

# TEMAS SELECTOS EN CIENCIA DE MATERIALES I

---

Marco Antonio Camacho López  
Susana Hernández López  
Gonzalo Martínez Barrera  
Dora Alicia Solís Casados  
Enrique Viguera Santiago  
(Coords.)

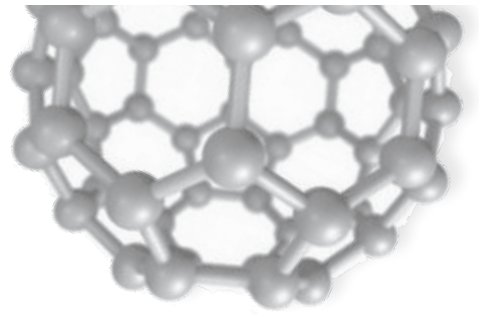
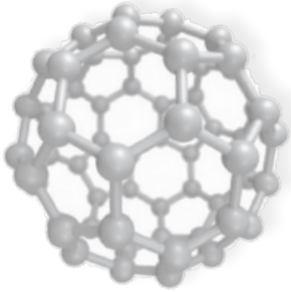


### **Marco Antonio Camacho López**

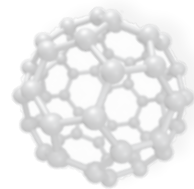
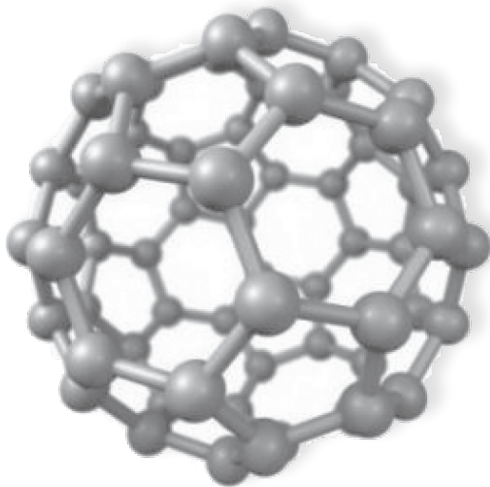
Licenciado, maestro y doctor en Física por la UAM-Iztapalapa. Profesor-Investigador en la Facultad de Química de la UAEM. Líneas de investigación: preparación de materiales asistida por luz láser y caracterización de materiales por microespectroscopía Raman.

### **Susana Hernández López**

Química de formación por la UAEM y doctora en Ciencias por la UNAM. Profesora de Tiempo Completo en la Facultad de Química de la UAEM. Perfil Promep e integrante del SNI Nivel I. Líneas de investigación: síntesis de monómeros a partir de fuentes naturales para la obtención y caracterización de polímeros y compuestos poliméricos con potencial uso en el sensado de vapores.



TEMAS SELECTOS EN CIENCIA  
DE MATERIALES I





# TEMAS SELECTOS EN CIENCIA DE MATERIALES I

Marco Antonio Camacho López  
Susana Hernández López  
Gonzalo Martínez Barrera  
Dora Alicia Solís Casados  
Enrique Viguera Santiago  
[Coords.]





Dr. en D. Jorge Olvera García  
*Rector*

Dra. en Est. Lat. Ángeles Ma. del Rosario Pérez Bernal  
*Secretaria de Investigación y Estudios Avanzados*

M. en A.P. Guadalupe O. Santamaría González  
*Directora de la Facultad de Química*

L.L.L. Patricia Vega Villavicencio  
*Jefa del Departamento de Producción y Difusión Editorial*

Primera edición: agosto 2015

ISBN UAEM: 978-607-422-640-9

ISBN EÓN: 978-607-9426-28-6

© Universidad Autónoma del Estado de México  
Instituto Literario núm. 100 ote.  
C.P. 50000, Toluca, México  
<<http://www.uaemex.mx>>

© Ediciones y Gráficos Eón, S.A. de C.V.  
Av. México-Coyoacán núm. 421  
Col. Xoco, Deleg. Benito Juárez  
México, D.F., C.P. 03330  
Tels.: 5604 1204 / 5688 9112  
[administracion@edicioneseon.com.mx](mailto:administracion@edicioneseon.com.mx)  
[www.edicioneseon.com.mx](http://www.edicioneseon.com.mx)

El contenido total de este libro fue sometido a dictamen  
en el sistema de pares ciegos.

Se prohíbe la reproducción total o parcial de esta obra –incluyendo  
el diseño tipográfico y de portada– sea cual fuere el medio, electrónico  
o mecánico, sin el consentimiento por escrito del titular de los derechos  
patrimoniales.

Impreso y hecho en México / *Printed and made in Mexico*

# ÍNDICE

Prólogo	11
Resúmenes de los capítulos	13
Capítulo 1 Bioresinas derivadas de aceites naturales: síntesis, caracterización y su empleo en la generación de compósitos poliméricos <i>Susana Hernández López y Enrique Viguera Santiago</i>	21
Capítulo 2 Polímeros biocompatibles para uso en dispositivos médicos <i>Ángel Contreras García y Emilio Bucio</i>	49
Capítulo 3 Gomas y aceites naturales utilizados en la microencapsulación: efecto de la radiación gamma <i>Gonzalo Martínez Barrera, César Pérez Alonso, Jesús Ortiz Espinoza y Luis Avilés Benítez</i>	77
Capítulo 4 Radiación gamma y nanopartículas de plata: dos herramientas para la producción de materiales con aplicaciones biomédicas <i>Franklin Muñoz Muñoz, Emilio Bucio y Gerardo Soto</i>	105
Capítulo 5 Polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible <i>Alejandro Vega Ríos, Isis Rodríguez Sánchez y Erasto Armando Zaragoza Contreras</i>	141

Capítulo 6	
Polimerización por transferencia de cadenas por adición-fragmentación reversible, proceso RAFT. Química computacional	169
<i>Isis Rodríguez Sánchez, Alejandro Vega Ríos y Erasto Armando Zaragoza Contreras</i>	
Capítulo 7	
Detección de disolventes orgánicos con películas de compuesto polimérico	197
<i>Enrique Viguera Santiago y Susana Hernández López</i>	
Capítulo 8	
Materiales de reciclaje y su uso en el mejoramiento del concreto	221
<i>Gonzalo Martínez Barrera, Enrique Viguera Santiago, Miguel Martínez López y Osman Gencel</i>	
Capítulo 9	
Bionanocompuestos: síntesis sustentables y aplicaciones	241
<i>Gustavo López Téllez, Víctor Sánchez Mendieta y Alfredo Rafael Vilchis Néstor</i>	
Capítulo 10	
Obtención de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos	267
<i>Marco Antonio Camacho López, Delfino Reyes Contreras, Miguel Ángel Camacho López, Alfredo Rafael Vilchis Néstor, René Israel Rodríguez Beltrán y Santiago Camacho López</i>	
Capítulo 11	
Materiales fotocatalíticos basados en TiO <sub>2</sub> para la degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa	291
<i>Luis Escobar Alarcón, Dora Alicia Solís Casados y Jonatán Pérez Álvarez</i>	
Capítulo 12	
Preparación de nanopartículas de óxidos metálicos para su uso como catalizadores	323
<i>Guillermo Carbajal Franco</i>	



## AGRADECIMIENTOS

El Cuerpo Académico de Ciencia de Materiales de la UAEM agradece a todos los que contribuyeron a la culminación de esta obra: a la Universidad Autónoma del Estado de México, a través de la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados, por la edición y la impresión de la obra; a todos los autores o grupos de investigación por la dedicación y contribución de sus capítulos; a la Directora de la Facultad de Química de la UAEM por su apoyo en el planteamiento de la presente edición.

## PRÓLOGO

En México la Ciencia de Materiales es un área de mucho interés debido al gran potencial de aplicación en distintas industrias. A nivel básico, es importante generar conocimiento que pueda ser útil a estudiantes de nivel superior y de posgrado. Esta labor se realiza principalmente en los centros de investigación y universidades que tienen programas académicos en Ciencia de Materiales. Es importante destacar que la Ingeniería de Materiales debe tener un desarrollo en paralelo a la Ciencia de Materiales, ya que mediante la primera se le puede dar solución a problemas de la industria. A nivel mundial la investigación en el área de Ciencia de Materiales está muy activa, por lo cual se pueden encontrar en la literatura temas interesantes relacionados con una amplia gama de materiales, como nanomateriales, polímeros, compuestos poliméricos, cerámicos, semiconductores, metales, entre otros.

El presente libro de investigación tiene como objetivo difundir a la comunidad estudiantil de nivel licenciatura y posgrado, principalmente, algunos temas de actualidad en el campo de Ciencia de Materiales, para motivarla e interesarla en esa área tan importante actualmente. Se espera también que el libro sea de utilidad o de apoyo a estudiantes que ya están insertos en un posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales o áreas afines. Para ello se presenta una selección de 12 capítulos en los cuales contribuyeron investigadores de las siguientes instituciones: Universidad Autónoma del Estado de México, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Instituto Tecnológico de Toluca y Universidad Nacional Autónoma de México. Los temas de esta obra son resultados originales de investigación de los autores y están relacionados con polímeros y sus compuestos, nanoestructuras metálicas y óxidos metálicos. Cada uno de los capítulos incluye una introducción donde se destaca la importancia del tema. Asimismo, se presenta la metodología seguida en la investigación, los resultados obtenidos en cada caso, su discusión y una conclusión general.

Cuerpo Académico de Ciencia de Materiales de la UAEM  
Agosto de 2015

## RESÚMENES DE LOS CAPÍTULOS

### Capítulo 1: *Bioresinas derivadas de aceites naturales: síntesis, caracterización y su empleo en la generación de compósitos poliméricos*

El empleo adecuado de fuentes naturales renovables no contaminantes ha tomado un gran auge a partir de los años noventa, generando a partir de ello materiales útiles en aplicaciones específicas. Ejemplos de esas fuentes naturales son la celulosa, el almidón, la quitina, la glucosa, fibras naturales, ácido láctico, triglicéridos o aceites vegetales. Estos últimos son de especial interés dado que son relativamente fácil de modificar químicamente para obtener monómeros multifuncionales con grupos químicos específicos que permiten la generación de resinas estables con diferentes propiedades, dependiendo del número y tipo de grupo funcional, condiciones y mecanismo de polimerización empleados para su obtención. En este capítulo se muestra, con dos ejemplos de aceites naturales modificados químicamente, cómo pueden ser empleados para generar materiales compuestos, con potenciales aplicaciones en distintas áreas, específicamente como sensores eléctricos. Se da una descripción de su estructura y se mencionan las reacciones básicas de modificación química con ejemplos de generación de materiales útiles. No obstante, se brinda mayor información de los materiales compuestos generados en nuestro laboratorio de investigación, cuyo interés se enfoca en la generación de compuestos poliméricos derivados de aceites naturales con partículas de carbono conductoras, y por consecuencia de compuestos poliméricos conductores con potenciales aplicaciones en sensado de disolventes y de temperatura, principalmente.

### Capítulo 2: *Polímeros biocompatibles para uso en dispositivos médicos*

Los materiales poliméricos desempeñan un rol importante en las necesidades y problemas que afronta el mundo moderno. Durante las últimas dos décadas, la investigación en la ciencia de los polímeros se ha enfocado en la producción de materiales sintéticos que tengan la capacidad de imitar el comportamiento

de sistemas biológicos en factores como su respuesta a estímulos externos y su adaptación a los cambios en los medios que los rodean. Como resultado, se ha destacado el desarrollo de los polímeros “inteligentes” o “estímulo-sensibles”, los cuales son definidos como aquellos sistemas poliméricos capaces de exhibir grandes y reversibles cambios sobre las propiedades físicas o químicas del material, en respuesta a estímulos de baja intensidad aplicados sobre las variables que controlan su medio circundante, como son temperatura, pH, disolvente, luz de ciertas longitudes de onda, campos eléctrico o magnético, composición iónica, ultrasonidos, presencia de moléculas biológicas o de sustratos enzimáticos, etc. Tanto los polímeros inteligentes como aquellos convencionales que son modificados con fragmentos o grupos funcionales estímulo-sensibles han encontrado un significativo interés al ser aplicados como sistemas de liberación controlada de fármacos. El diseño y desarrollo de sistemas poliméricos capaces de cargar fármacos específicos y de regular el momento y la cinética a la que debe producirse su liberación constituye una de las líneas de investigación más prometedoras para hacer frente a las necesidades terapéuticas que plantea el tratamiento de un gran número de enfermedades. Estos sistemas avanzados de administración de medicamentos son útiles tanto para las nuevas entidades químicas de estructura compleja como para fármacos convencionales. La modificación de polímeros hidrofóbicos mediante el uso de radiación ionizante, agregando grupos funcionales específicos, puede resultar una aproximación útil para conseguir estos objetivos, debido al gran potencial de aplicación de los injertos binarios de un monómero con respuesta a la temperatura y otro sensible al pH, dirigidos a hacer una primera valoración de las posibilidades que encierran en el ámbito de la biomedicina y en especial en el de la liberación controlada de fármacos.

### Capítulo 3: *Gomas y aceites naturales utilizados en la microencapsulación: efecto de la radiación gamma*

Este capítulo aborda un tema de actualidad sobre el uso de materiales naturales, específicamente gomas y aceites, en la elaboración de microcápsulas. Se presenta un panorama general de las propiedades fisicoquímicas y aplicaciones de las gomas y aceites naturales, entre ellas la goma arábica y la de mezquite, así como el aceite de chía y de ajonjolí, materiales que son susceptibles a la degradación y oxidación causada por el medio ambiente, limitando las posibilidades de sus aplicaciones. En el capítulo se plantea como solución a estos problemas el uso de radiación ionizante (gamma), dado que ha probado ser una herramienta eficaz en la modificación y conservación de materiales naturales, entre ellos los alimentos. Se describen, a través de técnicas de caracterización [Microscopía Electrónica, Es-

pectroscopía infrarroja y Análisis Térmicos (DSC-TGA)], los efectos causados por la radiación gamma, poniendo énfasis en las dosis máximas permisibles a las cuales se presentan los mejores resultados.

Capítulo 4: *Radiación gamma y nanopartículas de plata: dos herramientas para la producción de materiales con aplicaciones biomédicas*

La modificación o funcionalización de materiales poliméricos, a nivel de su superficie o en su masa, ha representado una significativa importancia para el progreso tecnológico de las últimas décadas, resaltando su aporte sobre los numerosos y novedosos avances que se han reportado específicamente para el uso de estos materiales en aplicaciones biomédicas y farmacéuticas. Entre las técnicas de funcionalización desarrolladas hasta la fecha, el uso de radiación ionizante, como la radiación gamma, se ha destacado como una herramienta efectiva y eficiente para la producción de sistemas poliméricos altamente especializados, definidos así por su estructura y composición química, además de su función y su potencial desempeño como implantes estímulo-sensibles dotados con la capacidad para absorber sustancias terapéuticas y controlar posteriormente su liberación en función de las condiciones del medio o de los cambios sobre las variables implícitas en un ambiente fisiológico, previniendo de esa forma el desarrollo de infecciones y/o reacciones inflamatorias, las cuales son frecuentemente estimuladas durante la interacción entre el dispositivo implantado y la sangre o tejidos. Este capítulo recopila algunos avances y destaca las ventajas relacionadas con el diseño y la síntesis de copolímeros de injerto y de redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) mediante radiación gamma, centrándose principalmente en el desarrollo de materiales poliméricos modificados con componentes sensibles a estímulos como temperatura y pH.

Capítulo 5: *Polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible*

En este capítulo se describe la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible, explicando su origen a través de la historia, mecanismo de polimerización, síntesis de agentes RAFT y síntesis de arquitecturas poliméricas, como homopolímeros o macro RAFT, copolímeros, entre otros. La utilización de esta técnica de polimerización depende de unos compuestos orgánicos de tipo tiocarbonilto llamados agentes RAFT, formando el polímero por la inserción de unidades monoméricas entre un enlace covalente de carbono-azufre, lo cual ha sido una limitante para esta técnica debido a los altos costos que presen-

tan estos compuestos. Sin embargo, es probable que disminuyan los costos de producción de los agentes RAFT cuando se obtengan para aplicaciones de un proceso industrial y estén a disposición de un mayor número de empresas, lo que ayuda a desarrollar aplicaciones industriales a gran escala. Otro desafío que presenta la polimerización RAFT es su aplicación a gran escala en la industria; desde el punto de vista del proceso, no difiere mucho de la técnica de polimerización radicalica. Las industrias que requieren un control específico sobre el polímero serán las primeras en adoptar la polimerización RAFT como un proceso a gran escala.

Capítulo 6: *Polimerización por transferencia de cadenas por adición-fragmentación reversible, proceso RAFT. Química computacional*

En este capítulo se describe la forma en que contribuye la química computacional al diseño de los agentes RAFT, subrayando la importancia del grupo Z y el grupo R, a través de 28 agentes de transferencia de cadena que fueron analizados con la Teoría de los Funcionales de la Densidad, explicando de forma muy puntual todos los fenómenos involucrados en el desarrollo de estos compuestos orgánicos. Una de las principales ventajas de la aplicación de la química computacional en la polimerización RAFT es la determinación de la velocidad y las constantes de equilibrio de las reacciones individuales, sin tener que adaptarse a un modelo cinético de los datos. Esto es particularmente útil para los procesos complejos, tales como los modelos cinéticos RAFT: para estos procesos potencialmente pueden contener más parámetros ajustables que prácticamente pueden ser estimados a partir de los datos experimentales disponibles.

Capítulo 7: *Detección de disolventes orgánicos con películas de compuesto polimérico*

En este capítulo se hace énfasis en el uso de compuestos poliméricos polímero + negro de carbono en aplicaciones de sensado de disolventes. Se describen brevemente el mecanismo de sensado de disolventes con este tipo de materiales compuestos así como los parámetros de sensado asociados en general a un sensor. Se presentan diferentes ejemplos de sensado tanto con compuestos poliméricos derivados de fuentes renovables como de oleopolímeros. En particular, se destaca el uso de películas de unas decenas de micras de espesor para sensado de disolventes orgánicos. Se observa que la sensibilidad se incrementa conforme el espesor de la capa disminuye. Se estudian en detalle la capacidad del sensado, tiempo de respuesta y tiempo de deserción para películas de polinutadieno + negro de carbono. Los estudios presentados fueron desarrollados en su totalidad en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) de la Facultad de Química de la UAEM.

### Capítulo 8: *Materiales de reciclaje y su uso en el mejoramiento del concreto*

Este texto aborda una temática de actualidad sobre la conservación del medio ambiente a través del uso de materiales de desecho con un fin común: mejorar las características del concreto a base de cemento Portland (PCC). A través del capítulo se abordan diferentes temas como: a) el problema causado al medio ambiente por los materiales de desecho, así como las medidas tomadas para su recolección y reciclaje; b) se da a conocer información sobre los materiales de reciclaje utilizados en concreto, y se puntualiza en algunos de ellos, como plásticos, celulosa proveniente de envases de Tetra Pak, vidrio, llantas de automóvil, cenizas volátiles y escoria de hornos; c) el desarrollo sustentable del concreto a través del uso de diferentes materiales de reciclaje; y d) la viabilidad de estos materiales de reciclaje en la elaboración de concreto polimérico a base de resinas poliméricas.

### Capítulo 9: *Bionanocompuestos: síntesis sustentables y aplicaciones*

Los bio-nanocompuestos representan un grupo emergente de nanomateriales híbridos. Se caracterizan porque presentan una combinación de un material de origen biológico (usualmente un polímero) y sólidos inorgánicos, en donde al menos uno de ellos tiene dimensiones en el rango nanométrico. De forma similar a los nanocompuestos, que involucran polímeros de origen sintético, se busca que estos biomateriales híbridos exhiban propiedades estructurales y funcionales mejoradas en comparación de sus elementos constitutivos individuales, además de las propiedades inherentes a los biomateriales, que son la biocompatibilidad y biodegradación, para que se sumen a sus potenciales aplicaciones en medicina regenerativa y materiales eco-amigables. El desarrollo futuro de estos biomateriales nanoestructurados se orienta a la multifuncionalidad para ampliar la gama de aplicaciones, aprovechando la sinergia entre los biomateriales con sólidos inorgánicos de escala nanométrica.

En este trabajo se presentan resultados concernientes a la síntesis sustentable de bionanocompuestos: 1) constituidos por cáscara de naranja como soporte natural y nanoestructuras de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , y  $\text{ZnO}$ ; 2) bionanocompuestos de nanopartículas de plata utilizando fibra de algodón como soporte y *Camellia sinensis* como agente reductor. Los biocompuestos obtenidos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja para determinar cambios estructurales en la celulosa. Las fibras fueron observadas por las técnicas Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión para determinar la impregnación de la superficie con las nanopartículas, así como los cambios en la morfología y estructura superficial de las diferentes matrices celulósicas. Mientras que los cambios de composición

elemental en la superficie se evaluaron utilizando la técnica de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS). Finalmente se determinaron las energías de enlace de las partículas (Ag, Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, y ZnO) reducidas por la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.

#### Capítulo 10: *Obtención de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos*

El diseño y desarrollo de nanomateriales juega hoy en día un papel fundamental para su potencial aplicación en las nuevas tecnologías necesarias para resolver un sinnúmero de problemas en diferentes áreas, como la óptica, electrónica, química, bioquímica, alimenticia, médica, entre otras. Para tal fin, se requiere contar con un método de síntesis de nanomateriales que sea versátil en cuanto a rapidez de obtención y limpieza (poco contaminante), que sea adecuado para obtener un gran número de diferentes nanomateriales usando básicamente la misma configuración, y que sea simple de implementar experimentalmente. Tales características las encontramos en la bien conocida Ablación Láser de Sólidos en Líquidos (ALSL). En esta técnica se emplean láseres pulsados de alta potencia para la remoción controlada de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos; en particular es muy atractiva para la síntesis de nanoestructuras, tales como nanopartículas metálicas y puntos cuánticos. La técnica de ALSL permite obtener nanomateriales con características físicas y químicas similares a las obtenidas por métodos químicos y físicos convencionales, pero tiene la gran ventaja de ser simple, rápida y limpia. En este capítulo se describe en detalle la técnica de ALSL, abordando los fenómenos físicos y químicos involucrados en la “creación” de una nanoestructura a partir de la ablación láser de un material sólido sumergido en un medio líquido. De igual forma, se presentan los resultados de síntesis de nanoestructuras metálicas, así como su caracterización óptica y morfológica, usando espectroscopia de absorción UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión (TEM), respectivamente. Los nanomateriales que se han obtenido y que se presentan aquí son nanopartículas metálicas de oro, plata y cobre en diferentes medios líquidos: acetona, metanol y agua destilada. Se utilizó la línea fundamental (longitud de onda = 1064 nm) de un láser de nanosegundos operando a una frecuencia de repetición de 15 Hz. La caracterización de dichas nanopartículas demuestra que la ALSL es una técnica altamente atractiva, ya que se obtienen nanopartículas metálicas con características ópticas y estructurales similares a las obtenidas por otros métodos de síntesis.



Capítulo 11: *Materiales fotocatalíticos basados en TiO<sub>2</sub> para la degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa*

En la última década se han presentado diferentes propuestas para el saneamiento de aguas residuales desde los puntos de vista social, ambiental, químico y de la ciencia de materiales, que es hacia donde se enfocarán los estudios mencionados en este capítulo. Se describen los esfuerzos de investigación realizados donde se desarrollan materiales novedosos útiles para degradar contaminantes orgánicos presentes en agua. Para tal efecto se han estudiado materiales basados en dióxido de titanio, como fotocatalizadores para degradar soluciones que contienen colorantes como el azul de metileno y el verde de malaquita, así como fármacos: los analgésicos diclofenaco y el naproxeno. Los fotocatalizadores empleados en algunos casos han sido polvos obtenidos por sol-gel o síntesis hidrotérmica basados en TiO<sub>2</sub> impurificados con metales como Sn y otros en forma de película delgada obtenidos por sol-gel con base en TiO<sub>2</sub> impurificado con níquel; se han preparado también películas delgadas por ablación láser, como es el caso del óxido de titanio impurificado con cobalto. Se ha evaluado el desempeño fotocatalítico de estos materiales y se ha comparado su respuesta usando como material de referencia el TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa en el caso de películas delgadas y en el caso de polvos con el TiO<sub>2</sub> comercial Degussa P25, mostrándose que los materiales que se han obtenido manifiestan características prometedoras para esta aplicación.

Capítulo 12: *Preparación de nanopartículas de óxidos metálicos para su uso como catalizadores*

La síntesis química ha sido una de las piedras filosofales en el progreso del ser humano; desde un inicio en tiempos de la alquimia se ha buscado acelerar las reacciones con en el afán de aumentar la eficiencia en la producción. En esta búsqueda el hombre se ha encontrado con la catálisis, que es precisamente el proceso que, mediante la adición de elementos ajenos a los reactivos y productos de la reacción química, logra un aumento en la velocidad con la que obtiene un producto a partir de los reactivos comúnmente usados. Una forma efectiva de acelerar aún más las reacciones es el aumento del área del catalizador expuesta a los reactivos, lo cual en las últimas décadas y gracias a los avances tecnológicos en los sistemas de caracterización se ha logrado mediante el uso de materiales de dimensiones nanométricas. En forma teórica estos nuevos materiales pueden proporcionar relaciones de área superficial contra masa del orden de  $10^{20}$  m<sup>2</sup>/kg

con partículas cuyas dimensiones rondan las centenas de nanómetro. En este capítulo se presentan los antecedentes históricos de la catálisis, en los que ya se vislumbraba que la reducción del tamaño físico de los catalizadores aumentaba la velocidad de reacción; seguida de los principales métodos de preparación de nanopartículas de óxidos metálicos y una breve explicación de su funcionamiento catalítico mediante un ejemplo práctico de uso.

# CAPÍTULO 1

## BIORESINAS DERIVADAS DE ACEITES NATURALES: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y SU EMPLEO EN LA GENERACIÓN DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS\*

*Susana Hernández López\*\* y Enrique Viguera Santiago*

### INTRODUCCIÓN

Los aceites vegetales se han usado como pinturas desde hace cientos de años, gracias a que reticulan a través de sus insaturaciones, para formar películas poliméricas estables cuando son expuestos al oxígeno del ambiente. De 2001 a 2005, 15% de los aceites vegetales se usó en la industria química relacionada con los cosméticos, surfactantes, fármacos, lubricantes y tintas, principalmente. Recientemente, los aceites vegetales se han usado para producir biodiesel. Actualmente gran parte de la investigación en el área de materiales poliméricos se enfoca a la producción tanto como sea posible, de polímeros a base de fuentes renovables no contaminantes. Los aceites vegetales son altamente prometedores para la generación de polímeros y compósitos poliméricos, debido a sus características de ser naturales, renovables, biodegradables, de bajo costo y a una relativa facilidad para ser modificados químicamente. Hay una gran variedad de información acerca de la síntesis de polímeros, copolímeros y compósitos poliméricos con aceites naturales, con una vasta diversidad de agentes de refuerzo, principalmente naturales. Las propiedades mecánicas han sido a las que principalmente se han enfocado los estudios en este tipo de polímeros, dado que un objetivo es eventualmente reemplazar en algunas áreas los polímeros y compósitos poliméricos derivados del petróleo.

Debido a la importancia que están cobrando los aceites naturales como materias primas para la generación de materiales útiles en la vida cotidiana, el objetivo de este capítulo es dar una descripción particularizada de los aceites naturales

\* Los autores agradecen al proyecto interno 3198/2012U.

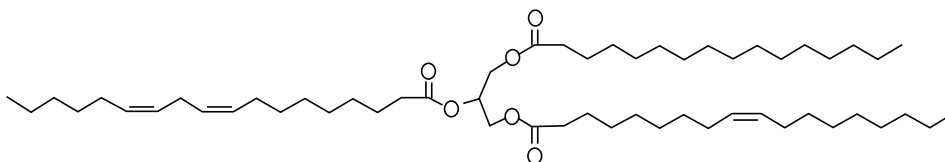
\*\* <shernandezl@uaemex.mx>. Tel: 722-1806321.

más empleados para la generación de materiales poliméricos, el proceso de modificación química que ayuda a que sean factibles de polimerizar y algunos ejemplos en la generación de compósitos poliméricos que se utilizan ya en algunas áreas. En específico, nos interesa abordar la formación de compósitos con partículas conductoras de carbono, especialmente con negro de carbono, así como su propiedad de conducción eléctrica que le imparten estas partículas al material compósito. De manera que se citarán algunos ejemplos específicos de compósitos poliméricos con propiedades eléctricas y sus posibles aplicaciones.

### 1. DESCRIPCIÓN DE LOS ACEITES NATURALES

En general, los aceites vegetales, también llamados triglicéridos o triésteres, consisten de ácidos grasos unidos a una unidad de glicerol. En cualquier aceite vegetal, los triglicéridos pueden contener una amplia combinación de cadenas de ácidos grasos. Una representación química general de un triglicérido se muestra en la Figura 1. Los ácidos grasos difieren de uno a otro en varios aspectos: la longitud de la cadena (número de carbonos), el número la posición de los dobles enlaces, la presencia y posición de algún otro grupo funcional, tal como en el aceite de vernonia, que contiene grupos epóxicos, y en el de castor, que contiene grupos hidroxilos. En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de aceites comunes, los ácidos grasos que los constituyen y sus composiciones promedio de ácidos grasos y dobles enlaces (DE).

**Figura 1**  
**Estructura representativa promedio de un triglicérido**



Como se observa, los triglicéridos tienen diferentes grupos funcionales que pueden emplearse para desarrollar polímeros (Guner *et al.*, 2006: 633; Li y La-rock, 2002: 59; Montero de Espinosa y Meier, 2011: 837). Tal es el caso de los hidrógenos alílicos que se aprovechan en la preparación de agentes secantes (Meier *et al.*, 2007: 1788); los ésteres y los dobles enlaces para el desarrollo de resinas termoestables. De interés en particular son los dobles enlaces de las cadenas de

**Tabla 1**  
**Composición promedio de algunos aceites naturales**

Ácido graso	Nº de C	Nº de posición	Soya	Linaza	Oliva	Maíz	Algodón	Canola	Uva	Ajonjolí	Nuez	Cacahuete	Vernonia	Ricino
Caproico	10	0												
Laúrico	12	0	0.1											
Mirístico	14	0	0.1		0.5	0.1	0.7	0.1						
Miristoleico	14	1:9											3	
Palmítico	16	0	11	6	7	11	21.6	4	7	9	5	9		2
Palmitoleico	16	1:9	0.1		1	0.2	0.6	0.3						
Margaríco	17	0				0.1	0.1	0.1						
Margaroleico	17	1:9		2			0.1							
Di-hidroxiesteárico	18	0												1
	OH	9,10												
Estearíco	18	0	4	3	5	2	2.6	2	3	6	1	6	3	1
Oleico	18	1:9	23	19	76	25	18.6	61	27	41	18	41	5	5
Linoleico	18	2:9,12	53	15	6	57	54.4	21	63	43	73	43	14	4
Vernólico: ácido [ (+) -cis-	18	1:9											75	
12,13-epoxileico]	Epoxi	12,13												
Linoléico	18	3:9,12,15	8	57	1	1	0.7	9		1	3	1		1
Ricinoico	18	1:9												85
	OH	1:12												
Araquídico	20	0	0.3		0.6	0.5	0.3	0.5						1
Gadolico	20:1	1:9					0	1.0						
Eicosadienóico	20:2	2:9,12			0.5		0							
Araquidónico	20:4	4:9,12,15,18	0.1											
Behénico	22	0	0.1		0.2	0.1	2.0	0.3						
Erúico	22	1:9					0	0.5						
Lignocérico	24	0			0.2		0	0.2						
Promedio de DE			4.6	6.6	2.8	4.5	3.9	3.9	4.5	3.9	5.5	3.3		2.7

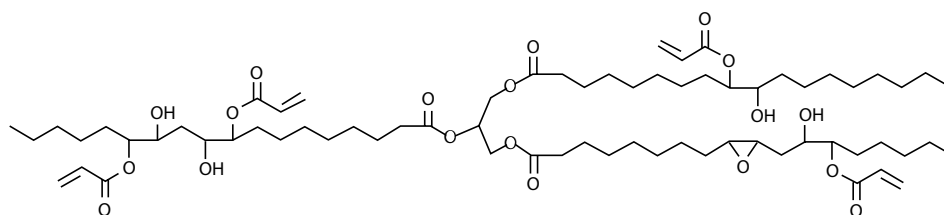
ácidos grasos. Estos dobles enlaces no son activos a la polimerización vía radicales libres, pero sí a la polimerización y copolimerización catiónica (Alam y Chisholm, 2011 : 671; Li *et al.*, 2011: 10133) y por metátesis (Refvik y Larock, 1999: 99). No obstante, los dobles enlaces tienen la susceptibilidad de poder transformarse en otros grupos funcionales más reactivos hacia otro tipo de polimerización. Los dobles enlaces carbono-carbono de las cadenas de ácidos grasos, se pueden oxidar a un grupo funcional oxirano o epóxido (Abdullah y Salimon, 2010: 1545; Vlcek y Petrovic, 2006: 247), los cuales son polimerizables vía apertura de anillo y donde puede utilizarse una gran gama de agentes reticulantes, tales como diaminas, dioles o polioles, ácidos dicarboxílicos, principalmente (Khot *et al.*, 2001: 703), para producir resinas termoestables con distintas propiedades, de entre las cuales las mecánicas y las térmicas han sido las más estudiadas, y que pueden ser controladas por la estequiometría, estructura y funcionalidad del agente reticulante, así como del grado de reticulación o curado.

En reacciones sucesivas a la epoxidación de los dobles enlaces se pueden obtener otro tipo de grupos funcionales también polimerizables, tal como hidroxilos, acrilatos, entre otros (Biermann *et al.*, 2000: 2206). La polimerización de los aceites epóxido-acrilatados, como es el caso del ya comercial aceite de soya epoxidado-acrilatado (ASEA), ha sido la más estudiada ya que este grupo funcional permite la polimerización y copolimerización vía radicales libres con distintos comonómeros derivados del petróleo, como el estireno (La Scala y Wool, 2005: 61), y divinilbenceno (Li *et al.*, 2001a: 1567; 2001b: 10133), generando polímeros termoestables con distintas propiedades mecánicas y térmicas que, combinados con fibras naturales de relleno, se emplean ya en Estados Unidos de América en techos (Dweib *et al.*, 2006: 379) y en paneles estructurales (Dweib *et al.*, 2004: 147).

De especial interés para este capítulo son 1) el aceite de soya epoxidado-acrilatado (ASEA), que es un producto comercial listo para utilizarse en la preparación de polímeros y copolímeros mediante reacciones de polimerización en cadena, principalmente por radicales libres, y 2) el aceite de linaza (AL), que, gracias a la relativa alta cantidad de dobles enlaces (6.6 en promedio), se puede aprovechar para epoxidarlos y obtener resinas poliméricas y compósitos poliméricos conductores, con potenciales aplicaciones en el sensado de gases. A continuación se describirán las aplicaciones que se les han dado a ambos tipos de aceites en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales Avanzados (LIDMA) de la UAEM. De los principales objetivos en esta línea de investigación está desarrollar polímeros derivados de estas fuentes, dirigidos principalmente a la obtención de intermediarios estables a los que se les pueda incorporar partículas de relleno, especialmente conductoras de carbono para generar compósito polímeros

conductores (Camacho López *et al.*, 2007: 61) con geometrías específicas y con potenciales propiedades de degradabilidad y de sensado a vapores de disolventes (Mendoza Mora, 2013; Sánchez Sánchez, 2011). No obstante, se muestran también otros resultados derivados principalmente de la pobre procesabilidad y propiedades mecánicas que presentan algunos derivados de ASEA.

**Figura 2**  
**Estructura representativa del aceite de soya epoxidado-acrilatado**



## 2. ACEITE DE SOYA EPOXIDADO-ACRILATADO (ASEA)

Este, es un producto comercial que ofrecen diversas compañías alrededor del mundo, principalmente de Estados Unidos bajo distintos nombres; el principal mercado es la industria del poliácetato de vinilo (PVC) pues es usado como plastificante de éste en sustitución de los ftalatos. El producto utilizado para el desarrollo del trabajo presentado fue de distribuido por Sigma-Aldrich, Co. La Figura 2 muestra la estructura promedio del ASEA. Contiene en promedio 3.4 grupos acrílicos que polimerizan fácilmente por reacción vía radicales libres.

### 2.1 Copolímeros ASEA-MAB y compósitos poliméricos con negro de carbono

Uno de los primeros trabajos realizados con el ASEA fue su polimerización y copolimerización con otro monómero acrílico compatible que pudiera impartirle propiedades de procesamiento, el metacrilato de butilo (MAB) (Mercado Posadas, 2006). Con las condiciones de polimerización: peróxido de benzoilo (PBO) como iniciador, tetrahidrofurano (THF) como disolvente, 70°C por 4 hr bajo atmósfera de nitrógeno, se formaron compósitos polímeros con diferentes proporciones de negro de carbono (NC) Vulcan XC72, previamente dispersado en un baño ultrasónico, para asiformar el sistema ASEA-co-MAB (30:70 % en peso) + NC. Se evaluaron sus propiedades eléctricas (Camacho López *et al.*, 2009: 61) y se obtuvo

una concentración crítica de 1.2% en peso de NC (Hernández López *et al.*, 2006: 214). Lo relevante de este trabajo es que éste y otros copolímeros (sintetizados a varias composiciones en peso de los comonómeros ASEA, MAB) resultaron ser no solubles ni procesables por métodos termomecánicos, lo que complicó la medición de propiedades eléctricas. Un valor bajo de concentración crítica (como en este caso) es lo deseable en compósitos poliméricos conductores ya que, para alguna posterior aplicación de ellos, una gran cantidad de partículas conductoras (alta concentración crítica) tiene como consecuencia la pérdida de propiedades de la matriz polimérica (tal como flexibilidad, cristalinidad, termo-plasticidad, entre otras) que en la mayoría de los casos son las responsables de las respuestas a factores externos a las que pueden estar sometidas en alguna aplicación en específico. De aquí, surge el interés de desarrollar polímeros procesables u obtenidos con geometrías determinadas con este tipo de materias primas, a las que se les atribuye la baja concentración crítica de partículas conductoras al permitir una buena distribución de ellas en el interior de la matriz polimérica (Mercado Posadas, 2006).

## **2.2 Polimerización de ASEA con radiación gamma**

Con el objetivo de obtener forma definidas de polímeros y compósitos derivados de ASEA, se estableció que la polimerización con radiación gamma podría ser una buena opción, dado que el polímero se obtendría con la forma del molde en el que se polimerizara (Martín del Campo, 2006). Esto se puede evidenciar en las fotografías (Figura 3) de los polímeros de ASEA obtenidos por polimerización térmica de radicales libres (Figura 3a), en comparación con el mismo polímero pero obtenido por irradiación gamma (Figura 3b). Estos últimos pueden ser cortados a la forma y dimensiones que uno requiera para facilitar su caracterización. En este trabajo se estudió la polimerización del ASEA a diferentes dosis de radiación: 12, 24, 50, 76, 110, 340 kGy con la finalidad de detectar la mínima energía requerida para polimerizar y posibles efectos de degradación a dosis elevadas (340 KGy). Se determinó que la dosis mínima para obtener un polímero de ASEA es 50 kGy, a dosis menores se obtiene un producto gelatinoso que con el tiempo termina de reticular y a dosis mayores se observa un mayor grado de la reticulación de los grupos acrílicos, incrementando sus propiedades de rayado, que fue una de la caracterización realizada a estos productos. Otras caracterizaciones incluyeron: espectroscopia infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN H1), resonancia paramagnética electrónica (RPM), resistencia al rayado y a la fricción (Hernández López *et al.*, 2006: 220).





**Figura 3.** a) Polímero de ASEA obtenido por polimerización térmica de radicales libres, b) Polímero de ASEA obtenido por radiación gamma, c) Compósito polimérico de ASEA con NC (10% en peso) obtenido por radiación gamma.

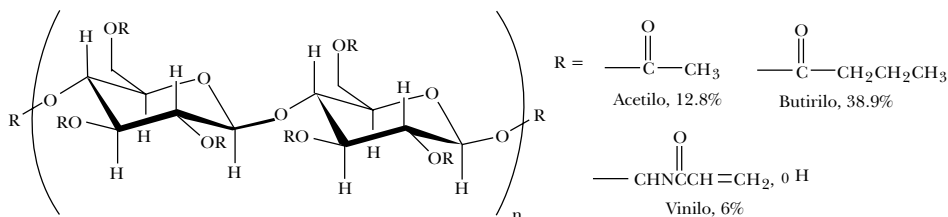
Véase Figura 1 en página I del anexo de color.

Cabe mencionar que las irradiaciones se llevaron a cabo en sistema abierto (presencia de aire), en sistema cerrado (ausencia de aire) y con iniciador (PBO); no habiendo diferencias en la capacidad de polimerizar; por lo que los polímeros y compósitos aquí discutidos fueron obtenidos de sistemas abiertos. En el caso de un compósito polimérico (ASEA + 4% NC) obtenido por irradiación a 110KGy, se observa que mantiene la forma del recipiente (Figura 3c); sin embargo, no se mantiene compacto, se observan fisuras y separación del bulto. Esto no es conveniente para mediciones eléctricas, por lo que esta vía de obtener compósitos poliméricos no soluciona el problema de generar compósitos, ya sea procesables o de una geometría íntegra y definida.

### 2.3 Copolímeros ASEA-ACAB, obtención de compósitos poliméricos conductores

Mediante otro estudio paralelo a los anteriores, se trabajó con el polímero comercial a base de celulosa modificada: *acrilamidometil, acetato, butirato de celulosa* (ACAB), que es un polímero semicristalino (temperatura de transición vítrea,  $T_g$  de 118 °C y temperatura de fusión,  $T_f$ : 156 °C), cuya estructura y composición se muestra en la Figura 4. Es soluble en una variedad de disolventes orgánicos polares, es termoprocresable y con posibilidad de reticular a través de su enlaces vinílicos para generar polímeros termoestables insolubles, pero con termoprocresabilidad dada la baja cantidad de grupos reticulables (menos de 6%) que permiten el reacomodo de las cadenas poliméricas bajo presión y temperatura.

**Figura 4**  
**Estructura y composición del ACAB**



Con este polímero se propuso generar un copolímero ASEA-co-ACAB al 50% en peso y evaluar su procesabilidad (Gutiérrez Roldán, 2010). La reacción se llevó a cabo bajo la siguiente metodología: 0.5 gramos de ACAB se disuelven en 3 mL de THF en el interior de un tubo de vidrio. Se coloca en agitación por ultrasonido durante 15 min, se agregan 0.5 gramos de ASEA y 2 mL más de THF. Se agita por 10 min, hasta obtener una disolución total de ambos componentes; se adicionan 0.05 mL de PBO como iniciador y se calienta a 70 °C bajo atmósfera de nitrógeno; la reacción requiere aproximadamente 7 hr. Se adicionan 5 mL de acetona al sólido formado, se agita y se filtra a vacío y posteriormente se mantiene en un desecador a vacío por 24h. Una vez verificado por diferentes técnicas (FT-IR, calorimetría diferencial de barrido [CDB] y análisis termogravimétrico [ATG]) que se había llevado a cabo la formación del copolímero, se evaluaron las posibles condiciones de procesamiento por termomoldeo. Dado que el termograma por CDB reveló todavía una curva que incluye a ambas temperaturas  $T_g$  y  $T_f$ , se tomó la máxima temperatura de esa curva ancha como referencia para poder iniciar con la búsqueda de condiciones de termomoldeo: presión y tiempo. La experimentación reveló que 110 °C a 1.3 MPa y 90 min de tiempo total de prensado, son las condiciones a la que el copolímero ASEA-co-ACAB se logró procesar a formas cilíndricas. Con este resultado alentador, se decidió como siguiente paso construir la curva de percolación de los sistemas ASEA-co-ACAB y ACAB, con diferentes tipos de partículas de NC; esto con la finalidad de evaluar el efecto de la naturaleza de la matriz polimérica en la concentración crítica. Se formaron una serie de compósitos poliméricos a los siguientes porcentajes en peso de los diferentes tipos de NC: 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 4.5, 5.5, 7.5, 9.0. La obtención de las series de compósitos de ASEA-co-ACAB con NC de 8, 32 y 50 n, se llevó a cabo por polimerización vía radicales libres (Gutiérrez Roldán, 2010). Para el polímero ACAB, éste sólo se disolvió en THF y se le añadieron las partículas de carbono previamente disper-

sadas por agitación ultrasónica; posteriormente el disolvente fue eliminado por evaporación. Los sistemas compósitos se procesaron a cilindros de dimensiones definidas: diámetro de 1.1 cm y espesores entre 1.4 a 1.8 mm. Se les coloca contactos utilizando un recubrimiento conductivo de plata para finalmente evaluar su resistencia eléctrica (El-Shemy, 2013: 261).

Para conocer el valor de la resistencia del NC, se ocupó un método que consiste en medir la corriente eléctrica que pasa a través de la muestra contenida en un cilindro plástico con una altura de 2.67 cm y un diámetro de 0.8 cm con una tapa metálica de cobre en su extremo. Se coloca un embolo de cobre y con una prensa hidráulica se ejerció una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup> para compactarlo y posteriormente medir su espesor. La muestra se conecta en serie y se mide su resistencia (Gutiérrez Roldán, 2010) para posteriormente calcular su resistividad, mostradas en la Tabla 2.

