como fotocatalizador en la reacción de degradación. Lo anterior, aunado a la adsorción mínima de la melanina en el Fenol, son posibles causas de que no se observará actividad fotocatalítica en la melanina durante la degradación de Fenol.

En relación al estudio de los compositos para favorecer una reacción fotocatalítica en la degradación de Fenol, no se observaron cambios significativos en la concentración de Fenol después que se irradió con luz UV y visible. Lo anterior, debido a que la inclusión de la melanina en las redes poliméricas inactivo su capacidad para degradar contaminantes, tal como se observó en los experimentos de degradación de RhB. Sumado a lo anterior, la nula adsorción del Fenol en los compositos tampoco contribuyó a que se dieran las condiciones para la degradación del compuesto aromático.

Apéndice B

Mecanismo de síntesis de hidrogeles

En 1953 Flory propuso modificaciones a la clasificación de Carothers en la cual consideraba la cinética de reacción (Carothers, 1929). Ahora se clasificaba a los polímeros de acuerdo a su mecanismo de síntesis como polimerización por reacciones en etapas y polimerización por reacciones en cadena. Estas reacciones básicamente difieren en la identidad de las especies que reaccionan unas con otras.

Los polímeros formados por la *reacción en etapas* ocurren entre especies de diferente tamaño. El peso molecular del polímero crece a lo largo del tiempo de manera lenta, por etapas. Esto es debido a que el monómero desaparece rápidamente, pero no produce de inmediato un polímero de peso molecular alto, sino una distribución de dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros hasta que eventualmente se forman polímeros de gran tamaño. La situación es diferente para los polímeros obtenidos por *reacción en cadena* que necesitan de un iniciador para producir una especie R^* , con un centro reactivo. Ese centro reactivo puede tratarse de un radical, catión o anión que reaccionan con otros monómeros sin perder su reactividad. De tal forma que la polimerización ocurre por la propagación del centro activo y la adición sucesiva de un gran número de moléculas en la reacción en cadena. La característica que distingue a la reacción en cadena es que la reacción del polímero se da solamente con el centro reactivo resultando en la formación inmediata de un polímero del alto peso molecular. A este respecto, el método más importante de la polimerización por reacción en cadena es el llamado *polimerización de radical libre*.

La polimerización de radical libre está constituida por la secuencia de tres pasos cinéticos: *iniciación*, *propagación* y *terminación*. El paso de iniciación considera dos reacciones, la primera de ellas involucra la producción de radicales libres por

algún número de reacciones. La disociación homolítica del enlace en la especie iniciadora I producirá un par de radicales R•



donde k_d es la constante de la velocidad de disociación. La segunda parte de la iniciación implica la adición de estos radicales al primer monómero para producir el radical iniciador de la reacción en cadena M1•



donde M representa al monómero y k_i es la constante de velocidad para el paso de iniciación.

El radical R• frecuentemente se le llama radical iniciador para distinguirlo de la especie iniciadora de la reacción (M1•).

La propagación consiste en el crecimiento de M1• por la adición sucesiva de un gran número de monómeros (cientos o incluso miles). Cada adición crea un nuevo radical que es idéntico al anterior, solo que ahora es una unidad más larga. La adición consecutiva de monómeros se puede representar como:



Donde k_p es la constante de velocidad de propagación. La propagación con un crecimiento de la cadena a polímeros de gran tamaño se da rápidamente.

Con el agotamiento de los monómeros la propagación de la cadena polimérica detiene su crecimiento y termina. Los radicales centrales son aniquilados por la reacción bimolecular que ocurre entre ellos. Los dos radicales reaccionan uno con el otro por combinación o menos comúnmente por desprotonación. El resultado es la formación de dos moléculas de polímeros, una saturada y la otra insaturada (Odian, 2004).