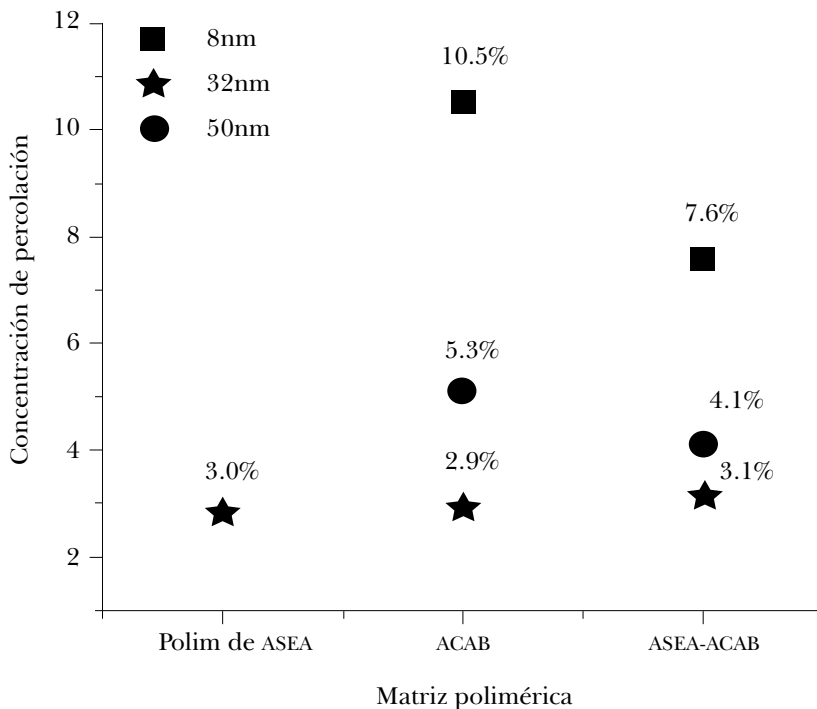
**Tabla 2**  
**Resistividad de volumen obtenida para cada tamaño de NC**

<i>NC</i>	<i>Resistividad en volumen (<math>\Omega.cm</math>)</i>	<i>% error de la resistividad</i>
Raven 5000 Ultra II 8 nm	1.1	5.4
Vulcán 72XC 32 nm	0.08	5.4
N660 50 nm	0.19	4.2

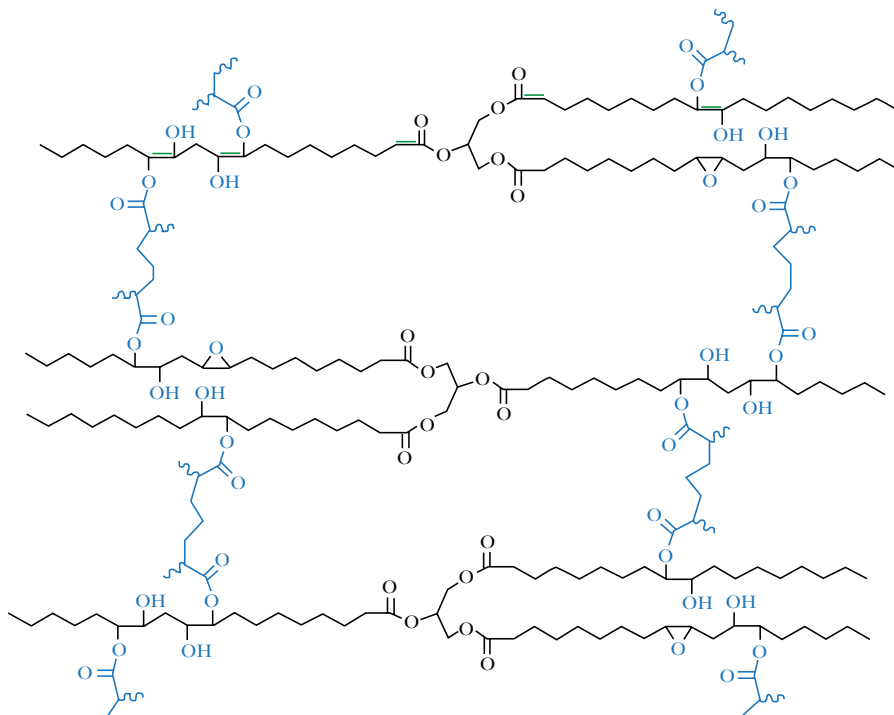
La fracción crítica para los compósitos de ACAB varía entre 2.8 y 7.5% en peso de NC, en tanto que los compósitos preparados de ASEA-co-ACAB, las concentraciones críticas están entre 2.4 y 3.2% en peso de NC (Figura 5). Esto demuestra que la matriz polimérica tiene una influencia en las propiedades eléctricas del compósito final. La influencia del tipo de partícula de NC es como sigue: cuando se usan agregados de partículas pequeñas y baja estructura, como el caso del NC de 8 nm, tienden a requerir mayor cantidad de partículas para interconectarse y construir las rutas de conducción. Comparando con partículas más grandes y de alta estructura (como el caso del Vulcan XC 72), los caminos de conducción de se forman con menor cantidad de partículas. Otro aspecto importante es la conductividad intrínseca de las partículas de carbono. El Vulcan XC 72 mostró una mayor conductividad (Tabla 2); por ello para los dos tipos de matrices poliméricas, ACAB y ASEA-ACAB, los respectivos compósitos mostraron las concentraciones críticas más bajas con el NC Vulcan (Figura 5).

Desde el punto de vista estructural, el polímero de ASEA es un producto amorfo, en tanto de ACAB es un polímero semicristalino lineal. Cuando ASEA polimeriza, construye una red de enlaces con grupos polares que provienen de los grupos

acrílicos que dibujan caminos (en azul, Figura 6) donde las partículas de carbono prefieren interactuar y por consiguiente se consigue una buena dispersión y distribución homogénea de ellas en la matrices poliméricas de ASEA. Cuando éste es copolimerizado con comonómeros que también contienen grupos polares, como el caso del BMA y ACAB, se alcanzan concentraciones críticas también bajas. Se puede concluir que la polaridad de la matriz polimérica juega un papel importante en la buena distribución que se puede alcanzar de las partículas de negro de carbono y con ello, obtener sistemas compósitos de baja concentración de percolación. Con esos resultados se tiene planeado en un futuro cercano evaluar el copolímero ASEA-co-ACAB a diferentes composiciones de NC, al sensado de disolventes, tal como ya se realizó con el compuesto a base de ACAB + 10% en peso de NC (Hernández López *et al.*, 2013: 1).



**Figura 5.** Concentración crítica de los diferentes tipos de negro de carbono respecto a la matriz polimérica: ASEA, ACAB y ASEA-co-ACAB.



**Figura 6.** Representación de los caminos polares 3D que forman la polimerización y/o copolimerización del ASEA con otros monómeros polares (Hernández López *et al.*, 2013: 231).


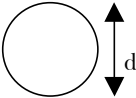
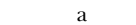
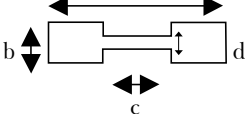
Véase Figura 2 en página I del anexo de color.

## 2.4 ASEA injertado en piel de cabra

Los grupos acrílicos del ASEA también pueden polimerizar por acción de la radiación UV, aunque sea un método superficial. De esta manera, se obtendrían películas de unos cuantos micrómetros de espesor. Pensando en esta posibilidad, se propuso estudiar el injerto de ASEA en piel de cabra y analizar el efecto de la presencia de esa capa de polímero en las propiedades mecánicas y tribológicas de piel animal. El objetivo de este trabajo (Linares Hernández, 2007) se centró en establecer las condiciones adecuadas de concentración, impregnación y tiempo de fotopolimerización en las que se observarían cambios en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas en la piel curtida de cabra, injertada con polímero de ASEA. Para ello, se hizo un seguimiento espectroscópico, térmico, mecánico y morfológico al cambio que sufre la piel debido a la polimerización del ASEA y se comprobó, por medio de la técnica RPE, que la interacción entre la piel curtida de cabra y el

polímero de ASEA fue covalente (Ureña Núñez *et al.*, 2008: 191). Previo al proceso de injerto, las pieles adquiridas fueron lavadas con agitación magnética durante 20 min por tres ciclos, secadas y cortadas a geometrías distintas, de acuerdo con el tipo de caracterización al que se fueran a someter (Tabla 3).

**Tabla 3**  
**Geometría de la piel a injertar de acuerdo con la posterior caracterización**

Forma de la muestra	Dimensiones y/o cantidad	Técnica de caracterización
-	4-6 mg	ATG-CDB
	0.8 x 3 mm	Espectroscopia RPE
	d = 1.5 cm	Espectroscopia IR, prueba de fricción, MEB
	d = 10 cm	Prueba de abrasión
	a = 6.3cm b = 1cm c = 1.2cm d = 4 mm	Prueba de tensión

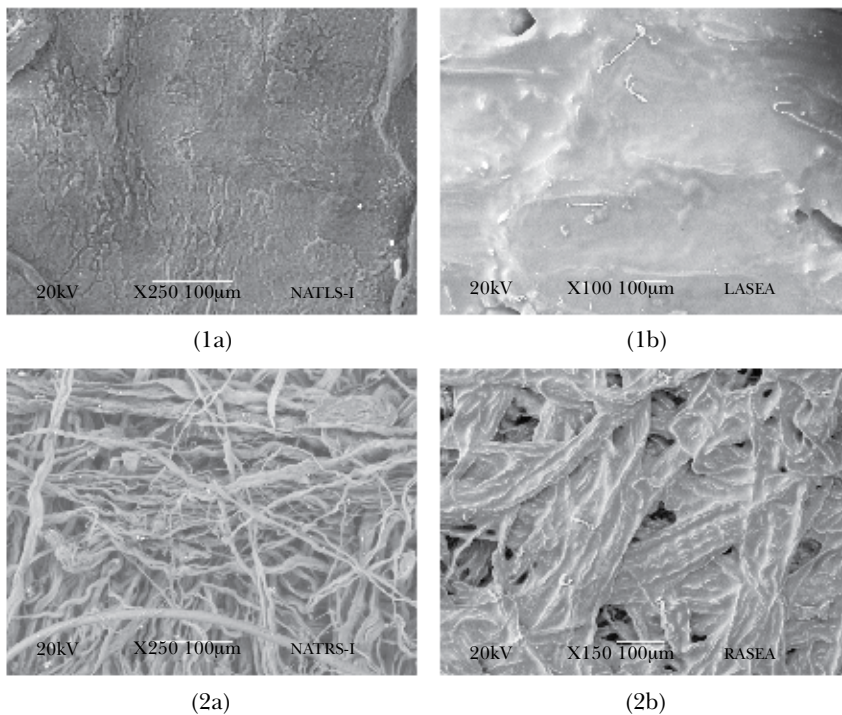
Paralelo a esta actividad, se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de ASEA en acetato de etilo al 25, 38 y 45%, todas con benzofenona como iniciador. Las muestras ya recortadas se impregnan en alguna de las tres soluciones de ASEA anteriormente descritas y se dejan dentro de la solución respectiva por tiempos de 1, 30 y 60 min. Una vez cumplido este tiempo, se sacan, se colocan en un sustrato de vidrio con la cara por injertar (interna o externa) hacia la fuente de polimerización y se activa la fuente para llevar a cabo la reacción a una dosis de 1,000 J/cm<sup>2</sup> por 2, 4, y 15 hr, utilizando en reticulador programable CL-100 Ultraviolet Crosslinker UVP, a una longitud de onda máxima de 254 nm. Una vez culminado el proceso de injerto, las pieles se lavaron nuevamente para eliminar el monómero residual y posible homopolímero formado.

Finalmente las muestras se caracterizaron por las técnicas antes mencionadas. El porcentaje de injerto se calculó por método gravimétrico; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. Como se aprecia, 30 min y 4 hr de irradiación, son las condiciones a las que se obtiene mayor cantidad de injerto; valores más grandes de tiempos de impregnación e irradiación no hacen diferencia importante. Por lo que con esas condiciones se evaluaron las propiedades mecánicas y tribológicas de las pieles.

**Tabla 4**  
**Porcentaje de injerto respecto al tiempo de impregnación**  
**y al tiempo de irradiación**

Cara de la muestra	Injerto respecto al tiempo de impregnación (%) (irradiadas 4 hr)			Injerto respecto al tiempo de irradiación (%) (impregnadas 30 min)		
	1 min	30 min	60 hr	2 hr	4 hr	15 hr
Externa	10.4	12.8	13.1	8.8	12.7	12.9
Interna	2.6	3.7	3.7	2.2	3.2	3.5

Por SEM se caracterizó la morfología de ambas caras de la piel sin y con injerto (Figura 7). Las diferencias entre ambas caras son notables; la cara externa (1a) se ve rugosa y con algunos vellos, mientras que la cara externa se ve cubierta de fibras (proteínas) relativamente largas (1b). Con el injerto, en ambas caras contrasta



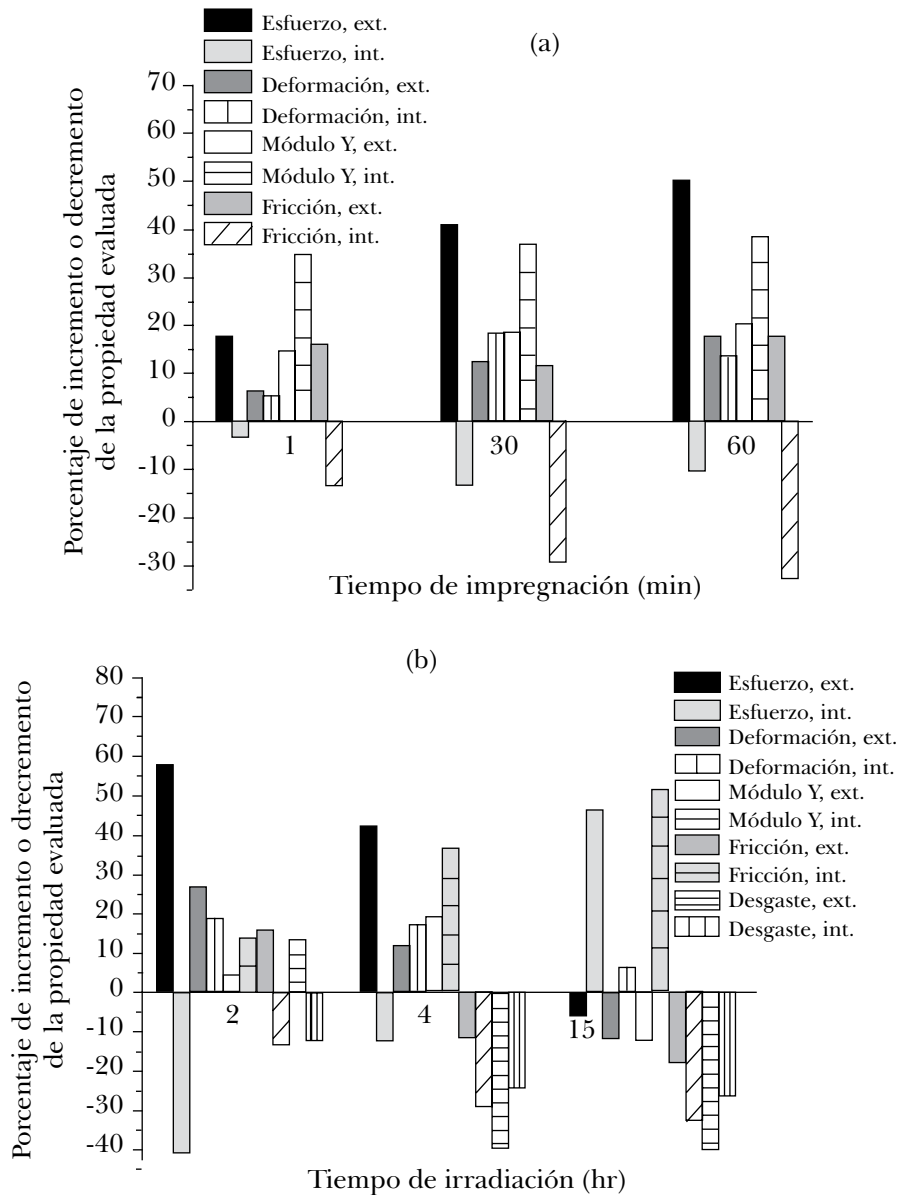
**Figura 7.** Micrografías de la morfología de la piel sin injerto por cara externa (1a) y cara interna (1b). Con injerto por cara externa vista frontal (2a) y por cara interna vista frontal (2b).

el brillo que le da el polímero; en la cara externa la rugosidad se pierde y sólo resaltan la forma que dejan los vellos y poros característicos (2a); en cambio, las fibras de la cara interna quedaron completamente aglutinados por el injerto (2b). En una vista de la sección transversal de las caras injertadas, fue posible hacer un promedio del espesor que logró penetrar el injerto en la piel. Para ambas caras, injertadas a un tiempo de impregnación de 30 min e irradiación de 4 hr, se obtuvo un promedio de espesor del injerto de  $33.6 \mu\text{m}$  y de  $57.3 \mu\text{m}$ , respectivamente.

En lo que se refiere a la caracterización de las pieles injertadas, por ATG se determinó que hay un ligero incremento de la temperatura de descomposición de las pieles cuando tienen injerto (por cualquiera de las dos caras), respecto a las no injertadas.  $287^\circ\text{C}$  fue la temperatura de descomposición que presentó la piel sin injerto;  $353^\circ\text{C}$  para el polímero de ASEA y  $297^\circ\text{C}$  para la piel injertada. En la Figura 8 se muestra un condensado de las propiedades evaluadas a las pieles con y sin injerto. Se grafica el porcentaje en que la propiedad evaluada aumenta (valores positivos) o disminuye (valores negativos), con respecto a los valores obtenidos para la piel sin injerto.

Las propiedades se evaluaron con respecto al tiempo de inmersión (1, 30 y 60 min) de las pieles en una solución del ACAB a 30% en volumen e irradiadas a 4hr (10a) y con respecto al tiempo de irradiación (2, 4 y 15 hr) (10b). Las propiedades mecánicas y tribológicas evaluadas fueron (Viguera Santiago *et al.*, 2009: 43): esfuerzo a la tracción, deformación a la tracción al punto de ruptura, módulo de young, fricción estática y resistencia al desgaste. El tiempo de polimerización o injerto otorga cambios más marcados en las propiedades mecánicas, respecto a la piel sin injerto, que el tiempo de inmersión de la piel en la solución de ASEA. Esto se debe a que diferentes tiempos de exposición a la radiación UV inciden directamente en el grado de polimerización del ASEA y, por consecuencia, las propiedades mecánicas se van más afectadas al generarse un injerto suave (a tiempos de 2 hr de irradiación) o rígido (a 15 hr de irradiación). El análisis de las propiedades de la cara injertada lleva a la conclusión de que la cara externa modifica en menor porcentaje las propiedades de la piel, en comparación con la cara interna. Esto se explica con base en sus diferentes morfologías y capacidad de absorción e injerto del ASEA mencionadas anteriormente. El análisis de todo este trabajo nos lleva a concluir que es posible tener una amplia gama de propiedades mecánicas en la piel de cabra, a través de injertar poliASEA, utilizando radiación UV y considerando las variables mencionadas de tiempo de inmersión, tiempo de polimerización y la cara de la piel a injertarse.





**Figura 8.** Propiedades mecánicas y tribológicas evaluadas a las pieles con injerto respecto a (a) tiempo de impregnación y (b) tiempo de irradiación. Los porcentajes de incrementos y decrementos son respecto a la piel sin injerto.

### 3. ACEITE DE LINAZA EPOXIDADO, ALE

Haciendo un análisis de las experiencias anteriores con el ASEA, se optó paralelamente por explotar las ventajas que nos daría trabajar con aceites epoxidados. Estos monómeros multifuncionales, por el número de grupos polimerizables, tienen la característica de que por sí mismos pueden generar polímeros reticulados por un mecanismo distinto al de polimerización vía radicales libres. Las ventajas de una polimerización por apertura de anillo epóxico respecto a la polimerización por radicales libres son las siguientes: no se generan subproductos durante la reacción, puede o no utilizarse un catalizador o iniciador, la reacción procede térmicamente o por radiación ultravioleta, la reacción se detiene al quitar la fuente de polimerización, por lo tanto, se pueden obtener polímeros a diferentes grados de reticulación, se puede hacer uso o no de agentes reticulantes para modificar propiedades del polímero y/o disminuir la temperatura de curado, se obtiene con la forma del molde y, entre lo más destacable es, el encogimiento durante el curado es mucho menor que el observado por polimerización en cadena.

De manera que se está trabajando actualmente con el aceite de linaza epoxidado, desde su epoxidación hasta la preparación de diversas matrices poliméricas y la generación de compósitos poliméricos con distintos agentes reticulantes que brinden polaridad a la matriz soporte. El aceite de linaza es otro ejemplo claro de derivados naturales utilizados en la generación de polímeros y materiales compósitos útiles. Canadá es el líder mundial en producción de aceite de linaza, por sobre las 750,000 toneladas (t) anualmente. Este aceite se obtiene de las semillas de la planta de lino, que tienen un sabor agradable parecido a las nueces, y es muy nutritivo, sirve de alimento tanto a seres humanos como a animales; asimismo, contiene en promedio 6% de ácido palmítico, 3% de ácido esteárico, 19% de ácido oleico, 15% de ácido linoleico y 57% de ácido linolénico; contiene en promedio 6.6 dobles enlaces que son polimerizables únicamente bajo las condiciones especiales mencionadas anteriormente (polimerización catiónica).

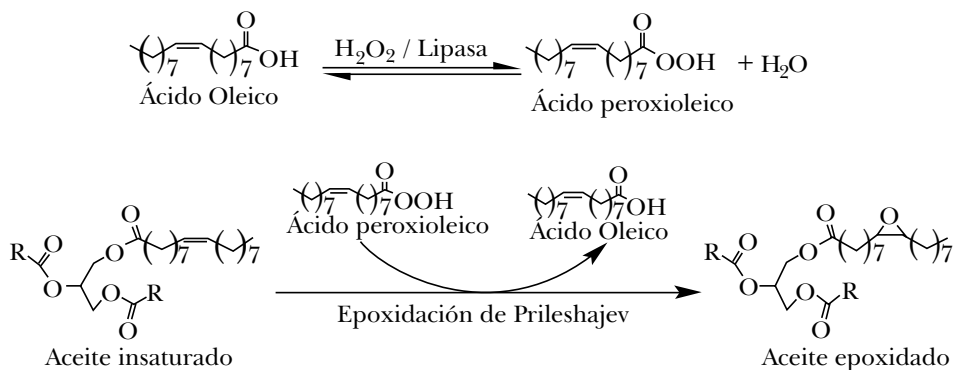
El aceite de linaza ha sido usado por años como agente secante en aplicaciones de protección de superficies, como capa protectora e impermeabilizante para maderas y telas, sustituyendo los disolventes tradicionales que eran y siguen siendo perjudiciales para el ambiente. Se utiliza también en la industria de pinturas, como aglutinante para la disolución de los colores, y para la fabricación de esencias. No obstante, aprovechando la relativa alta cantidad de dobles enlaces en su estructura, se han empleado en la generación de monómeros con grupos funcionales más reactivos hacia la polimerización en cadena o por condensación.

Para ello, ha sido necesario modificar químicamente su estructura; el caso más recurrido es la oxidación de los dobles enlaces para insertar grupos oxirano en las cadenas de ácidos grasos. Para esta reacción hay diversas publicaciones que mencionan distintas condiciones de reacción en altos rendimientos.

La epoxidación de ácidos grasos a escala industrial, generalmente, se lleva a cabo por la reacción de epoxidación de Prileshajev, en la que un perácido es usado para transferir el oxígeno a los dobles enlaces de las cadenas de ácidos grasos insaturados. El perácido puede adicionarse preformado o ser generado *in situ* a partir de peróxido de hidrógeno y ácido acético o ácido fórmico en medio acuoso, usando un ácido mineral fuerte o una resina de intercambio iónico como catalizador (Klaas y Warwel, 1999: 125; La Scala y Wool, 2002: 373; Okieimen *et al.*, 2002: 139). Sin embargo, estas reacciones pueden producir otras colaterales, como por ejemplo, la ruptura del triglicérido y la subsecuente formación de mono-, diglicéridos y ácidos grasos, así como la apertura del anillo epóxico. Para evitar reacciones laterales al epoxidar, un proceso alternativo que es más suave y selectivo es el propuesto por Klaas y Warwel (1997: 311); el cual es un método quimioenzimático cuyo objetivo es catalizar la formación del perácido en presencia de una enzima, 5% en mol de un ácido graso de cadena equivalente y peróxido de hidrógeno. Los rendimientos son por arriba de 90% (Hilker *et al.*, 2001: 427).

Entre las enzimas más estudiadas están la Novozima 435, una preparación comercial inmovilizada de lipasa B *Candida antarctica* ha sido la más efectiva para este propósito. La reacción se lleva a cabo principalmente en un sistema de dos fases: una fase orgánica, generalmente de tolueno, que permite la solubilización del ácido graso, y una fase acuosa que contiene al peróxido de hidrógeno. El mecanismo de epoxidación quimioenzimática involucra una reacción de dos pasos (Figura 9). En el primero, la lipasa cataliza el paso de formación de un ácido percarboxílico a partir del ácido graso insaturado o un éster y peróxido de hidrógeno. En el segundo paso, el ácido percarboxílico epoxida el doble enlace del los ácidos grasos insaturados es una reacción esencialmente intermolecular; este paso de la reacción ocurre sin la participación de la enzima, siguiendo las reglas de epoxidación de Prileshajev. Como se trata de una biocatálisis heterogénea, la enzima es separada fácilmente y puede ser usada varias veces sin pérdida de actividad, se han logrado preparar más de 200,000 moles de producto por mol de catalizador (Bierman *et al.*, 2000: 2206), además de que se ha logrado tener control sobre el grado de epoxidación de los dobles enlaces que constituyen el aceite (Klaas y Warwel, 1999: 125; López Téllez *et al.*, 2009: 6).

**Figura 9**  
**Mecanismo de la reacción quimioenzimática con lipasa B**



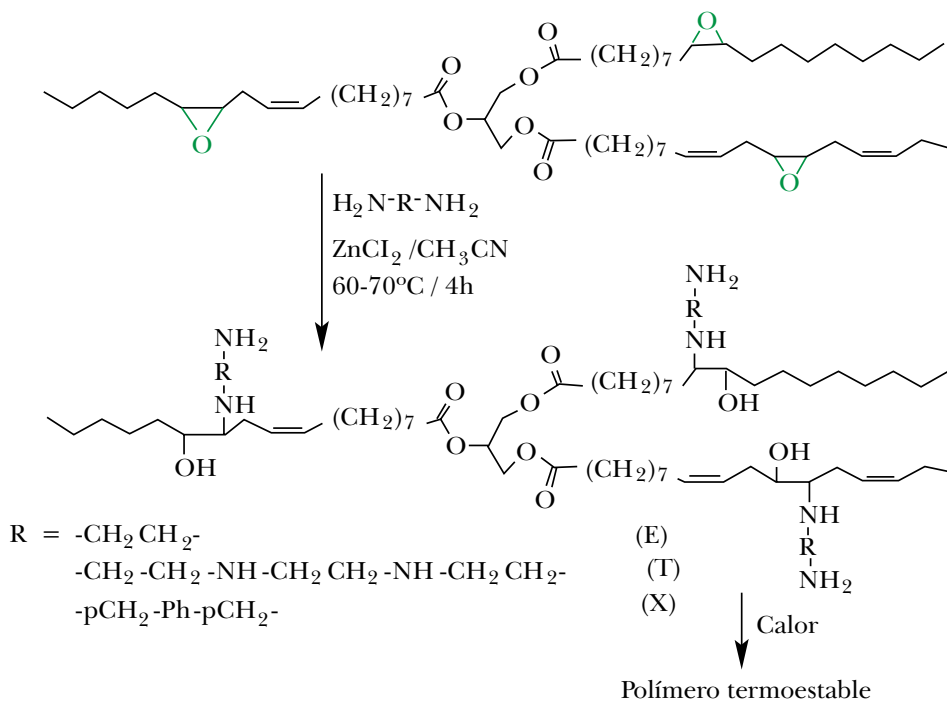
La reacción entre un aceite epoxidado y un compuesto multifuncional (agente reticulante), como una diamina, triamina, dioles, polioles, entre otros, puede conducir a diferentes reacciones tales como la reticulación intra- o intermolecular y, en algunos casos, la ruptura de la unión éster. Estas reacciones de curado con estructuras multifuncionales, generalmente, se hacen con el interés de generar matrices poliméricas con diferentes propiedades, dependiendo de la estructura química y naturaleza de los grupos funcionales de los compuestos multifuncionales. La manera más sencilla de realizar estas reacciones de curado es colocando en el mismo sistema de reacción alguna proporción molar o en peso del aceite epoxidado con el agente reticulante y, en algunos casos, el catalizador. El sistema se somete a un programa de calentamiento controlado, cuyos parámetros, temperatura y tiempo, suelen previamente obtenerse por estudios cinéticos por CDB, tanto isotérmicos como no isotérmicos. No obstante, esta metodología resulta conveniente para agentes reticulantes estables y no volátiles a las temperaturas que se tienen que alcanzar para que se de la reticulación (entre 150 y 250 °C).

En los casos en los que el agente reticulante no sea estable o se volatilice a esas temperaturas, López Téllez (2008) diseñó un método para poder primeramente preparar un intermediario estable en el que aproximadamente la mitad de los anillo epóxicos reaccione con un grupo amina de una serie de diaminas, de manera que el agente reticulante quede pendiendo de las cadenas de ácido grasos (Figura 10). El objetivo es que este intermediario permitiera también ser

mezclado con agentes de refuerzo, tal como partículas conductoras de carbono. Una vez purificado el intermediario, o en el caso que fuera mezclado con partículas de refuerzo, se procediera a la reticulación en un molde. Esta reacción se llevaría a cabo entre las aminas terminales que no participaron en la apertura del anillo epóxico y el porcentaje restante de anillos epóxicos que quedaron sin reaccionar de la misma etapa anterior. Lo que se presenta a continuación son las condiciones bajo las que se consiguió este objetivo. Se eligieron tres diaminas con diferente estructura química, la etiléndiamina (E), la tetrametiletiléndiamina (T) y la p-xililéndiamina (X). Las dos primeras son alifáticas (Figura 10); la etiléndiamina se volatiliza antes de llegar a la temperatura de curado del ALE; la tercera es una diamina que contiene un anillo aromático. La idea de usar diaminas es por varias razones: son nucleofílicas, de manera que se esperaba una facilidad en la apertura del anillo epóxico, pero con el riesgo de que pudieran presentarse reacciones laterales como el ataque a los grupos ésteres. Son grupos con densidad electrónica gracias a los pares de electrones no enlazantes de los átomos de nitrógeno, lo cual favorecería la dispersión de partículas de carbono. Para hacer selectiva la reacción hacia la apertura del anillo epóxico, sin alterar los grupos ésteres, se estableció una metodología basada en el trabajo de Biswas *et al.* (2005: 9485), en el que hacen un estudio de diferentes catalizadores para poder hacer reaccionar monoaminas con los anillos epóxicos del aceite de linaza epoxidado y generar así lubricantes resistentes a la oxidación.

De entre los catalizadores estudiados, el que mejores resultados les generó en cuanto a selectividad y rendimientos, fue el cloruro de zinc. De modo que se determinó utilizarlo en la reacción descrita anteriormente con la diferencia de que se iba a trabajar con diaminas; por lo que se trabajó más en ajustar la temperatura para que esto no ocurriera una reticulación prematura y no deseada. Comenzando con la reacción de epoxidación de aceite de linaza comercial (Sigma-Aldrich), originalmente se utilizó sin previo tratamiento. El máximo grado de epoxidación al que se llegó, después de ensayar varias condiciones, fue de 56%, poco más de la mitad de los dobles enlaces (de tres a cuatro anillos oxirano). Las condiciones de síntesis están reportadas en (López Téllez, 2008; *et al.*, 2009: 6). Los aceites fueron caracterizados por espectroscopia FTIR, MicroRaman, RMN de  $^1H$ , CDB y ATG. Con las mismas condiciones de síntesis bajo las cuales se obtiene 56% de epoxidación, es posible obtener 100% de epoxidación, si previamente el aceite ha sido purificado pasándolo por una columna de alúmina para eliminar el estabilizador tipo nafteno de plomo con el que viene envasado.

**Figura 10**  
**Pasos para la síntesis de un intermediario epóxido-aminado**  
**estable a partir de aceite de linaza y diaminas**



La reacción que se describe se hace considerando 1.1 mmol de aceite de linaza, el cual contiene 7.3 mmol de dobles enlaces. Propiedades tal como el número de dobles enlaces (6.4), el PM del aceite utilizado (887.4) y el índice de yodo (184.8), se obtuvo por RMN de hidrógeno (Nathan y Díaz, 1980: 143 ; López Téllez, 2008): en un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética, se colocan 1.1mmol de aceite de linaza. De forma paralela se prepara una solución con 0.225 mol de ácido esteárico, 1.69 mol de peróxido de hidrógeno y 0.0038 mol de ácido sulfúrico, para generar el perácido orgánico correspondiente. Esta solución se agrega gota a gota al aceite de linaza y se vigila que la temperatura no rebase los 40 °C. Se deja reaccionar a esa temperatura por 24 hr. Posteriormente, se lleva a cabo la separación del producto con lavados de una solución a 5% de bicarbonato de sodio para eliminar los ácidos grasos libres. Los estudios de reacción con las diaminas mencionadas se llevó a cabo con el aceite epoxidado a 56% (PM de 946 g/mol) (Figura 10).

Las condiciones bajo las cuales se obtuvo aproximadamente el 50% de aminación son: para todas las relación molar se realizó respecto al ALE (1 mmol): ZnCl<sub>2</sub> (1.1 mmol); etiléndiamina y trietiléndiamina (3 mmol) en 2 mL de acetonitrilo a 40 °C por 4hr. Para la xililéndiamina (2 mmol), sin disolvente y a 70 °C por 4 hr. El porcentaje de aminación fue calculado por CDB, como se describe más adelante. Los rendimientos obtenidos fueron de entre el 75 y 85%. El seguimiento de las reacciones se realizó por medio de FT-IR, al observar la aparición de las señales correspondientes a las aminas en 3100 cm<sup>-1</sup>. Para la determinación del porcentaje de aminación, se tomó como referencia la energía obtenida de la exoterma del ALE y del ALEA (aceite de linaza epoxidado y parcialmente aminado). El primero, al tener mayor cantidad de anillos epóxicos genera una mayor energía; conforme van reaccionando los anillos, la energía se reduce y esta reducción se relaciona con el porcentaje de aminación para lo cual, se estableció la siguiente relación (Ecuación 1):

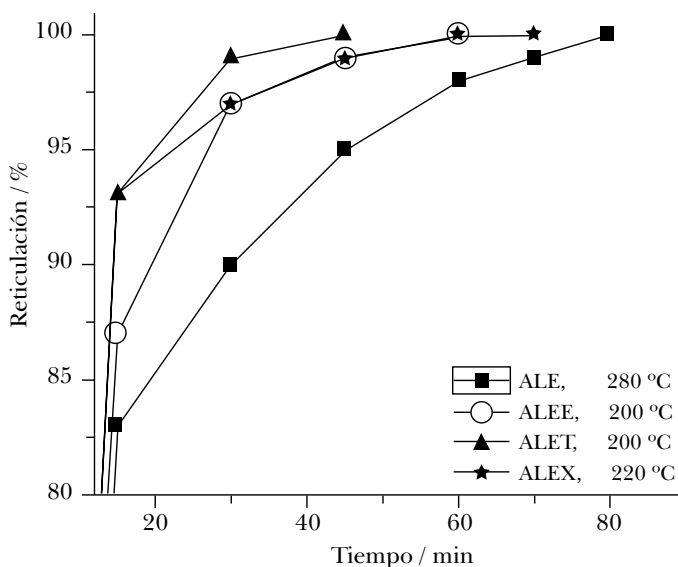
$$\text{Aminación (\%)} = [(\Delta H_{\text{ALE}} - \Delta H_{\text{ALEA}}) / \Delta H_{\text{ALE}}] \times 100 \quad (1)$$

Donde  $\Delta H_{\text{ALE}}$  corresponde a la energía de aceite de linaza epoxidado y  $\Delta H_{\text{ALEA}}$  a la energía del aceite de linaza epoxidado y parcialmente aminado. Los resultados del porcentaje de aminación para cada producto fue la siguiente: ALEE, 37%; ALET 41% y ALEX, 43%. Al tener anillos epóxicos remanentes en la molécula de ALEA, es posible hacer que estos reaccionen con las aminas primarias de los grupos amino insertados durante la aminólisis, formando así un entrecruzamiento entre las moléculas de ALEA, lo cual da como resultado una macromolécula termoestable (ALEA<sub>RET</sub>). La manera de realizar este procedimiento, es eligiendo una temperatura que favorezca el ataque de los grupos amino sobre los grupos epóxicos residuales y generar así un entrecruzamiento o curado del compuesto. Dicha apertura produce una liberación de energía (proceso exotérmico) que es proporcional a la cantidad de anillos epóxicos presentes. Es común seguir estos procesos por medio de los análisis térmicos, específicamente por CDB, ya sea mediante experimentos isotérmicos o mediante el seguimiento del curado por el modelo de barrido simple (no isotérmico). Con la evaluación de los cambios entálpicos, antes y después de los experimentos isotérmicos, se calcula el grado o porcentaje de reticulación de la muestra (Bilyeu *et al.*, 2000: 109) (Ecuación 2).

$$\text{Reticulación (\%)} = \left( \frac{\Delta H_{\text{ALEA}} - \Delta H_{\text{ALEAret}}}{\Delta H_{\text{ALEA}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Donde  $\Delta H_{ALE}$  corresponde a la energía de reticulación liberada por el aceite de linaza epoxidado y  $\Delta H_{ALEAret}$  es la energía residual liberada posterior al tratamiento de reticulación; es decir la energía de los anillos epóxicos que no sufrieron apertura durante el tratamiento térmico. Las pruebas de entrecruzamiento se realizaron utilizando el calorímetro, bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando una rampa de calentamiento de 20 °C/min para las corridas simples y de 150 °C/min para los experimentos isotérmicos. Primero, se obtuvo la curva de reticulación para el producto aminado. De ésta, se eligió una temperatura cerca de la aquella a la que inicia la reticulación (onset), de 280 °C para ALE, 200 °C para ALEE y ALET y 225 °C para ALEX, para realizar los experimentos isotérmicos a diferentes tiempos. Los experimentos isotérmicos se realizaron cada 15 min; hasta que los experimentos simples-postisotérmicos no mostraran presencia de energía residual proveniente de grupos epóxicos sin reaccionar (López Téllez *et al.*, 2008: 435). Este tiempo fue el considerado como mínimo para lograr curar totalmente la resina epoxidada-aminada. En la Figura 11 se muestran las curvas de porcentaje de reticulación respecto al tiempo, a las temperaturas señaladas anteriormente, hasta el tiempo en el que ya no se detectó una exoterma residual de reticulación (100% de curado). Cada experimento isotérmico fue seguido también de un aná-

**Figura 11**  
**Curvas de porcentaje de reticulación respecto al tiempo de curado a las temperaturas señaladas**

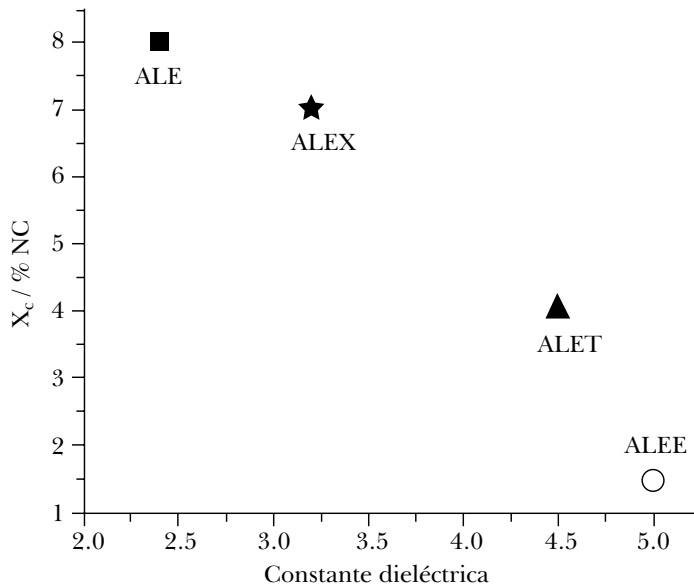




lisis por FT-IR. Después de determinar los tiempos de termoreticulación y las temperaturas, las condiciones se extrapolaron a condiciones externas en una parrilla de calentamiento y horno de temperatura controlada. De igual manera que con el calorímetro, las muestras se mantuvieron a temperaturas constantes durante los tiempos establecidos como necesarios para una reticulación completa en los experimentos isotérmicos. En este caso, las muestras se extendieron en superficies lisas de aluminio para que formaran películas de unos milímetros de espesor. Una vez finalizado el experimento, la muestra se separó con una espátula para realizar los posteriores análisis térmicos, FT-IR y análisis dieléctricos (López Téllez, 2008).

Se evaluó la constante dieléctrica de las matrices poliméricas en forma de capas, curadas sobre sustratos de estaño y utilizando un capacitor de placas paralelas y midiendo el tiempo de carga-descarga. Las mediciones de la constante dieléctrica se realizaron con un circuito RC. Las mediciones de la constante de tiempo del circuito,  $\tau = RC$ , se realizaron con un osciloscopio TeKtronix TDS 305 4B y el potencial de forma cuadrada fue aplicado con un generador de funciones DS345 de Stanford Research System (López Téllez, 2008). Complementariamente se prepararon algunos compósitos poliméricos de los aceites aminados

**Figura 12**  
**Concentración crítica de compósitos a base de ALEA<sub>ret</sub>**  
**y NC respecto a la constante dieléctrica de las matrices puras**



con negro de carbono. Se estimaron las curvas y concentraciones de percolación ( $X_c$ ) para cada sistema. Los resultados muestran que existe una dependencia de la constante dieléctrica (polaridad) del polímero con la concentración de percolación. En la Figura 12 se puede apreciar que, a mayor polaridad del polímero, menor cantidad de partículas de carbono ( $X_c$ ) se requiere para alcanzar el régimen conductor en un compuesto polimérico, al menos con una matriz polimérica soporte a base de aceites naturales.

## CONCLUSIONES

Es posible diseñar matrices poliméricas con una amplia gama de propiedades; en nuestro caso particular, las propiedades eléctricas, con la apropiada modificación de los aceites naturales y las condiciones apropiadas de funcionalización y reticulación, así como uso de agentes reticulantes y/o catalizadores. A lo largo de la experiencia de trabajar con aceites naturales y al menos dos diferentes mecanismos de polimerización, es posible manipular la estructura de los aceites naturales para generar intermediarios estables, solubles y polares, que nos permiten adicionar diferentes agentes de relleno, en especial partículas conductoras de carbono, que posteriormente puedan ser reticulados térmicamente. Específicamente, con la polimerización vía apertura de anillo epóxico, se ha logrado obtener compósitos poliméricos estables, ya sea con geometría definida o con buena procesabilidad, en un amplio intervalo de resistividades que, dependiendo de ésta, tienen potenciales aplicaciones en campos tales como sensado de gases, piezoeléctricos, filtros pasabanda, termorresistores, por mencionar algunos. Ya hay algunos avances en la detección de vapores; sin embargo, los resultados se mostrarán y discutirán en un trabajo futuro, así como un trabajo en desarrollo de formación de compósitos de ALE con nanotubos de carbono de multipared vírgenes y funcionalizados químicamente.

## REFERENCIAS

- Abdullah, B. M. y J. Salimon (2010). "Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages", en *J. Appl. Sci.*, vol. 10, pp. 1545-1553.
- Alam, S. y B. J. Chisholm (2011). "Coatings Derived from Novel, Soybean Oil-Based Polymers Produced Using Carbocationic Polymerization", en *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 8, pp. 671-683.
- Bierman, U., W. Friedt, S. Lang, W. Luhs, G. Machmuler, J. O. Metzger, M. R-g Klaas, H. J. Schafer y M. P. Shneider (2000). "New Synthesis with Oils and Fats

- as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry”, en *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, pp. 2206-2224.
- Bilyeu, B, W. Brostow y K. P. Menard (2000). “Epoxy Thermosets and Their Applications. II. Thermal Analysis”, en *J. Mater. Edu.*, vol. 22, pp. 109-131.
- Biswas, A., A. Adhvaryu, S. H. Gordon, S. Z. Erhan y J. L. Willett (2005). “Synthesis of Diethylamine-Functionalized Soybean Oil”, en *J. Agric. FoodChem.*, vol. 53, pp. 9485-9490.
- Dweib, M. A, B. Hu, A. O'Donnell, H. H. Shenton y R. P. Wool (2004). “All Natural Composite Sandwich Beams for Structural Applications”, en *Compos. Struc.*, vol.63, pp. 147-157.
- Dweib, M. A, B. Hu, H. W. Shentin y R. P. Wool (2006). “Bio-Based Composite Roof Structures: Manufacturing and Processing Issues”, en *Compos. Struc.*, vol. 74, pp. 379-388.
- Guner, F. S., Y. Yagci y A. T. Erciyes (2006). “Polymers from Triglyceride Oils”, en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 3, pp. 633-670.
- Gutiérrez Roldán, E. (2010). *Preparación de matrices poliméricas derivadas de monómeros de origen natural y su uso en la elaboración de polímeros procesables*, tesis para obtener la Licenciatura en Ingeniero Químico, UAEM, Toluca.
- Hernández López, S., E. Viguera Santiago, J. Mercado Posadas y V. Sánchez Mendieta (2006). “Electrical Properties of Acrylated-Epoxidized Soybean Oil Polymers-Based Composites”, en *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.*, vol.8, pp. 214-219.
- Hernández López S. E. Martín del Campo-López, V. Sánchez-Mendieta, F. Ureña-Núñez y E. Viguera-Santiago (2006). “Gamma Irradiation on Acrylated-Expoxidized Soybean Oil: Polymerization and Characterization”, en *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.*, vol. 8, pp. 220-225.
- Hernández López, S. y E. Viguera Santiago (2013). “Acrylated-Epoxidized Soybean Oil-Based Polymers and their Use in the Generation of Electrically Conductive Polymer Composites”, en Hany El-Shemy (ed.), *Soybean-Bio-Active Compounds*, INTECH, Rijeka, pp. 231-363.
- Hernández López, S, E. Viguera Santiago, M. Mendoza Mora, J. R. Farias Mancilla y E. A. Zaragoza Contreras (2013). “Cellulose-Based Polymer Composite with Carbon Black for Tetrahydrofuran Sensing”, en *Inter. J. Polymer Sci.*, vol 2013, pp. 1-7.
- Hilker, D., B. J. Pruss y H. J. Warnecke (2001). “Chemo-Enzymatic Epoxidation of Unsaturated Plant Oils”, en *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, pp. 427-432.
- Khot S. N., J. J. Lascala, E. Can, S. S. Morye, G. I. Williams, G. R. Palmese, S. H. Kusefoglu y R. P. Wool (2001). “Development and Applications of Triglyceride-Based Polymers and Composites”, en *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, pp. 703-723.

- Klaas, M. R.-g. y S. Warwel (1997). "Lipase-Catalyzed Preparation of Peroxy Acids and their use for Epoxidation", en *J. Mol. Catal. A*, 117, (1997), pp. 311-319.
- Klaas, M. R.-gen. y S. Warwel (1999). "Complete and Partial Epoxidation of Plant Oils by Lipase-Catalyzed Perhydrolysis", en *Ind. Crops Prod.*, vol. 9, pp. 125-132.
- La Scala, J., y R. P Wool (2002). "The Effect of Fatty Acid Composition on the Acrylation Kinetics of Epoxidized Triacylglycerols", en *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 79, pp. 59-6.
- La Scala, J., y R. P. Wool (2002). "Effect of FA Composition in Epoxidation Kinetics of TAG", en *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 79, pp. 373-378.
- La Scala, J., y R. P. Wool (2005). "Properties Analysis of Triglyceride-Based Thermosets", en *Polymer*, vol. 46, pp. 61-69.
- Li, F., M. V. Hanson y R. C. Larock (2001). "Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Polymers: Synthesis, Structure, Properties and their Relationships", en *Polymer*, vol. 42, pp. 1567-1579.
- Li, F., A. Perrenoud y R. C. Larock (2001). "Thermophysical and Mechanical Properties of Novel Polymers Prepared by the Cationic Copolymerization of Fish, Styrene and Divinylbenzene", en *Polymer*, vol. 42, pp. 10133-10145.
- Li, F. y R. C. Larock (2002). "Novel Polymeric Materials from Biological Oils", en *J. Polym. Environ.*, vol. 10, pp. 59-67.
- Li, F., A. Perrenoud y R. C. Larock (2011). "Thermophysical and Mechanical Properties of Novel Polymers Prepared by the Cationic Copolymerization of Fish oils, Styrene and Divinylbenzene", en *Polymer*, vol. 42, pp. 10133-10145.
- López Téllez, G. (2008). *Modificación química del aceite de linaza para la obtención de polímeros procesables*, tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales, UAEM, Toluca.
- López Téllez, G., E. Viguera Santiago, S. Hernández López, B. Bilyeu (2008). "Synthesis and Thermal Crosslinking Study of Partially Aminated Epoxidized Linseed Oil", en *Designed Monomers and Polymers*, vol. 11, pp. 435-445.
- López Téllez G., E. Viguera Santiago y S. Hernández López (2009). "Characterization of Linseed Oil Epoxidized at Different Percentages" en *Sup. y Vac.*, vol. 22, pp. 6-10.
- Martín del Campo López, E. (2006). *Polimerización vía radiación gamma de aceite de soya: caracterización morfológica y estructural*, tesis para obtener la Licenciatura en Ingeniero Químico, UAEM, Toluca.
- Meier, M. A. R., J. O. Metzger y U. S. Schubert (2007). "Plant Oil Renewable Resources as Green Alternatives in Polymer Science", en *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, pp. 1788-1802.

- Mendoza Mora, M. (2013). *Evaluación de la capacidad de sensado en un compuesto polimérico base celulosa modificada y negro de carbono*, tesis para obtener la Licenciatura en Ingeniero Químico, UAEM, Toluca.
- Mercado Posadas, J. (2006). *Obtención de copolímeros de aceite de soya epóxico-acrilado para la formación de compósitos*, tesis para obtener la Licenciatura en Ingeniero Químico, UAEM, Toluca.
- Montero de Espinosa, L., y M. A. R. Meier (2011). "Plants Oils: The Perfect Renewable Resource for Polymer Science?", en *Eur. Polym. J.*, vol. 47, pp. 837-852.
- Okieimen, F. E., O. I. Bakare y C. O. Okieimen (2002). "Studies on the Epoxidation of Rubber Seed Oil", en *Ind. Crops Prod.*, vol. 25, pp.139-144.
- Refvik, M. D. y R. C. Larock (1999). "The Chemistry of Metathesized Soybean Oil", en *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 76, pp. 99-102.
- Sánchez Sánchez, R. A. (2011). *Evaluación de las propiedades de sensado en capas de materiales compuestos a base de polibutadieno y negro de carbono*, tesis para obtener la Licenciatura en Ingeniero Químico, UAEM, Toluca.
- Ureña Núñez, F., E. Viguera Santiago, S. Hernández López, K. Linares Hernández e I. Linares Hernández (2008). "Structural, Thermal and Morphological Characterization of UV-Graft Polymerization of Acrylated-Epoxidized Soybean Oil Onto Goat Leather", en *Chemistry and Chemical Technology*, vol. 2, pp. 191-197.
- Viguera Santiago, E., S. Hernández López y J. Mercado Posadas (2009). "Modificación de propiedades eléctricas en compuestos poliméricos con negro de carbono", en Camacho López, M. A., E. Camps Carvajal, L. Escobar Alarcón, R. M. Gómez Espinosa, E. Haro Poniatowski, S. Hernández López, R. López Castañares, G. Martínez Barrera, J. Mercado Posadas, R. A. Morales Luckie, C. Moreno Martínez, O. Olea Cardoso, V. Sánchez Mendieta, D. A. Solís Casados, J. Trujillo Reyes, E. Viguera Santiago (eds.), en *Tópicos en materiales*, UAEM, Toluca, pp. 61-79.
- Viguera Santiago, E., S. Hernández-López, I. Linares Hernández y K. Linares Hernández (2009). "Mechanical Properties of Goat Leather Photo Grafted With Acrylate-Epoxidized Soybean Oil", en *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.*, vol. 11, pp. 43-48.
- Vlcek, T. y Z. S. Petrovic (2006). "Optimization of the Chemoenzymatic Epoxidation of Soybean Oil", en *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, pp. 247-252.

# CAPÍTULO 2

## POLÍMEROS BIOCOMPATIBLES PARA USO EN DISPOSITIVOS MÉDICOS\*

*Ángel Contreras García y Emilio Bucio\*\**

### INTRODUCCIÓN

Los biopolímeros que han surgido como resultado del esfuerzo interdisciplinario en campos como la ingeniería y la química de polímeros, la bioquímica, la medicina y la farmacia encuentran cada día aplicaciones más sofisticadas y numerosas en los ámbitos de la biotecnología y la biomedicina (Nair, 2006: 47). En lo que se refiere a la biotecnología, una de las aplicaciones de mayor interés es la inmovilización de enzimas. Por este procedimiento se consigue incrementar su estabilidad y mejorar el rendimiento cuando las enzimas se utilizan en el diagnóstico o el tratamiento de procesos patológicos, en la producción industrial de alimentos, fármacos o sustancias químicas para aplicaciones diversas o en el tratamiento de residuos. Frente a los catalizadores convencionales no biológicos, las enzimas presentan notables ventajas como su intensa actividad catalítica a temperatura ambiente, presión atmosférica y su elevada especificidad de sustrato (que incluye estereoselectividad y regioespecificidad). La generalización del uso de las enzimas en la industria química choca, sin embargo, con el inconveniente de que suelen ser poco estables en las condiciones de trabajo, al tiempo que por su elevada solubilidad en agua resultan difíciles de separar de los productos finales para su reutilización. Estos inconvenientes se pueden librar acudiendo a su inmovilización utilizando polímeros adecuados, como pueden ser los copolímeros

\* Este capítulo forma parte de los proyectos: DGAPA-UNAM IN202311, Conacyt-CNPq 174378 y “Red iberoamericana de nuevos materiales para el diseño de sistemas avanzados de liberación de fármacos en enfermedades de alto impacto socioeconómico” (RIMADEL), CYTED 211RT0423. Los autores agradecen a la M. L. Escamilla, M. Cruz y E. Palacios del ICN-UNAM por la asistencia técnica.

\*\* <ebucio@nucleares.unam.mx>. Tel: 01 (55) 56224674.

de injerto para uso biológico (Arenas, 2007: 401; Bucio, 2007: 1724; Sadurni, 2005: 181). Cuando la enzima se inmoviliza en un polímero inteligente (“smart polymer”), los productos enzimáticos de la reacción pueden actuar como señales químicas que, en presencia del sustrato, induzcan una transición volumétrica de fases en condiciones específicas de pH o temperatura (Ulijn, 2006: 2217; Ulijn, 2007: 40).

En el ámbito de la tecnología farmacéutica, los polímeros encuentran también interesantes aplicaciones como componentes de sistemas de liberación controlada capaces de regular la velocidad de liberación del fármaco y de responder, incluso, a las condiciones del medio biológico (Chien, 2002: 1267). Los sistemas de liberación controlada presentan importantes ventajas como el incremento de la eficacia de los tratamientos, la reducción de sus efectos secundarios y la simplificación de los regímenes posológicos. Este último aspecto tiene una gran relevancia puesto que contribuye muy eficazmente a la mejora del cumplimiento terapéutico.

En los últimos años está cobrando un impulso creciente el desarrollo de dispositivos médicos que desempeñan una doble función: la actuación mecánica propia de implantes, catéteres o “stents” y, al mismo tiempo, la función propia de un sistema de liberación que cede fármaco de manera controlada. Con frecuencia, los implantes, catéteres o “stents” resultan contaminados por microorganismos en el momento de su inserción o por la propia etiopatología del proceso. La posibilidad de que los microorganismos se adsorban sobre las paredes del dispositivo y formen “biofilms” resulta muy difícil de evitar por los procedimientos terapéuticos convencionales. Como consecuencia de ello, se les considera el “paraíso” de los microorganismos oportunistas (Schierholz, 2001: 87; Wu, 2006: 2450). Por todo ello, el desarrollo de procedimientos capaces de dotar a materiales biocompatibles de aptitud para cargar y ceder de forma controlada agentes antimicrobianos y otros fármacos despierta un interés creciente. Los polímeros de injerto, sintetizados utilizando como sustrato materiales que, como el polipropileno, son de uso habitual en la fabricación de dispositivos biomédicos, encierran un gran potencial en este campo (Uyama, 1997: 1).

La incorporación de fármacos a los sistemas poliméricos se puede producir por diferentes mecanismos, como la simple imbibición del fármaco en la fase acuosa del entramado polimérico o el establecimiento de interacciones de carácter iónico y puentes de hidrógeno o hidrofóbicos (Álvarez-Lorenzo, 2002: 247). Para los fármacos que presentan un marcado carácter hidrofóbico, la incorporación de unidades de ciclodextrina al entramado puede ofrecer interesantes posibilidades. Las ciclodextrinas son oligómeros cíclicos constituidos por 6 a 9 unidades de glucopiranosas, que dan lugar a estructuras de forma toroidal

que presentan un interior hidrofóbico y una superficie externa hidrofílica. Los fármacos pueden formar complejos de inclusión con las ciclodextrinas alojándose, de forma completa o parcial, en su cavidad. La afinidad del fármaco por la ciclodextrina viene determinada por la relación de tamaños cavidad/fármaco y por su capacidad de interacción, pudiéndose formar complejos con distintas relaciones molares de cada uno de los componentes. Aunque no se han utilizado hasta el momento en la preparación de injertos, las ciclodextrinas podrían participar en los procesos de polimerización, previa modificación de su estructura por incorporación de grupos acrílicos o vinílicos. Los sistemas resultantes encierran un gran interés potencial para incorporar y modular la cesión de fármacos con los que formen complejos (Siemoneit, 2006: 66).

El anclaje a la superficie del dispositivo de mallas poliméricas sensibles a estímulos y/o de ciclodextrinas debe permitir la modulación de su grado de hinchamiento, por tanto del tamaño de malla y el volumen de fase acuosa embebida, a través de la modificación de las condiciones del entorno. El laboratorio de Química de Radiaciones en Macromoléculas del ICN-UNAM ha sido pionero en el anclaje de redes sensibles a pH y a temperatura dentro del intervalo de valores fisiológicos (Burillo, 2007: 214; Ruiz, 2007: 1176; Sadurni, 2005: 181; Ortega, 2008: 515). Esta tecnología encierra un gran potencial para el desarrollo de materiales con capacidad de incorporación y control de la cesión optimizadas (Minghong, 2002: 531-535). También ofrece grandes posibilidades en otras áreas como la industria de los fertilizantes (liberación controlada de abonos) o en el tratamiento de plagas (liberación controlada de pesticidas).

## 1. COPOLÍMEROS DE INJERTO

Se han propuesto algunos métodos de modificación de la superficie por injerto de macromoléculas (Fang, 2009: 46; Pieracci, 2000: 2133; Rahimpour, 2008: 349; Wang, 2005: 233; Wang, 2005: 11856). Los injertos iniciados en la superficie sugieren un método versátil y eficaz para la modificación de la superficie de las membranas de polímeros (Ulbricht, 2006: 2217). Las cadenas de polímero injertadas se espera que se amontonen y se extiendan desde la superficie de la membrana o poros de la pared, actuando como una segunda frontera entre la membrana y el medio ambiente (Zhao, 2000: 677). La introducción de un material hidrófilo en un elastómero termoplástico hidrofóbico tiene el potencial para crear un material conveniente con propiedades mecánicas y térmicas para su uso en aplicaciones biomédicas o adhesivos (Kennedy, 2009: 889). El proceso de injerto que se llevó a cabo en las fibras de celulosa, utilizando principalmente polimerización convencional de radicales libres de monómeros de



vinilo, mediante la generación de radicales sobre la estructura del polímero por sistemas redox, proceso de transferencia de cadena o irradiación (Margutti, 2002: 6183), normalmente se caracteriza por el bajo control por arriba del peso molecular y más de polidispersidad de las cadenas de injerto, la densidad de la cadena en el sustrato y la posible degradación de las fibras. Por otra parte, la homopolimerización del monómero añadido, frecuentemente, predomina con respecto a la copolimerización por injerto (Zampano, 2009: 22). Las membranas de polímeros injertados con PNIPAAm que muestran un comportamiento térmico de respuesta han atraído una gran atención. Pueden ser aplicadas en muchas áreas, incluida la liberación de drogas (Vertommen, 2008: 243; Ying, 2004: 253; Zhang, 2006: 491), la separación inteligente (Bayer, 2008: 216; Hesarmpour, 2008: 85), biosensores (Yang, 2006: 5495) y la ingeniería tisular (Da Silva, 2007: 577). Varias técnicas han sido empleadas para realizar el injerto de PNIPAAm (Ling-Shu, 2009: 174).

La modificación de la estructura química de polímeros por injerto de especies químicas nuevas en el esqueleto del polímero es una forma muy atractiva para aportar propiedades nuevas o mejoradas para los materiales resultantes. Este enfoque ha sido ampliamente utilizado para hacer compatibles las mezclas de polímeros inmiscibles (Hu, 1996: 1039; Konig, 1998: 707) y para la preparación de polímeros funcionales (Bhattacharya, 2004: 767; Moad, 1999: 81). Diferentes técnicas se han desarrollado, incluyendo los procesos iniciados por las reacciones químicas, las técnicas de irradiación, fotoquímicas y de plasma inducido por injerto (Bhattacharya, 2004: 767). En cuanto a la modificación de polipropileno, libre de procesos radicales de injerto ha sido ampliamente estudiado para su funcionalización con diversos grupos orgánicos, incluido el anhídrido maleico, acrílico, metacrílico y especies de vinilo (Bettini, 1999: 247; Huang, 1998: 1957; Moad, 1999: 81; Passahlia, 2003: 147).

## 2. POLÍMEROS CON RESPUESTA A ESTÍMULOS EXTERNOS

Los llamados “polímeros inteligentes” presentan modificaciones en su volumen como respuesta a pequeños cambios en estímulos externos, tales como temperatura, pH, campo eléctrico y otros más. Esto ha desarrollado un gran interés debido a su potencial en aplicaciones en diversos campos, como en la biotecnología, inmovilización de bio-compuestos, anticuerpos y liberación controlada de fármacos. Este tipo de materiales poliméricos puede presentar un “punto crítico” en el que las cadenas poliméricas se hidratan para formar estructuras expandidas en agua o se contraen por su carácter hidrofóbico. Si el “punto crítico” es llamado “Lower Critical Solution Temperature” (LCST), se refiere a un polímero sensible

a la temperatura, el cual es hidrofílico por debajo e hidrofóbico por arriba de la LCST; "Upper Critical Solution Temperatura" (UCST) es cuando el polímero es hidrofóbico por debajo e hidrofílico por arriba de la UCST; "pH crítico" se refiere a cuando es sensible al pH, presentando un estado hinchado o encogido por abajo o por arriba de tal "punto crítico". Con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas, el ICN-UNAM, en su Laboratorio de Química de Radiaciones en Macromoléculas, ha sintetizado con gran éxito copolímeros de injerto en matrices hidrofóbicas por radiación gamma.

### 3. BIOMATERIALES POLIMÉRICOS COMO DISPOSITIVOS MÉDICOS

Los biomateriales son materiales biológicamente inertes o compatibles, de origen natural o hechos por el hombre, que se usan para controlar, suplir o reemplazar las funciones de tejidos del cuerpo humano (Black, 1992). Hasta principios del siglo XX sólo se utilizaron materiales de origen vegetal, mineral y animal para cerrar heridas y para reparaciones dentales. Durante más de 50 años, la creciente disponibilidad de materiales sintéticos, los avances en ingeniería de polímeros, las técnicas en cirugía y los tratamientos médicos, así como los métodos de esterilización cada vez más eficaces, han permitido desarrollar biomateriales para ser utilizados como dispositivos médicos (Park, 1984). Los antibióticos y los inmunosupresores han disminuido el riesgo de infección y de rechazo, y las investigaciones sobre la estructura y la función de los biomateriales han tomado un enfoque de ingeniería. Hoy en día los nuevos materiales duran más y funcionan mejor. Entre todos los biomateriales, los de naturaleza polimérica ofrecen una mayor versatilidad en cuanto a propiedades y procesado. En la práctica médica actualmente se utiliza un gran número de dispositivos (marcapasos, biosensores, corazón artificial, tubos sanguíneos o catéteres) e implantes (suturas, placas óseas, reemplazos de articulaciones, ligamentos, injertos vasculares, válvulas cardíacas, lentes intraoculares o implantes dentales) a base de biomateriales, usados para reemplazar o restaurar la función de tejidos u órganos dañados, para asistir en la curación, optimizar su funcionamiento, corregir anormalidades, mejorando la calidad de vida de los pacientes (Moukwa, 1997: 46). En los últimos 30 años se han hecho considerables progresos en el entendimiento de las interacciones entre los tejidos y los materiales. Dado que existen profundas diferencias entre los materiales artificiales y naturales, se han acuñado las palabras "biomaterial" y "biocompatibilidad" (Williams, 1988) para indicar el funcionamiento biológico de los materiales. Los materiales que son biocompatibles se llaman biomateriales. La biocompatibilidad es un término descriptivo que indica la capacidad de un material para desempeñar una función específica, con una respuesta adecuada del paciente (Ramakrishna, 2001: 1189).

#### 4. MECANISMOS DE LA BIOCOPATIBILIDAD

La característica más importante que distingue un biomaterial de cualquier otro material es su habilidad para coexistir en contacto con tejidos del cuerpo humano sin causar un daño significativo. Hay muchas vías diferentes por las que los materiales y los tejidos pueden interactuar, de manera que esta coexistencia pueda verse comprometida. Los biomateriales se usan en situaciones cada vez más diversas y complejas, con aplicaciones en ingeniería de tejidos, sensores invasivos, acarreadores de fármacos, sistemas de transfección de genes, nanotecnologías medicamente orientadas y biotecnología en general y dispositivos médicos implantables. Sin embargo, la incertidumbre acerca de los mecanismos y las condiciones para conseguir biocompatibilidad constituye un serio impedimento para el desarrollo de estas nuevas tecnologías. La biocompatibilidad se ha ocupado tradicionalmente de dispositivos implantables destinados a permanecer dentro de un individuo durante un cierto tiempo. Para los que desarrollaron y utilizaron la primera generación de dispositivos implantables, entre 1940 y 1980, se hizo evidente que el mejor rendimiento biológico se consigue con materiales químicamente poco reactivos. Los sistemas a base de carbono y de acero de vanadio, susceptibles a la corrosión, se sustituyeron por aceros inoxidable, y después por aleaciones de cobalto-cromo más resistentes, aleaciones de titanio y metales del grupo del platino. Entre los polímeros, los más accesibles y versátiles, nylon y poliésteres se sustituyeron por polímeros más resistentes a la degradación, como PTFE, PMMA, polietileno, polipropileno y siliconas. Por tanto, los criterios de selección de biomateriales implantables han evolucionado teniendo en cuenta una relación de eventos a evitar; la mayoría de ellos están relacionados con la liberación de productos de la corrosión o degradación, aditivos o contaminantes de los componentes principales del biomaterial, y con su actividad biológica, local o sistémica. Los materiales se seleccionaron y se desarrollaron sobre la base de que no serían tóxicos, inmunogénicos, trombogénicos, cancerígenos ni irritantes. Para los dispositivos médicos implantables, las características del individuo en el que se colocan también tiene una considerable importancia, como consecuencia de la amplia variabilidad entre pacientes (edad, sexo, enfermedades concurrentes, movilidad física, estilo de vida y administración de medicamentos) (Williams, 2008, 2941).

Las características más importantes de los materiales que pueden influir en la respuesta del paciente, así como algunas reacciones que se pueden producir cuando el dispositivo entra en contacto con los tejidos, pueden verse en la Tabla 1.

**Tabla 1**  
**Principales variables del material que pueden influir en la respuesta del anfitrión y características de la respuesta a los biomateriales**

<i>Variables del material</i>	<i>Respuestas a los biomateriales</i>
Composición, microestructura y morfología	Absorción de proteínas
Cristalinidad y cristalografía	Citotoxicidad
Constantes elásticas	Activación de macrófagos
Solubilidad	Fibrosis
Hidrofilicidad	Cambios microvasculares
Composición química de la superficie	Respuesta de células específicas
Movilidad molecular de la superficie	Activación de la cascada de coagulación
Topografía	Adhesión plaquetaria
Energía superficial	Activación del complemento
Perfil de degradación	Producción de anticuerpos
Contaminantes y su toxicidad	Hipersensibilidad
Propiedades eléctricas de la superficie	Genotoxicidad y toxicidad reproductiva
Parámetros de corrosión	Formación de tumores

## 5. RESPUESTA INFLAMATORIA

La implantación de un biomaterial suele dar lugar a una respuesta inflamatoria, en una inflamación local no específica, primer indicador *in vivo* de que se sigue una respuesta sistémica aguda caracterizada por los cambios que provoca el estrés en los sistemas neuroendocrino e inmune y acompañado de ajustes metabólicos (Khansari, 1990: 170). La inflamación involucra una respuesta vascular, neurológica, humoral y celular, que es esencialmente la misma si la provocara un trauma mecánico, una infección microbiana, antígenos externos (proteínas, glicoproteínas, carbohidratos, materiales sintéticos) o electricidad, compuestos químicos o energía radiológica. Otra característica importante de la respuesta inflamatoria es la adhesión de leucocitos a las paredes de los vasos sanguíneos antes de migrar dentro de los tejidos. Esta adhesión altamente específica se controla por tres familias principales de receptores: selectinas, integrinas y miembros de la familia de la inmunoglobina (Jones, 1996: 337). La respuesta en fase aguda y

específica del sistema inmune comprende también una red compleja de citosinas y anticitosinas. En particular, participan interferón  $\gamma$  (IFN- $\gamma$ ) (Morimoto, 1987: 209), factor de necrosis tumoral (TNF) (Dinarello, 1986: 1433) e interluquinas 1 y 6 (Oppenheim, 1986: 45). Estas linfosinas (o sus receptores) se pueden detectar en los primeros 2-4 días en el sobrenadante del tejido o en la sangre periférica del lugar de aplicación del material polimérico (Blanka, 1996: 157).

## 6. HEMOCOMPATIBILIDAD

La compatibilidad sanguínea viene determinada por las interacciones en la interface material-sangre, que dependen de la estructura química de la superficie del material. Ésta afecta la activación del complemento, el conteo de plaquetas, la absorción de proteínas y la estimulación de la coagulación del plasma. Las células endoteliales producen algunas sustancias con acción antitrombótica. La prostaciclina inhibe la agregación plaquetaria y activa el tejido plasminogeno (tPA), transformando plasminógeno en plasmina, lo que conduce a la lisis de fibrina y sus antagonistas (Cenni, 1993: 1161).

## 7. DISPOSITIVOS INVASIVOS INTRAVASCULARES TRANSITORIOS

Un gran número de pacientes, entre ellos los que se tratan con hemodiálisis, están en contacto con biomateriales debido a la inserción de un catéter en su sistema venoso. También se necesitan biomateriales para la distribución de sustancias con fines nutricionales, de diagnóstico o terapéuticos, requiriéndose en algunos casos tiempos muy largos. La intervención puede ser central o periférica, que no está exenta de riesgos de infección o trombosis. La compatibilidad sanguínea inherente del material del catéter es crítica para la selección de los materiales (Brash, 2000: 1135). Se sabe que la heparina sistémica es útil en algunas situaciones, lo que ha llevado al uso de catéteres fabricados con materiales recubiertos de heparina. El efecto se puede mejorar usando complejos covalentes de heparina con antitrombina (Klement, 2006: 5107; Long, 2006: 481). Aunque la mayor parte de los estudios sobre los dispositivos invasivos se refieren a catéteres, en la práctica médica se utilizan otros instrumentos para facilitar la colocación de catéteres con diversos componentes que deben ser seleccionados con criterios de biocompatibilidad. A continuación se enumeran algunos instrumentos que se utilizan en las técnicas de cateterización y que también son objeto de estudio en cuanto a su modificación superficial para encontrar los requisitos necesarios de biocompatibilidad (Carreira, 2002):

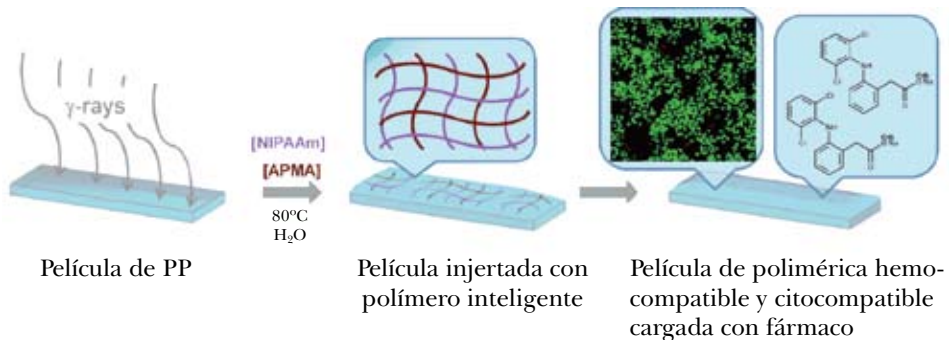
Instrumentos de cateterización:

- I) Agujas
- II) Guías
- III) Dilatadores
- IV) Constantes elásticas
- V) Fundas introductorias de catéteres
- VI) Catéter (cuerpo)
- VII) Cono (conexión)
- VIII) Puntas

### 8. LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS

El uso de hidrogeles como biomateriales ha ganado gran importancia dada su baja toxicidad y alta biocompatibilidad (Dinarvand, 1995: 221). Una de las ventajas de los hidrogeles sensibles a estímulos radica en su capacidad para experimentar transiciones de fase de primer orden con el cambio de algún parámetro externo como pH, temperatura, fuerza iónica y campo eléctrico (Kayaman, 1998: 805). Los polímeros inteligentes son materiales que perciben una modificación del entorno (sensor), experimentando un cambio conformacional proporcional al estímulo y de carácter reversible. Estos polímeros inteligentes tienen un gran potencial en aplicaciones farmacéuticas (Fig. 1) y en la industria biotecnológica (Sokker, 2009: 222).

**Figura 1**  
**Dispositivo biomédico desarrollado con polímero inteligente**  
**y hemocompatible para liberación controlada de fármacos**



Véase Figura 3 en página II del anexo de color.

## 9. INFECCIONES RELACIONADAS CON DISPOSITIVOS MÉDICOS

El uso de dispositivos médicos para implantación transitoria, como lentes de contacto, catéteres urinarios, tubos endotraqueales, y de dispositivos permanentes, como válvulas cardíacas, bobinas embólicas, injertos vasculares, articulaciones, marcapasos, stents coronarios y para cirugía estética, implica importantes riesgos de infección (Khardori, 1995: 141). A menudo se produce la colonización del dispositivo por agentes patógenos, lo que resulta en morbilidad del paciente y obliga a retirar el dispositivo, llegando incluso a provocar la muerte. Las bacterias invaden los dispositivos por dos mecanismos: (a) acceso directo al sitio del implante de patógenos exógenos de la piel, de instrumentación quirúrgica o del ambiente local, durante la colocación del dispositivo; o (b) bacterias oportunistas que circulan sistémicamente y que pueden alterar espontáneamente su fenotipo para convertirse en patógenos en el sitio del implante.

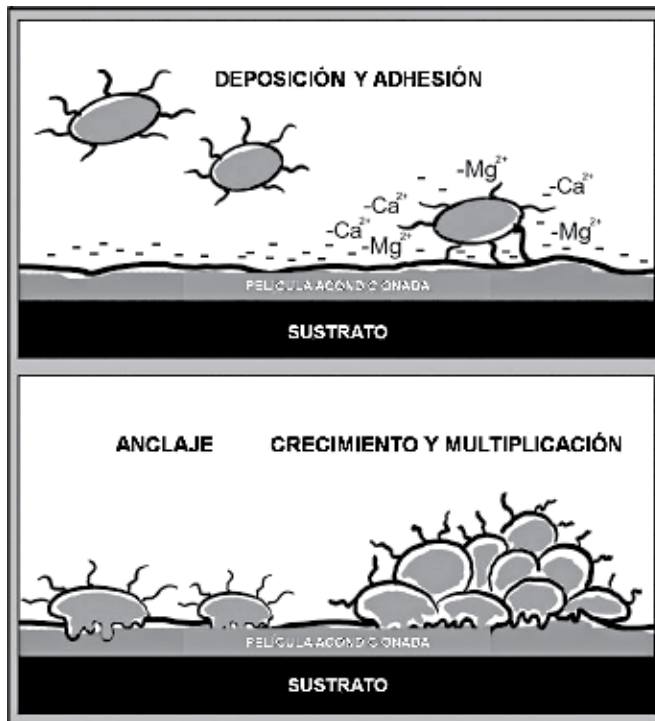
## 10. BIOPELÍCULAS

Una vez que la bacteria se adhiere a una superficie prolifera rápidamente y produce células hijas, que eventualmente forman colonias residentes. Muchos organismos patógenos, una vez adheridos, usan mecanismos de detección en grupo para adaptarse (Finch, 1998: 569; March, 2004: 495), creando barreras protectoras en forma de películas, compuestas de complejos de mucopolisacáridos, conocidos como biopelículas o biofilms (Fig. 2), que mejoran la estabilidad de la colonia y no sufren la respuesta inmune del organismo anfitrión. La formación de biofilm consta generalmente de varios pasos principales: depósito de los microorganismos, fijación por adhesión microbiana y anclaje a la superficie por producción de un exopolímero. Después de este proceso se produce su crecimiento, multiplicación y diseminación (Biering-Sorensen, 2002: 45).

Una vez que se forma el biofilm, las bacterias pueden convertirse en organismos satélites que se liberan de éste, migrando y adhiriéndose a otras superficies no colonizadas. Mediante la señalización en grupo, la estructura del biofilm también facilita la comunicación entre células, promoviendo alteraciones fenotípicas, adaptación en contra de la respuesta del sistema inmune y mestizaje que promueve el intercambio genético y procesos de resistencia a antibióticos (Khardori, 1995: 141). Las bacterias de una colonia de biofilm maduro y adherido resultan muy difíciles de eliminar, al ser poco sensibles a los antimicrobianos (resistencia intrínseca y extrínseca) o a los mecanismos del sistema inmunológico. En consecuencia, las bacterias de un biofilm pueden sobrevivir al uso de agentes antibacterianos a concentraciones de 1000-1500 veces más altas que las necesarias para erradicar

bacterias planctónicas de la misma especie (Liedl, 2001: 75). La diseminación sistémica de infecciones inducidas por un implante es una complicación seria (sepsis). Por tanto, hay que remover el dispositivo frecuentemente para tratar la infección local y sistémicamente (Barton, 1996: 403; Tenke, 2004: 23s1).

**Figura 2**  
**Esquema de formación de biopelícula**



## 11. INFECCIONES URINARIAS ASOCIADAS A CATÉTERES

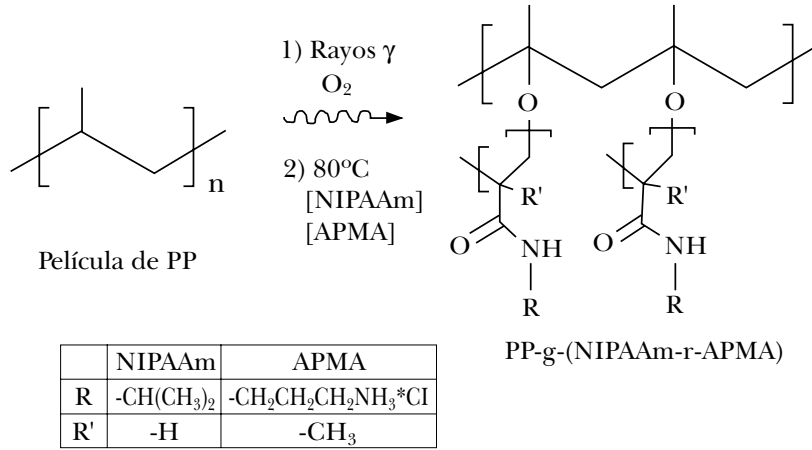
Las infecciones del tracto urinario son las infecciones bacterianas más comunes en humanos y representan 40% de las infecciones nosocomiales. La epidemiología de la infección varía con el sexo, la edad y la presencia de patologías genitourinarias. Las infecciones del tracto urinario pueden limitarse a las vías inferiores o a la vejiga, (cistitis aguda) o implicar el riñón como una infección renal o del tracto superior (pielonefritis aguda). En hombres la próstata es otro lugar potencial de infección. Algunos grupos presentan excepcionalmente altas



tasas de infección urinaria. Por ejemplo, las personas con catéteres crónicos son siempre bacteriúricas (Nicolle, 2001: 316). Los pacientes con evacuación controlada por cateterización intermitente tienen una frecuencia de infección de 30 a 70% (Kuhn, 1991: 222). Las infecciones de tracto urinario asociadas al catéter son las infecciones más frecuente relacionadas con los cuidados de la salud. El uso de catéteres urinarios es muy común: a 1 de cada 5 pacientes admitidos en los hospitales para cuidados agudos se le inserta un catéter permanente. Las infecciones suelen ocurrir después de la colocación del catéter urinario; cada día de uso de catéter se asocia con 8% de aumento en bacteriuria (Saint, 2009: 877), que muchas veces no necesita cuidado especial, y 50% de los pacientes desarrolla bacteriuria después de 10 días de permanecer con el catéter. Sin embargo, hasta 48% de los pacientes cateterizados adquiere una infección. En muchos casos, los catéteres se colocan por un tiempo corto; más de una tercera parte por menos de un día; la duración media es de 2 a 4 días (Billote-Domingo, 1999: 133). En la cateterización por tiempos cortos, las especies bacteriúricas más comúnmente aisladas son Gram-negativas, como *Escherichia Coli*, con 85% de incidencia. Otros organismos patógenos encontrados son *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis*, *Staphylococcus epidermidis*, *enterococci* y de especie *Candida* (Nicolle, 2002: 135; Warren, 1991: 299).

## 12. INJERTO DE N-ISOPROPILACRILAMIDA Y N-(3-AMINOPROPIL METACRILAMIDA) SOBRE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO

Se sintetizó un copolímero injerto de N-isopropilacrilamida (NIPAAm) y N-(3-aminopropil metacrilamida) (APMA) sobre una película de polipropileno (PP) por el método de preirradiación oxidativa, usando radiación ionizante (Fig. 3). Los rendimientos de injerto y proporciones de NIPAAm y APMA en el copolímero dependen de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de injerto (dosis de irradiación, concentración de monómeros, tiempo de reacción y temperatura de reacción). Las películas obtenidas fueron caracterizadas con FTIR-ATR, XPS, hinchamiento y coeficiente de fricción. Se encontró que la temperatura crítica de solución (LCST) depende de la cantidad relativa de monómeros presentes en el copolímero injertado. Se evaluó la hemocompatibilidad y la citocompatibilidad de las películas obtenidas, obteniendo resultados satisfactorios. Además, las películas fueron capaces de cargar y liberar de manera controlada fármacos antiinflamatorios y antibióticos (diclofenaco, ibuprofeno y ácido nalidíxico), así como carboximetil dextrano (CM-dextrano). Las películas cargadas con un antibiótico mostraron la capacidad de inhibir el crecimiento de *Escherichia coli* sobre la superficie de las películas.



**Figura 3.** Esquema de la reacción para injertar NIPAAm y APMA de manera simultánea mediante preirradiación oxidativa.

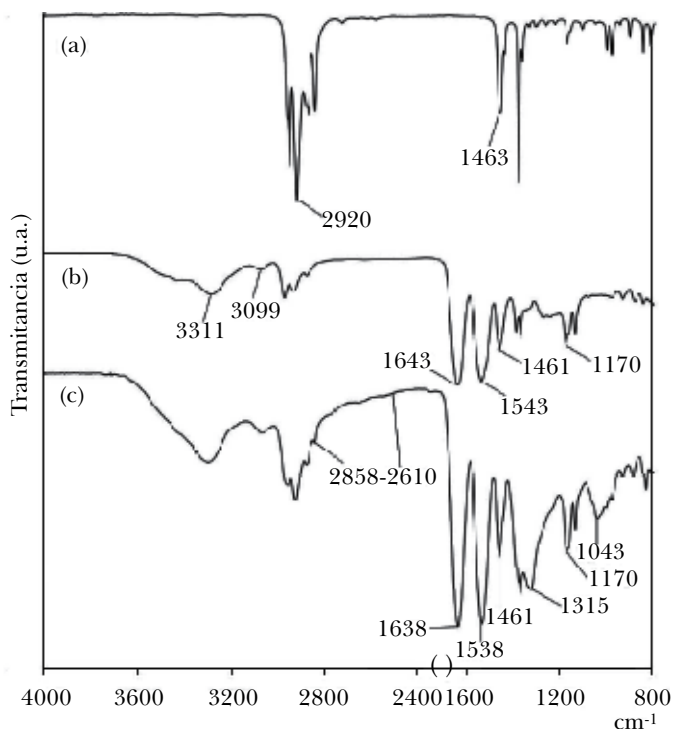
### 12.1 Caracterización del sistema PP-g-(NIPAAm-r-APMA)

Los copolímeros de injerto obtenidos con diferentes concentraciones de monómeros, PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), PP-g-(1NIPAAm-r-1APMA) y PP-g-(1NIPAAm-r-1APMA)<sub>NaNO<sub>3</sub></sub>, así como películas de PP inicial, PP-g- NIPAAm y NIPAAm-co-APMA<sub>hidrogel</sub> que se usaron como referencias, fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, equipado con un dispositivo de reflexión total atenuada (FTIR-ATR), y se realizó el análisis de la superficie por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se caracterizaron las transiciones térmicas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se determinó la estabilidad térmica por análisis termogravimétrico (TGA). Se estudió el comportamiento de hinchamiento en agua de los diferentes copolímeros gravimétricamente para obtener el valor de transición de fase en la solubilidad (LCST). Esta última propiedad también se encontró a través de ángulo de contacto y DSC.

### 12.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR)

El análisis de los espectros FTIR-ATR de las películas de PP inicial y las modificadas muestra las bandas de absorción características de PP a 1920 y 1463  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro de la película de PP injertada únicamente con NIPAAm (PP-g-NIPAAm)

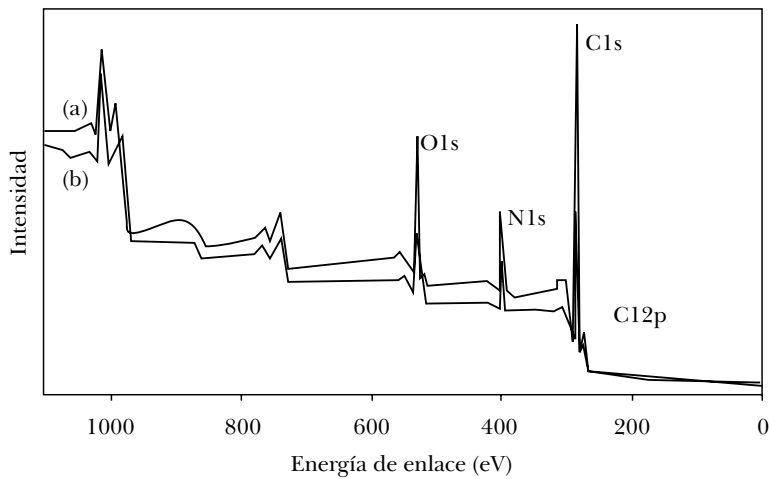
se analizó con el fin de diferenciar las bandas características de NIPAAm ( $\text{-C=O}$  a  $1643\text{ cm}^{-1}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$  a  $1170\text{ cm}^{-1}$ , y  $\text{-NH-}$  a  $3311$ ,  $3099$  y  $1543\text{ cm}^{-1}$ ) de las bandas que pertenecen a las unidades de APMA. En el espectro de PP-g-(NIPAAm-r-APMA) se observa la aparición de sobretonos debido al grupo  $\text{-NH}^{+3}$  ( $2858\text{-}2610\text{ cm}^{-1}$ ), así como las bandas asociados a los enlaces  $\text{-C-NH-}$  ( $1043$  y  $1315\text{ cm}^{-1}$ ), confirmando la presencia de ambos monómeros (Fig. 4).



**Figura 4.** Espectros FTIR-ATR de PP (a), PP-g-NIPAAm (b), PP-g(1NIPAAm-r-1APMA) (c).

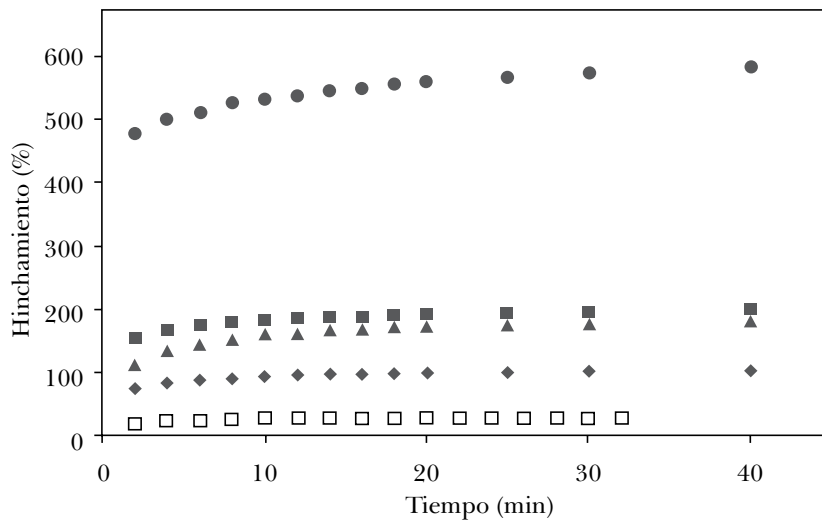
### 12.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición superficial de las películas de PP-g-(1NIPAAm-r-1APMA) se analizó por XPS (Fig. 5), mostrando el espectro de barrido amplio de PPg-(1NIPAAm-r-1APMA) con 16 y 26% de injerto. Las dos películas muestran cuatro picos característicos primarios correspondientes a  $\text{C}_{1s}$ ,  $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{N}_{1s}$  y  $\text{Cl}_{2p}$  a energías de enlace de 285, 536, 405 y 199 eV, respectivamente.



**Figura 5.** Espectro de XPS de películas de PP-g-(INIPAAm-r-1APMA) con diferentes porcentajes de injerto: 16% (a) y 26% (b).

### 12.4 Hinchamiento límite



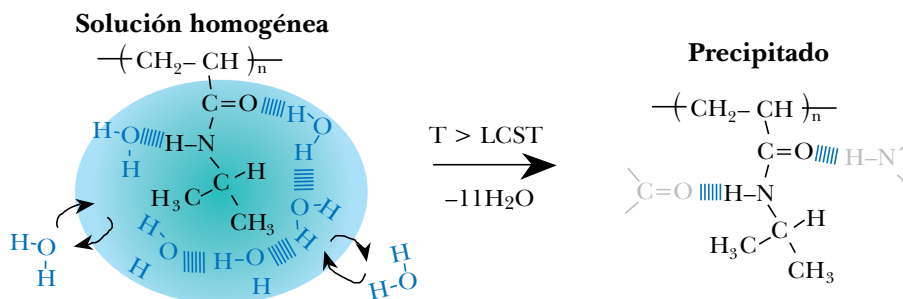
**Figura 6.** Hinchamientos a 25 min. en agua de: (◆) PP-g-(INIPAAm-r-0.5APMA, 10%), (▲) PP-g-(INIPAAm-r-0.5APMA, 25%), (■) PP-g-(INIPAAm-r-1APMA, 10%), (●) PP-g-(INIPAAm-r-1APMA, 25%) y (□)PP-g-NIPAAm, 25%

La cinética de hinchamiento en agua de varias películas injertadas de PP-g-(NIPAAm-r-APMA) muestra una gran contribución del monómero APMA para absorber agua, debido a la alta hidrofiliidad del APMA en comparación con el NIPAAm. Las películas de PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA) y las de PP-g-(1NIPAAm-r-1APMA) con porcentajes de injerto de 10% y 25% muestran valores de hinchamiento altos, aumentando con mayores porcentajes de injerto (Fig. 6).

### 12.5 Respuesta a la temperatura (LCST)

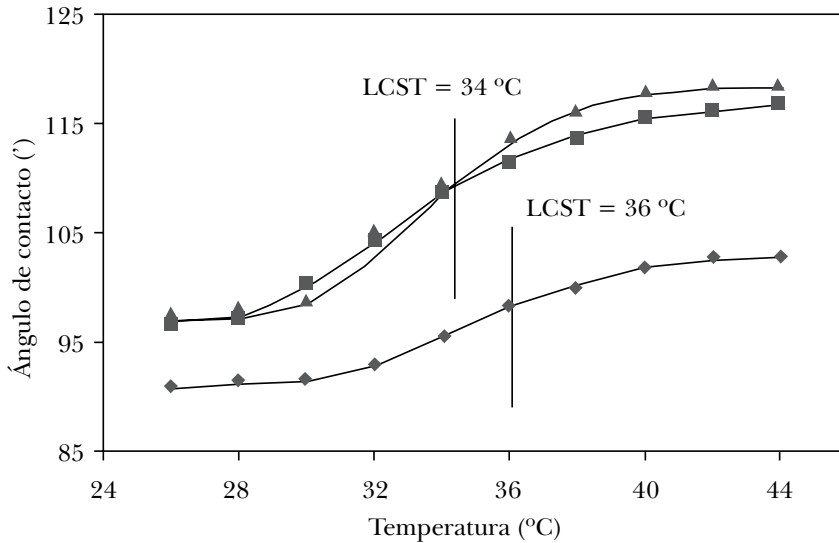
La respuesta a la temperatura de la NIPAAm (Fig. 6) en los copolímeros depende en gran medida de la relación NIPAAm:APMA utilizada en la mezcla de reacción, ya que modifica el contenido relativo de ambos monómeros en el injerto.

**Figura 7**  
**Hidratación y deshidratación de poliNIPAAm por debajo y por encima de su LCST**



Véase Figura 4 en página II del anexo de color.

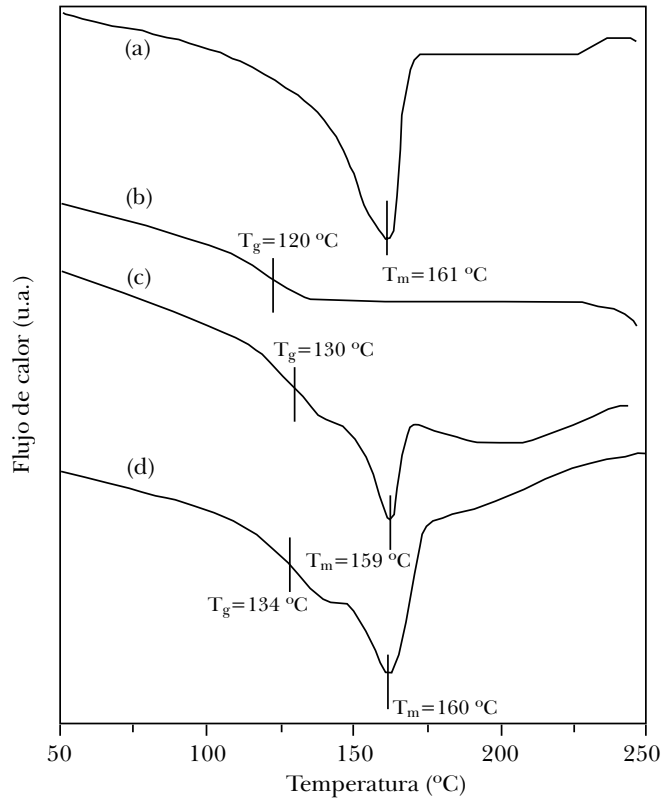
El ángulo de contacto para las películas de PP fue de 108 y disminuyó cuando las películas se injertaron, cambiando la superficie altamente hidrofóbica del PP a una más hidrofílica. Películas de PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA) con injertos entre 10 y 31% muestran un aumento en el ángulo de contacto cuando la temperatura aumenta. El valor de LCST se encontró entre 34-36 °C, la cual es cercana al valor de LCST que presenta el poli(NIPAAm) (Fig. 8).



**Figura 8.** Ángulo de contacto de agua en función de la temperatura para copolímeros de PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA) con diferentes porcentajes de injerto: (▲) 10%, (■) 16% y (◆) 31%.

## 12.6 Análisis térmico

Las propiedades térmicas de los copolímeros de PP-g-(NIPAAm-r-APMA) y NIPAAm-co-APMA, así como de los homopolímeros de poli(NIPAAm) y poli(APMA), se evaluaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Fig. 9) y análisis termogravimétrico (TGA). La temperatura de fusión  $T_m$  del polipropileno ( $\approx 160^\circ\text{C}$ ) no se alteró cuando se injertaron los dos monómeros. PP-g-(NIPAAm-r-APMA) también presenta una transición vítrea ( $T_g$ ) en  $130^\circ\text{C}$ , cercana a la  $T_g$  de poli(NIPAAm) y poli(APMA)  $115\text{-}158^\circ\text{C}$  y  $149^\circ\text{C}$ , respectivamente. Las películas de PP injertadas tienen una alta estabilidad térmica, similar a la del PP sin modificar; la temperatura de pérdida de 10% del peso de las películas de PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA) con 38% y 50% de injerto se registró a  $406$  y  $399^\circ\text{C}$ , respectivamente, en atmósfera de nitrógeno.



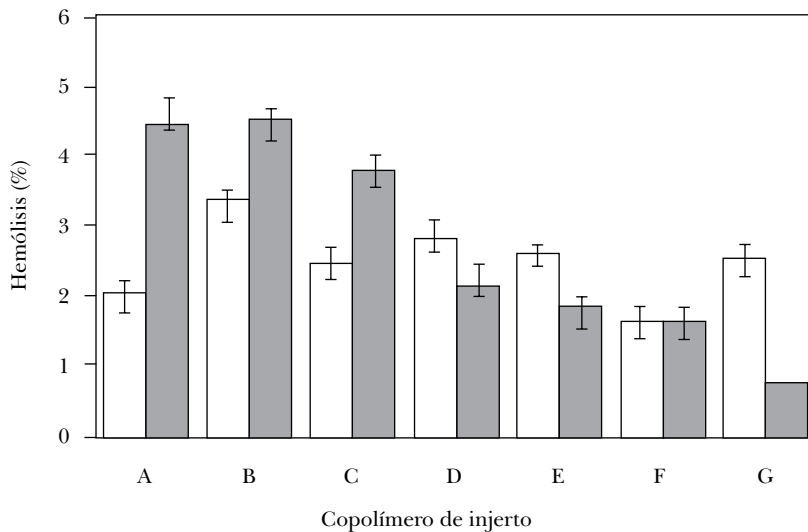
**Figura 9.** Termogramas de DSC de: (a) PP, (b) NIPAAm-c-APMA (28% graft), (c) PP-g-(1NIPAAm-g-0.5APMA), 38%, y (d) PP-g-(1NIPAAm-g-0.5APMA), 50%.

### 12.7 Coeficiente de fricción

La facilidad de inserción y remoción sin causar daño a los tejidos se correlaciona estrechamente con el coeficiente de fricción de los materiales con los que se fabrican los dispositivos médicos. Los valores de coeficiente de fricción,  $\mu$ , contra la placa Peltier (superficie de cobre cromado) del reómetro oscilaron entre 0.19 y 0.27 para películas de PP-g-(NIPAAm-r-APMA). El coeficiente de fricción de las películas de PP sin modificar y PP-g-NIPAAm fueron 0.23 y 0.31, respectivamente. Los valores de coeficientes de fricción obtenidos están dentro del rango de materiales confortables y deslizables.

## 12.8 Hemólisis

El término biocompatibilidad comprende diferentes propiedades de un material, pero principalmente se refiere a la compatibilidad sanguínea y a la citotoxicidad. En el ensayo de hemólisis que se realizó con sangre de humano y rata, los eritrocitos se incubaron en una solución tampón de pH 7.4 en presencia de PP, PP-g-NIPAAm y PP-g-(NIPAAm-r-APMA) con diferentes porcentajes de injerto, así como también las películas recubiertas con CM-dextrano. Los copolímeros de injerto binario causaron menos de 4% de hemólisis, indicando que no hay alteraciones significativas de la membrana celular de las células sanguíneas. PP-g-NIPAAm causó 3.4% y 5.5% de hemólisis, mientras que las películas de PP sin modificar mostraron 2.0% y 4.4% de hemólisis en sangre de rata y humano, respectivamente (Fig. 10).

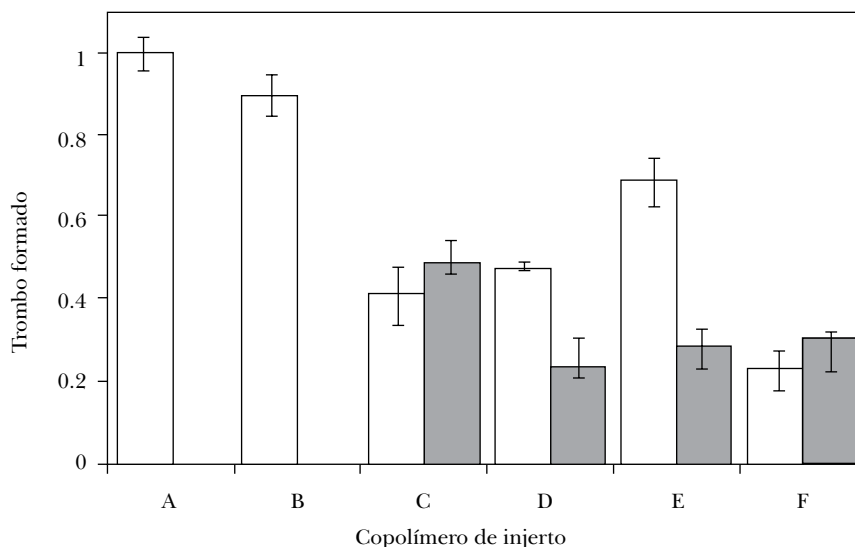


**Figura 10.** Porcentaje de hemólisis causados por: película de PP (A); PP-g-NIPAAm, 27% (B); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 10% (C); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 14% (D); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 29% (E); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 29% recubierto de CM-dextrano ( $1.3 \text{ mg/cm}^2$ ) (F) y PP-g-(1NIPAAm-r-1APMA), 13% (G). Los bloques blancos corresponden a sangre de rata y los bloques negros corresponden a sangre humana.



## 12.9 Trombogenicidad

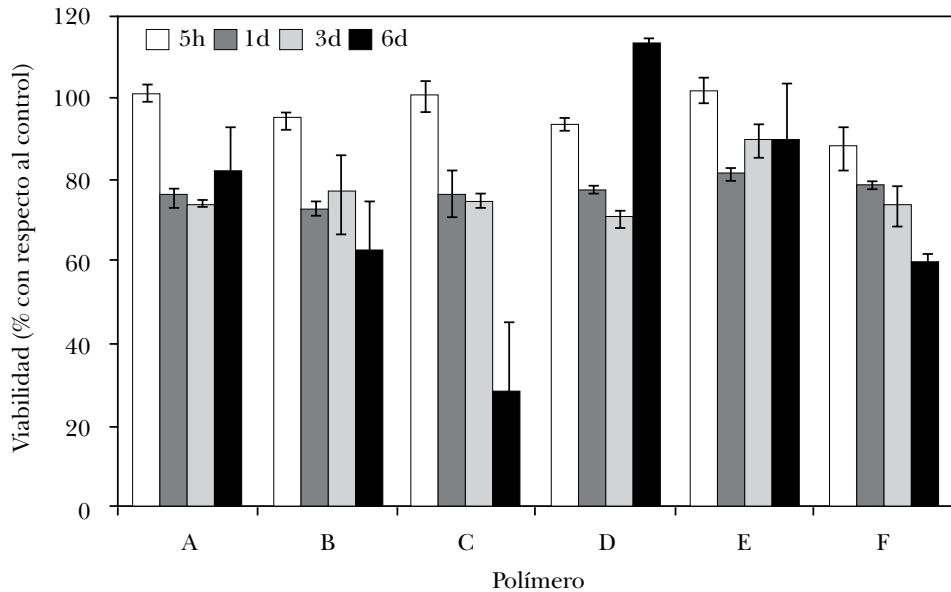
La trombogenicidad de los copolímeros de injerto se midió en función del peso del trombo generado en la superficie con sangre de rata Sprague Dawley. Las películas de PP sin modificar fueron tan trombogénicas (peso del trombo  $7.4 \pm 0.3$  mg) como el vidrio de una caja Petri utilizada como control positivo (peso del trombo  $7.5 \pm 0.2$  mg). El peso relativo de los trombos formados sobre la superficie de las películas de PP injertadas con NIPAAm y APMA se normalizó con respecto a las películas de PP sin modificar. El peso del trombo en la película de PP-g-NIPAAm se reduce solamente 10%. Por el contrario, las películas injertadas con ambos monómeros (NIPAAm y APMA) resultaron por producir trombos mucho menores; PP-g-(1NIPAAm-r-1APMA) mostró 80% menos trombogenicidad. El efecto antitrombogénico del APMA puede estar relacionado con la capacidad de los grupos amino de adsorber heparina y albúmina de la sangre, inhibiendo el proceso de coagulación (Fig. 11).



**Figura 11.** Trombo formado después de 30 minutos de incubación sobre película de PP (A); PP-g-NIPAAm, 27% de injerto (B); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 10% de injerto (C); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 14% de injerto (D); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 29% de injerto (E) y PP-g-(1NIPAAm-r-1APMA), 13% de injerto (F). Los bloques blancos corresponden a los datos obtenidos con películas descargadas y los bloques negros corresponden a películas cargadas de diclofenaco.

### 12.10 Viabilidad celular

Los estudios de citocompatibilidad fueron llevados a cabo con macrófagos de ratón RAW 264.7 que presentan una alta sensibilidad a monómeros acrílicos, los cuales pueden quedar como residuos del proceso de síntesis de los copolímeros de injerto con NIPAAm y APMA. Las células RAW 264.7 se cultivaron directamente sobre las películas. Todas las películas mostraron valores de viabilidad celular mayores a 75% durante 3 días. Después una disminución en la viabilidad fue observada a los 6 días por algunas de las películas injertadas (Fig. 12).



**Figura 12.** Viabilidad de los macrófagos RAW 264.7 a diferentes tiempos cultivados sobre PP (A); PP-g-NIPAAm, 27% (B); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 10% (C); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 14% (D); PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA), 29% (E) y PP-g-(1NIPAAm-r-1APMA), 13% (F).

### CONCLUSIONES

Se sintetizó el copolímero de injerto binario PP-g-(NIPAAm-r-APMA) con porcentajes de injerto entre 9 y 29%, con diferentes proporciones de los monómeros NIPAAm:APMA (55:45 y 83:17) por el método de preirradiación oxidativa,

en un solo paso usando radiación. Se caracterizaron las películas obtenidas por FTIR-ATR y XPS para confirmar la presencia de los grupos funcionales injertados en el copolímero. Las películas de PP-g-(1NIPAAm-r-0.5APMA) presentaron sensibilidad a la temperatura, mostrando una LCST a 34-36 °C, mientras que las películas de PP-g-(1NIPAAm-r-1APMA) no mostraron transiciones hidrofílicas-hidrofóbicas debido a la gran cantidad de unidades de APMA en la cadena principal. Las películas tienen coeficientes de fricción dentro del intervalo de materiales confortables.

Todas las películas tuvieron una alta hemocompatibilidad, con valores menores del 4% en hemólisis y un carácter trombogénico de las películas injertadas, 4 veces menor que del PP sin modificar. La expresión de citosinas pro-inflamatorias provocada por películas injertadas fue cercana a los niveles basales. La capacidad de inhibir el crecimiento microbiano de las películas de PP-g-(NIPAAm-r-APMA) cargadas con ácido nalidíxico se comprobó en un ensayo en contra de *E. coli*, confirmando que la cantidad de antibiótico cargado puede reducir el riesgo de que la película sea colonizada por este microorganismo. En resumen, las películas de PP-g-(NIPAAm-APMA) mostraron un comportamiento altamente biocompatible y con capacidad de cargar fármacos y liberarlos de forma controlada, siendo un material con potenciales aplicaciones en dispositivos médicos.

## REFERENCIAS

- Álvarez-Lorenzo C. y A. Concheiro (2002). "Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel", en *J. Control. Release*, vol. 80, pp. 247-257.
- Ansel H. C., N. G. Popovich, V. Loyd y J. Allen (1995). *Pharmaceutical Dosage Forms and Drug Delivery Systems*, 6a. edición, Williams & Wilkins.
- Arenas E., E. Bucio, G. Burillo y G. P. López (2007). "Radiation Grafting of N-Isopropylacrylamide onto Poly(vinyl chloride) tubes by Gamma Irradiation", en *Polym. Bull.*, vol. 58, pp. 401-409.
- Barton A. J., R. D. Sagers y W. G. Pitt (1996). "Bacterial adhesion to orthopedic implant polymers", en *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 30, pp. 403-410.
- Bayer C. L. y N. A. Peppas (2008). "Advances in recognitive, conductive and responsive delivery systems", en *J. Control Release*, vol. 132, pp. 216-221.
- Bettini S. H. P. y A. M. Agnelli (1999), "Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction", en *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, pp. 247-255.

- Bhattacharya A. y B. N. Misra (2004). "Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications", en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, pp. 767-814.
- Biering-Sorensen F. (2002). "Urinary tract infection in individuals with spinal cord lesion", en *Curr. Opin. Urol.*, vol. 12, 45-49.
- Billote-Domingo K., M. Mendoza y T. Torres (1999). "Catheter-related urinary tract infections: incidence, risk factors and microbiologic profile", en *Phil. J. Microbiol. Infect. Dis.*, vol. 28, pp. 133-138.
- Black J. (1992). *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*. Nueva York. Merce Dekker, Inc.
- Blanka R. (1996). "Biocompatibility of biomaterials: hemocompatibility, immunocompatibility and biocompatibility of solid polymeric materials and soluble targetable polymeric carriers", en *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 21, pp. 157-176.
- Brash J. L. (2000). "Exploiting the current paradigm of blood-material interactions for the rational design of blood-compatible materials", en *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 11, pp. 1135-1146.
- Bucio E. y G. Burillo (2007). "Radiation grafting of pH and thermo-sensitive N-isopropylacrilamide and acrylic acid onto PTFE films by two-steps process", en *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 76, pp. 1724-1727.
- Burillo G, E. Bucio, E. Arenas y G. P. López (2007). "Temperature and pH-sensitive swelling behavior of binary DMAEMA/4VP grafts on poly(propylene) films", en *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, pp. 214-219.
- Carreira Villamor J. M. (2002). *Diagnóstico y terapéutica endoluminal*. Barcelona. MASSON.
- Cenni E., G. Ciapetti, D. Cavedagna, A. Di Leo y A. J. Pizzoferrato (1993). "Production of prostacyclin and fibrinolysis modulators by endothelial cells cultured in the presence of polyethylene terephthalate", en *Biomcd. Mater. Rcs.*, vol. 27, pp. 1161-1164.
- Chapiro, A. (1962). *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Nueva York. Interscience.
- Chien Y. W. y S. S. Lin (2002). "Optimisation of treatment by applying programmable rate-controlled drug delivery technology", en *Clin. Pharmacokinet.*, vol. 41, pp. 1267-1299.
- Da Silva R. M. P., J. F. Mano y R. L. Reis (2007). "Smart thermoresponsive coatings and surfaces for tissue engineering: switching cell-material boundaries", en *Trends Biotechnol.*, vol. 25, pp. 577-583.
- Dinarello C. A., J. C. Cannon, S. M. Wolff, H. A. Bernhchim, B. Beutler, A. Cerami, I. S. Figari, M. A. Palladino y J. V. O'Connor (1986). "Tumor necrosis factor

- (cachectin) is an endogenous pyrogen and induces production of interleukin”, en *J. Exp. Med.*, vol. 163, pp. 1433-1450.
- Dinarvand R. y A. D’Emanuele (1995). “The use of thermoresponsive hydrogels for on-off release of molecules”, en *J. Control. Release*, 36, 221-227.
- Fang B., Q. Ling, W. Zhao, Y. Ma, P. Bai, Q. Wei, H. Li y C. Zhao (2009). “Modification of polyethersulfone membrane by grafting bovine serum albumin on the surface of polyethersulfone/poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) blended membrane”, en *J. Membrane Sci.*, vol. 329, pp. 46-55.
- Finch R. G., D. I. Pritchard, B. W. Bycroft, P. Williams y G. S. A. B. Stewart (1998). “Quorum sensing-a novel target for anti-infective therapy”, en *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 42, pp. 569-571.
- Hesampour M., T. Huuhilo, K. Makinen, M. Manttari y M. Nystrom (2008). “Grafting of temperature sensitive PNIPAAm on hydrophilised polysulfone UF membranes”, en *J. Membrane Sci.*, vol. 310, pp. 85-92.
- Hu G. H., Y. J. Sun y M. J. Lambla (1996). “Effects of processing parameters on the in situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate)blends by one-step reactive extrusion”, en *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 61, pp. 1039-1047.
- Huang H. y N. C. Liu (1998). “Nondegradative melt functionalization of polypropylene with glycidyl methacrylate”, en *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 67, pp. 1957-1963.
- Jones D. A., C. W. Smith y L. V. McIntire (1996). “Leucocyte adhesion under flow conditions: principles important in tissue engineering”, en *Biomaterials*, vol. 17, pp. 337-347.
- Kayaman N., D. Kazan, A. Erarslan, O. Okay y B. M. Baysal (1998). “Phase transition of hydrolyzed polyacrylamide gels in PEG solutions”, en *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 67, pp. 805-814.
- Kennedy J. E., D. M. Devine, J. G. Lyons, L. M. Geever y C. L. J. Higginbotham (2009). “The synthesis and characterisation of grafted random styrene butadiene for biomedical applications”, en *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 889-896.
- Khansari D. N., A. J. Murgo y R. E. Faith (1990). “Effects of stress on the immune system”, en *Immunol Today*, vol. 11, pp. 170-175.
- Khadori N. y M. Yassien (1995). “Biofilms in device-related infections”, en *J. Ind. Microbiol.*, vol. 15, pp. 141-147.
- Klement P., Y. J. Du, L. R. Berry, P. Tressel y A. K. Chan (2006). “Chronic performance of polyurethane catheters covalently coated with ATH complex: A rabbit jugular vein model”, en *Biomaterials*, vol. 27, pp. 5107-5117.
- Konig C., M. Van Duin, C. Pagnouille y R. Jerome (1998). “Strategies for compatibilization of polymer blends”, en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, pp. 707-757.

- Kuhn W., M. Rist y G. A. Zaech (1991). "Intermittent urethral self-catheterization: long term results (bacteriological evolution, continence, acceptance, complications)", en *Paraplegia*, vol. 29, pp. 222-232.
- Liedl B. (2001). "Catheter-associated urinary tract infections", en *Curr. Opin. Urol.*, vol. 11, pp. 75-79.
- Ling-Shu W., Y. Yun-Feng, T. Jing, H. Meng-Xin y X. Zhi-Kang (2009). "Construction of comb-like poly(N-isopropylacrylamide) layers on microporous polypropylene membrane by surface-initiated atom transfer radical polymerization", en *J. Membrane Sci.*, vol. 327, 174-181.
- Long D. A. y M. G. Coulthard (2006). "Effect of Heparin-bonded Central Venous Catheters on the Incidence of Catheter-related Thrombosis and Infection in Children and Adults", en *Anaesth. Intensive. Care.*, vol. 34, pp. 481-484.
- March J. C. y W. E. Bentley (2004). "Quorum sensing and bacterial cross-talk in biotechnology", en *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 15, pp. 495-502.
- Minghong W, C. Jie, Q. Qun y B. Borona (2002). "Thermo-responsive interpenetrating polymer networks composed of AAc/AAM/NMA by radiation grafting", en *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 252, pp. 531-535.
- Moad G. (1999) "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion", en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, pp. 81-142.
- Morimato A., N. Murakami, M. Takada, S. Teshirogi y T. Watanabe (1987). "Fever and acute phase response induced in rabbits by human recombinant interferon-gamma", en *J. Physiol.*, vol. 391, pp. 209-218.
- Moukwa M. J. (1997). "The Development of Polymer-Based Biomaterials Since the 1920's", en *Min. Metal. Material. Soc.*, vol. 49, pp. 46-50.
- Nair, L. S. y C. T. Laurencin (2006). "Polymers as biomaterials for tissue engineering and controlled drug delivery", en *Adv. Biochem. Eng. Biot.*, vol. 102, pp. 47-90.
- Nicolle L. E. (2001). "The chronic indwelling catheter and urinary infection in long-term-care facility residents", en *Infect*, vol. 22, pp. 316-321.
- Nicolle, L. E. (2002). "Epidemiology of urinary tract infections", en *Clinical Microbiology Newsletter*, vol. 24, pp. 135-140.
- Oppenheim J. J., E. J. Kovacs, K. Matsushima y S. K. Durum (1986). "There is more than one interleukin", en *Immunol Today*, vol. 7, pp. 45-56.
- Ortega A., E. Bucio y G. Burillo (2008). "New Interpenetrating Polymer Networks of N-isopropylacrylamide/N-acryloxysuccinimide: Synthesis and Characterization", en *Polym. Bull.*, vol. 60, pp. 515-524.
- Park J. B. (1984). *Biomaterials Science and Engineering*. Nueva York. Plenum Press.

- Passaglia E., S. Coiai, M. Aglietto, G. Ruggeri, M. Ruberta, F. Ciardelli (2003). "Functionalization of polyolefins by reactive processing: influence of starting reagents on content and type of grafted groups", en *Macromol. Symp.*, vol. 198, pp. 147-160.
- Pieracci J., D. W. Wood, J. V. Crivello y G. Belfort (2000). "UV-assisted graft polymerization of n-vinyl-2-pyrrolidinone onto poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes: Comparison of dip versus immersion modification techniques", en *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 2123-2133.
- Rahimpour A., S. S. Madaeni y S. Mehdipour-Ataei (2008). "Synthesis of a novel poly(amide-imide) (PAI) and preparation and characterization of PAI blended polyethersulfone (PES) membranes", en *J. Membr. Sci.*, vol. 311, pp. 349-359.
- Ramakrishna S., J. Mayer, E. Wintermantel y K. W. Leong (2001). "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review", en *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, pp. 1189-1224.
- Ruiz J. C., G. Burillo y E. Bucio (2007). "Synthesis and Characterization of Interpenetrating Thermo and pH Stimuli-Responsive Polymer Networks of PAAc/PNIPAAm grafted onto PP", en *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, pp. 1176-1188.
- Sadurni P., A. Alagon, R. Aliev y G. Burillo (2005). "Immobilization of streptavidin-horseradish peroxidase onto a biotinylated poly(acrylic acid) backbone that had been radiation-grafted to a PTFE film", en *J. Biomat. Sci-Polym. E.*, vol. 16, pp. 181-187.
- Saint S., J. A. Meddings, D. Calfee, C. P. Kowalski y S. L. Krein (2009). "Catheter-Associated Urinary Tract Infection and the Medicare Rule Changes", en *Ann. Intern. Med.*, vol. 150, pp. 877-884.
- Schierholz J. M. y J. Beuth (2006). "Implant infections: a haven for opportunistic bacteria", en *J. Hosp. Infect.*, vol. 49, pp. 87-93.
- Siemoneit U, C. Schmitt, C. Alvarez-Lorenzo, A. Luzardo, F. Otero-Espinar, A. Concheiro y J. Blanco-Mendez (2006). "Acrylic/cyclodextrin hydrogels with enhanced drug loading and sustained release capability", en *Int. Pharmaceut.*, vol. 312, pp. 66-74.
- Sokker H. H., A. M. A. Ghaffar, Y. H. Gad y A. S. Aly (2009). "Synthesis and characterization of hydrogels based on grafted chitosan for the controlled drug release", en *Carbohydr. Polym.*, vol. 75, pp. 222-229.
- Tenke P., C. R. Riedl, G. L. Jones, G. L. Williams, D. Stickler y D. Nagy (2004). "Bacterial biofilm formation on urologic devices and heparin coating as preventive strategy", en *E. Int. J. Antimicrob. Ag.*, vol. 23S1, pp. S67-S74.
- Ulbricht M. (2006). "Advanced functional polymer membranes", en *Polymer*, vol. 47, pp. 2217-2262.

- Ulijn R. V. (2006). "Enzyme-responsive materials: a new class of smart biomaterials", en *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp. 2217-2225.
- Ulijn R. V., N. Bibi, V. Jayawarna *et al.* (2007). "Bioresponsive hydrogels", en *Mater. Today*, vol. 10, pp. 40-48.
- Uyama Y., K. Kato e Y. Ikada (1997). "Surface modification of polymers by grafting", en *Adv. Polym. Sci.*, vol. 137, pp. 1-39.
- Vertommen M. A. M. E., H. J. L. Cornelissen, C. H. J. T. Dietz, R. Hoogenboom, M. F. Kemmere y J. T. F. Keurentjes (2008). "Pore-covered thermoresponsive membranes for repeated on-demand drug release", en *J. Membrane Sci.*, vol., 322, pp. 243-248.
- Wang T., Y. Q. Wang, Y. L. Su y Z. Y. Jiang (2005). "Improved protein-adsorption-resistant property of PES/SPC blend membrane by adjustment of coagulation bath composition", en *Colloid. Surface B.*, vol. 46, pp. 233-239.
- Wang Y. Q., T. Wang, Y. L. Su, F. B. Peng, H. Wu y Z. Y. Jiang (2005) "Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of the permeation properties of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by blending with pluronic F127", en *Langmuir*, vol. 21, pp. 11856-11862.
- Warren J. W. (2001). "Catheter-associated urinary tract infections", en *Int. J. Antimicrob. Ag.*, vol. 17, pp. 299-300.
- Williams D. F. (1988) *Consensus and definitions in biomaterials. Advances in biomaterials*. Elsevier Science, Amsterdam.
- Williams D. F. (2008). "On the mechanisms of biocompatibility", en *Biomaterials*, vol. 29, pp. 2941-2953.
- Yang C. C., Y. Q. Tian, A. K. Y. Jen y W. C. Chen (2006). "New environmentally responsive fluorescent N - isopropyl acrylamide copolymer and its application to DNA sensing", en *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, vol. 44, pp. 5495-5504.
- Ying L., E. T. Kang, K. G. Neoh, K. Kato y H. Iwata (2004). "Drug permeation through temperature-sensitive membranes prepared from poly(vinylidene fluoride) with grafted poly(N-isopropylacrylamide) chains", en *J. Membrane Sci.*, vol. 243, pp. 253-262.
- Zampano G., M. Bertoldo y S. Bronco (2009). "Poly(ethyl acrylate) surface-initiated ATRP grafting from wood pulp cellulose fibers", en *Carbohydr. Polym.*, vol. 75, pp. 22-31.
- Zhang L., T. W. Xu y Z. Lin (2006). "Controlled release of ionic drug through the positively charged temperature-responsive membranes", en *J. Membrane Sci.*, vol. 281, pp. 491-499.
- Zhao B. y W. J. Brittain (200). En "Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, pp. 677-710.



## CAPÍTULO 3

### GOMAS Y ACEITES NATURALES UTILIZADOS EN LA MICROENCAPSULACIÓN: EFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA

*Gonzalo Martínez Barrera,\* César Pérez Alonso,\*\*  
Jesús Ortiz Espinoza\* y Luis Avilés Benítez\**

#### INTRODUCCIÓN

En la última década, el interés, tanto académico como científico, en el área de materiales compuestos, también denominados compositos, ha ido en aumento, más si en estos se incluyen materiales orgánicos. Se ha trabajado con materiales con alto contenido energético, como el aceite de chía, cuyo contenido son aceites (32-39%), proteínas (20%), calcio, hierro, fibra dietética y antioxidantes; o también como la goma arábiga, la cual se considera un emulsificante efectivo que tiene características de baja viscosidad, buena actividad de superficie y habilidad para formar una película protectora en una emulsión.

En algunos de estos compositos es necesario el estudio de propiedades fisicoquímicas y organolépticas, tanto del composito como de sus componentes; por ejemplo, los ácidos grasos omega-3, de naturaleza antioxidante, que proporcionan beneficios al ser humano por los altos contenidos energéticos. Otro, es la semilla de chía, cuya composición presenta hasta dos terceras partes de ácidos grasos omega-3. Más aun, este tipo de semilla posee ventajas sobre otras fuentes de origen marino y terrestre, pero presenta ciertas limitantes, como la susceptibilidad a la degradación tanto oxidativa como térmica.

\* Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlatomulco, San Cayetano 50200, México.

\*\* Unidad El Cerrillo, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Correo electrónico <gonzomartinez02@yahoo.com.mx>.

El uso de radiación ionizante ha tomado auge en las últimas décadas en diferentes áreas de aplicación, en materiales, medicamentos y alimentos, entre otros. Su aplicación en alimentos se realiza en dosis controladas, con la finalidad de mejorar las características funcionales y la susceptibilidad a la degradación, tanto oxidativa como térmica. Los cambios químicos que causa incluyen la fragmentación, el entrecruzamiento entre las moléculas, la agregación y la oxidación.

En el presente capítulo se hace referencia a dos tipos de gomas naturales (arábiga y mezquite) y dos tipos de aceites (chía y ajonjolí), con los cuales se elaboran microencapsulados. Posteriormente, se discuten los efectos provocados a éstos por la radiación gamma.

## 1. GOMAS UTILIZADAS PARA ENCAPSULAMIENTO

La microencapsulación es el revestimiento de una sustancia con un material encapsulante, que puede ser una proteína, un carbohidrato, una goma, un lípido o una mezcla de éstos. Los materiales usados como encapsulantes son, generalmente, formadores de película, flexibles, inodoros, insípidos y no higroscópicos. Usualmente, se emplean proteínas, carbohidratos, lípidos y gomas, como se mencionan a continuación.

Las proteínas tienen la capacidad de crear interfases y películas, debido a su naturaleza anfifílica. El tipo y la solidez de una interface dependen de las proteínas utilizadas para formar la emulsión. Ésta se ve influida por su composición de aminoácidos, así como por su temperatura de desnaturalización. Además, la buena solubilidad de las proteínas en agua es deseable cuando se utiliza un proceso en base acuosa.

Los carbohidratos son considerados buenos agentes de encapsulación debido a que presentan bajas viscosidades a alto contenido de sólidos, además de buena solubilidad. Pero como la mayoría de ellos carecen de propiedades tensoactivas necesarias para encapsular aceites, generalmente se los asocia con otros materiales, como proteínas o gomas.

Las grasas se han utilizado, principalmente, como un revestimiento secundario para mejorar las propiedades de barrera contra el agua, debido a su naturaleza hidrofóbica.

En la Tabla 1 se muestran los agentes encapsulantes más comúnmente empleados en diversos procesos industriales.

**Tabla 1**  
**Materiales para encapsulación**

<i>Clase</i>	<i>Tipo de material</i>
Proteínas	Gluten, caseína, gelatina, albúmina, hemoglobina, péptidos.
Carbohidratos	Almidón, maltodextrinas, sólidos de jarabe de maíz, coclodextrinas, almidón modificado, sacarosa.
Lípidos	Cera, parafina, cera de abeja, diacilgliceroles, aceites o grasas.
Gomas	Goma de acacia, goma de mezquite, agar, alginato de sódico, carragenato.

Los hidrocoloides o gomas, generalmente, se utilizan como agentes texturizantes, por su efecto espesante y creador de viscosidad, pero entre sus efectos secundarios figura la encapsulación, la estabilización de emulsiones y formación de películas. Las propiedades emulsificantes se le atribuyen a la fracción de proteína presente en la goma.

### 1.1 Goma arábica

La goma arábica es definida por el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA, por sus siglas en inglés) como: material seco exudado obtenido de los tallos y ramas de los árboles *Acacia Senegal* y *Acacia Seyal*. Esta goma es un polisacárido natural, complejo, ramificado, neutro o ligeramente ácido, en cuya estructura prevalecen sales de calcio, magnesio y potasio (Cui *et al.*, 2006: 1524).

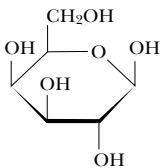
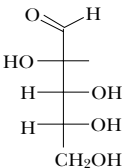
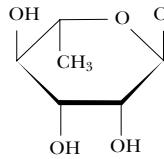
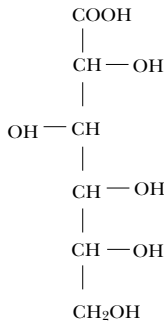
La goma arábica se emplea comúnmente en hidrocoloides alimenticios; sirve como emulsificante muy eficiente y estabilizador a largo plazo en los alimentos y algunos productos con interfaces agua-aceite.

El principal componente de la goma arábica es un polisacárido altamente ramificado, constituido estructuralmente por  $\beta$ -(1, 3) galactosa unido con arabinosa y ramnosa, con terminaciones en ácido glucurónico (véase Figura 1). Una pequeña fracción es un complejo de alto peso molecular denominado arabinogalactona (GAGP) interconectada mediante enlaces covalentes a través de serina y grupos de hidroxiprolina. La fracción más pequeña es una glicoproteína (Kiefer *et al.*, 2010: 121).

La goma arábica presenta estructuras en forma de *lágrimas* esferoidales de hasta 32 mm de diámetro o fragmentos angulosos de diversas tonalidades (blanco, blanco-amarillento, translúcido u opaco), formas que son por lo regular quebradizas.

La goma arábiga presenta pH de entre 4.5 y 5.0, baja viscosidad y alta solubilidad en agua (hasta 50%), pero es insoluble en aceites y en la mayoría de disolventes orgánicos. A diferencia de otras gomas, sus soluciones tienen un comportamiento newtoniano en concentraciones de hasta 40% y uno pseudoplástico, a mayores concentraciones. Su peso molecular varía entre 250 mil y un millón, además de tener una temperatura de fusión mayor a 250°C.

**Figura 1**  
**Principales monosacáridos de la goma arábiga**

<i>Galactosa</i>	<i>D-Arabinose</i>	<i>Ramnosa</i>	<i>Ácido Glucónico</i>
			

Como parte de sus ventajas está su poder de emulsificación, la capacidad para formar tanto películas protectoras con propiedades hidrocoloidales como emulsiones con la mayoría de los aceites (Dror *et al.*, 2006: 3265).

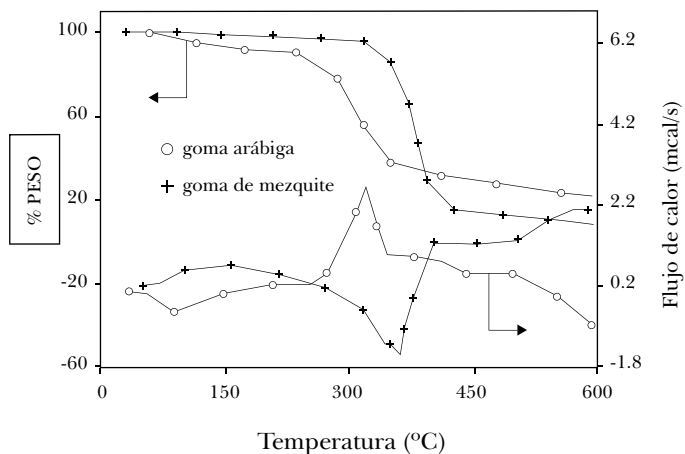
Estudios recientes se han enfocado, principalmente, a evaluar el peso molecular de la goma arábiga, así como el reconocimiento de sus principales constituyentes orgánicos mediante espectroscopia infrarroja. En la Tabla 2 se señalan las bandas características de la goma arábiga.

En investigaciones en torno a la goma arábiga se han realizado análisis químicos de carbohidratos, ácidos grasos y compuestos elementales (Madhav *et al.*, 2007: 297). Mediante calorimetría diferencial de barrido se encontró una temperatura de descomposición alrededor de los 300°C para la goma arábiga (Zohuriaan *et al.*, 2004: 575) (Figura 2).

**Tabla 2**  
**Bandas de infrarrojo características de goma arábica**

Banda	Asignación
3350	$\nu$ OH
2900	$\nu$ CH
1600	$\nu_{as}$ COO
1400	$\nu_s$ COO
1380	$\delta$ CH
1000	$\nu$ C=O
830	$\nu_s$ CCO

**Figura 2**  
**Termogramas DSC y TGA de goma arábica y goma de mezquite**



## 1.2 Goma de mezquite

La goma de mezquite es un exudado en forma de lagrima producida por el árbol de mezquite (*Prosopis spp*) (véase Figura 3), el cual es una leguminosa fijadora de nitrógeno que generalmente alcanza tamaños de 5 a 12 metros. Existen cerca de 50 especies de mezquite en el mundo, las cuales están distribuidas en regiones áridas y semiáridas, particularmente en México.

**Figura 3**  
**Exudado de mezquite**



Véase Figura 5 en página III del anexo de color.

El mezquite puede crecer en regiones donde el agua superficial es escasa. Juega un papel valioso en la conservación de la fauna silvestre del desierto, debido a que ésta depende de la planta como recurso alimenticio o como hábitat.

La goma de mezquite ha sido utilizada en la industria alimentaria principalmente como agente microencapsulante de saborizantes y aceites esenciales y surfactante de emulsiones agua/aceite (p. ej. bebidas cítricas carbonatadas, estabilizante en aderezos, mayonesas, cerveza, vino, etc.). También es ampliamente usada como material estructural de películas comestibles, ya que retarda la emisión de etileno y mejora la textura de la fruta, como la guayaba y el limón.

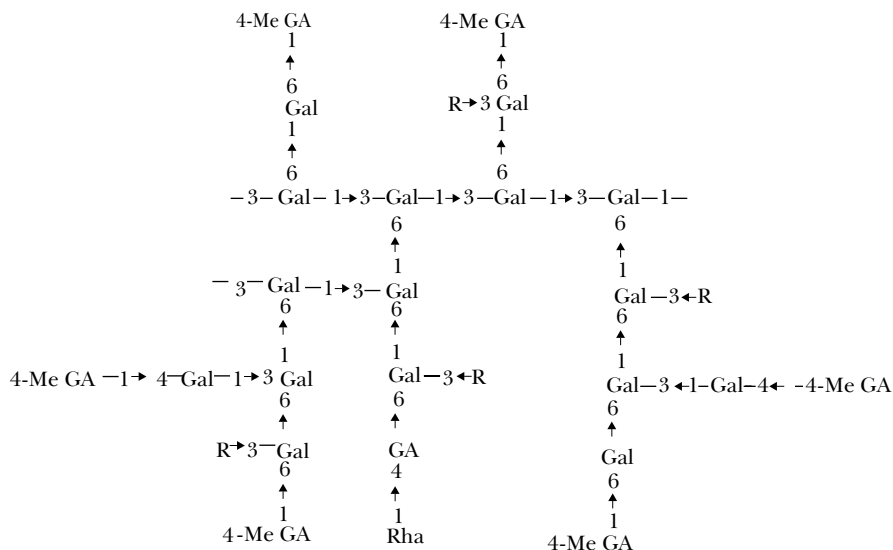
Las ventajas de la goma arábica son su disolución más rápida, acelera la dispersión de los ingredientes y atrapa de mejor forma los compuestos aceitosos, además de que los productos obtenidos son más estables en color y sabor.

Químicamente, la goma de mezquite es una sal neutra de un polisacárido, aniónico, ramificado; es considerada una arabino-galactano-proteína (AGP, polisacárido unido covalentemente a una proteína) (véase Figura 4). El componente polisacárido se ha descrito como una cadena central de unidades de D-galactosa, enlazada por uniones (1→3) y  $\beta$  (1→6), a la cual se unen cadenas laterales en el oxígeno 6, algunos de los residuos de D-galactosa (Aspinall *et al.*, 1970: 3840).

Las ramificaciones consisten en mono u oligosacáridos de D-galactosa, L-arabinosa, ácido D-glucurónico y ácido 4-O-metil-glucurónico. Esta estructura

ramificada genera una conformación molecular con alta solubilidad en agua (Goycoolea *et al.*, 2000: 245; Orozco-Villafuerte *et al.*, 2003: 327). Se han encontrado porcentajes de arabinosa (71%), galactosa (26%) y ácidos urónicos (3%) para los componentes de la goma de mezquite (López, 2009: 53).

**Figura 4**  
**Estructura primaria para el componente polisacárido de la goma de mezquite**



R= Ara-(1→2)-Ara-(1→2)-Ara-(1→2)-Ara-(1→2)-Ara-(1→4)-Ara-(1→3)-Ara-(1 y

Ara-(1→6)-Gal-(1→3)-Ara-(1→3)-Ara-(1

Además de los componentes polisacáridos, la goma de mezquite tiene una fracción proteica que oscila entre 2 y 4.8%, la cual se encuentra relacionada con sus propiedades funcionales permitiéndole tener una buena actividad superficial. La masa molecular del componente polisacárido le provee a los sistemas dispersos una estabilidad a largo plazo, debido a factores estéricos (Vemon-Carter *et al.*, 2000: 217).

Las arabino-galactanas proteicas (AGP) son proteoglicanas extracelulares encontradas en la mayoría de los tejidos de las plantas superiores, incluyendo hojas, tallos, raíces, flores, semillas y troncos de algunos angiospermas y gimnosper-

mas. Estas macromoléculas están relacionadas directamente con los procesos de desarrollo y crecimiento. Debido a su complejidad molecular, la función de las AGP no es bien conocida, lo que genera la necesidad de elucidar la estructura de sus unidades de hidratos de carbono y proteína.

La goma de mezquite presenta estructuras en forma de lágrimas esferoidales de hasta 32 mm de diámetro o fragmentos angulosos de diversas tonalidades (amarillento, rojizo), formas que son, por lo regular, quebradizas. La goma de mezquite es insoluble en aceites y solventes orgánicos; presenta alta solubilidad en agua en concentraciones de hasta 50%; en soluciones al 20% presenta comportamiento newtoniano y en soluciones al 50% un no-newtoniano (López, 2009: 53). Muestra baja viscosidad en altas concentraciones; más aún, dependiendo del pH, la viscosidad aumenta a 6 pH o disminuye a 9 pH. El pH de la goma de mezquite está entre 4.5 y 5.5. Las emulsiones formuladas con goma de mezquite se estabilizan a través de la formación de una membrana interfacial gruesa (interacciones estéricas) y con carga negativa (interacciones electrostáticas) (Pérez-Orozco *et al.*, 2004: 45).

La goma de mezquite presenta una capacidad emulsificante debido a su fracción proteica, de entre 2 y 4.8%, la cual permite formar y estabilizar emulsiones aceite en agua. En soluciones con relación 3:2 de goma de mezquite y maltodextrinas se puede retener hasta 84.6% de aceite de naranja.

Las culturas indígenas Seri y Yaqui, en Sonora, recolectaban algunos frutos (péchita y chucata) de la planta de mezquite, los cuales eran utilizados como alimento y medicina. El estado de Sonora tiene, aproximadamente, 50% del área de mezquital del país.

La disponibilidad de goma de mezquite en cantidades suficientes para asegurar una producción tal que pueda satisfacer la demanda actual y poder competir por el mercado de la goma arábiga es el principal obstáculo para impulsar la inversión de capital en esta actividad. En 1999 se evaluó la disponibilidad de la goma de mezquite de *P. velutina* en cuatro poblaciones silvestres de la zona del estado de Sonora, con densidad de árboles de 80/ha. De éstos, sólo 10% produjeron goma, por lo que se estimó un rendimiento de 23,2 g de goma por árbol (Goycoolea *et al.*, 2000: 245). El tiempo de producción es de 5 semanas, en el cual es posible coleccionar hasta tres veces. Estas cifras han permitido estimar una producción total de goma de 800 ton/año (López *et al.*, 2006: 183).



## 2. ACEITES SUSCEPTIBLES DE ENCAPSULAMIENTO

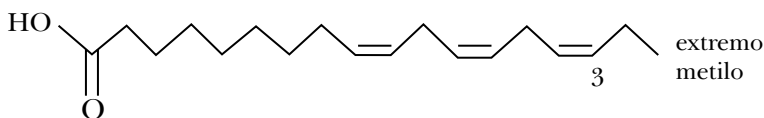
### 2.1 Aceite de chía

La chía es una planta nativa de las áreas montañosas, que van desde la parte central de México hasta el norte de Guatemala. Contiene entre 32 y 39% de aceites y 20% de proteínas. Los aceites de chía son de bajo contenido en ácidos grasos saturados (mirístico, palmítico y esteárico), pero de alto contenido en ácido linoléico (17-26%) y alfa-linolénico (60%), este último actúa como sustrato para la formación de ácidos grasos omega-3.

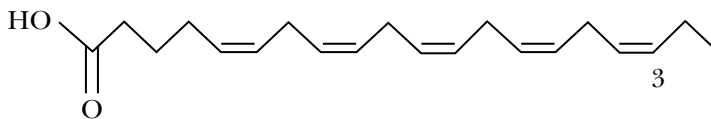
Los antioxidantes más importantes son el ácido clorogénico, el ácido cafeico, miricetina, quercetina, kaempferol y flavonoles. La chía es también una buena fuente de riboflavina, niacina, tiamina, calcio, fósforo, potasio, zinc y cobre (Zohuriana *et al.*, 2004: 575). En este tipo de aceites se encontró que la oxidación del ácido linoléico se presenta en un intervalo de temperatura de 131 a 153 °C dependiendo de las tasas de calentamiento (Ulkowski *et al.*, 2005: 9073).

Los principales ácidos grasos omega-3 son: ácido alfa-linolénico (ALA) (22%), ácido eicosapentaenóico (EPA) (15%) y ácido docosahexanóico (DHA) (10%) (véase Figura 5).

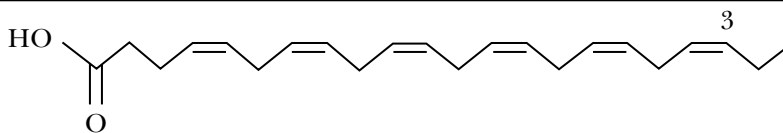
**Figura 5**  
**Principales ácidos grasos omega-3**



Ácido alfa-linolénico (ALA, C18:3, omega-3)



Ácido eicosapentaenóico (EPA, C20:5, omega-3)

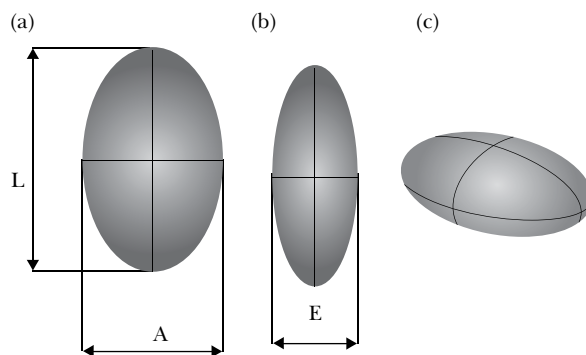


Ácido docosahexanóico (DHA, C22:6, omega-3)

Las semillas de chía son de color blanco o gris y con superficies irregulares; de formas planas y ovaladas, en las cuales se consideran las dimensiones: largo (L), ancho (A) y espesor (E) (véase figura 6).

Respecto al tamaño, hay tres categorías: pequeño ( $L < 2.00$  mm), medio ( $2.00 < L < 2.25$  mm) y grande ( $L > 2.25$  mm) (Bautista *et al.*, 2007: 78).

La caracterización de los constituyentes del aceite de chía ha sido de mucho interés para investigadores. La asignación de sus bandas se muestra en la Tabla 3.



**Figura 6.** Características dimensionales de semillas de chía: (a) vista frontal, (b) vista lateral y (c) vista tridimensional.

**Tabla 3**  
**Bandas Raman e infrarrojas del espectro de aceite de chía**

Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Raman	Asignación infrarroja
3013	-	$\nu$ CH
2964	-	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>
2874	-	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>
1708	-	$\nu$ C=O
1675	$\nu$ C=C	-
1456	-	$\delta$ CH <sub>2</sub>
1450	$\delta$ C-H	-
1313	-	CO vibración
1280	$\delta$ CH <sub>2</sub>	-
925	-	$\nu$ OH
880	C-C vibración	-

Los ácidos grasos son cadenas hidrocarbonadas con un grupo metilo y uno carboxilo en sus terminales. Éstos se clasifican según su grado de saturación: *saturados* son aquellos que están desprovistos de dobles enlaces en su cadena; *monoinsaturados*, los que contienen un doble enlace, y *poliinsaturados* (PUFA), los que presentan más de un doble enlace (Ureña *et al.*, 2008: 191). Entre las fuentes de ácidos grasos saturados se encuentran las grasas de animales terrestres, aceite de coco y de palma; de monoinsaturados, el aceite de oliva; de poliinsaturados  $\omega$ -3, los pescados marinos, el aceite de colza y la soja; y de poliinsaturados  $\omega$ -6, el aceite de maíz, girasol y germen de trigo (Ureña *et al.*, 2008: 191).

## 2.2 Aceite de ajonjolí

El ajonjolí o sésamo (*Sesamum indicum*) es probablemente el cultivo más antiguo de semillas oleaginosas conocido por la humanidad y ha sido cultivado en Asia y África durante 2 mil años. El aceite de sésamo es un aceite vegetal comestible (véase Figura 7) que se utiliza como aceite potenciador de sabor en la cocina del sur de India, China, la coreana y, en general, en todo el sureste asiático.

**Figura 7**  
**Semilla y aceite de ajonjolí**



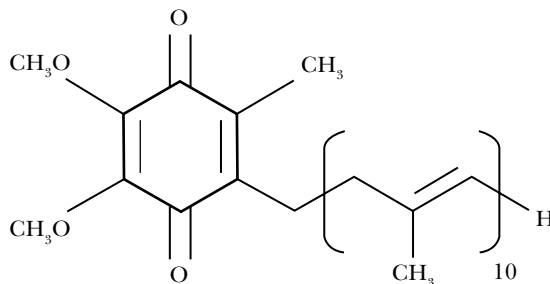
Véase Figura 6 en página III del anexo de color.

Debido a su alto contenido de aceite de excelente calidad (42-54%) y proteínas (22-25%), las semillas de ajonjolí y su aceite son ampliamente utilizados en la cocina y como ingrediente en alimentos de confitería, así como condimento. Es considerado un alimento saludable (Orruno *et al.*, 2007: 926).

Existen estudios clínicos y epidemiológicos que indican que la ingesta de compuestos fitoquímicos dietéticos y no dietéticos son benéficos para la salud; el ajonjolí, desde esta perspectiva, es una fuente rica en compuestos de lignano (1034 ppm), como sesamol y sesamolina, así como tocoferoles (44 ppm), que tienen reportadas propiedades antioxidantes (Lee *et al.*, 2006: 430).

El aceite de ajonjolí contiene CoQ10 (véase Figura 8), que ayuda, junto con los tocoferoles, en la protección de la función de las membranas biológicas y lipoproteínas que proporcionan mayor resistencia a la oxidación (Pyo *et al.*, 2010: 837).

**Figura 8**  
**Estructura química de la CoQ10**

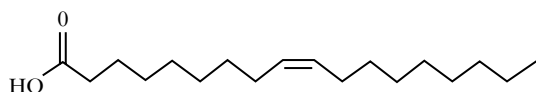
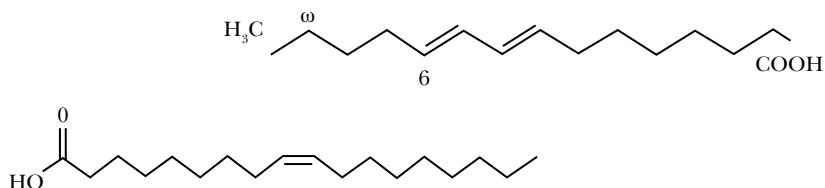


La composición de ácidos grasos del aceite de ajonjolí incluyen oleico y linoleico (43%), ácido palmítico (9%) y ácido estereático (4%) (véase Figura 9) que, en conjunto con el contenido de lecitina, contribuyen a reducir los niveles de colesterol sanguíneo.

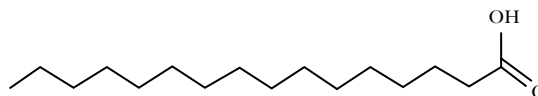
En la Tabla 4 se muestran algunas propiedades químicas y físicas de los principales ácidos grasos del ajonjolí.

**Figura 9**  
**Ácidos grasos del aceite de ajonjolí**

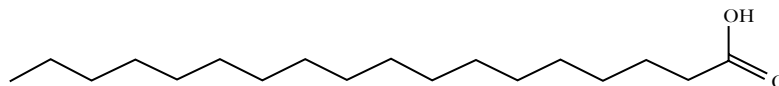
Ácido linoleico (C18:2)



Ácido oleico



Ácido palmítico o ácido hexadecanoico, se representa con la fórmula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$



Ácido estereático

En la Tabla 4 se muestran algunas propiedades químicas y físicas de los principales ácidos grasos del ajonjolí.

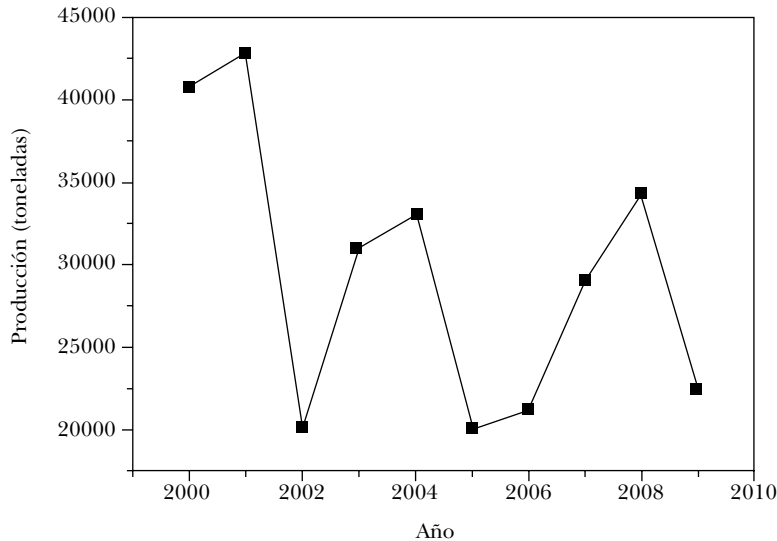
**Tabla 4**  
**Propiedades químicas y físicas de los ácidos grasos del ajonjolí**

	Ácido <i>linoleico</i>	Ácido <i>oleico</i>	Ácido <i>palmítico</i>	Ácido <i>estereático</i>
	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
Masa molar (g/mol)	280,4	282,0	256,4	284,4
Punto de fusión (°C)	- 5	15	63	69
Punto de ebullición (°C)	229	360	351	361

Las semillas de ajonjolí son de color blanco, rojo, negro o marrones, con superficies irregulares; de formas planas y ovaladas, en las cuales se consideran las

dimensiones: largo (L), ancho (A) y espesor (E). Respecto al tamaño se tienen tres categorías: pequeño ( $L < 2.00$  mm), medio ( $2.00 < L < 2.25$  mm) y grande ( $L > 5$  mm).

**Figura 10**  
**Producción de ajonjolí en México**



En México, en 2000, la producción nacional de ajonjolí alcanzó las 40 mil 773 toneladas, mientras que en 2009 se obtuvieron sólo 404 toneladas (Sagarpa) (véase Figura 10).

### 3. MICROENCAPSULACIÓN

La microencapsulación es definida como la tecnología de empaquetar sólidos, líquidos o materiales gaseosos en miniatura. Se obtienen cápsulas selladas que pueden liberar su contenido a velocidades controladas bajo condiciones específicas (Pyo *et al.*, 2010: 837).

Una microcápsula posee una estructura morfológica relativamente simple, ya que está compuesta por dos elementos claramente diferenciados: el núcleo activo y una cubierta polimérica (armazón) que lo envuelve. Sin embargo, el procedimiento de obtención es complejo.

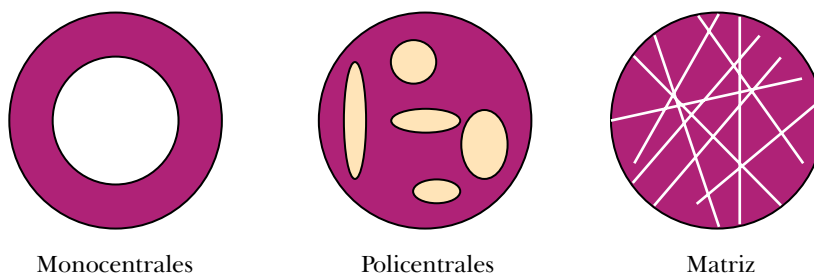
Ciertas sustancias activas son introducidas en el polímero (pared que envuelve) para lograr su liberación gradual. La inserción se lleva a cabo en función de los requerimientos de aplicación del sustrato en el que se depositen las microcápsulas. Los materiales más comunes que forman el armazón son carbohidratos, proteínas y algunas gomas (Franco *et al.*, 2004: 395).

El núcleo puede estar compuesto por sustancias tanto de naturaleza líquida como sólida. En el primer caso se trata de una pequeña gota que contiene a un agente activo de naturaleza soluble. Si, por el contrario, el agente es insoluble, el núcleo estará compuesto por una suspensión, ya sea por emulsión o por dispersión del mismo en el líquido portador. Esta suspensión puede modificarse o formularse en función de su uso final.

El contenido de las microcápsulas puede liberarse por diversos mecanismos: mecánicos, por cambios de pH, por acción enzimática y por liberación térmica, todo ello en función del tipo de agente encapsulante y del sistema en el cual se utilizará el microencapsulado.

Las microcápsulas se clasifican en función de su tamaño o morfología. Respecto al tamaño, éstos varían entre 0.2 y 5000  $\mu\text{m}$ ; respecto a la morfología, se dividen en tres categorías: microcápsulas de un solo centro, microcápsulas policentrales y microcápsulas matriz, en las cuales los ingredientes activos se encuentran dentro de ella (véase Figura 11).

**Figura 11**  
**Diferentes tipos de microcápsulas**



Véase Figura 7 en página IV del anexo de color.

Existen diferentes métodos para microencapsular, que se agrupan conforme a los procesos físicos y químicos, los cuales se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5**  
**Técnicas para la obtención de microencapsulados**

<i>Proceso físicos</i>	<i>Procesos químicos</i>	<i>Procesos físico-químicos</i>
Secado por aspersión	Coacervación simple	Polimerización interfacial
Extrusión	Coacervación compleja	Inclusión molecular
Recubrimiento por aspersión	Atrapamiento en liposomas	

Algunas industrias, como la alimentaria, química o farmacéutica, aplican la microencapsulación, por un gran número de razones (Franco *et al.*, 2004: 395), entre las que destacan:

- Reducción de la actividad del núcleo en relación con el ambiente exterior (luz, oxígeno, agua, disolventes).
- Disminución de evaporación o la velocidad de transferencia del material del núcleo hacia el ambiente.
- Facilidad en el manejo del material del núcleo, evitando apelmazamientos.
- Control de la liberación del material del núcleo.
- Enmascarar o preservar sabores y aromas.

La microencapsulación se ha implementado en diversos materiales, entre los que destacan los aceites, debido a la capacidad de disminución en la oxidación y evaporación de ciertos componentes.

Los procesos de encapsulación fueron desarrollados entre 1930 y 1940 por la National Cash Register para la aplicación comercial de un tinte, a partir de gelatina como agente encapsulante, mediante un proceso de coacervación (Zuidam *et al.*, 2010: 287).

La microencapsulación es un proceso mediante el cual ciertas sustancias bioactivas (sabores, vitaminas o aceites esenciales) son introducidas en una matriz (o sistema pared) para impedir su pérdida y protegerlos de la reacción con otros compuestos presentes en el alimento o impedir que sufran reacciones de oxidación debido a la luz o al oxígeno (Yañes *et al.*, 2008: 313).

Algunas sustancias activas son introducidas en el polímero (pared que envuelve) para lograr su liberación gradual. La inserción se lleva a cabo en función de los requerimientos de aplicación del sustrato en el que se depositen las microcápsulas. Los materiales más comunes que forman el armazón son carbohidratos, proteínas y algunas gomas (Tan *et al.*, 2005: 253).



El contenido de las microcápsulas puede liberarse por diversos mecanismos: mecánicos, por cambios de pH, acción enzimática y liberación térmica, todo ello en función del tipo de agente encapsulante y del sistema en el cual se utilizará el microencapsulado. Se obtienen productos alimenticios con mejores características sensoriales y nutricionales.

La selección del material de encapsulación para una aplicación considera: el tamaño medio de la partícula requerida; las propiedades fisicoquímicas del agente encapsulante y de la sustancia a encapsular; las aplicaciones para el material microencapsulado; el mecanismo de liberación deseado; el método de encapsulación y el costo.

La microencapsulación protege a los materiales encapsulados de factores como el calor y la humedad, permitiendo mantener su estabilidad y viabilidad; también se ha utilizado para mejorar el sabor y la estabilidad de medicamentos y como barrera contra malos olores y sabores. Ayuda, además, a que los materiales frágiles resistan las condiciones de procesamiento y empaquetado mejorando sabor, aroma, estabilidad, valor nutritivo y apariencia.

En el caso de fármacos cuya liberación se lleve a cabo en el estómago o en el intestino, permite máxima absorción de los compuestos con un mínimo de reacciones adversas. Además, la microencapsulación protege a los probióticos de los bacteriófagos y de los ambientes adversos, como la congelación y las soluciones gástricas, y facilita la manufacturación de productos fermentados (Villena *et al.*, 2005: 43).

Diversos métodos han sido propuestos para la microencapsulación. Éstos se dividen en:

- a. Procesos físicos: secado por aspersión, extrusión y recubrimiento por aspersión.
- b. Procesos fisicoquímicos: coacervación simple o compleja y atrapamiento en liposomas.
- c. Procesos químicos: polimerización interfacial e inclusión molecular.

El secado por aspersión, pulverización o *spray drying* se utiliza desde principios del siglo XX. La atomización industrial de alimentos se implementó en 1913 en un proceso desarrollado para leche. El primer equipo rotativo lo desarrolló el alemán Kraus, en 1912, pero comercialmente se conoció gracias al danés Nyro, en 1913.

El principio de este sistema es la obtención de un producto en polvo a partir de un material líquido concentrado, que se pulveriza finamente formando una

niebla que entra en contacto con una corriente de aire caliente (entre 200 y 300 °C para alimentos) que actúa como medio calefactor y fluido de transporte.

El secado por aspersion se utiliza en diversas aplicaciones, desde productos farmacéuticos hasta alimentos y detergentes. Los materiales se encuentran, por lo general, en solución acuosa, los cuales pueden ser atomizados o dispersados como gotitas finas que se ponen en contacto inmediato con un flujo de aire caliente. Estas gotitas proporcionan una extensa área superficial para la transferencia de calor y masa. Debido al enfriamiento por evaporación y al tiempo de residencia corto, se mantienen una temperatura relativamente baja. Esto hace al secado por aspersion ideal para secar sustancias termo-lábiles, como enzimas, plasma sanguíneo y algunas proteínas (Oakley, 2004: 1371).

Es muy importante seleccionar el material encapsulante adecuado, el cual debe tener las siguientes características:

- Buenas propiedades reológicas a altas concentraciones y facilidad de manipulación durante el proceso de encapsulación.
- Capacidad de formar películas.
- Capacidad para dispersar o emulsificar el material activo.
- No reaccionar con el material que será encapsulado.
- Liberación completa del disolvente u otros materiales.
- Capacidad para proporcionar máxima protección al material activo contra condiciones ambientales.

#### 4. LA RADIACIÓN GAMMA EN ALIMENTOS

El tratamiento mediante radiación ionizante es un método efectivo para desinfectar, esterilizar y preservar diferentes productos. Los efectos provocados a dosis bajas de irradiación son similares a los producidos cuando se congela o calientan algunos alimentos. La irradiación provoca la generación de radicales libres mediante el proceso de radiólisis (Franco *et al.*, 2004: 395), los cuales son estables con respecto al tiempo.

La radiación ionizante son ondas electromagnéticas producidas durante la desintegración de isótopos radiactivos. En particular, los rayos gamma se producen por la desexcitación de un nucleón (de un nivel excitado a otro nivel de menor energía) y están constituidos principalmente por fotones. Un rayo gamma es capaz de sacar un electrón de su órbita atómica, el cual, a su vez, producirá ionización con átomos circundantes. Este proceso continúa hasta que se agota toda la energía de la radiación gamma incidente.

Cuando el material es irradiado, la energía suministrada puede presentar diferentes comportamientos: a) una parte de la energía que transporta la radiación se convierte en ionizaciones y/o excitación de moléculas del material; b) otra parte de radiación se da en diversos fenómenos (radiación de frenado, efecto Compton, efecto fotoeléctrico y producción de pares); c) una tercera parte atraviesa, simplemente, la materia sin producir ningún efecto.

La exposición de materiales orgánicos a radiaciones ionizantes puede producir cambios químicos que modifican sus características sensoriales y/o nutricionales. Para cada material existe una dosis umbral de radiación, por encima de la cual es posible advertir cambios sensoriales (en aroma, sabor, color y textura). En general, éstos se producen a dosis de radiación menores que las que alteran la calidad nutricional. Algunas formas de evitar o minimizar estos cambios son: disminuir la dosis de radiación aplicada y la temperatura durante la irradiación, elegir un envase adecuado y, en algunos casos, excluir el oxígeno del mismo.

Los efectos provocados por las radiaciones ionizantes en componentes aislados de los aceites o en mezclas de los mismos son mucho más intensos que los observados en aceites completos. En cuanto a los lípidos, se consideran con valor nutricional principalmente a los triglicéridos y fosfolípidos; estos últimos son bastante resistentes a las radiaciones ionizantes. En los triglicéridos puede existir liberación de ácidos grasos por ruptura de la unión éster o peroxidación de ácidos grasos insaturados.

Los rayos gamma producen ionizaciones en los alimentos, proceso que suele denominarse *efecto primario*. En consecuencia, los iones y radicales libres generados se combinan entre sí o con otras moléculas para formar estructuras químicas distintas a las originales, proceso denominado *efecto secundario*. Las estructuras se forman o desaparecen hasta lograr estructuras químicamente estables.

A los efectos primario y secundario se les denomina radiólisis; a las nuevas estructuras químicas formadas, compuestos radiolíticos, los cuales se producen en cantidades muy pequeñas. Tales compuestos no presentan riesgos para la salud, ya que se ha comprobado que éstos pueden formarse durante la cocción de los alimentos u otros procesos de conservación.

Cabe mencionar que la unidad de medida de la radiación absorbida, en el Sistema Internacional de Unidades, es el Gray (Gy), definido como  $1\text{Gy} = \text{Joule/kg}$ . Es decir, cantidad de energía por unidad de masa.

El comité de expertos de la Organización de Agricultura y Alimentos (FAO, por sus siglas en inglés), la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, por sus siglas en inglés) y la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) determinaron que las dosis que van de 2 a 5 kGy prolongan el tiempo de almacenamiento de los alimentos, y si son del orden de 10 kGy, aseguran la

calidad y el almacenamiento por largos periodos de tiempo sin necesidad de refrigeración. Más aún, si un alimento ha recibido una dosis de 10 kGy no presenta ningún riesgo toxicológico o adverso para la salud humana; para dosis más altas es necesario un análisis particular, según el tipo de alimento de que se trate. En muchos casos, una dosis de 10 kGy es suficiente para que el alimento quede libre de todos los microorganismos, aunque hay microorganismos más resistentes que otros, por lo ue para la esterilización completa del producto es necesario llegar a dosis superiores, de hasta 50 kGy (Raventós, 2005: 428).

**Tabla 6**  
**Dosis para la irradiación de alimentos**

	<i>Dosis (kGy)</i>	<i>Dosis absorbida (kGy)</i>	<i>Aplicación</i>
Baja:	<1	0,04-0,01	Inhibición de la germinación en tubérculos
		0,03-0,20	Esterilización de insectos, larvas y huevos
		0,50-1,00	Control de la maduración en frutas y hortalizas
Media:	1-10	1-3	Muerte de los insectos
		1-7	Radiación (eliminación de patógenos)
		2-10	Radurización (pasteurización)
Alta:	10-50	15-50	Radappertización (esterilización)
		10-50	Descontaminación de aditivos y especias

En la irradiación de alimentos se recomienda siempre el control sobre la disminución del contenido en nutrientes para garantizar la calidad. Las dosis de radiación permitidas en los alimentos dependen de las características de cada producto. En la Tabla 6 se muestran dosis y aplicaciones en alimentos.

Se estima que la sensibilidad a la radiación de compuestos orgánicos es proporcional a su masa molecular. Por ejemplo, una dosis de 0.1 kGy podría dañar 0.005% de los aminoácidos, 0.14% de las enzimas y 2.8% del ADN en una determinada célula. Desde el punto de vista toxicológico, los materiales orgánicos irradiados con dosis de hasta un máximo de 10 kGy no conducen a efectos adversos para la salud humana.

La radiación gamma provoca en las biomoléculas cambios conformacionales, oxidación, ruptura de enlaces y la formación de radicales libres. Los cambios químicos que se producen en las proteínas debido a la radiación son: fragmentación, entrecruzamiento u oxidación, entre otros. La estructura molecular de lípidos y proteínas puede modificarse a través de los radicales hidroxilo (HO) y (O<sub>2</sub>). En

general, las interacciones generadas por la radiación pueden alterar los enlaces de hidrógeno presentes en las moléculas, produciendo grupos hidroxilo (Stajner *et al.*, 2009: 381).

En los lípidos, se consideran con valor nutricional a los triglicéridos y fosfolípidos; estos últimos son bastante resistentes a las radiaciones ionizantes. En los triglicéridos puede haber liberación de ácidos grasos por ruptura de la unión éster o peroxidación de ácidos grasos insaturados.

## 5. LA RADIACIÓN GAMMA EN GOMAS Y ACEITES

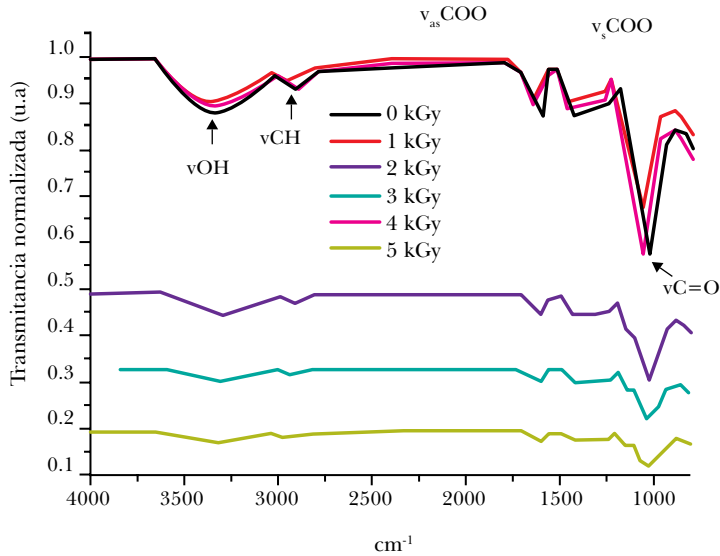
Investigaciones recientes muestran que la radiación gamma aplicada a goma arábiga en fase acuosa induce la polimerización y, por tanto, el cambio de la estructura molecular. Sin embargo, en fase sólida el cambio de propiedades depende directamente de la dosis de radiación (Kafi *et al.*, 2010: 113). Para dosis de entre 5 y 10.5 kGy se incrementa el poder de emulsificación, viscosidad, peso molecular y capacidad de absorción; además de presentarse cambios en la coloración de tono claro a rojo oscuro (Kafi *et al.*, 2010: 113).

En un estudio de goma arábiga expuesta a radiación gamma, la cual fue previamente contaminada con distintas bacterias y hongos, se observó una descontaminación total a dosis de 10 kGy, presentándose ligeros cambios en las propiedades físicas del material, tales como el oscurecimiento y disminución de la viscosidad. Al ser analizadas las muestras mediante microscopia electrónica de barrido se aprecia una ligera disminución en el tamaño de los cristales, el cual es inversamente proporcional a la dosis de radiación (Zaied *et al.*, 2007: 26).

Al exponer la goma arábiga a distintas dosis de radiación, se aprecian diferentes comportamientos en las bandas de los espectros infrarrojos (véase Figura 12).

Para dosis de entre 1 y 5 kGy se presenta el incremento o disminución de los valores de transmitancia y corrimientos en el número de onda. Los cambios a diferentes dosis se pueden asociar a ligeros reajustes en la estructura molecular de los compuestos orgánicos presentes en la goma arábiga. La banda localizada en  $2,970\text{ cm}^{-1}$  (vibración de estiramiento del grupo CH), respecto a la goma arábiga sin irradiar, se incrementó en la intensidad para dosis de 1, y 4 kGy y, posteriormente, disminución para dosis de 2, 3 y 5 kGy. El incremento es del movimiento vibracional del enlace CH, con la posibilidad de resonancia entre los enlaces CH y C=O de la arabinosa de la goma arábiga. Las bandas a  $1,605$ ,  $1,410$  y  $1,023\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo carboxílico, así como de las vibraciones del grupo C=O, son atribuidas a proteínas y restos de carbohidratos, así como por la presencia de fracciones de

**Figura 12**  
**Espectro infrarrojo de goma arábica irradiada**

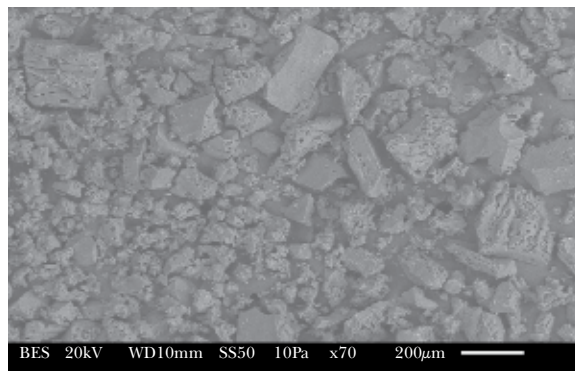


Véase Figura 8 en página IV del anexo de color.

péptido arábico galactano, proteína arábico galactano y glicoproteína (Renard *et al.*, 2006: 2637).

La Figura 13 muestra goma arábica pulverizada, en la cual se observan partículas de formas irregulares con tamaños que varían de 50 a 300  $\mu\text{m}$  y cuyas superficies presentan cavidades. Formas similares fueron observadas en goma arábica en solución.

**Figura 13**  
**Imagen SEM de goma arábica**

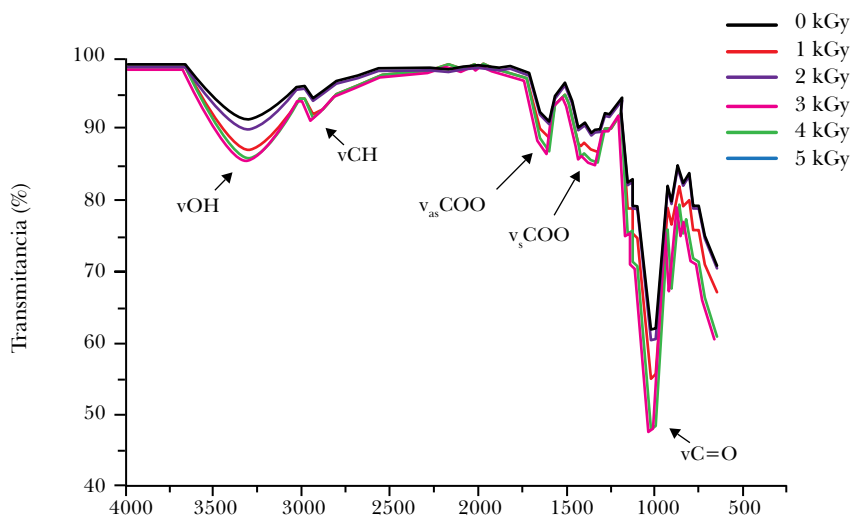


En el caso de la goma de mezquite irradiada también se presentan cambios en las bandas (véase Figura 14). Para la banda localizada a  $3,320\text{ cm}^{-1}$  (correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo OH) se observa aumento o disminución en el porcentaje de transmitancia, conforme aumenta la dosis de radiación. Las bandas de entre  $1,605$  y  $1,410\text{ cm}^{-1}$  presentan aumento a 2 kGy y disminución a 1,3, 4 y 5 kGy. La banda  $1,605\text{ cm}^{-1}$  se encuentra en la región amida, característica de las vibraciones de enlaces peptídicos, en la que se localizan las bandas atribuidas a fracciones de péptido arabino galactano, proteínas arabino galactano y glicoproteína (Renard *et al.*, 2006: 2637).

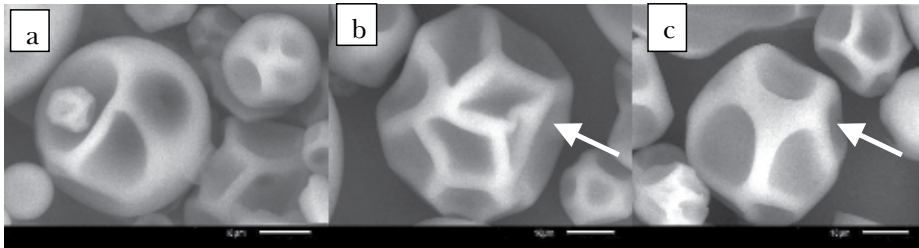
La goma de mezquite sin irradiar muestra esferas con forma de *balón desinflado* con cavidades de  $2\text{ }\mu\text{m}$  hasta  $50\text{ }\mu\text{m}$  (véase Figura 15a). Para dosis de 3 y 5 kGy se observa la deformación de las líneas del *balón*, marcadas con flechas en las figuras 15b y 15c; este cambio en la morfología está asociado a los cambios en los espectros de infrarrojo, en particular a 2 kGy se presenta aumento en la absorbancia, la cual disminuye a dosis mayores (3 a 5 kGy).

En compositos de goma de mezquite y aceite de ajonjolí se observa un pico exotérmico a temperatura de  $223\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el cual está asociado primordialmente a la oxidación de goma de mezquite. Cuando se irradian los compositos con hasta

**Figura 14**  
**Espectro infrarrojo de goma de mezquite irradiada**



Véase Figura 9 en página V del anexo de color.



**Figura 15.** Imágenes SEM de goma de mezquite: a) sin irradiar, b y c) irradiada (3, 5 kGy, respectivamente)

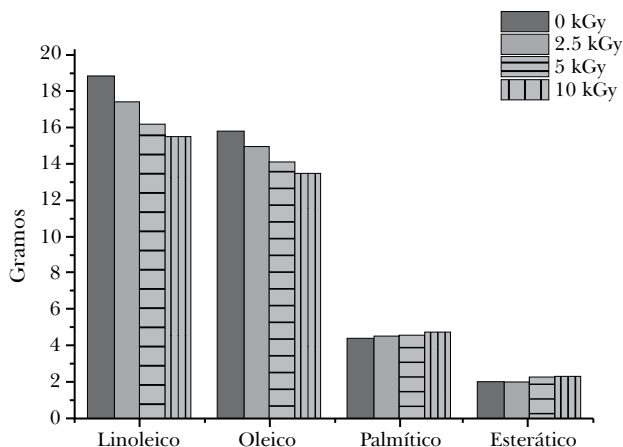
50 kGy, el flujo de calor es casi constante, es decir, la radiación gamma no afecta la temperatura de oxidación (223 °C).

En un estudio se observó que al someter aceites ricos en ácidos grasos esenciales (como el de las semillas de chía) a diferentes dosis de radiación, se modifica la estructura química, afectando directamente los dobles enlaces originales. En cuestiones de estabilidad estructural, se debe conservar la forma estructural y la frecuencia vibracional original de las moléculas de los aceites.

Otro estudio realizado a semillas de ajonjolí menciona que los componentes grasos de la semilla de ajonjolí sí sufren variaciones a diversas dosis de radiación, por ejemplo, el ácido oleico y el linoleico presentan disminución significativa, mientras que el palmítico y el esteárico presentan aumento (véase Figura 16) (Zoumpoulakis *et al.*, 2012: 713).



**Figura 16**  
**Contenido de ácidos grasos en semillas de ajonjolí sin irradiar e irradiadas,**  
**sumas expresadas en g/100g de porción comestible**



## REFERENCIAS

- Aspinall, G. O. y Whitehead, C. C. (1970). "Mesquite gum I. The 4-O-methylglucuronogalactan core". *Canadian J. Chem.*, 48, 3840-3849.
- Bautista, J. M.; Castro Alfaro, A. D. y Aguilar Camarena, E. (2007). "Desarrollo de pan integral con soya, chía, linaza y ácido fólico como alimento funcional para la mujer". *Órgano Oficial de la Sociedad Latinoamericana de Nutrición*, 57, 78-84.
- Cui, S. W.; Phillips, G. O. y Blackwell, B. (2006). "Characterization and properties of *Acacia senegal* (L.) Willd. Var. senegal with enhanced properties (Acacia (sen) SUPERGUM™): Part 4. Spectroscopic characterization of *Acacia senegal* var. senegal and Acacia (sen) SUPERGUM™ Arabic". *Carbohydrate Res.*, 8, 1524-1531.
- Dror, Y.; Cohen, Y. y Yerushalmi-Rozen, R. (2006). "Structure of Gum Arabic in aqueous solution". *J. Polym. Sci.*, 44, 3265-3271.
- Franco, R.; Martin, L.; Furlan, G.; Walder, J. y Colnago, L. (2004). "Identification of irradiation treatment in black pepper by electron paramagnetic resonance". *International J. of Food Sci. Tech.*, 39, 395-401.

- Goycoolea, F. M.; Cárdenas, A.; Hernández, G.; Lizardi, J.; Álvarez, G. y Soto, F. J. (2000). "Polisacáridos aislados del mezquite y de otras plantas del desierto". En *II Simp. Int. Utilización y Aprovechamiento de la Flora Silvestre de Zonas Áridas* (245-260). México: Universidad de Sonora.
- Kafi, S. T. y Sabahalkhair, M. K. (2010). "Effects of gamma-irradiation on some properties of Gum Arabic (*Acacia senegal L.*)". *Res. J. Agric. and Bio. Sci.*, 6(2), 113-117.
- Kiefer, J.; Noack, K. y Bartelmess, J. (2010). "Vibrational structure of the polyunsaturated fatty acids eicosapentaenoic acid and arachidonic acid studied by infrared spectroscopy". *J. Molecular Struct.*, 965, 121-124.
- Lee, J. y Choe, E. (2006). "Extraction of lignan compounds from roasted sesame oil and their effects on the autoxidation of methyl linoleate". *J. of Food Sci.*, 71(7), 430-436.
- López, Y. (2009). "Uso del mezquite como fuente de polisacáridos de alto valor agregado". En Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. Conafor, 53-61.
- López, Y.; Goycoolea, F. M. y Calderón de la Barca, A. M. (2006). "Goma de mezquite: una alternativa de uso industrial". *Interciencia*, 31(3), 183-189.
- Madhav, P.; Yadav, I. y Yan, Y. (2007). "Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum Arabic". *Food Hydrocolloids*, 21, 297-308.
- Oakley, E. D. (2004). "Spray dryer modeling in theory and practice". *Drying Tech. & Internat. J.*, 22, 1371-1402.
- Orozco-Villafuerte, J.; Cruz-Sosa, F.; Ponce-Alquicira, E. y Vernon-Carter, E. J. (2003). "Mesquite gum: fractionation and characterization of the gum exuded from *Prosopis laevigata* obtained from plant tissue culture and from wild trees". *Carbohydrate Polym.*, 54, 327-333.
- Orruno, E. y Morgan, M. R. A. (2007). "Purification and characterisation of the 7S globulin storage protein from sesame (*Sesamum indicum L.*)". *Food Chem.*, 100, 926-934.
- Pérez-Orozco, J. P.; Beristain, C. I.; Espinosa-Paredes, G.; Lobato-Calleros, C. y Vernon-Carter, E. J. (2004). "Interfacial shear rheology of interacting carbohydrate polyelectrolytes at the water-oil interface using an adapted conventional rheometer". *Carbohydrate Polymers*, 57, 45-54.
- Pyo, Y. H. (2010). "Coenzyme Q10 and Q9 contents in commercial vegetable oil and their average daily intakes in Korea". *Food Sci. Biotech.*, 19, 837-841.
- Raventós, M. (2005). *Industria Alimentaria. Tecnologías emergentes*. Barcelona: Ediciones UPC.

- Renard, R.; Lavenant-Gourgeon, L.; Ralet, M. C. y Sánchez, C. (2006). "Acacia senegal gum: Continuum of molecular species differing by their protein to sugar ratio, molecular weight, and charges". *Biomacromol.*, 7, 2637-2649.
- Stajner, D.; Popović, B. M. y Taški, T. (2009). "Effects of  $\gamma$ -irradiation on antioxidant activity in soybean seeds". *Central European J. of Biology*, 4, 381-386.
- Tan, L. H.; Chan, L. W. y Heng, P. W. S. (2005). "Effect of oil loading on microspheres produced by spray drying". *J. Microencapsulation*, 22, 253-259.
- Ulkowski, M. y Musialik, M. (2005). "Use of Differential Scanning Calorimetry to Study Lipid Oxidation. 1. Oxidative Stability of Lecithin and Linolenic Acid". *J. Agr. Food Chem.*, 32, 9073-9077.
- Ureña-Nunez, F.; Viguera-Santiago, E.; Hernandez-Lopez, S.; Linares-Hernandez, K. y Linares-Hernandez, I. (2008). "Structural, thermal and morphological characterization of UV-graft polymerization of acrylated-epoxidized soybean oil onto goat leather". *Chemistry and Chemical Tech.*, 2(3), 191-197.
- Vernon-Carter, E. J.; Beristain, C. I. y Pedroza-Islas, R. (2000). "Mesquite gum (Prosopis gum)". En Doxastakis, G. y Kiosseoglou, V. (eds.), *Novel macromolecules in food systems* (217-235). Ámsterdam: Elsevier.
- Villena, M.; Morales, M. E.; Gallardo, V. y Ruiz, M. A. (2005). "Técnicas de microencapsulación: una propuesta para microencapsular probióticos". *ARS Pharm.*, 50(1), 43-50.
- Yañes, F.; Salazar, J. A.; Martínez, L.; Jiménez, J.; Marquez, M. y Ramos, E. G. (2008). "Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación". *Avance y Perspectiva*, 21, 313-319.
- Zaied, S. F. y Youssef, B. M. (2007). "Decontamination of gum arabic with gamma-rays or electron beams and effects of these treatments on the material". *Appl. Radiat. & Isot.*, 65, 26-31.
- Zohuriaan, J. y Shokrolahi, F. (2004). "Thermal studies on natural and modified gums". *Polymer Testing*, 28, 575-579.
- Zoumpoulakis, P.; Sinanoglou, V.; Batrinou, A.; Strati, I.; Miniadis, S. y Sflomos, K. (2012). "A combined methodology to detect gamma-irradiated white sesame seeds and evaluate the effects on fat content, physicochemical properties and protein allergenicity". *Food Chemistry*, 131, 713-721.
- Zuidam, N. y Nedovic, V. (2010). *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*. Londres: Springer.

## CAPÍTULO 4

# RADIACIÓN GAMMA Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA: DOS HERRAMIENTAS PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES CON APLICACIONES BIOMÉDICAS\*

*Franklin Muñoz Muñoz,<sup>a</sup> Emilio Bucio<sup>b</sup>  
y Gerardo Soto<sup>c</sup>*

### INTRODUCCIÓN

**D**urante las últimas décadas, los materiales poliméricos han cobrado una significativa importancia en las necesidades del mundo moderno. Una gran parte de ellos es usada en aplicaciones biomédicas como dispositivos implantables, como los catéteres y válvulas, entre otros. Sin embargo, los sistemas actuales de diseño y fabricación de estos materiales han promovido la necesidad de incorporar nuevas propiedades estímulo-sensibles que les permitan absorber sustancias terapéuticas y controlar su liberación *in vivo*. Esta liberación debe ser direccionada hacia sitios específicos del organismo y debe activarse en dependencia de las variables del medio circundante, tales como temperatura y pH. Con este tipo de sistemas se logra prevenir el desarrollo de infecciones producidas por microorganismos y, a su vez, inhibir la generación de reacciones inflamatorias. Es así como la radiación gamma ( $\gamma$ ) se destaca como una herramienta efectiva para la producción de sistemas poliméricos altamente especializados, dotados con respuesta dual a los cambios de temperatura y pH. Estas propiedades son

\* Este capítulo contó con el apoyo financiero de los proyectos: DGAPA-UNAM IN202311 e IT100314, Conacyt-CNPq 174378, y “Red iberoamericana de nuevos materiales para el diseño de sistemas avanzados de liberación de fármacos en enfermedades de alto impacto socioeconómico” (RIMADEL), CYTED 211RT0423.

<sup>a</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México. Correo electrónico: <frankmm@cnyn.unam.mx>. Tel.: +52 55 56226520, ext. 383.

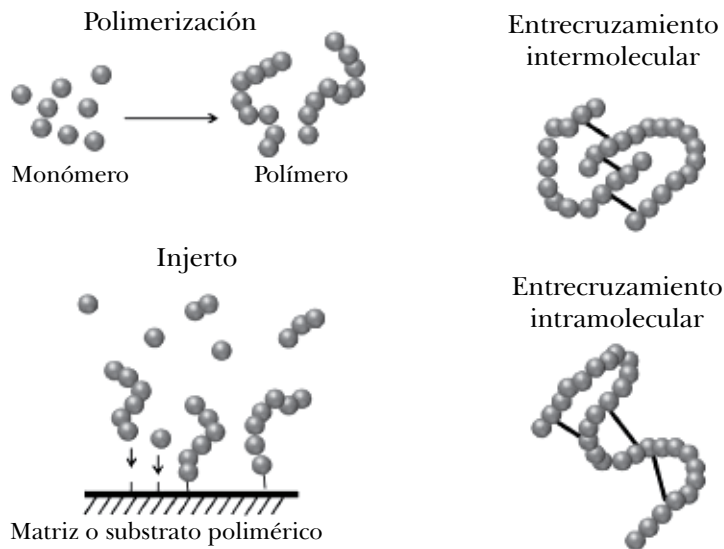
<sup>b</sup> Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México.

<sup>c</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México.

aprovechadas para liberar fármacos efectivos para contrarrestar la formación de biopelículas bacterianas sobre la superficie del dispositivo biomédico, reduciendo además el riesgo de contraer infecciones nosocomiales. Este tipo de infecciones, consideradas un problema de salud pública, abarca no sólo altos niveles de mortalidad y morbilidad, sino también el incremento de los costos del tratamiento (debido al reemplazo inmediato del dispositivo infectado) y de la estancia hospitalaria, así como la necesidad de una nueva administración de antibióticos con un aumento en sus dosis.

Los conceptos generales de la modificación de matrices poliméricas con componentes estímulo-sensibles y los avances obtenidos hasta el momento en la preparación de copolímeros de injerto o redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) por medio de radiación  $\gamma$  son considerados en este capítulo. Específicamente, se resaltarán los trabajos reportados por el grupo de Irradiación de Macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), reconocido por los adelantos obtenidos en sus investigaciones sobre el uso de radiación ionizante para la creación de nuevos sistemas poliméricos.

**Figura 1**  
**Representación esquemática de los procesos de polimerización, injerto y entrecruzamiento**



Por otro lado, también existe un interés particular por el uso de sistemas nanoestructurados en aplicaciones biomédicas y tecnológicas. Para el caso especial de las nanoestructuras de plata (Ag), éstas han despertado un considerable interés, debido a su efectividad en aplicaciones relacionadas con la producción de electrodomésticos, textiles, bactericidas y algunos catalizadores. Es por ello que en este capítulo también se describirá el acople de dos tecnologías: el *lecho fluidizado* y el *plasma inducido por microondas*, para conformar así una herramienta eficiente para la producción de superficies resistentes a la colonización bacteriana, basadas en la dispersión de nanopartículas de Ag sobre materiales cerámicos y poliméricos. Este trabajo fue realizado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) de la UNAM, ubicado en Ensenada, Baja California.

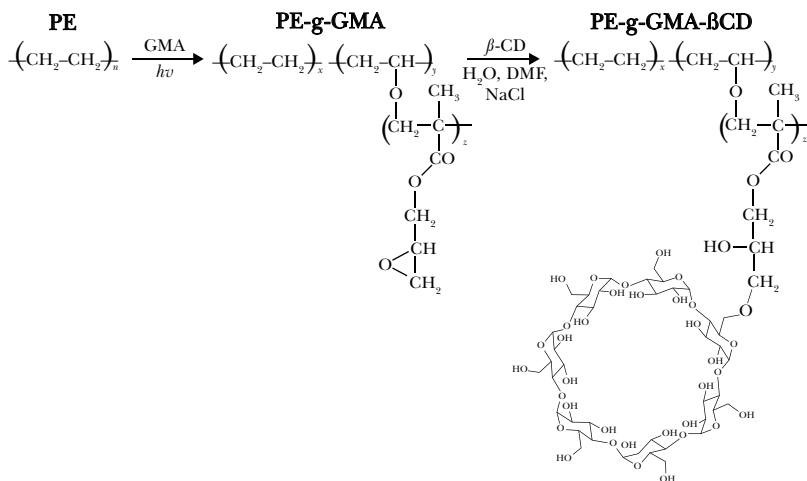
## 1. COPOLÍMEROS DE INJERTO Y RADIACIÓN IONIZANTE

Las reacciones de polimerización, entrecruzamiento e injerto pueden llevarse a cabo por vía química o mediante el uso de radiación. Una representación esquemática de los productos que se obtienen de cada una de estas reacciones se muestra en la Figura 1. Las reacciones de injerto y entrecruzamiento comúnmente involucran la asociación de monómeros y polímeros. En cuanto a la reacción de injerto, puede definirse como el proceso por el cual monómeros funcionalizados o ciertos polímeros se unen covalentemente a las cadenas de un polímero principal. Generalmente, esa unión es lograda mediante la aplicación de algún método que permita inmovilizar especies reactivas sobre las cadenas del sustrato polimérico. La subsecuente descomposición de dichas especies es la que permite la iniciación de una reacción de polimerización sobre dichos puntos de la matriz (Bhattacharya *et al.*, 2008: 56). Por otro lado, para los procesos de entrecruzamiento, éstos son dirigidos por la asociación intra o intermolecular de cadenas poliméricas a través de enlaces químicos, preferentemente. En la mayoría de casos, las uniones establecidas en las reacciones de entrecruzamiento son de carácter irreversible.

### 1.1 Polietileno y polipropileno funcionalizado con ciclodextrinas

La copolimerización de injerto es de importancia significativa debido a que incrementa la posibilidad de obtener materiales con propiedades que no pueden ser logradas con el uso de homopolímeros solamente. Como ejemplo, Nava-Ortiz y colaboradores (Nava-Ortiz *et al.*, 2009a: 19) funcionalizaron la superficie de matrices poliméricas de polietileno (PE) con  $\beta$ -ciclodextrinas ( $\beta$ -CD) para generar materiales con la capacidad de liberar fármacos de forma controlada. El proceso de modificación de los sustratos poliméricos fue realizado mediante dos etapas:

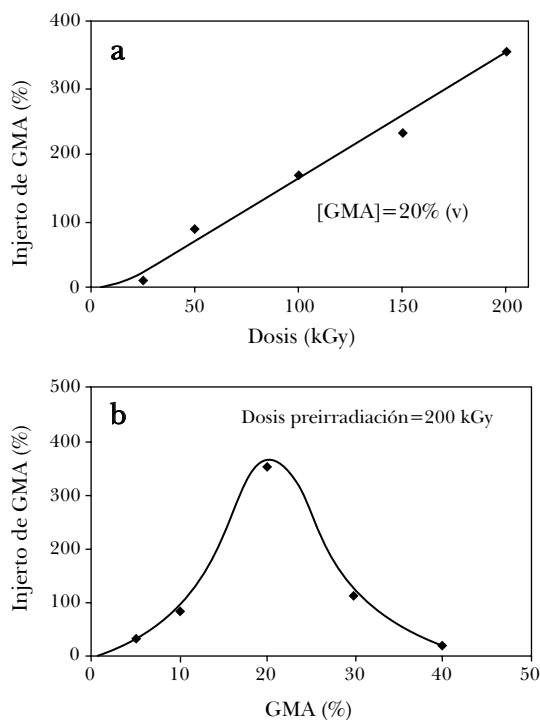
(i) el injerto de glicidil metacrilato (GMA) por medio de radiación  $\gamma$ ; y (ii) la reacción subsecuente de los grupos epoxi de GMA con los grupos hidroxilo de  $\beta$ -CD para formar uniones tipo éter que actúan como inmovilizadores de  $\beta$ -CD sobre las superficies poliméricas. En la Figura 2 se esquematizan las etapas de síntesis y la inmovilización de  $\beta$ -CD. Las reacciones de injerto de GMA sobre PE fueron realizadas por el método de preirradiación oxidativa, usando fuentes de irradiación de cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ). El  $^{60}\text{Co}$  es un isótopo radiactivo sintético con una vida media de 5.27 años, que produce rayos  $\gamma$  con energías de 1.17 y 1.33 MeV. La irradiación de los materiales fue realizada en el irradiador Gammabeam 651 PT de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN-UNAM. El irradiador contiene hasta 18 fuentes de  $^{60}\text{Co}$ , emitiendo radiación  $\gamma$  en razones de dosis variables que son muy útiles para la irradiación de muestras poliméricas. La dosis absorbida, definida como la cantidad de energía depositada por unidad de masa, tiene unidades de J/Kg, la cual se denomina Gray (Gy). Para realizar la síntesis de PE-g-GMA fue usada una razón de dosis de 11.3 kGy/h, mientras que la dosis óptima para generar dicho injerto fue determinada durante el estudio.



**Figura 2.** Proceso de síntesis del injerto de GMA sobre PE (PE-g-GMA) e inmovilización de  $\beta$ -CD (PE-g-GMA-  $\beta$ -CD) (adaptado de Nava-Ortiz *et al.*, 2009a).

El método de preirradiación oxidativa consiste en que el polímero es primero irradiado en presencia de aire u oxígeno. Como resultado, se forman peróxidos y/o hidroperóxidos, dependiendo de la estructura del sustrato polimérico y las condiciones de irradiación usadas (Bhattacharyya y Misra 2004: 780; Takacs *et al.*, 2005; 260). Luego, estas especies son descompuestas a altas temperaturas para iniciar las reacciones de injerto estimuladas por radicales libres. La implementación de este método es simple y la reacción puede ser detenida a cualquier tiempo. Además, la cantidad de homopolímero obtenida y las dosis de radiación requeridas son generalmente altas, en comparación con otros métodos de irradiación.

El efecto de la dosis de preirradiación sobre el porcentaje de injerto de GMA en PE es mostrado en la Figura 3a. En ella se observa que la cantidad de injerto incrementa en el rango de 25-200 kGy. A mayor dosis se crean más sitios reactivos sobre la matriz polimérica, los cuales participan en la reacción de polimerización. El efecto de la concentración de monómero sobre la cantidad de injerto es mostrado en la Figura 3b.

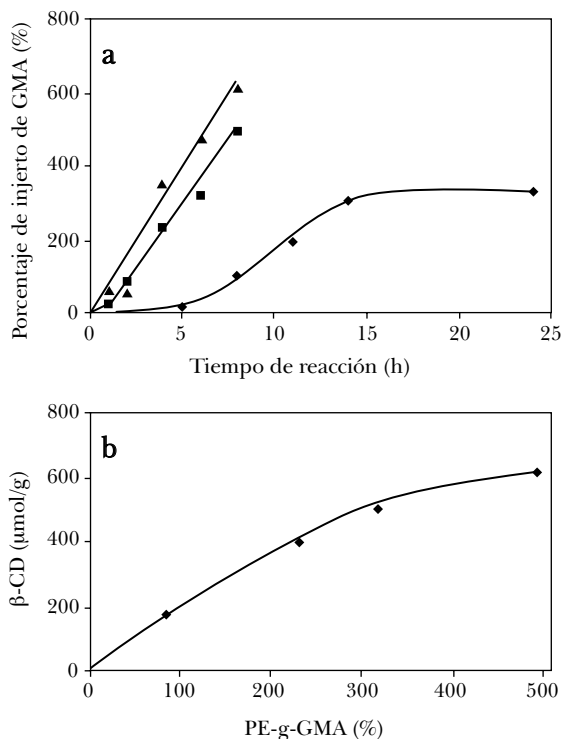


**Figura 3.** Porcentaje de injerto de GMA en PE como función de (a) la dosis de preirradiación, y (b) de la concentración de monómero (razón de dosis de 11.3 kGy/h, tiempo de reacción 3h y temperatura de 60 °C) (adaptado de Nava-Ortiz *et al.*, 2009a).



A baja concentración de GMA se obtiene una menor cantidad de injerto debido a la baja difusión del monómero sobre la superficie de la matriz polimérica. Una concentración alta de monómero favorece la terminación de la polimerización por recombinación de cadenas poliméricas activadas, afectando así la cantidad de injerto. En consecuencia, para la síntesis de PE-g-GMA, una concentración de 20 % (v/v) de GMA en metanol/agua (8:2) es considerada óptima.

Las reacciones de injerto estimuladas por el método de preirradiación oxidativa dependen también de la variación de tiempo y temperatura de reacción. Para la síntesis de PE-g-GMA, la relación de estas variables con la cantidad de injerto es mostrada en la Figura 4a.

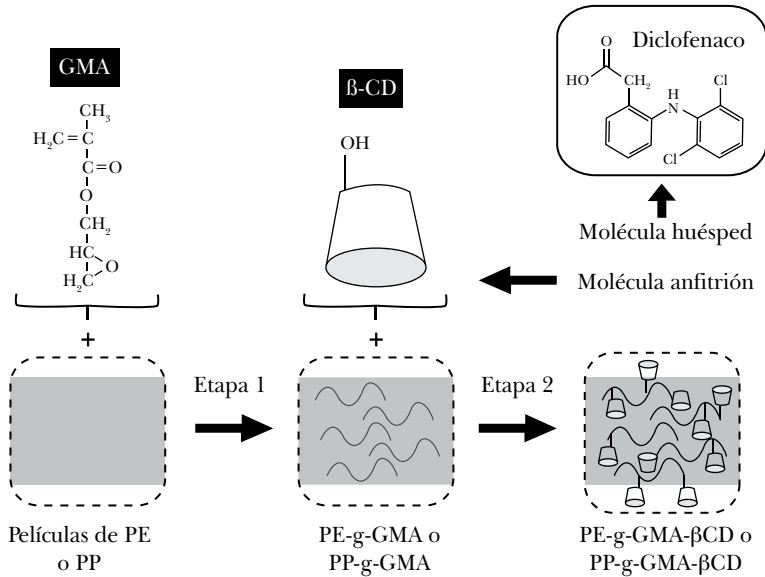


**Figura 4.** (a) Porcentaje de injerto de GMA en PE como función del tiempo de reacción a (◆) 40, (▲) 50 y (■) 60 °C (razón de dosis = 11.3 kGy/h, concentración de GMA = 20% (v), y dosis de preirradiación = 200 kGy). (b) Cantidad de  $\beta$ -CD inmovilizada sobre PE-g-GMA como función del porcentaje de GMA injertado ( $\beta$ -CD/GMA = 1:1 mol/mol; DMF/H<sub>2</sub>O = 2:8 v/v; y  $[\text{NaCl}]_{(\text{ac})} = 0.5$  mol/L) (adaptado de Nava-Ortiz *et al.*, 2009a).

El porcentaje de injerto incrementa con el tiempo de reacción y temperatura, alcanzando valores máximos de 99, 494 y 616% a 40, 50 y 60 °C, respectivamente, en las primeras 8 horas de reacción. El calentamiento promueve la interacción entre los radicales libres de PE y las moléculas de GMA pero, a menor temperatura, la eficiencia de injerto se reduce debido a que la descomposición de los grupos peróxido e hidroperóxido es baja. Por otro lado, la cantidad de  $\beta$ -CD inmovilizada a PE-g-GMA aumenta con la cantidad de GMA injertada a la matriz polimérica (Figura 4b).

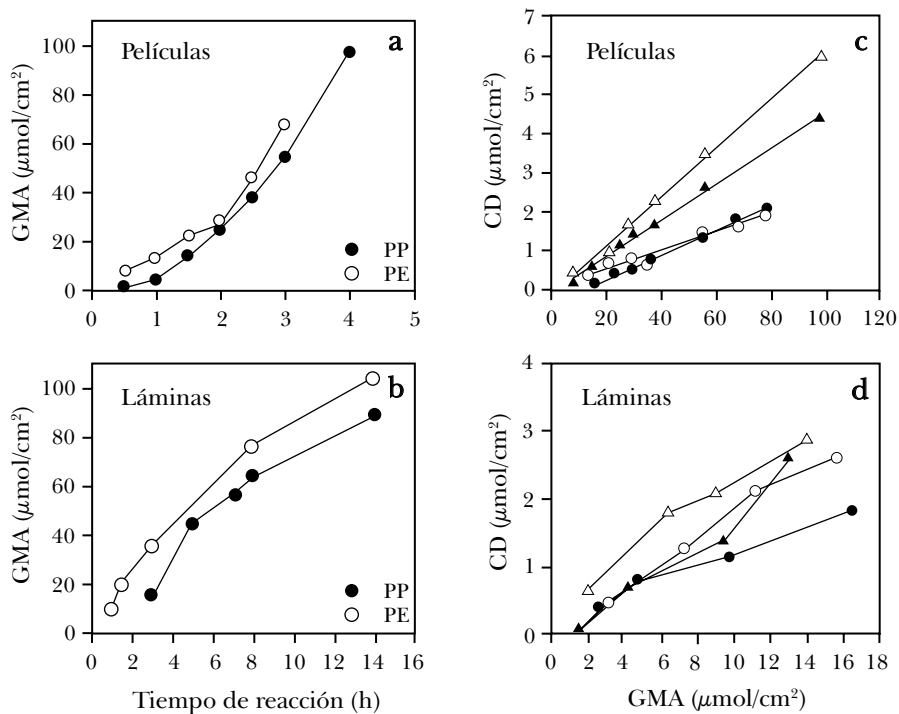
En un trabajo adicional, Nava-Ortiz y colaboradores (Nava-Ortiz *et al.*, 2009b: 183) injertaron GMA sobre películas de polipropileno (PP) con 50  $\mu\text{m}$  de grosor y sobre PE de baja densidad (LDPE) con 100  $\mu\text{m}$  de grosor. El injerto también fue realizado sobre láminas de PP y de PE de alta densidad (HDPE), ambas con 1mm de espesor. Las  $\beta$ -CDs e hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrinas (HP- $\beta$ -CDs) fueron inmovilizadas con el propósito de generar materiales con la capacidad de liberar fármacos de forma controlada. En la Figura 5 se esquematizan las etapas de síntesis y la inclusión de diclofenaco para formar complejos con las  $\beta$ -CD. Las condiciones de reacción usadas para la síntesis de PE-g-GMA y PP-g-GMA fueron ajustadas de acuerdo con los estudios previos: razón de dosis de 11.3 kGy/h, dosis de 100 kGy y concentración de GMA de 20%. La cantidad de GMA injertada por unidad de área como función del tiempo de reacción resultó ser mayor en PE que en PP (figuras 6a y 6b), lo cual es atribuido a una menor difusión del monómero sobre PP, debido a la mayor cristalinidad de dicha matriz polimérica. De la misma forma, cuando se usan matrices PE y PP de mayor espesor (1mm), se reduce la difusión del monómero y, en consecuencia, disminuye la cantidad de injerto de GMA.

Las concentraciones de CDs por unidad de área polimérica aumentan con el contenido de GMA injertado (figuras 6c y 6d). Por tanto, la inmovilización de estas especies químicas es mayor sobre las películas de PP con 50  $\mu\text{m}$  y de PE con 100  $\mu\text{m}$  de espesor, comparada con la cantidad inmovilizada en láminas de 1 mm de espesor.



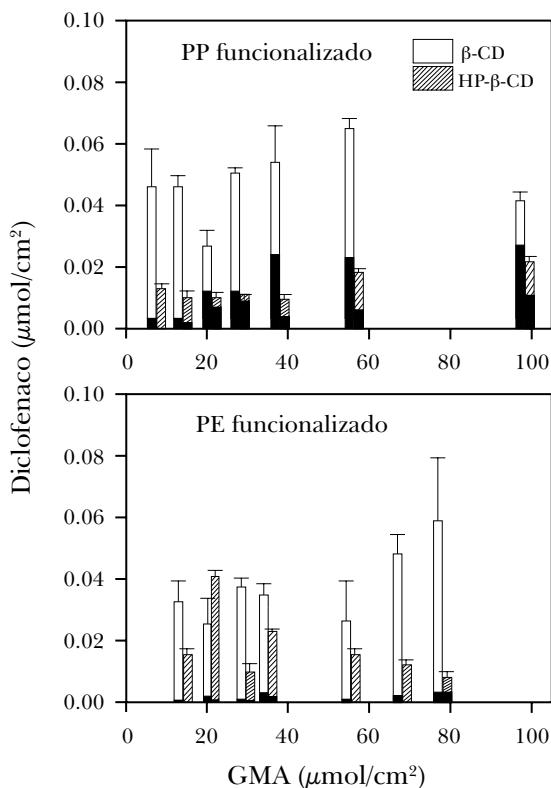
**Figura 5.** Etapas de funcionalización de PE y PP con CDs (adaptado de Nava-Ortiz *et al.*, 2009b).

El diclofenaco se caracteriza por ser un fármaco antiinflamatorio no esteroideo (AINE), indicado para reducir inflamaciones y actuar como analgésico. Este fármaco reduce el número de macrófagos y neutrófilos encontrados en los sitios en que se realiza el implante de un dispositivo biomédico (Hunt y Williams, 1992: 160). También previene la adhesión bacteriana sobre superficies poliméricas (Bandere *et al.*, 2004: 245). En consecuencia, la ruta de síntesis planteada permitió obtener un material biocompatible con potencial aplicación como dispositivo biomédico, debido a su capacidad para liberar de forma controlada moléculas de diclofenaco. La liberación controlada de este fármaco desde la superficie del material, contrarrestaría, en efecto, las reacciones inflamatorias que son naturalmente inducidas al entrar en contacto con sangre o tejidos.



**Figura 6.** Cantidad de injerto de GMA como función del tiempo de reacción para (a) películas (50 y 100  $\mu\text{m}$ ) y (b) láminas (1 mm) de PP y PE, a una temperatura de reacción de 60 °C. Cantidad de  $\beta$ -CD o HP- $\beta$ -CD inmovilizada como función de la cantidad de GMA injertada sobre (c) películas (50 y 100  $\mu\text{m}$ ) y (d) láminas (1 mm) de PP y PE (adaptado de Nava-Ortiz *et al.*, 2009b).

En la Figura 7 se muestra los resultados de carga de diclofenaco, la cual fue realizada depositando los materiales funcionalizados en disoluciones acuosas de dicho fármaco (0.5 o 1.0 mg/mL), a 20 °C. Las concentraciones de diclofenaco fueron medidas en UV a 280 nm. Las matrices poliméricas de PE y PP sin modificar no presentan capacidad para cargar diclofenaco, pero el proceso de funcionalización con GMA y CDS causa un incremento en los niveles de carga del fármaco.

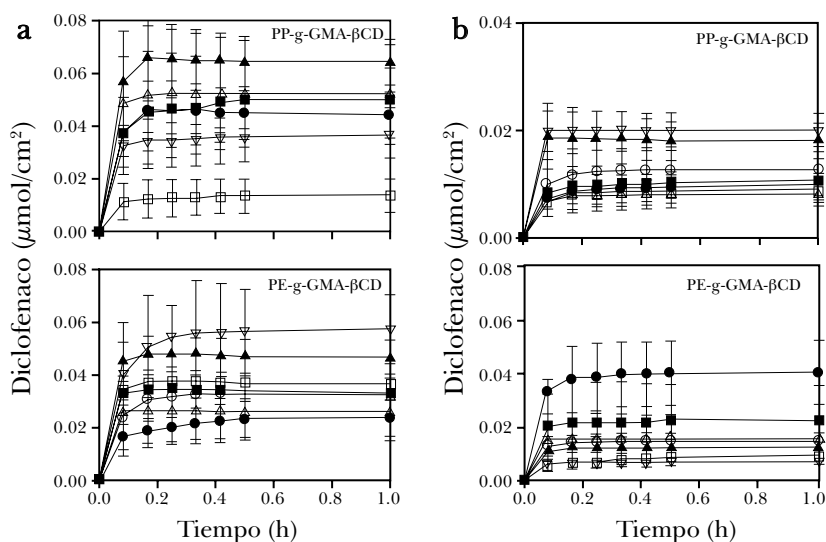


**Figura 7.** Niveles de carga de diclofenaco sobre materiales de PP y PE funcionalizados como función de la cantidad de GMA injertada. Disoluciones de carga de 0.5 mg/mL (negro) y 1.0 mg/mL (blanco) (adaptado de Nava-Ortiz *et al.*, 2009b).

Sin embargo, la funcionalización con  $\beta$ -CD incrementa la carga de diclofenaco en mayor proporción que la lograda con la inmovilización de HP- $\beta$ -CD. Esto demuestra que la interacción entre diclofenaco y HP- $\beta$ -CD se ve reducida, principalmente por impedimento estérico, mientras que la inclusión del fármaco en  $\beta$ -CD se ve facilitada. Estos resultados se correlacionan con los obtenidos para la liberación de diclofenaco en disolución tampón con pH 7.4, ya que los materiales funcionalizados con  $\beta$ -CD liberaron concentraciones de diclofenaco mayores que aquellos modificados con HP- $\beta$ -CD (Figura 8). A mayor cantidad de GMA injertado, aumenta también la cantidad de diclofenaco cargado y liberado en función del tiempo.

La caracterización de los materiales fue realizada por espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), equipado con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR). Esta técnica es útil para obtener información sobre los grupos funcionales presentes en la superficie de un material. Por otro lado, la morfología de los materiales fue observada por microscopía de barrido electrónico (SEM). La citocompatibilidad de los materiales funcionalizados fue evaluada según las normas ISO 10993-5:1999, obteniéndose niveles de viabilidad celular por encima de 95%. Estos resultados potencian el uso de estos materiales en aplicaciones biomédicas.

En un trabajo posterior, los materiales de PE y PP funcionalizados con CDs fueron cargados con miconazol para evaluar la inhibición de biopelículas de *Candida albicans* sobre su superficie (Nava-Ortiz *et al.*, 2010: 1398). Adicional a la efectividad encontrada para evitar la colonización con dicho hongo, los resultados de esta investigación revelaron que la presencia de CDs sobre la superficie de las matrices poliméricas no compromete su citocompatibilidad, pero sí afecta los perfiles de adsorción de proteínas. Por ejemplo, las matrices poliméricas de PE y PP no adsorben albúmina, pero sí adsorben cantidades significativas de fibrinógeno ( $\sim 0.047$  mg/cm<sup>2</sup>). En contraste, la funcionalización con CDs promovió la adsorción de albúmina (0.015-0.155 mg/cm<sup>2</sup>) y causó una reducción en la adsorción de fibrinógeno. Esta relación de proteína adsorbida refleja un comportamiento positivo para la aplicación de estos materiales como sistemas de implante.



**Figura 8.** Perfiles de liberación de diclofenaco en función del tiempo para PP y PE funcionalizado con (a)  $\beta$ -CD y (b) con HP-  $\beta$ -CD, en disolución tampón con pH 7.4 (adaptado de Nava-Ortiz *et al.*, 2009b).

Es importante resaltar que la adsorción de proteínas es la primera etapa que resulta cuando la sangre entra en contacto con la superficie de un material. Por su parte, la adsorción de fibrinógeno puede ser influenciada por adhesión plaquetaria y endotelial, dependiendo de la conformación de la proteína adsorbida (Lindon *et al.*, 1986: 355). Por ello, una adsorción significativa de esta proteína puede resultar contraproducente. En general, la radiación  $\gamma$ , fuera de ser un método conveniente para modificar las propiedades físicas y químicas de los polímeros, ha sido reportada como una herramienta efectiva para la preparación de materiales biocompatibles. En la síntesis de polímeros, la radiación  $\gamma$  favorece la producción económicamente viable y limpia, debido a la omisión del uso de agentes iniciadores, aditivos, precursores y catalizadores durante la fabricación del material. Una menor o nula cantidad de monómero residual se puede generar mediante el ajuste adecuado de las variables implícitas en el proceso de irradiación (Nasef y Saidi, 2004: 1028). Las reacciones de injerto estimuladas por radiación  $\gamma$  son aplicables a casi todas las combinaciones polímero-monómero o polímero-polímero disponibles, cada una de ellas con diferentes comportamientos fisicoquímicos. Además, este tipo de reacciones pueden ser llevadas a cabo a cualquier valor o rango de temperaturas y sobre cualquier estado (sólido, líquido o gas) y formas geométricas (láminas, tubos, esferas, etc.) del sustrato polimérico (Clough, 2001: 9; Gupta *et al.*, 2004: 278).

## 1.2 Copolímeros de injerto estímulo-sensibles

Los polímeros injertados con especies estímulo-sensibles pueden cambiar rápidamente el espesor o la humectabilidad de la superficie polimérica en respuesta a pequeños cambios en el medio, como la temperatura o pH. Estos copolímeros con características inteligentes pueden ser sintetizados injertando polímeros que poseen ciertos grupos funcionales como amidas, aminas y ácidos carboxílicos, entre otros (Siow *et al.*, 2006: 392; Wang *et al.*, 2006: 173). Los polímeros que contienen estos grupos funcionales exhiben uno o más fenómenos críticos conocidos como transición de fases; estas transiciones pueden ser inducidas por pequeños cambios sobre factores externos, como la temperatura de la disolución, pH, cambios de disolvente o en la concentración de solutos, composición iónica, campos eléctricos o magnéticos, etc. (Brazel y Peppas, 1995: 8016).

Un ejemplo típico de polímeros termosensibles con una transición de fase llamada *temperatura crítica inferior de disolución* (LCST, por sus siglas en inglés: *lower critical solution temperature*) es poli (N-isopropilacrilamida) o PNIPAAm. Este polímero es uno de los materiales estímulo-sensibles más estudiados hasta la actualidad, puesto que sus propiedades han sido de notable interés para aplicaciones

que incluyen la liberación de fármacos y la ingeniería de tejidos (Zhang *et al.*, 2004: 3793). Su LCST ( $\sim 32$  °C), cercana a los valores de temperatura encontrados en sistemas fisiológicos, ofrece una enorme cantidad de alternativas y posibilidades en el diseño y fabricación de dispositivos aplicables al campo biomédico (Schild, 1992: 164). A valores inferiores de la LCST, el agua se convierte en un buen disolvente para PNIPAAm, por lo que facilita su hidratación e hinchamiento. Por encima de la LCST, el agua es un mal disolvente e induce el colapso de las cadenas de PNIPAAm, formando estructuras de tipo globular (Balamurugan *et al.*, 2003: 2545). Cuando PNIPAAm es injertado sobre la superficie de un polímero, dicha superficie puede presentar propiedades termosensibles, como el cambio en su grosor e hinchamiento dependiendo de que la temperatura del medio se encuentre por encima o por debajo del valor de la LCST (Zhang *et al.*, 1995: 2301).

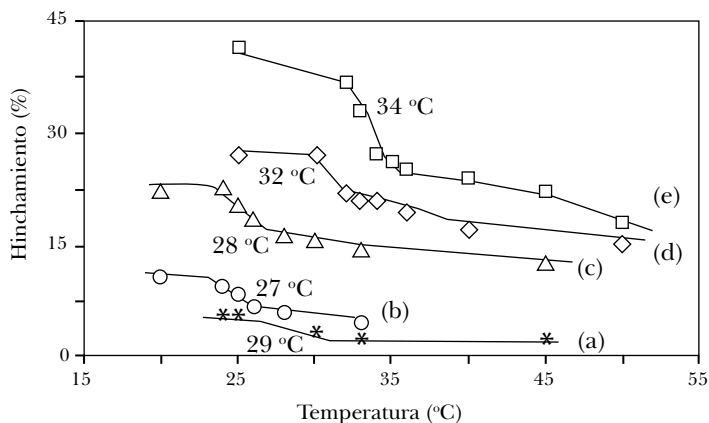
Por otro lado, las cadenas de polímero con sensibilidad al pH usualmente contienen grupos ionizables, como ácidos carboxílicos o los fragmentos aminoalquilados. Cuando estos grupos son ionizados, una substancial presión osmótica es generada dentro del polímero, causando que su hinchamiento aumente o que el volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas sea alterado (Gil y Hudson, 2004: 1198). La transición de fase, que usualmente ocurre dentro de intervalos cortos de pH, es denominada pH crítico. Los copolímeros de metil metacrilato (MMAC) y ácido metacrílico (AMAC) experimentan un colapso de su hinchamiento a pH menor de 5, mientras que copolímeros de MMAC con N,N-dimetilamino etil metacrilato (DMAEMA) son solubles a bajos valores de pH, pero colapsan bajo condiciones ligeramente alcalinas. DMAEMA es uno de los pocos polímeros que por sí solos presentan una respuesta dual: exhiben una LCST entre 38-40 °C y un pH crítico a 5.4 (Burillo *et al.*, 2007a: 214). Las matrices poliméricas injertadas con PDMAEMA son de considerable interés por su potencial aplicación como agentes antibacteriales en dispositivos insertables, debido a que sus grupos amino terciarios pueden ser cargados positivamente para formar grupos amonio, los cuales se caracterizan por presentar propiedades antibacterianas (Rawlinson *et al.*, 2010: 443). En ICN-UNAM, Bucio (1998: 193), Meléndez-Ortiz (2008: 619; 2009: 99) y Contreras-García (2011b: 123) han reportado el injerto de PDMAEMA sobre matrices poliméricas de PP, PE y siliconas, con la finalidad de encontrar superficies que inhiban la colonización bacteriana o presenten la capacidad para absorber y liberar fármacos.

### **1.2.1 Síntesis de PP-g-PNIPAAm**

Bucio y colaboradores (2005: 745) reportaron el injerto de PNIPAAm sobre láminas de PP para producir los sistemas PP-g-PNIPAAm, usando para ello, irra-

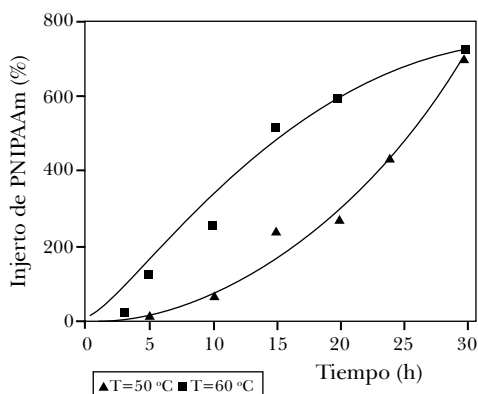


diación con haces de electrones acelerados. En ese trabajo se encontró que se requiere un alto contenido de injerto para alcanzar niveles altos de hinchamiento, mientras que para injertos menores a 40% el grado de hidrofiliidad es muy bajo (Figura 9).



**Figura 9.** Grado de hinchamiento como función de la temperatura para PP-g-PNIPAAm con diferentes porcentajes de injerto: 40 (a), 115 (b), 228 (c), 573 (d) y 1327% (e) (adaptado de Bucio *et al.*, 2005).

En un trabajo posterior, Bucio y colaboradores (2006: 203) sintetizaron PP-g-PNIPAAm por medio de radiación  $\gamma$ , usando el método de preirradiación oxidativa. La cantidad de injerto aumenta con la temperatura de reacción, encontrándose que 60 °C es una temperatura adecuada para injertar cadenas de PNIPAAm sobre esta matriz polimérica (Figura 10).

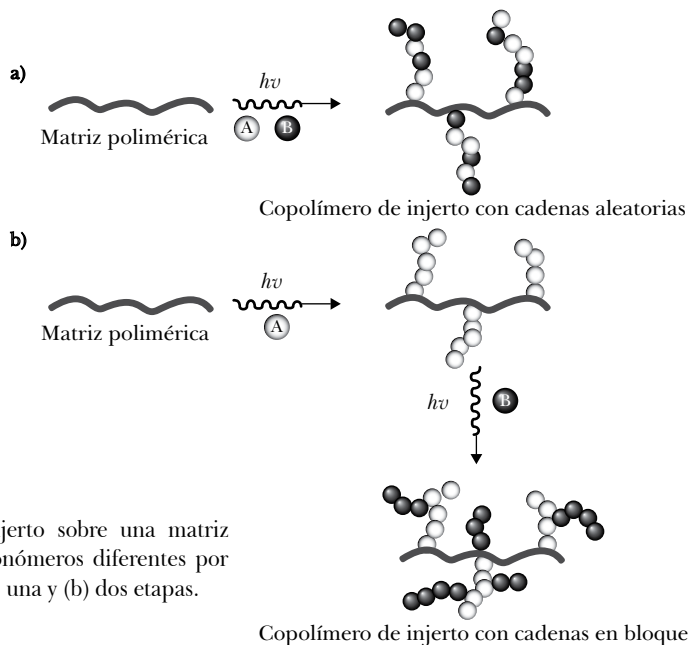


**Figura 10.** Injerto de PNIPAAm sobre PP como función del tiempo a 50 y 60 °C, usando una razón de dosis de 4.2 kGy/h, una dosis de preirradiación de 100 kGy, y una concentración de monómero (NIPAAm) de 2 mol/L (adaptado de Bucio *et al.*, 2006).

Los sistemas PP-g-PNIPAAm sintetizados por radiación  $\gamma$  presentaron una LCST entre 32 y 33 °C, con valores de hinchamiento superiores a los observados en los polímeros injertados mediante electrones acelerados. Esto se atribuye a que la radiación  $\gamma$  favorece la reticulación de las cadenas de PNIPAAm injertadas, incrementando así su capacidad para absorber y retener agua. Esto concuerda con el hecho de que la radiación  $\gamma$  ofrece un mayor poder de penetración sobre la materia, comparada con el efecto logrado por la irradiación con electrones acelerados. No obstante, la cantidad de injerto puede ser controlada por los niveles de exposición a la radiación (dosis de irradiación y razón de dosis), en conjunto con las condiciones de reacción elegidas. Bajo estos parámetros, se resalta que la modificación o funcionalización puede ser direccionada para que ocurra sobre la superficie o en la masa del material polimérico.

### 1.3 Copolímeros de injerto binarios

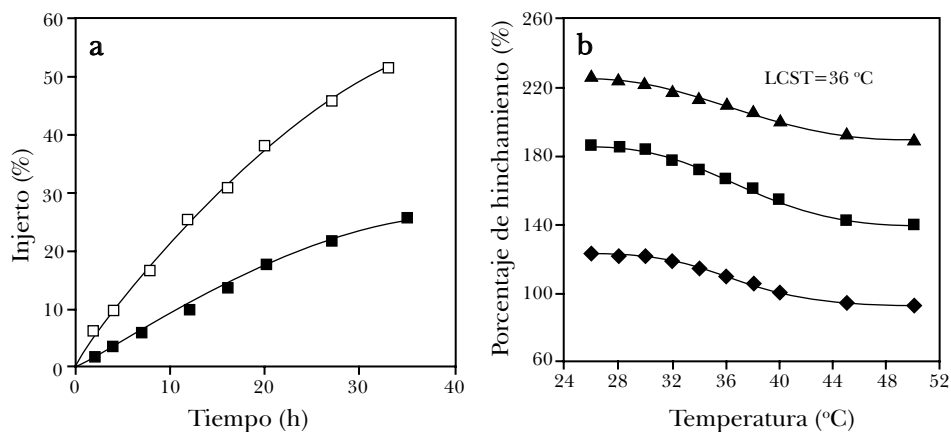
Los copolímeros de injerto binarios pueden ser obtenidos por un proceso de una o dos etapas, aplicando diferentes métodos de irradiación. Los copolímeros de injerto con cadenas aleatorias son obtenidos cuando las reacciones de injerto se llevan a cabo usando dos monómeros de forma simultánea (Figura 11a). Contrariamente, en el proceso de dos etapas, las cadenas injertadas contienen preferentemente bloques compuestos de un solo monómero (Figura 12b).



**Figura 11.** Proceso de injerto sobre una matriz polimérica usando dos monómeros diferentes por medio de un proceso en (a) una y (b) dos etapas.

### 1.3.1 Síntesis de PP-g-(PNIPAAm-r-APMA)

Cadenas de copolímeros aleatorios (-r-) compuestas de NIPAAm e hidrocloreuro de N-(3-aminopropil) metacrilamida (APMA) fueron injertadas sobre películas de PP, en un trabajo reportado por Contreras-García y colaboradores (2010a: 615; 2011a: 996). El injerto fue realizado siguiendo el proceso de dos etapas, aplicando el método de preirradiación oxidativa. El propósito de este trabajo consistió en desarrollar dispositivos médicos con capacidad para absorber fármacos anti-inflamatorios no esteroides (AINE) como el diclofenaco e ibuprofeno y controlar su liberación bajo condiciones fisiológicas. Para ello, las películas de PP fueron expuestas a irradiación bajo una razón de dosis de 10 kGy/h y dosis de irradiación de 50 o 80 kGy. La temperatura de reacción adecuada para inducir proceso de injerto fue de 80 °C, usando disoluciones acuosas de 1M de NIPAAm y 0.5 o 1M de APMA. Tanto los porcentajes de injerto en función del tiempo a 80 kGy, como la respuesta a la temperatura, son mostrados en la Figura 12. Los sistemas PP-g-(NIPAAm-r-APMA) presentaron una LCST a 36 °C, lo cual se debe a las cadenas de PNIPAAm injertadas en la matriz polimérica.



**Figura 12.** (a) Injerto de NIPAAm/APMA sobre películas de PP por el método de preirradiación oxidativa (80 kGy, 80 °C) para diferentes tiempos en (□) 1M NIPAAm: 0.5 M APMA y (■) 1M NIPAAm: 1M APMA en disolución acuosa. (b) Porcentaje de hinchamiento como función de la temperatura para los materiales PP-g-(NIPAAm-r-APMA) (adaptado de Contreras-García *et al.*, 2011a).

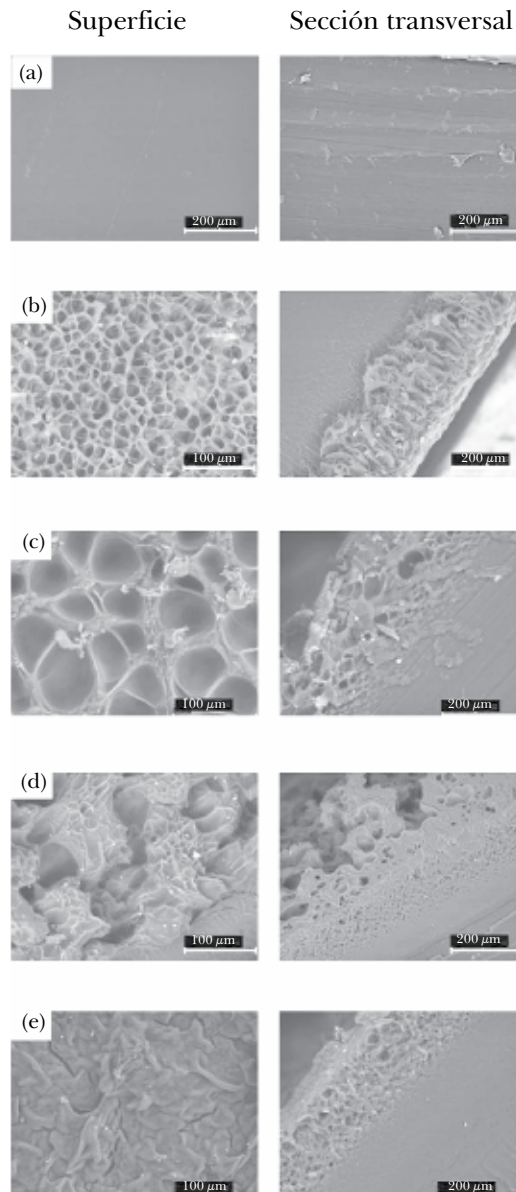
El injerto de cadenas homopoliméricas de APMA no fue posible, probablemente debido a la repulsión iónica entre los monómeros. Estudios adicionales sobre copolímeros de PNIPAAm han demostrado que la presencia de cargas unidas al polímero tienden a incrementar la LCST, mientras que residuos hidrofóbicos reducen este valor (Andrade-Vivero *et al.*, 2007: 803). En consecuencia, la incorporación de APMA, un monómero de naturaleza catiónica, incrementa la hidrofiliidad, favorece la interacción del polímero con fármacos aniónicos y mejora la hemocompatibilidad del material.

La relación molar de NIPAAm/APMA en el injerto, determinada por FTIR-ATR y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), fue de 4.76 y 1.23 para PP-g-(1M NIPAAm-r-0.5 M APMA) y PP-g-(1M NIPAAm-r-1 M APMA), respectivamente. Las micrografías SEM de la superficie y la sección transversal de la matriz de PP y de los sistemas funcionalizados PP-g-(NIPAAm-r-APMA) con diferentes porcentajes de injerto se muestran en la Figura 13. El análisis de la morfología de la superficie evidencia que a bajos porcentajes de injerto, la modificación es confinada especialmente sobre la superficie, dejando intacta la masa del substrato polimérico.

Las películas de PP funcionalizadas con NIPAAm/APMA presentaron bajos valores de coeficientes de fricción, hemólisis y trombogenicidad, además mostraron una alta compatibilidad celular, no generaron producción de citocinas y lograron absorber cantidades significativas de diclofenaco e ibuprofeno. La liberación de estos fármacos en medios fisiológicos logró prolongarse por varias horas. Un recubrimiento adicional con carbometil dextrano sobre los materiales cargados con diclofenaco causó una reducción en los niveles de liberación del fármaco, pero no alteró la velocidad de dicho proceso.

En otro trabajo de investigación, Contreras-García y colaboradores (2010b: 836) utilizaron los sistemas PP-g-(NIPAAm-r-APMA) para estudiar la carga y liberación de ácido nalidíxico, con el propósito de prevenir el crecimiento de *Escherichia coli* sobre la superficie del material.

Los resultados encontrados en estos dos trabajos de investigación posicionan a los sistemas PP-g-(NIPAAm-r-APMA) como candidatos potenciales para su uso como dispositivos insertables y sistemas especializados para la liberación de fármacos.

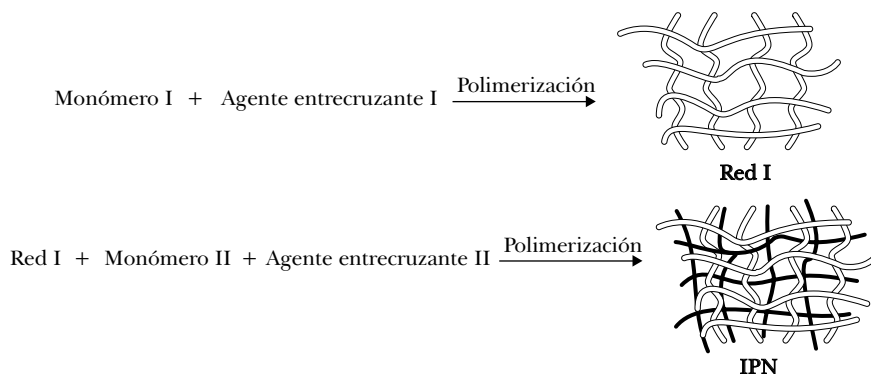


**Figura 13.** Imágenes SEM de: (a) PP; (b) PP-g-NIPAAm con 28% de injerto; (c) PP-g-(1 NIPAAm-r-0.5 APMA) con 14% de injerto; (d) PP-g-(1 NIPAAm-r-0.5 APMA) con 29% de injerto; y (e) PP-g-(1 NIPAAm-r-1 APMA) con 13% de injerto (adaptado de Contreras-García *et al.*, 2011a).

### 1.4 Síntesis e injerto de redes poliméricas interpenetrantes (IPNs)

Una IPN es formada cuando una segunda red polimérica es sintetizada dentro de otra red pre-polimerizada, sin que se establezcan uniones covalentes entre ellas. En una IPN secuencial se sintetiza inicialmente una red polimérica; seguidamente, todos los compuestos necesarios para la síntesis de la segunda red (monómero, agente reticulante, iniciador, etc.) son absorbidos por hinchamiento en la primera red para generar finalmente la reacción de polimerización *in situ* (Sperling, 1981: 7; Figura 14).

**Figura 14**  
**Etapas de síntesis de IPNs secuenciales**



En cuanto a las semi-IPNs (s-IPNs), éstas se encuentran conformadas por un polímero reticulado y otro en forma lineal. Tanto las IPNs como las s-IPNs son básicamente un tipo de mezcla en la cual las propiedades del sistema polimérico multicomponente dependen de las propiedades individuales de los polímeros constituyentes. Bajo este principio, los sistemas poliméricos obtenidos al final buscan retener las propiedades de los polímeros individuales, para mejorar así las características deficientes en un material o para adicionar nuevas características sobre el mismo.

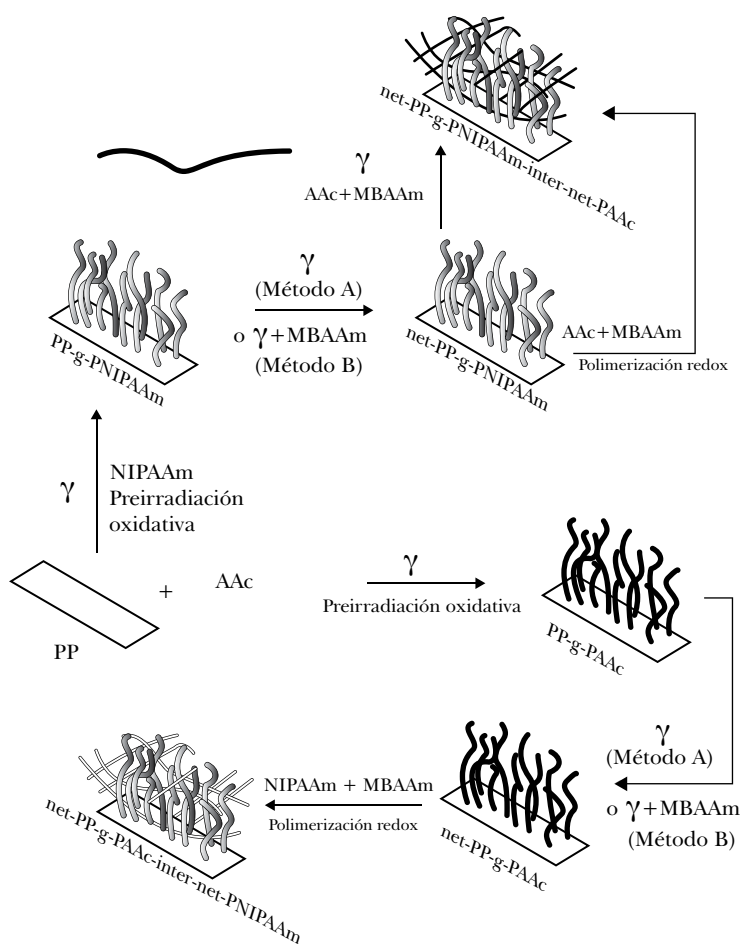
A pesar de que la información reportada sobre IPNs es abundante, son pocas las investigaciones que hasta la actualidad utilizan radiación ionizante (como los rayos  $\gamma$ ) para la síntesis de IPNs sensibles a estímulos (Guilherme *et al.*, 2006: 187). Entre los trabajos de investigación realizados en ICN-UNAM sobre este campo, se destaca la síntesis de un sistema de IPNs secuenciales compuestos de PNIPAAm y poli(N-acriloxi-succinimida) (PNAS) (Ortega *et al.*, 2008: 515). La polimerización

y el entrecruzamiento de PNIPAAm fueron estimulados por radiación  $\gamma$ . Los geles de PNIPAAm fueron posteriormente sumergidos en una disolución acuosa de PNAS-polilisina (PLis), en donde PLis actúa como un agente reticulante de PNAS. Para estos materiales, la LCST de PNIPAAm no fue afectada con la introducción de PNAS, mientras que dicha respuesta fue mayor para las IPNs, comparadas con las redes de los componentes en forma individual. Por otro lado, en un trabajo reciente, García y colaboradores (2012: 295) sintetizaron las IPNs de PNAS-PNIPAAm, pero esta vez en forma de injertos sobre la superficie de PP. La síntesis se dividió en tres etapas: en la primera, PNIPAAm fue injertado usando radiación  $\gamma$ ; en un segundo paso, las cadenas de PNIPAAm fueron entrecruzadas también por incidencia de rayos  $\gamma$ ; y finalmente, la red de PNAS-PLis fue obtenida *in situ* dentro del material, por medio de la adsorción de las soluciones correspondientes de PNAS y PLis. Estos sistemas fueron diseñados con el propósito de inmovilizar liposomas a través de los grupos amino en el material. Dicha inmovilización fue de carácter reversible debido a la influencia de PNIPAAm.

Otros sistemas de IPNs con sensibilidad a la temperatura y el pH, sintetizados en dos etapas usando PNIPAAm y poli(ácido acrílico) (PAAc), han sido reportados por Burillo y colaboradores (2007b: 104). En un primer paso, hidrogeles de AAC fueron sintetizados por dos rutas diferentes: (i) por irradiación  $\gamma$  usando una fuente de  $^{60}\text{Co}$ ; y (ii) por medio de irradiación con electrones acelerados usando un acelerador Van de Graaff. En una siguiente etapa, una segunda red de PNIPAAm fue sintetizada dentro de los hidrogeles de PAAc, usando para ello un iniciador químico y un agente entrecruzante (MBAAm). Entre los resultados encontrados en esa investigación, se resalta que las IPNs sintetizadas por radiación  $\gamma$  presentaron rendimientos de entrecruzamiento mayores que aquellas IPNs polimerizadas por electrones acelerados. Esto se atribuye principalmente a la alta penetrabilidad de los rayos  $\gamma$  en los medios de reacción, lo cual facilita reacciones de entrecruzamiento intramoleculares. En relación con el incremento en la densidad de entrecruzamiento, los porcentajes de hinchamiento de los materiales decrecieron con el aumento en la dosis de irradiación aplicada. La capacidad de absorción o retención de agua en los materiales se reduce cuando los puntos de entrecruzamientos entre las cadenas del polímero aumentan.

Diversos polímeros sensibles a estímulos pueden ser injertados o incorporados sobre diferentes matrices poliméricas en forma de IPNs o s-IPNs, con una de las redes unida covalentemente sobre el sustrato. En ICN-UNAM, diferentes tipos de IPNs que contienen el polímero pH sensible PAAc y el polímero termosensible PNIPAAm han sido injertados sobre PP para crear los sistemas *net-PP-g-PAAc-inter-net-PNIPAAm* (Ruiz *et al.*, 2007: 1176) y los sistemas inversos *net-PP-g-PNIPAAm-inter-net-PAAc* (Ruiz *et al.*, 2008: 467; Muñoz-Muñoz *et al.*, 2009: 1859). Para

su síntesis se usó una combinación de radiación  $\gamma$  (para estimular la reacción de injerto) y de polimerización redox (para sintetizar la segunda red) (Figura 15). Sin embargo, en trabajos posteriores se buscó que todas las etapas de síntesis fueran estimuladas solamente por radiación  $\gamma$ . Así, cuando la red de PNIPAAm fue injertada en primera instancia y la interpenetración de redes de PAAC fue realizada también por la incidencia de rayos  $\gamma$ , se observó un aumento en los contenidos de PNIPAAm y PAAC. Una sensibilidad dual a la temperatura y pH fue lograda para la superficie de todos los materiales propuestos en dicha investigación.



**Figura 15.** Representación esquemática de las etapas para la síntesis de sistemas *net-PP-g-PAAC-inter-net-PNIPAAm* y *net-PP-g-PNIPAAm-inter-net-PAAC*, realizados en ICN-UNAM.

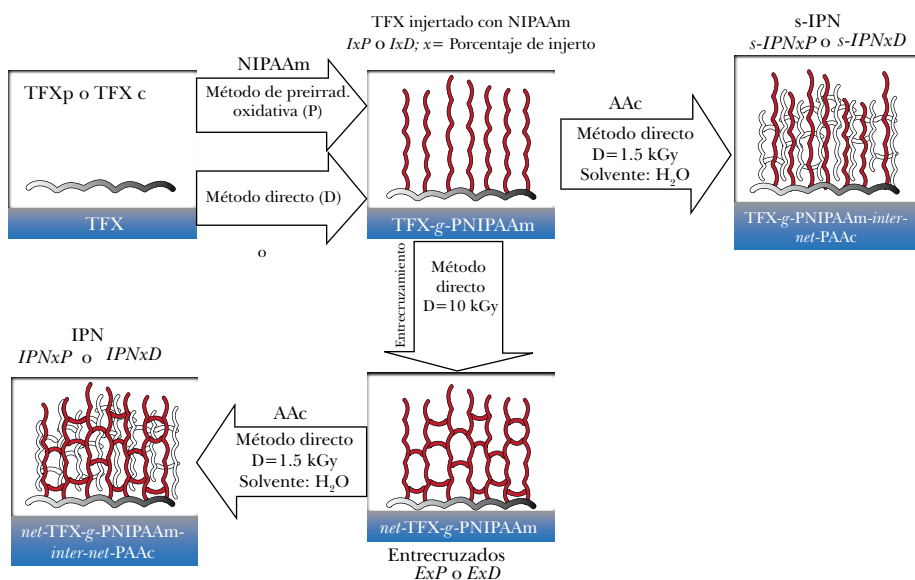


Cabe resaltar que las IPNs de PNIPAAm/PAAc injertadas en PP presentaron una alta capacidad para absorber vancomicina y sostener su liberación *in vitro*. Este fármaco es uno de los antibióticos utilizados con mayor frecuencia en el tratamiento de infecciones asociadas con el uso de dispositivos implantables, particularmente de catéteres (Raad *et al.*, 2007: 646). Los polímeros cargados con vancomicina inhibieron la formación de biopelículas de estafilococo áureo (MRSA, por sus siglas en inglés, *methicillin resistant Staphylococcus aureus*), una bacteria resistente a la meticilina (Ruiz *et al.*, 2008: 467). En otra investigación, el efecto de la radiación  $\gamma$  sobre el entrecruzamiento de las cadenas de PNIPAAm injertadas previamente sobre PP fue evaluado aplicando dosis de irradiación entre 10 y 100 kGy, en presencia y ausencia de MBAAm. Entre los resultados más relevantes se encontró que la interpenetración de PAAc, la capacidad de hinchamiento del material, la cantidad de vancomicina absorbida y su velocidad de liberación son factores que pueden ser regulados a través de la cantidad de PNIPAAm directamente injertada sobre la matriz polimérica y de la dosis de radiación usada para entrecruzar las cadenas de PNIPAAm (Muñoz-Muñoz *et al.*, 2012: 531). Aquellas IPNs con 145% de PNIPAAm injertado y entrecruzadas con 10 kGy, en ausencia de MBAAm, mostraron una gran habilidad para absorber vancomicina, sostener su liberación y mantener sus niveles por encima de las concentraciones mínimas inhibitorias y bactericidas.

Recientemente, en ICN-UNAM se reportó la síntesis y caracterización de sistemas de IPNs y s-IPNs de PNIPAAm/PAAc usando de dos tipos de matrices poliméricas (en forma de catéteres y láminas) de Tecoflex<sup>®</sup> (TFX) (Muñoz-Muñoz *et al.*, 2014). TFX es un poliuretano comercial usado en la manufactura de dispositivos implantables, como los catéteres y válvulas. Sin embargo, el propósito de la investigación consistió en incorporar un comportamiento termo y pH sensible sobre la superficie (mediante el injerto por el método de preirradiación oxidativa) o la masa (por medio de injerto con método directo de irradiación) de TFX. La metodología de síntesis se muestra en la Figura 16.

En el método directo de irradiación el polímero es expuesto a los rayos  $\gamma$  bajo atmosfera inerte (aplicación de vacío o saturación con gas inerte), en presencia de un monómero. Este último puede estar en forma de vapor, líquido o disolución (Bhattacharyya y Misra, 2004: 779). Debido a que las dos especies (monómero y sustrato polimérico) son expuestas simultáneamente a la radiación, la formación de sitios activos ocurre sobre todo el conjunto.

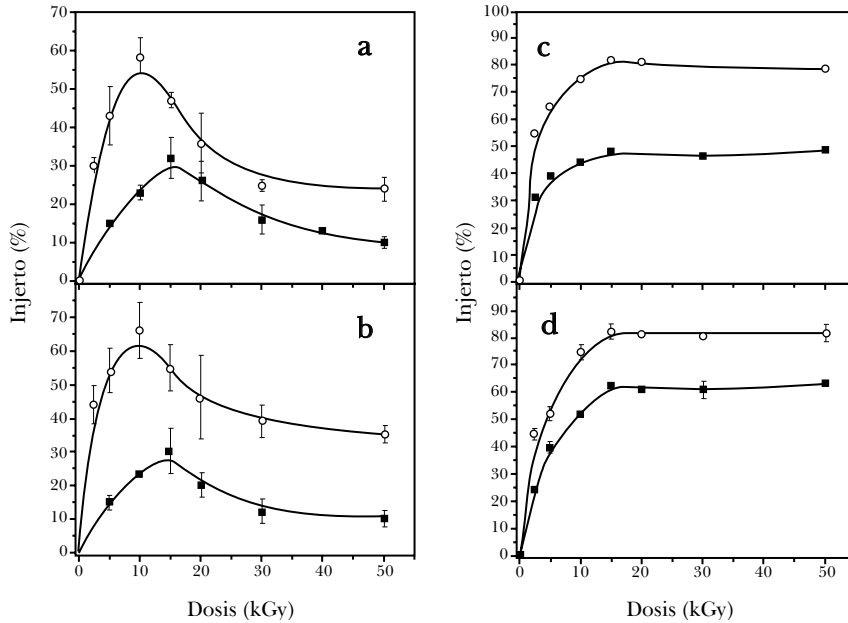
Los resultados de la cantidad de injerto de PNIPAAm sobre TFX mediante el método de preirradiación oxidativa y método directo se muestran en la Figura 17. El método de preirradiación fue nombrado “método P”, mientras que el método directo fue nombrado “método D”. Los materiales estudiados fueron aquellos con



**Figura 16.** Ruta sintética de materiales TFX modificados.  $x$  = % PNIPAAm. Véase Figura 10 en página V del anexo de color.

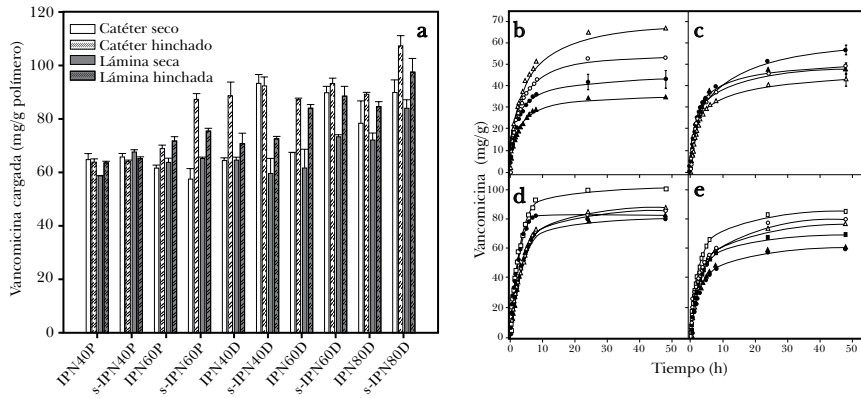
40, 60 y 80% de PNIPAAm injertado. Uno de los objetivos principales de injertar PNs y s-IPNs sobre TFX se basó en crear diferentes tipos de sistemas capaces de absorber grandes cantidades de vancomicina, permitiendo liberar dicho fármaco en una forma sostenida y localizada sobre los sitios de implante. Los perfiles de carga y liberación del fármaco, mostrados en la Figura 18, indican la efectividad del proceso de funcionalización. Con este tipo de liberación se evitan los riesgos asociados con la contaminación bacteriana (formación de biopelículas) sobre el material (Muñoz-Muñoz *et al.*, 2014).

En cuanto a la sensibilidad a la temperatura y pH para estos materiales, la LCST fue determinada en el rango de 26-33 °C, mientras que el pH crítico fue encontrado sobre 5.5 y 6.5 (Figura 19). Los IPNs y s-IPNs con PNIPAAm injertado por el método D presentaron LCST a temperaturas más bajas, lo cual se debe al efecto sinérgico de las cadenas de PAAC interpenetradas.

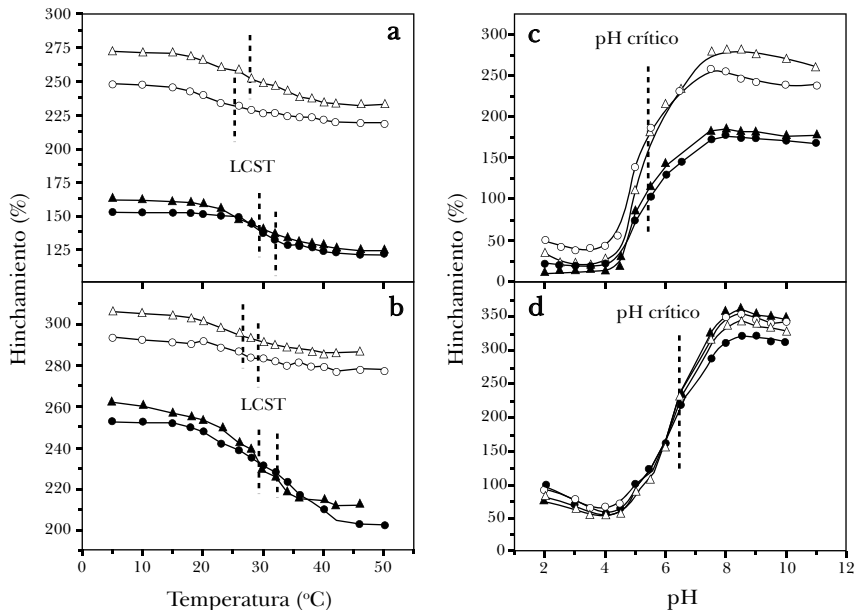


**Figura 17.** Injerto de PNIPAAm en TFX catéter (a;c) y película (b;d) como función de la dosis de irradiación por el método P (a;b) y por el método D (c;d), para dos concentraciones de NIPAAm 0.5 M (■) y 1M (○) (en agua para método P y en tolueno para método D). Razón de dosis = 7.4 kGy/h; temperatura para método P = 70 °C; tiempo de reacción para método P = 3h (adaptación de Muñoz-Muñoz *et al.*, 2014).

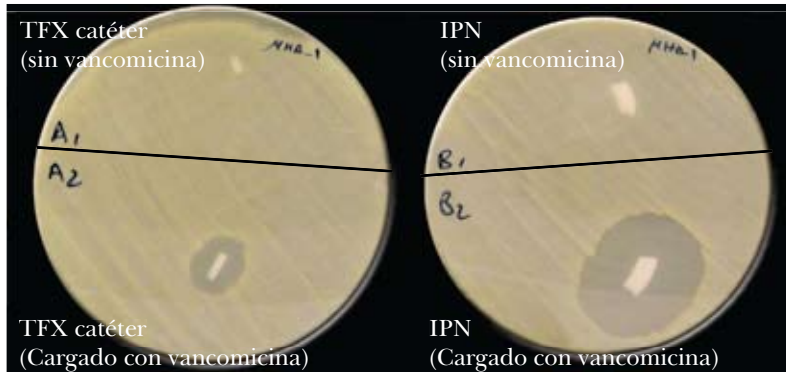
La eficiencia de los materiales para inhibir la colonización bacteriana por MRSA se muestra en la Figura 20. Los materiales TFX sin modificar y las IPNs, ambos sin carga previa de vancomicina, no presentaron inhibición de la bacteria. Tanto TFX como los sistemas funcionalizados presentaron inhibición de MRSA, pero la zona de inhibición es mayor para las IPNs.



**Figura 18.** Perfiles de carga (a) y liberación (b-e) de vancomicina desde los materiales s-IPNs e IPNs propuestos, en forma de catéteres (b;c) y películas (d;e), usándolos desde su estado hinchado (b;d) o secos (c;e). Todos los materiales alcanzan niveles constantes de liberación a partir de las 24 horas (adaptación desde Muñoz Muñoz *et al.*, 2014).



**Figura 19.** Sensibilidad a la temperatura (a;b) y al pH (c;d) para las s-IPNs (TFX-g-PNIPAAm-*inter-net*-PAAc [○;△]) e IPNs (*net*-TFX-g-PNIPAAm-*inter-net*-PAAc [●;▲]) con PNIPAAm injertado en superficie (a;c) y en masa (b;d) sobre catéteres TFX. Los resultados corresponden a materiales injertados con 40 (círculos) y 60% de PNIPAAm. Las líneas discontinuas representan el valor de LCST (observado entre 25 y 32 °C) y pH crítico (entre 5.1 y 6.3), respectivamente (adaptación desde Muñoz Muñoz *et al.*, 2014).



**Figura 20.** Zona de inhibición de MRSA para IPNs con y sin carga de vancomicina. Los materiales sintetizados presentan mayores zonas de inhibición de la bacteria (materiales esterilizados y con proceso de carga de fármaco realizado bajo condiciones estériles) (adaptación de Muñoz-Muñoz *et al.*, 2014).

Véase Figura 11 en página VI del anexo de color.

Adicionalmente, los materiales sintetizados presentaron una mayor bicompatibilidad comparada con el TFX sin modificar y evidenciaron una baja citotoxicidad. Lo anterior es soportado por estudios como la adsorción de proteínas. Este fenómeno es el primero que resulta cuando la sangre entra en contacto con la superficie del material. Así, para esta investigación, se usó un método Amido-Black modificado para la cuantificación de fibrinógeno y albúmina (BSA), encontrándose que los materiales propuestos adsorbieron predominantemente BSA, aunque la cantidad total de proteínas adsorbidas fue significativamente menor que la presentada por los controles positivos (Figura 21a). La cantidad de fibrinógeno adsorbida sobre la superficie de TFX sin modificar fue más alta que en los polímeros funcionalizados, lo que indica que una superficie menos hidrofílica es sensible a la adsorción de proteínas. El método usado es altamente sensible y apropiado para la cuantificación de proteínas inmovilizadas sobre superficies sólidas. Otras pruebas, como los niveles de hemólisis obtenidos por los materiales al interactuar con sangre, resultaron en su mayoría inferiores a 5%, cantidad reportada dentro de un rango confiable (Figura 21b). Todos los materiales resultaron ser menos trombogénicos que la matriz TFX sin modificar (Figura 21c) y, en su mayoría, presentan una alta viabilidad celular (Figura 21d).



## 2. NANOPARTÍCULAS

### 2.1 Anclaje de nanopartículas de plata sobre materiales sólidos

Las nanoestructuras de plata (Ag) han despertado un considerable interés, debido a su efectividad ya comprobada en algunas aplicaciones relacionadas con la producción de electrodomésticos, textiles, bactericidas y algunos catalizadores. En relación con su importancia, muchas rutas de síntesis han sido desarrolladas para la producción de nanopartículas de Ag, tales como la reducción química, microemulsión, reducción asistida por ultrasonido, reducción por irradiación, métodos bioquímicos, entre otros (Silvert *et al.*, 1997: 293; Zhang y Qiao 2007). Sin embargo, aún en la actualidad, la producción en masa de nanoestructuras con precisión atómica es generalmente uno de los mayores desafíos en la ciencia de los materiales, siendo apenas unos pocos de los cuantiosos métodos desarrollados constantemente los que se consideran adecuados para lograr una ampliación a un nivel de producción en masa. Entre esos métodos se destaca la tecnología de “lecho fluidizado” (LF), con la cual se han producido materiales para catálisis, microelectrónica, sistemas fotovoltaicos y aplicaciones resistentes al desgaste (Soto *et al.*, 2011). En definición, la fluidización se considera un proceso en el que se hace pasar un fluido en un lecho con partículas sólidas hasta lograr una mezcla homogénea entre las partículas y el fluido. La implementación de la tecnología LF para la síntesis de nanomateriales ofrece la potencial ventaja de lograr altos rendimientos de producción.

Por otro lado, la síntesis de materiales sólidos asistida por microondas ha tenido gran importancia, generalmente por ser un proceso rápido, limpio y más económico que los métodos convencionales de síntesis. Una amplia variedad de materiales ha sido preparada mediante esta técnica, entre ellos carburos, nitruros, óxidos complejos, siliciuros, zeolitas, apatitas, etc. (Rao *et al.*, 1999). En un trabajo de investigación realizado en CNYN-UNAM, se utilizó el acople de la tecnología LF y plasma inducido por microondas (PIM) para dispersar nanopartículas de Ag sobre materiales de sílica-alúmina (Soto *et al.*, 2011). El reactor LF-PIM se muestra en la Figura 22.

En general, el funcionamiento de este diseño experimental consiste en que mientras la radiación de microondas es la fuerza impulsora en la producción de las nanopartículas, el comportamiento caótico del lecho fluidizado homogeniza la distribución de partículas a lo largo de la superficie del sustrato. Hasta el momento existen muy pocos reportes que relacionen una combinación de síntesis similar a la descrita. Para este trabajo se utilizó óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) o nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) como precursores. Entre los logros obtenidos se destaca que

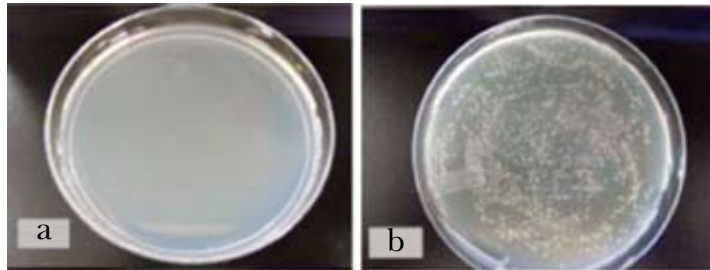


**Figura 22.** Reactor LF-PIM implementado en CNYN-UNAM. El plasma es confinado a la cavidad del microondas (adaptación de Soto *et al.*, 2011). Véase Figura 12 en página VI del anexo de color.

los materiales Ag-silica-alúmina demostraron, sobre reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), una efectividad catalítica similar a los catalizadores de alto costo como el bisulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ). Por otro lado, la actividad bactericida de Ag-silica-alúmina contra *Escherichia coli* (*E. Coli*) fue significativamente alta (Figura 23). Este resultado potencia la técnica LF-PIM como una herramienta efectiva para el anclaje de nanopartículas de plata sobre materiales que requieran inhibir el crecimiento bacteriano.

La técnica de caracterización usada para determinar la composición química de los sistemas Ag-silica-alúmina fue la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y la espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX). La morfología de los materiales fue observada con microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 24). Actualmente, la tecnología LF-PIM se encuentra en proceso de optimización para realizar el anclaje de nanopartículas de plata sobre materiales poliméricos.

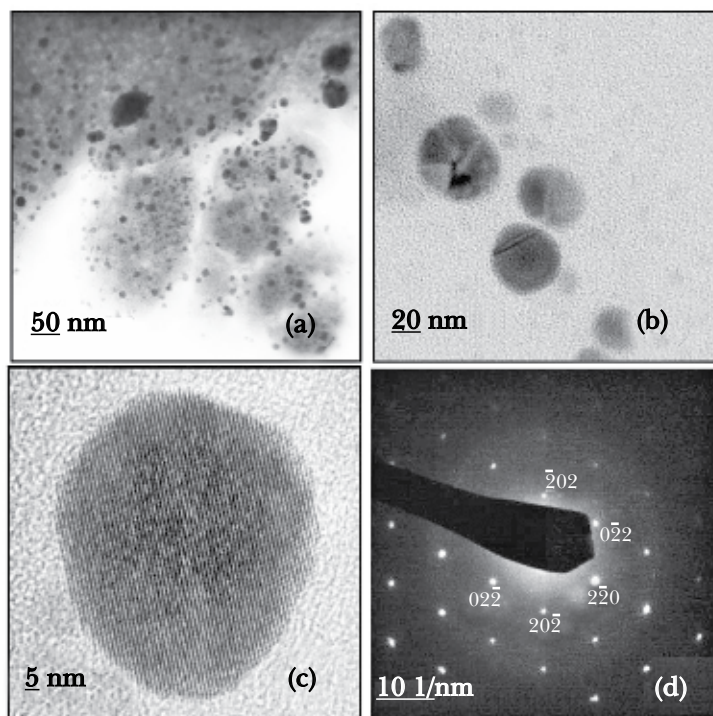




**Figura 23.** Inhibición de *E. Coli*. El conteo de bacterias fue cero para el material Ag-silica-alúmina (a), mientras que el crecimiento es visible para los materiales sin Ag (b).

## CONCLUSIÓN

En este capítulo son considerados algunos conceptos generales de la modificación de matrices poliméricas con componentes estímulo-sensibles y son resaltados los avances obtenidos hasta el momento en la preparación, mediante radiación  $\gamma$ , de polímeros hidrofílicos o copolímeros de injerto conteniendo diferentes arquitecturas moleculares, como las redes poliméricas interpenetrantes. También se describe una nueva metodología para producir materiales que constan de nanopartículas de plata depositadas sobre soportes cerámicos, con el propósito de lograr la producción de materiales resistentes a la colonización bacteriana para su aplicación como implantes. Los resultados obtenidos hasta el momento en estas investigaciones son altamente satisfactorios, lo que abre la posibilidad de aplicar nuevas metodologías para la producción de novedosos materiales aplicables al campo biomédico.



**Figura 24.** Micrográficas TEM del soporte silicio-alúmina decorado con nanopartículas de Ag (a). Acercamientos en (b) y (c) y el respectivo patrón de difracción en (d).

## REFERENCIAS

- Andrade-Vivero, P., E. Fernández-Gabriel, C. Álvarez-Lorenzo, y A. Concheiro (2007). "Improving the Loading and Release of NSAIDs from pHEMA Hydrogels by Copolymerization with Functionalized Monomers" en *J. Pharm. Sci.*, vol. 96, pp. 802-813.
- Balamurugan, S., S. Méndez, S. S. Balamurugan, M. J. O'Brien II y G. P. López (2003). "Thermal Response of Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes Probe by Surface Plasmon Resonance", *Langmuir*, vol. 19, pp. 2545-2549.
- Bandare, B. M., P. R. Sankaridurg y M. D. Willcox (2004). "Non-steroidal Anti-inflammatory Agents Decrease Bacterial Colonization of Contact Lenses and

- Prevent Adhesion to Human Corneal Epithelial Cells”, *Curr. Eye Res.*, vol. 29, pp 245-251.
- Bhattacharya, A y B. N. Misra (2004). “Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers. Techniques, Factors and Applications”, en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, pp. 767-814.
- Bhattacharya, A., J. W. Rawlins y P. Ray (2009). *Polymer Grafting and Crosslinking*, Hoboken, Nueva Jersey, John Wiley & Sons, 343 pp.
- Brazel, C. S. y N. A. Peppas (1995). “Thermo- and Chemo- Mechanically Responsive Poly(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) Hydrogels”, *Macromolecules*, vol. 28, pp. 8016-8020.
- Bucio, E., G. Burillo, E. Adem y X. Coqueret (2005). “Temperature Sensitive Behavior of Poly (N-isopropylacrylamide) Grafted onto Electron Beam-Irradiated Poly (propylene)”, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 290, pp. 745-752.
- Bucio, E., E. Arenas y G. Burillo (2006). “Radiation Grafting of N-isopropyl Acrylamide onto Polypropylene Films by Preirradiation Method”, en *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 447, pp. 203-213.
- Bucio, E., R. Aliev y G. Burillo (1998). “Radiation Grafting of Dimethylamino-ethyl Methacrylate onto Poly(propylene)”, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 52, pp. 193-196.
- Burillo, G., E. Bucio, E. Arenas y G. P. López (2007a). “Temperature and pH-Sensitive Swelling Behaviour of Binary DMAEMA/4VP Grafts on Poly(propylene) Films”, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, pp. 214-219.
- Burillo, G., M. Briones y E. Adem (2007b). “IPN’s of Acrylic Acid and N-isopropyl Acrylamide by Gamma and Electron Beam Irradiation”, *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 265, pp. 104-108.
- Clough, R. L. (2001). “High-Energy Radiation and Polymers: A Review of Commercial Processes and Emerging Applications”, *Nucl. Instrum. Meth. B.*, vol. 185, pp. 8-33.
- Contreras-García, A., C. Álvarez-Lorenzo, C. Toboada, A. Concheiro y E. Bucio (2011a). “Stimuli-responsive Networks Grafted onto Polypropylene for the Sustained Delivery of NSAIDs”, *Acta Biomater*, vol. 7, pp. 996-1008.
- Contreras-García, A., E. Bucio, G. Brackman, T. Coenye, A. Concheiro y C. Álvarez-Lorenzo (2011b). “Biofilm Inhibition and Drug-Eluting Properties of Novel DMAEMA-modified Polyethylene and Silicone Rubber Surfaces”, *Biofouling*, vol. 27, pp. 123-135.
- Contreras-García, A., C. Álvarez-Lorenzo y A. Concheiro (2010a). “PP Films Grafted with N-isopropylacrylamide and N-(3-aminopropyl) Methacrylam-

- ide by  $\gamma$  Radiation: Synthesis and Characterization”, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 79, pp. 615-621.
- Contreras-García, A., E. Bucio y A. Concheiro (2010b). “Polypropylene Grafted with NIPAAm and APMA for Creating Hemocompatible Surfaces that Load/Elute Nalidixic Acid”, *React. Funct. Polym.*, vol. 70, pp. 836-842.
- García-Urióstegui, L., G. Burillo y E. Bucio (2012). “Synthesis and Characterization of Thermosensitive Interpenetrating Polymer Networks Based on N-isopropylacrylamide/N-acryloxysuccinimide, Crosslinked with Polylysine, Grafted onto Polypropylene”, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 295-300.
- Gil, E. S. y S. M. Hudson (2004). “Stimuli-responsive Polymers and their Bioconjugates”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, pp. 1173-1222.
- Guilherme, M. R., G. M. Campese, E. Radovanovic, A. F. Rubira, E. B. Tambourgi y E. Muniz (2006). “Thermo-responsive Sandwiched-like Membranes of IPN-PNIPAAm/PAAm Hydrogels”, *J. Membrane. Sci.*, vol. 275, pp. 187-194.
- Gupta, B., N. Anjum, R. Jain, N. Revagade y H. Singh (2004). “Development of Membranes by Radiation-induced Graft Polymerization of Monomers onto Polyethylene Films”, *Polym. Rev.*, vol. 44, pp. 275-309.
- Hunt, J. A. y D. F. Williams (1992). “Modification of the Soft Tissue Response to Implanted Materials through the Use of an Anti-inflammatory Drug”, *J. Mater. Sci. Mater. Sci.*, vol. 3, pp. 160-169.
- Lindon J. N., G. McManama, L. Kushner *et al.* (1986). “Does the Conformation of Adsorbed Fibrinogen Dictate Platelet Interactions with Artificial Surfaces?”, *Blood*, vol. 68, pp. 355-362.
- Meléndez-Ortiz H. I. y E. Bucio (2008). “Radiation Synthesis of a Thermo-pH Responsive Binary Graft Copolymer (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm by a Two Step Method”, *Polym. Bull.*, vol. 61, pp. 619-629.
- Meléndez-Ortiz H. I. y E. Bucio (2009). “Stimuli-sensitive Behaviour of Binary Graft Co-polymers (PP-g-DMAEMA)-g-NIPAAm and (PP-g-4VP)-g-NIPAAm in Acidic and Basic Medium”, *Des. Monomer Polym.*, vol. 12, pp. 99-108.
- Muñoz-Muñoz, F., J. C. Ruiz, C. Álvarez-Lorenzo, A. Concheiro y E. Bucio (2009). “Novel Interpenetrating Smart Polymer Networks Grafted onto Polypropylene by Gamma Radiation for Loading and Delivery of Vancomycin”, *Eur. Polym. J.*, vol. 45, pp. 1859-1867.
- Muñoz-Muñoz, F., J. C. Ruiz, C. Álvarez-Lorenzo, A. Concheiro y E. Bucio (2012). “Temperature- and pH-sensitive Interpenetrating Polymer Networks Grafted on PP: Cross-linking Irradiation Dose as a Critical Variable for the Performance as Vancomycin-eluting Systems”, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 531-540.

- Muñoz-Muñoz, F., E. Bucio, B. Magariños, C. Álvarez-Lorenzo y A. Concheiro (2014). "Temperature- and pH-sensitive IPNs Grafted onto Polyurethane by Gamma Radiation for Antimicrobial Drug-eluting Insertable Devices", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, pp. 390-992.
- Nasef, M. M. y H. Saidi (2004). "Structure of Polyethylene-graft-polystyrene Sulfonic Acid Membranes Prepared by Radiation-induced Grafting", *Int. J. Polym. Mater.*, vol. 53, pp.1027-1043.
- Nava-Ortiz, C. A. B., B. Guillermina, A. Concheiro, E. Bucio, N. Matthijs, H. Nelis, T. Coenye y C. Álvarez-Lorenzo (2010). "Cyclodextrin-functionalized Biomaterials Loaded with Miconazole Prevent *Candida albicans* Biofilm Formation in Vitro", en *Acta Biomater.*, vol. 6, pp. 1398-1404.
- Nava-Ortiz, C. A. B., C. Álvarez-Lorenzo, E. Bucio, A. Concheiro y G. Burillo (2009b). "Cyclodextrin-functionalized Polyethylene and Polypropylene as Bio-compatible Materials for Diclofenac Delivery", *Int. J. Pharm.*, vol. 382, pp. 183-191.
- Nava-Ortiz, C. A. B., G. Burillo, E. Bucio y C. Álvarez-Lorenzo (2009a). "Modification of Polyethylene Films by Radiation Grafting of Glycidyl Methacrylate and Immobilization of  $\beta$ -cyclodextrin", *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 78, pp. 19-24.
- Ortega, A., E. Bucio y G. Burillo (2008). "New Interpenetrating Polymer Networks of N-isopropylacrylamide/ N-acryloxysuccinimide: Synthesis and Characterization", *Polym Bull.*, vol. 60, pp. 515-524.
- Raad, I. I., H. A. Hanna y D. Maki (2007). "Intravascular Catheter-related Infections: Advances in Diagnosis, Prevention, and Management", *Lancet Infect. Dis.*, vol. 7, pp. 645-657.
- Rao, K. J., B. Vaidhyanathan, M. Ganguli y P. A. Ramakrishnan (1999). "Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves", *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 882-895.
- Rawlinson, L. A. B., S. M. Ryan, G. Mantovani, J. A. Syrett, D. M. Haddleton y D. J. Brayden (2010). "Antibacterial Effects of Poly(2-(dimethylamino ethyl) methacrylate) against Selected Gram-positive and Gram-negative Bacteria", *Biomacromolecules*, vol. 11, pp. 443-453.
- Ruiz, J. C., C. Álvarez-Lorenzo, P. Taboada, G. Burillo, E. Bucio, K. De Prijck, H. J. Nelis, T. Coenye y A. Concheiro (2008). "Polypropylene Grafted with Smart Polymers (PNIPAAm/PAAc) for Loading and Controlled Release of Vancomycin", *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 70, pp. 467-477.
- Ruiz, J. C., G. Burillo y E. Bucio (2007). "Interpenetrating Thermo and pH Stimuli Responsive Polymer Networks of PAAc/PNIPAAm Grafted onto PP", *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, pp. 1176-1188.

- Schild, H. G. (1992). "Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 17, pp. 163-249.
- Silvert, P. Y., H. U. Ronaldo, T. E. Kamar (1997). "Preparation of Colloidal Silver Dispersions by the Polyol Process", *J. Mater. Chem.*, vol. 7, p. 293.
- Siow, K. S., L. Britcher, S. Kumar y H. J. Griesser (2006). "Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization", *Plasma. Process. Polym.*, vol. 3, pp. 392-418.
- Soto, G., H. Tiznado, O. Contreras, E. Pérez-Tijerina, J. Cruz-Reyes, M. Del Valle, y A. Portillo (2011). "Preparation of a Ag/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Using a Fluidized Bed Microwave Plasma Reactor, and its Hydrodesulphurization and *Escherichia coli* Bactericidal Activities", *Powder Technol.*, vol. 213, pp. 55-62.
- Sperling L. H. (1981). *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*. Plenum Press, Nueva York, 265 pp.
- Takacs E., L. Wojnarovits, J. Borsa, J. Papp, P. Hargittai y L. Korecz (2005). "Modification of Cotton-cellulose by Preirradiation Grafting", *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 236, pp. 259-265.
- Vahlas, C., B. Caussant, P. Serp y G. N. Angelopoulos (2006). "Principles and Applications of CVD Powder Technology", *Mater. Sci. Eng. R.*, vol. 53, pp. 1-72.
- Wang, W., L. Wang, X. Chen, Q. Yang, T. Sun y J. Zhou (2006). "Study on the Graft Reaction of Poly(propylene) Fiber with Acrylic Acid", *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, pp. 173-180.
- Zhang, J., R. Pelton y Y. Deng (1995). "Temperature-dependent Contact Angles of Water on Poly(N-isopropylacrylamide) Gels", *Langmuir*, vol. 11, pp. 2301-2302.
- Zhang, W., X. Qiao y J. Chen (2007). "Synthesis of Silver Nanoparticles—Effects of Concerned Parameters in Water/Oil Microemulsion", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 142, pp. 1-15.
- Zhang, X. Z., D. Q. Wu y C. C. Chu (2004). "Synthesis, Characterization and Controlled Drug Release of Thermosensitive IPN-PNIPAAm Hydrogels", *Biomaterials*, vol. 25, pp. 3793-3805.

## CAPÍTULO 5

# POLIMERIZACIÓN POR TRANSFERENCIA DE CADENA DE ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE

*Alejandro Vega Ríos,\*<sup>1</sup> Isis Rodríguez Sánchez<sup>2</sup>  
y Erasto Armando Zaragoza Contreras<sup>1</sup>*

### INTRODUCCIÓN

La polimerización radicalica es uno de los procesos más utilizados en la industria para la producción comercial de polímeros de alto peso molecular. Los principales factores responsables de la posición preeminente de la polimerización por radicales libres son cuatro: a) la capacidad para polimerizar una amplia variedad de monómeros, incluidos (met)acrilatos, (met)acrilamida, acrilonitrilo, estireno, dienos y monómeros de vinilo; b) la tolerancia de la funcionalidad sin protección en el monómero y un disolvente (por ejemplo, OH, NR<sub>2</sub>, COOH, CONR<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>H) (estas polimerizaciones pueden llevarse a cabo en medios acuosos o próticos); c) la compatibilidad con las condiciones de reacción (por ejemplo, en masa, solución, emulsión, miniemulsión y suspensión); y d) aplicación sencilla y de bajo costo en relación con las tecnologías competitivas (Moad *et al.*, 2008: 1133). Sin embargo, la polimerización radicalica convencional tiene graves limitaciones con respecto al grado de control que se puede obtener sobre la distribución del peso molecular del polímero, composición y arquitectura macromolecular. Esta situación se ha mejorado con la aplicación de nuevos métodos de polimerización diseñados en los últimos años, como la polimerización media-

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Miguel de Cervantes No. 120. Complejo Industrial Chihuahua C.P. 31109. Chihuahua, Chihuahua.

<sup>2</sup> Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingenierías Campus Guanajuato, Instituto Politécnico Nacional. Departamento de Formación Profesional Específica. Av. Mineral de Valenciana No. 200, Col. Fracc. Puerto Interior C.P. 36275. Silao de la Victoria, Guanajuato.

\* <alejandro.vega@cimav.edu.mx>. Tel.: (614) 4391100, ext. 4831.

da por nitróxidos (NMP, por sus siglas en inglés: *nitroxide-mediated polymerization*), la polimerización radicalica por transferencia atómica (ATRP, por sus siglas en inglés: *atom transfer radical polymerization*) y la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT, por sus siglas en inglés: *reversible addition-fragmentation chain transfer*); clasificándose estos métodos como polimerización radicalica viviente/controlada (Lowe *et al.*, 2007: 283).

En los últimos años la polimerización RAFT se ha convertido en un método muy atractivo de la polimerización radicalica controlada/viviente, presentando diversas ventajas como: a) proporciona un excelente control de peso molecular y distribuciones del peso molecular con índices de polidispersidad típicamente en un intervalo de 1.01-1.3; b) versatilidad en los tipos de monómeros que pueden polimerizar, incluyendo estireno, (met)acrilamidas, (met)acrilatos, acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruros de vinilo, así como una gama de otros monómeros de vinilo; c) otra ventaja del proceso RAFT está en el uso de las mismas condiciones que una polimerización radicalica clásica excepto con la adición de un compuesto orgánico llamado agente de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés: *chain transfer agent*) o agente RAFT; d) las polimerizaciones de RAFT se han realizado en masa, soluciones acuosas, soluciones orgánicas, suspensiones, emulsiones, mini- y microemulsiones y líquidos iónicos y pueden llevarse a cabo a bajas temperaturas; y e) además de homopolímeros o macro-CTA, se pueden sintetizar una gran variedad de estructuras macromoleculares vía RAFT, tales como copolímeros en bloque, multibloque, al azar, ramificados, estrellas, etc. (Moad *et al.*, 2005: 379).

## 1. POLIMERIZACIÓN POR TRANSFERENCIA DE CADENA DE ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE

La polimerización RAFT es la más reciente de las metodologías de polimerización radicalica viviente/controlada que ha revolucionado el campo de polimerización de radicales libres usando compuestos orgánicos de tiocarbonilio para el control de la polimerización (Rizzardo, 2007: 104).

Los términos de polimerización controlada, viviente, viviente/controlada, pseudoviviente, polimerización viviente con desactivación reversible y otras terminologías publicadas en la literatura han causado un debate sobre el uso semántico de estas palabras (Darling *et al.*, 2000: 1706). El concepto de viviente describe la ausencia de las reacciones de transferencia y terminación presentes en el mecanismo de polimerización y fue aplicado en la polimerización aniónica en 1956 por Michael Szwarc, revolucionando la ciencia de los polímeros (Baskaran *et al.*, 2007: 173). En la actualidad el término viviente se utiliza para



describir las cadenas de polímeros que todavía son reactivas a nuevas cantidades de monómeros o capaces de reaccionar con reactivos de terminación bajo ciertas condiciones controladas; ejemplos de polimerizaciones que aplican este concepto son los siguientes: aniónica, catiónica y metatésica por apertura de anillo. Sin embargo, las polimerizaciones RAFT, NMP y ATRP presentan un equilibrio dinámico entre especies activas e inactivas, el cual es la base de la polimerización radicalica controlada y la propagación intermitente a través de especies activas que ha mostrado un carácter viviente, según las coincidencias con las polimerizaciones aniónica, catiónica y por apertura de anillo que se han observado (Braunecker *et al.*, 2007: 93). Por esta razón, a estas técnicas se les ha catalogado como polimerización radicalica viviente/controlada, empleando el principio de equilibrio dinámico entre especies activas e inactivas (Matyjaszewski *et al.*, 1997: 6). En 2010, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada División Polímeros (IUPAC, por sus siglas en inglés: International Union of Pure and Applied Chemistry) emitió una recomendación de la nomenclatura de los modernos métodos de polimerización radicalica; aceptando el uso del término “controlada”, siempre y cuando el tipo de control se define en su primera aparición en el texto, pero el nombre completo que se recomienda para estas polimerizaciones (RAFT, ATRP o NMP) es polimerización radicalica de desactivación-reversible (RDRP, por sus siglas en inglés: *reversible-deactivation radical polymerization*) (Jenkins *et al.*, 2010: 483). En este capítulo se empleará la terminología de polimerización radicalica viviente/controlada.

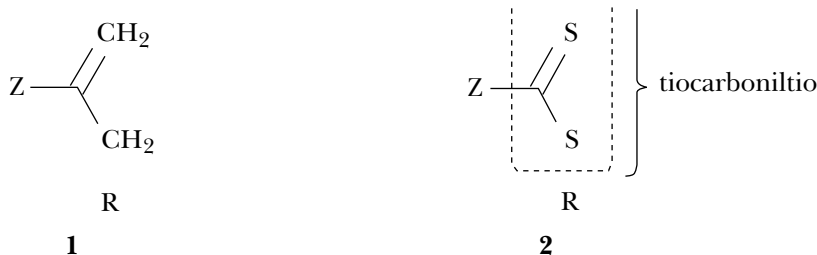
## 1.1 Historia

El proceso RAFT emplea un enfoque conceptual fundamentalmente diferente, en comparación con NMP y ATRP, el cual se basa en un proceso de transferencia de cadenas degenerativas para controlar el peso molecular y la arquitectura del polímero resultante y no hace uso de un radical constante para establecer el control. La polimerización RAFT fue inventada en 1998 por la Comunidad Científica y Organización de Investigación Industrial (CSIRO, por sus siglas en inglés: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) en Melbourne, Australia, por un equipo de investigadores (Chiefari *et al.*, 1998: 5559). Casi simultáneamente, un grupo de investigadores en Francia patentaron un proceso que denominaron diseño macromolecular mediante el intercambio de los xantatos (MADIX, por sus siglas en inglés: *macromolecular design by interchange of xanthate*), que empleaba éstos como agentes de control, con un mecanismo idéntico como el proceso RAFT (Charmot *et al.*, 2000: 23). El acrónimo RAFT se ha empleado en la síntesis de química orgánica desde 1970 (Lewis *et al.*, 1972: 1478). Sin embar-

go, las primeras polimerizaciones empleando los principios de transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible, es decir, que presentan algunas de las características de polimerización viviente/controlada, se realizaron con macromonómeros con estructura general (1) y fueron los primeros agentes RAFT reportados en 1995 por el grupo CSIRO (Krstina *et al.*, 1995: 5381).

A finales de la década de los noventa se reportó por primera vez, por el grupo CSIRO (Chiefari *et al.*, 1998: 5559), el uso de agentes RAFT de tipo tiocarbonilitio con estructura general (2), demostrando la eficiencia y versatilidad de la polimerización RAFT con características de polimerización radicalica viviente/controlada empleando ocho compuestos de ditioésteres (Figura 2); además establecieron un modelo del mecanismo de la polimerización RAFT donde el polímero se forma por la inserción de unidades monoméricas entre el enlace carbono del grupo R y azufre del grupo Z (C-S) del compuesto tiocarbonilitio.

**Figura 1**  
**Estructura general de agentes RAFT**

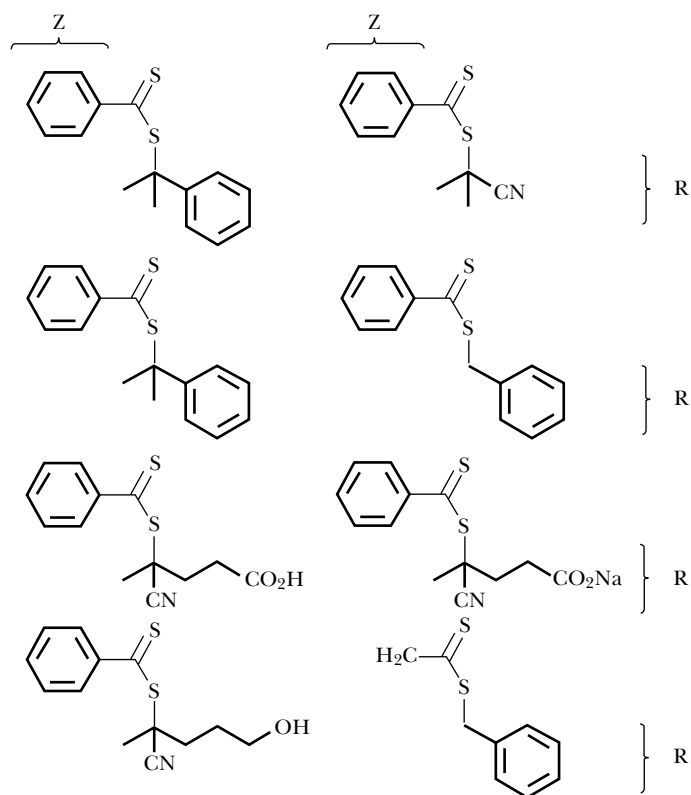


## 1.2 Mecanismo de la polimerización RAFT

La comprensión del mecanismo de la polimerización radicalica es de importancia fundamental para entender el mecanismo de polimerización radicalica viviente/controlada, debido a que presenta similitudes en los procesos cinéticos y etapas del mecanismo. La polimerización radicalica presenta tres etapas fundamentales: iniciación, propagación y terminación. En general, la iniciación es el proceso donde el iniciador sufre un rompimiento homolítico o heterolítico, causado por un estímulo (térmico, fotoquímico, etc.) y se forman especies radicalicas libres que reaccionan con los monómeros tipo vinílico, llevándose a cabo a una constante de velocidad de iniciación ( $k_i$ ); la propagación es la etapa en la que las especies poliméricas formadas en la primera etapa reaccionan con más monómero a una constante de velocidad de propagación ( $k_p$ ), disminuyendo la concentración del

monómero con respecto al tiempo y, por último, en la etapa de terminación se obtiene el polímero por pérdida de actividad de las cadenas activadas que se han ido formando durante la etapa de propagación.

**Figura 2**  
**Primeros agentes RAFT reportados por el grupo CSIRO**



La terminación se puede producir en cualquier momento del proceso debido a varios mecanismos, como acoplamiento, desproporción y transferencia de cadena (Odián, 2004: 198).

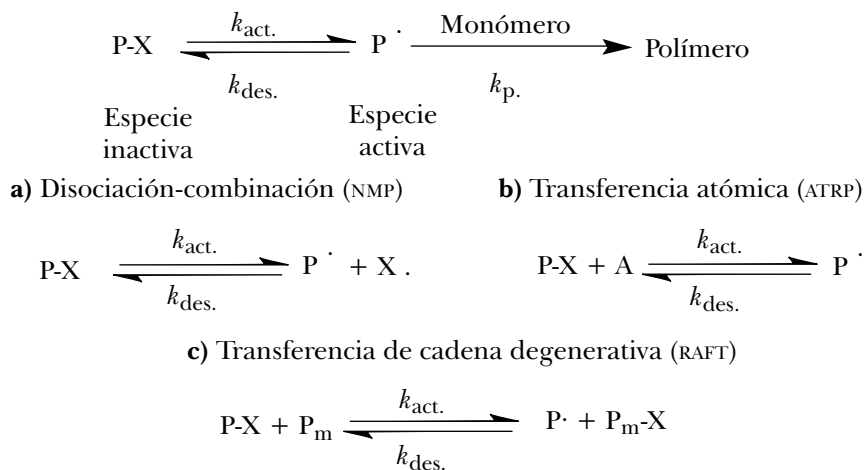
El análisis del mecanismo de la polimerización radicalica viviente/controlada permite una mejor correlación de las velocidades de polimerización, los pesos

moleculares y polidispersidades de los polímeros obtenidos con la concentración de los reactivos implicados (Matyjaszewski, 2000: 2). La polimerización radicalica viviente/controlada se basa en tres principios. En primer lugar, la terminación de un sistema radical es de segundo orden con respecto a la concentración de los radicales, pero la propagación es de primer orden con respecto a los radicales. Por lo tanto, si las concentraciones de los radicales son suficientemente bajas y la relación entre las constantes de velocidad de propagación y terminación ( $k_p/k_t$ ) es lo suficientemente alta, esto permite la síntesis de polímeros, es decir, la constante de terminación es muy baja. En segundo lugar, la contribución de las reacciones colaterales, como la transferencia y terminación, aumenta con la longitud de la cadena y, por consiguiente, se puede despreciar para las cadenas lo suficientemente pequeñas. En tercer lugar, el inicio debe ser rápido para conseguir una concentración constante de cadenas en crecimiento (suma de las especies activas e inactivas), ya que una mala relación entre las especies del iniciador, que a menudo se asemejan a las especies macromoleculares inactivas y en crecimiento, puede resultar en un inicio lento e ineficiente y, por lo tanto, altos pesos moleculares y polidispersidades elevadas (Matyjaszewski, 1996: 769). El mecanismo de la polimerización radicalica controlada/viviente se divide en tres tipos, que son: mecanismo de combinación-disociación, mecanismo de transferencia atómica y mecanismo de transferencia de cadena degenerativa. En todos los casos, las especies no propagantes son activadas reversiblemente con la constante de velocidad de activación ( $k_a$ )- formando especies activas ( $P_n^\circ$ ) que reaccionan con monómeros (M) a una velocidad de propagación ( $k_p$ ). La propagación de radicales puede ser desactivada con la constante de velocidad de desactivación ( $k_d$ ) o puede terminar con otros radicales en crecimiento con  $k_t$  (Matyjaszewski, 2000: 2).

Las tres técnicas de polimerización (NMP, ATRP y RAFT) presentan el mismo principio en el mecanismo (Esquema 1). Este fundamento es la activación de una especie inactiva (P-X), la cual es disociada por un estímulo térmico o fotoquímico para formar radicales poliméricos que crecerán en presencia de monómero hasta ser desactivados nuevamente. La diferencia entre estas técnicas es la forma de controlar la reacción; la polimerización NMP (mecanismo de combinación-disociación) utiliza grupos nitróxido; el control en un sistema ATRP (mecanismo de transferencia atómica) usa un halógeno como Cl o Br como un agente de protección y un complejo de haluro de un metal de transición como Cu y Ru como un activador; mientras que en la polimerización RAFT (mecanismo de transferencia de cadena degenerativa) el control es por compuestos tiocarbonilto y el fundamento del mecanismo se lleva a cabo cuando la cadena inactiva  $P_n-X$  reacciona con la cadena que incorpora monómero  $P_m^\circ$ , para formar las especies activas  $P_n^\circ$

y especies inactivas  $P_m-X$ , formando un intercambio entre especies activas e inactivas (Goto *et al.*, 2004: 329).

**Esquema 1**  
**Mecanismos generales de la polimerización radicalica controlada/viviente**



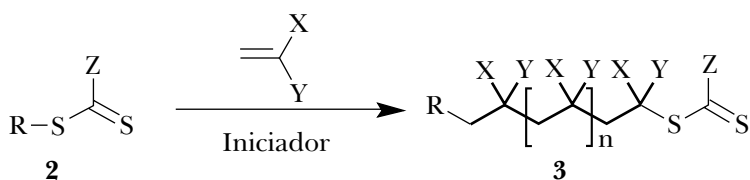
Al comparar las ventajas y propias limitaciones de las técnicas de la polimerización radicalica viviente/controlada, la técnica ATRP puede ser más adecuada para polímeros de bajo peso molecular con funcionalidades especiales y para la preparación de algunos copolímeros de bloque que no pueden ser fácilmente sintetizados por otras técnicas. Por su parte, NMP puede ser mejor para sistemas que requieren la ausencia total de metales y otros elementos, como el azufre, y RAFT resulta, probablemente, el sistema más eficaz para obtener polímeros de alto peso molecular y para monómeros menos reactivos (Matyjaszewski *et al.*, 2002: 398).

En conclusión, la principal diferencia de la polimerización RAFT con respecto al resto de la técnicas de la polimerización radicalica viviente/controlada es el uso de compuestos tiocarbonilto (2), formando el polímero por la inserción de unidades monoméricas entre el enlace C-S del grupo R y Z del compuesto tiocarbonilto (Esquema 2) (Moad *et al.*, 2005: 379). El polímero formado con grupos R y Z en los extremos se le llama macro-RAFT o macro-CTA (3). El peso molecular obtenido del polímero es controlado por la relación  $[\text{Monómero}]:[\text{CTA}]$  y puede ser calculado con la siguiente ecuación (1) ideal:

$$M_{n, teórica} = \frac{[M]_0 \times M_{w, mon} \times \rho}{[CTA]_0} + Mw, CTA \quad (1)$$

donde  $[M]_0$  es la concentración inicial del monómero;  $M_{w, mon}$ , el peso molecular del monómero;  $\rho$ , la conversión;  $M_{CTA}$ , el peso molecular del CTA; y  $[CTA]_0$ , la concentración inicial del CTA.

**Esquema 2**  
**Inserción de unidades monoméricas en el agente de transferencia de cadena**

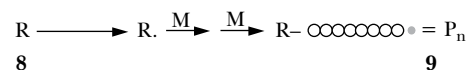
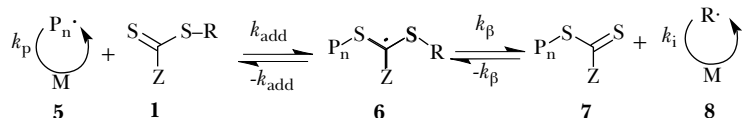
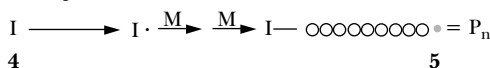


El mecanismo general de la polimerización RAFT (Esquema 3) presenta dos tipos de reacciones: la primera etapa es el pre-equilibrio y la segunda etapa es el equilibrio. El pre-equilibrio consiste en el agente RAFT inicial o una especie polimérica análoga e incluye la iniciación de la polimerización viviente; en esta etapa, la adición de un radical polímero propagante  $P_n$  (5) al agente RAFT (1) es seguida por la fragmentación del radical intermedio formado (6), proporcionando una cadena polimérica inactiva (7) y un nuevo radical reiniciante  $R\cdot$  (8).

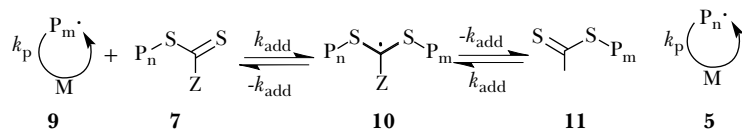
El equilibrio se lleva a cabo entre las principales cadenas del polímero en crecimiento y cadenas inactivas. La cadena del polímero  $P_m$  (9) resulta inicialmente de la propagación del monómero sobre el radical  $R$  (8), conforme al tiempo el monómero se propagará sobre cadenas de polímero ( $P_m$ ,  $P_n$ ). La propagación de los radicales se adiciona al centro del tiocarbonilo (10) produciendo un radical intermedio al carbono central. Este radical puede presentar un rompimiento  $\beta$ , transformando la propagación del radical o liberando un nuevo radical del carbono central (grupo  $R$ , buen saliente). El rompimiento  $\beta$  forma una nueva cadena de propagación  $P_n$  (9). El rápido equilibrio entre los radicales activos propagantes ( $P_n$ ,  $P_m$ ) y la cadena polimérica inactiva (11) proporciona la misma probabilidad para todas las cadenas para crecer y permite la producción de polímeros con polidispersidad estrecha. Cuando la polimerización se completa, o es detenida, la mayoría de las cadenas mantiene el grupo final ditioéster y se puede aislar como materiales estables (Moad *et al.*, 2006: 669; Moad *et al.*, 2009: 1402; Buback *et al.*, 2006: 1299; Moad *et al.*, 2005: 379).

### Esquema 3 Mecanismo de la polimerización RAFT

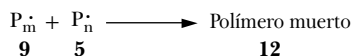
Pre-equilibrio



Equilibrio



Terminación



O = Monómero (M)

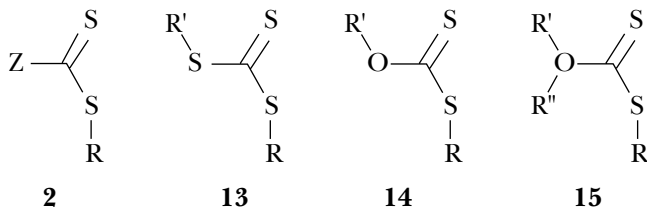
La iniciación (4) y terminación radical-radical (5, 9) se producen como polimerización radicalica convencional. El grupo *R* del agente RAFT se elige de modo que beneficie un rompimiento  $\beta$  en el radical intermedio, con preferencia a la especie polimérica, permitiendo su crecimiento con base en su constante de velocidad de polimerización, y el radical *R* fragmentado es todavía capaz de reiniciar la polimerización. En la síntesis de polímeros por la técnica RAFT es común emplear iniciadores y agentes RAFT que presenten el mismo grupo *R*, con el objetivo de que no haya diferencias en las constantes de velocidad de iniciación y el polímero contenga un mismo grupo final *R* (Moad *et al.*, 2009: 1402).

En el mecanismo de la polimerización RAFT se ha comprobado, por evidencias experimentales, la existencia de algunas especies intermediarias radicales empleando técnicas tales como resonancia de *spin* electrónico (Chernikova *et al.*, 2004: 6329), resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H RMN), MALDI TOF, entre otras (Moad *et al.*, 2006: 77).

### 1.3 Síntesis de agentes RAFT

Los agentes RAFT son compuestos orgánicos insaturados con estructura general (2) (Figura 3) y se pueden clasificar en cuatro categorías: ditioésteres (2) ( $Z$ =alquilo o fenilo), tritiocarbonatos (13) ( $Z$ =  $SR'$ ), xantatos (14) ( $Z$  =  $OR'$ ) y ditiocarbamatos (15) ( $Z$  =  $NR'R''$ ), después de 1998 se han divulgado en la literatura una amplia variedad de agentes RAFT. El diseño y la síntesis de agentes RAFT es uno de los desafíos más importantes de esta técnica de polimerización (Braunecker *et al.*, 2007: 93).

**Figura 3**  
**Clasificación de agentes RAFT**



Actualmente, existen ocho métodos de la síntesis de agentes RAFT, que son: 1) reacción de una sal de carboditioato con un agente alquilante, 2) reacciones de tioacilación, 3) reacción de tiación de ácidos carboxílicos y ésteres, 4) reacción de formación de cetonas, 5) intercambio de tioles, 6) adición de un ácido ditiónico a través de un doble enlace olefínico, 7) intercambio del grupo  $R$  por inducción de radicales y 8) esterificación o amidación del grupo funcional ácido del agente RAFT (Keddie *et al.*, 2012: 5321).

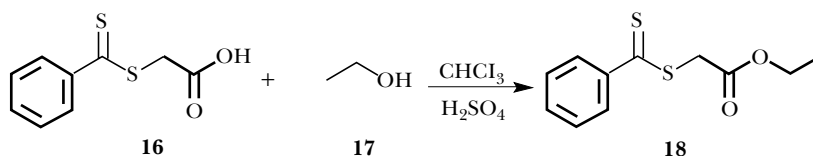
La esterificación o amidación del grupo funcional ácido del agente RAFT es uno de los métodos más comunes para introducir nuevas funcionalidades en un agente RAFT o formar un agente de macro-RAFT a partir de la reacción de un grupo funcional hidroxilo o amino con un agente RAFT, el cual presenta un grupo funcional ácido carboxílico, por ejemplo:

*Síntesis de ditiobenzoato de (etoxicarbonil)metil.* En un matraz bola de tres bocas (500 mL) equipado con agitación magnética y condensador, en atmósfera inerte se colocó ácido  $S$ -(tiobenzoil) tioglicólico (16) (5 g, 23.5 mmol), etanol (17) (10.0 g, 21.7 mmol) y se le añadió cloroformo anhidro (100 mL) y 2 gotas de  $H_2SO_4$  conc (Esquema 4). La reacción se dejó por 18 h a reflujo con agitación constante. Al término de la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se



removió el cloroformo a presión reducida. En la fase orgánica se le realizó lavados con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  ( $2 \times 200$  mL) para absorber  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , posteriormente lavados con agua desionizada ( $3 \times 200$  mL) y cloroformo ( $2 \times 100$  mL). El aceite color rojo fue secado con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por 24 h y se removió el solvente a presión reducida. El producto fue secado a  $30^\circ\text{C}$  a presión reducida por 24 h.

**Esquema 4**  
**Síntesis ditiobenzoato de (etoxicarbonil)metil**



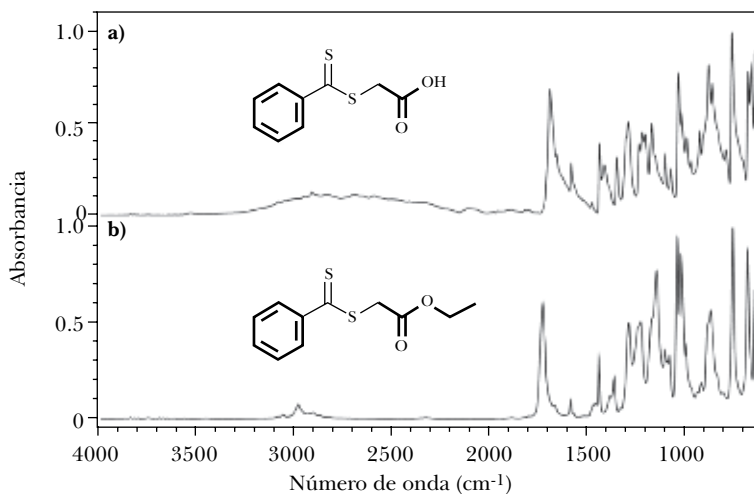
En la caracterización del FT-IR del agente RAFT (18) se identificaron las siguientes bandas importantes: la señal de estiramiento del OH se observa entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$ . A  $1695\text{ cm}^{-1}$ , se observa el estiramiento correspondiente al grupo carbonilo del COOH, a  $1227\text{ cm}^{-1}$  se observa el estiramiento C–O del COOH y a  $1047\text{ cm}^{-1}$ , se observa el estiramiento del grupo C=S. Un FTIR al término de la esterificación, posterior a la purificación no se observa la banda correspondiente del grupo funcional OH, indicando que la reacción de esterificación se llevó a cabo con alta conversión. A  $1720\text{ cm}^{-1}$ , se observa el estiramiento correspondiente al grupo carbonilo del éster del agente RAFT (18). El resto de las señales presentan un desplazamiento en general de  $5\text{ cm}^{-1}$ . Esta metodología se puede aplicar para alcoholes primarios y secundarios.

Los ditiésteres basados en ácido tioglicólico se han utilizado como precursores a otros agentes RAFT. La reacción de intercambio de tioles es fácil y proporciona nuevos ditiésteres pero con diferente grupo R, por ejemplo:

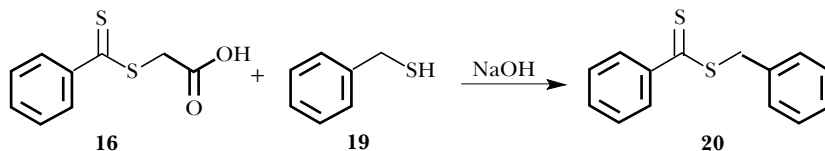
*Síntesis de ditiobenzoato de bencilo.* En un matraz bola de tres bocas (500 mL) equipado con agitación magnética y condensador, en atmósfera inerte se colocó una solución de NaOH (0.01 M) y ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico (16) (2 g, 28.6 mmol), hasta disolverse por completo el agente RAFT, posteriormente se colocó bencilo mercaptano (19) (2.3 g, 18.5 mmol) (Esquema 5). La reacción se dejó por 15 h a reflujo con agitación constante. Al término de la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se le realizó lavados con una solución de NaOH ( $3 \times 200$  mL) y agua ( $2 \times 200$  mL). El producto fue secado con  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$  por 24 h. El producto filtrado se secó a  $30^\circ\text{C}$  y a presión reducida por 24 h. Esta metodología

se puede emplear para otros tioles, tales como 2-metil-propanatiol, bencenotiol, dodecanotiol, entre otros.

**Figura 4**  
**FTIR de agentes de RAFT: a) ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico;**  
**b) ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico etiléster**

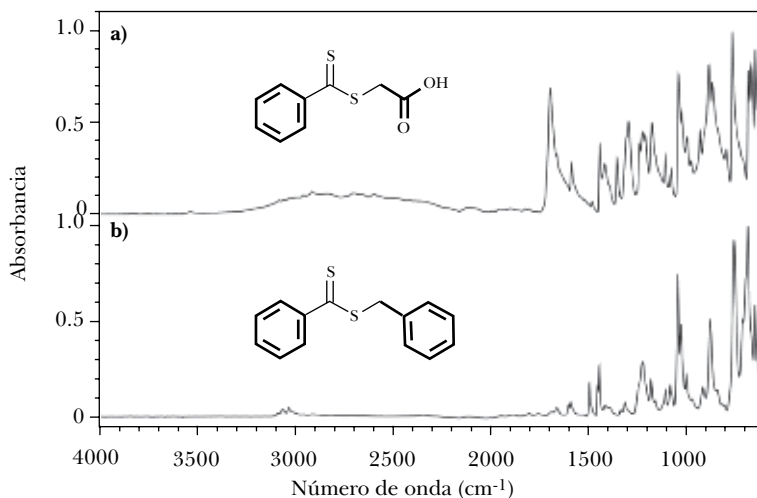


**Esquema 5**  
**Síntesis del ditiobenzato de bencilo por intercambio de tioles**



En la caracterización de FTIR del agente RAFT (20) se observa que el intercambio de tioles se llevó a cabo con éxito, al no observarse la banda correspondiente al grupo funcional OH y éster (carbonilo y C-O).

**Figura 5**  
**FTIR de agentes RAFT: a) ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico;**  
**b) ditiobenzoato de bencilo**



## 1.4 Arquitecturas

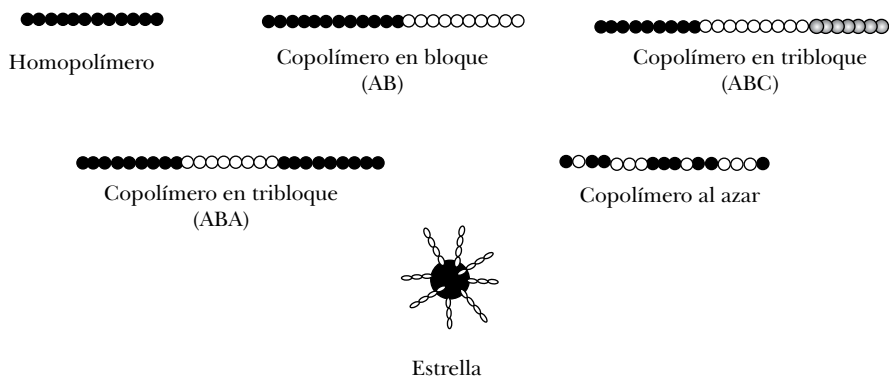
La polimerización RAFT es uno de los métodos más ampliamente estudiados de la polimerización radicalica viviente/controlada que se ha utilizado para obtener vía síntesis química arquitecturas moleculares complejas de materiales poliméricos, debido a los grupos funcionales que se le pueden agregar al agente RAFT por las transformaciones de los extremos del polímero o incorporando diferentes monómeros en el macro-RAFT y la combinación con otras técnicas de polimerización, tales como apertura de anillo (ROP, por sus siglas en inglés: *ring-opening polymerization*), policondensación, ATRP y NMP. Además con RAFT también es posible diseñar y sintetizar polímeros con grupos funcionales ubicados estratégicamente. Algunos ejemplos de arquitecturas complejas (Figura 6) son copolímeros (bloque, tribloque, azar, multibloque, etc.), ramificados o injertos, estrellas y dendrímeros, entre otros (Moad, 2006: 661).

### 1.4.1 Macro-RAFT

La polimerización RAFT se ha utilizado para polimerizar una amplia variedad de monómeros, tales como estireno, met(acrílicos), met(acrilamidas), isopreno,

vinílicos (acetato de vinilo, vinil piridina, etc.) y monómeros dialílicos. Además, la polimerización RAFT se puede llevar a cabo en diferentes condiciones, tales como temperatura, presión, medios homogéneos (disolventes orgánicos) y medios heterogéneos (emulsiones y miniemulsiones), entre otras (Boyer *et al.*, 2011: 551).

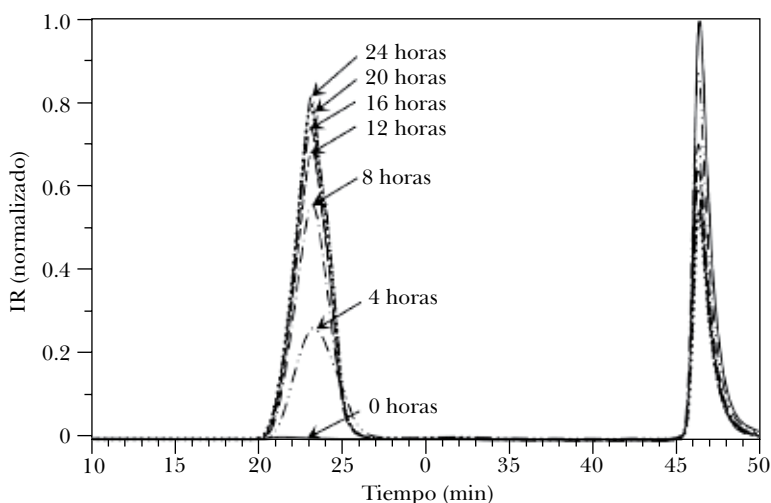
**Figura 6**  
**Ejemplos de arquitecturas de los polímeros**



La síntesis de un macro-CTA se puede llevar a cabo en un matraz Schlenk, matraz de tres bocas, ampollita u otro medio que permita tener condiciones de atmósfera inerte. El procedimiento experimental para el sellado de una ampollita es el siguiente: en una ampollita se vertió una solución del monómero, agente de transferencia de cadena, iniciador y disolvente; posteriormente se colocó en una manguera recubierta de aluminio y se transfirió gas argón, a continuación se sumergió la ampollita en un baño de hielo seco/acetona hasta que solidificó la solución. Se retiró la ampollita del baño hielo seco/acetona y se cerró la válvula de gas argón, después se aplicó presión reducida. Se dejó con presión reducida hasta que la solución alcanzó la temperatura ambiente y se inyectó argón, formando un ciclo. El ciclo se repitió por dos veces más. Al final de los ciclos la ampollita se colocó en un vaso precipitado con hielo seco y se selló a presión reducida. La ampollita sellada se sacó del baño de hielo seco y una vez que la ampollita alcanzó la temperatura ambiente se introdujo en un baño de aceite con agitación magnética. Una vez alcanzado el tiempo de polimerización, la ampollita es colocada en un baño de hielo seco/acetona, procediendo a la purificación del producto.

La polimerización del metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) se llevó a cabo en una ampollita de 50 mL provista con agitador magnético, se disolvió HEMA (6.0917 g, 0.046 mol), 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico) (0.003 g, 0.012 mmol), ácido 4-ciano-4-[(tiobenzilo)sulfanilo] pentanoico (0.046 g, 0.167 mmol) en *N,N* dimetilformamida (40 mL). A partir de las concentraciones de HEMA (1.17 M) y el agente RAFT ( $2.67 \times 10^{-4}$ ) se puede predecir el peso molecular en número utilizando la ecuación 1. Otra variable requerida de la ecuación 1 es la conversión, que se puede determinar mediante un estudio cinético de la polimerización o asumir una conversión al 100% y después de la polimerización se determina y se ajusta el valor de la ecuación 1.

**Figura 7**  
**Cinética de polimerización del macro-CTA**  
**de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)**



La HEMA ha sido polimerizada por ditioésteres y tritiocarbonatos. El efecto de las impurezas del ditiobenzato de cumilo en polimerización de HEMA por la técnica RAFT fue estudiado por Plummer *et al.* (2006: 3878), observando un tiempo de inhibición con las muestras que no había sido rigurosamente purificado por HPLC o que hayan sido almacenadas durante un poco tiempo (<3 meses) en condiciones de refrigeración a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En la caracterización por FT-IR de la muestra PHEMA, se identificaron las siguientes bandas importantes: 3421 banda ancha del grupo O-H, 2928  $\text{cm}^{-1}$  estiramiento asimétrico/simétrico del C-H del metileno, 1719  $\text{cm}^{-1}$  estiramiento del carbonilo C=O del grupo funcional éster, 1071  $\text{cm}^{-1}$  grupo C-O del éster. El infrarrojo se realizó en ATR.

Una cinética de la polimerización del macro-CTA de HEMA se realizó con la metodología descrita anteriormente y se caracterizó por cromatografía de permeación en gel. Los tiempos evaluados la cinética fueron 0, 4, 8, 12, 16, 20 y 24 h. En la Figura 7 se observa los cromatogramas de la cinética de la polimerización del macro-CTA de poli(metacrilato de 2-hidroxiethyl), los cuales presentan dos picos con tiempo de retención a 23 min y 47 min, asociados al polímero y al monómero, respectivamente. El pico correspondiente al polímero presenta un incremento de la concentración y de peso molecular con respecto al tiempo de polimerización.

La polimerización RAFT de MMA se ha llevado a cabo con diferentes agentes de transferencia de cadena. Se ha demostrado que la elección adecuada de los grupos sustituyentes R y Z es fundamental en la polimerización RAFT de MMA. Los mejores grupos de Z que proveen un control del peso molecular, en el caso de los ditioésteres, son los aromáticos, tritiocarbonatos ( $Z=\text{tioalquilo}$ ) y determinados agentes RAFT activados de ditiocarbamatos ( $Z=\text{pirrol}$ ). Ditioésteres con grupo Z alquilo o aralquilo y derivados, ditiocarbamatos inactivos y xantatos presentan un pobre o carece de control de la polimerización RAFT de MMA.

La polimerización de metacrilato de metilo se llevó a cabo en un matraz Schlenk con agitador magnético y atmósfera inerte, se colocó metacrilato de metilo (4.1553 g, 0.041 mol), 4,4'-azobis-(ácido 4-cianopentanoico) (0.017 g, 0.063 mmol), ditiobenzoato de *t*-butilo (0.0222 g, 0.079 mmol) en 1,4-dioxano (20 mL). La polimerización de MMA se procedió a 70 °C, por 24 h.

En la caracterización del FT-IR del poli(metacrilato de metilo), se identificaron las siguientes bandas importantes: 2994  $\text{cm}^{-1}$  estiramiento asimétrico/simétrico del C-H del metilo, 2948  $\text{cm}^{-1}$  estiramiento asimétrico/simétrico del C-H del metileno, 2840  $\text{cm}^{-1}$  estiramiento asimétrico/simétrico del C-H del metilideno, 1719  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo, 1483  $\text{cm}^{-1}$  flexión asimétrico/simétrico del C-H del metilo, 1139  $\text{cm}^{-1}$  se muestra una banda que se le asigna al enlace C-O.

La selección adecuada del agente RAFT, monómero y condiciones de la reacción es imprescindible para lograr buen control sobre la polimerización y por lo tanto, de la producción de poliméricos definidos. Muchos de los problemas que pueden asociarse con la polimerización RAFT (pobre control, retardación, etc.) pueden evitarse con una modificación de las condiciones de polimerización y con una cuidadosa selección de los agentes RAFT, debido a que su efectividad

es determinada por los sustituyentes *R* y *Z* (Moad *et al.*, 2008: 1133). El grupo *Z* influye fuertemente en la velocidad de adición de los radicales del doble enlace C=S y estabilización del radical intermedio formado. El orden descendente de los agentes RAFT de acuerdo con la velocidad de adición es ditioéster > tritiocarbonato > xantatos > ditiocarbamatos. Los compuestos orgánicos con estructura ditioéster y tritiocarbonato polimerizan monómeros como aromáticos vinílicos (estireno, vinilpiridina...), metacrílicos (metacrilato de metilo, ácido metacrílico, metacrilamida...), acrílicos (acrilato de butilo, ácido acrílico, acrilamida, acrilonitrilo...). Los xantatos y ditiocarbonatos polimerizan monómeros menos reactivos como ésteres vinílicos (acetato de vinilo), amidas vinílicas (*N*-vinilpirrolidona). El grupo *R* debe ser un buen grupo saliente de radicales libres y debe ser capaz de reiniciar el mecanismo de polimerización de radicales libres.

#### 1.4.2 Copolímeros en bloque

Los copolímeros en bloque son obtenidos comúnmente por dos metodologías: a) reacción entre dos polímeros telequéticos y b) extensión de cadena.

El copolímero en bloque a través de la extensión de la cadena (secuencia de monómeros) parte del polímero que contiene el grupo final ditioéster (macro-CTA) también llamado agente macro-RAFT. Es un proceso simple el iniciar una polimerización de un monómero en presencia de un agente de macro-CTA resultando en la formación de copolímeros en bloque de tipo AB. El agente macro-CTA asume un papel similar como el agente CTA de bajo peso molecular durante la homopolimerización. El mecanismo RAFT para la síntesis de copolímeros en bloque (Esquema 6) es similar al de la homopolimerización. El monómero B reacciona con el radical primario previamente del iniciador, formando el radical propagante  $P_{BI}$ , el cual se adiciona al macro-CTA (11), formando el radical intermedio (21), posteriormente se fragmenta, proporcionando una cadena polimérica inactiva (22) y el radical propagante  $P_{AB}$ , donde se propaga el monómero B.  $P_{AB}$  se acopla a la cadena polimérica inactiva (22), formando el radical intermediario (23), el cual se fragmenta para formar el copolímero en bloque (24) de tipo AB (York *et al.*, 2008: 1018; Vega-Rios *et al.*, 2011: 21).

La síntesis del poliestireno-*b*-poli(*N*-isopropilacrilamida) se llevó a cabo a través de la extensión de la cadena en un matraz Schlenk provisto con agitador magnético, se disolvió macro-CTA de poliestireno con  $M_n=18,500$  g/mol (1.3707 g, 0.0196 mmol), 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (1 mg, 0.0060 mmol) y *N*-isopropilacrilamida (1.52 g, 13 mmol) en 1,4-dioxano (40 mL). La solución se desgasificó y se mezcló por 5 h, posteriormente se colocó en un baño de aceite a 70 °C por 48 h.



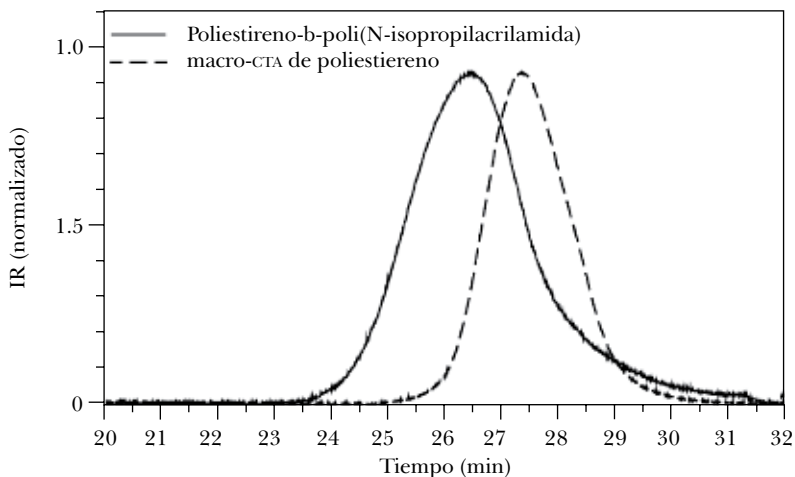


límero en bloque y su macro-CTA; es decir, el macro-CTA tiene un crecimiento en su peso molecular. En un caso ideal, el peso molecular incrementa linealmente con la conversión y puede predecirse usando una relación entre la concentración del segundo monómero y la concentración del macro-CTA y conversión del monómero (ecuación 2).

$$M_{n, \text{teórico}} = \frac{[M_B]_0 \times M_{w, \text{mon}B} \times \rho}{[\text{macro-CTA}]_0} + M_{n, \text{macro-CTA}} \quad (2)$$

donde,  $M_{n, \text{teórico}}$  es el peso molecular del copolímero en bloque;  $[M_B]_0$  y  $[\text{macro-CTA}]_0$  son las concentraciones del segundo monómero y macro-CTA,  $M_{\text{mon}}$  y  $M_{n, \text{macro-CTA}}$  son los pesos moleculares del segundo monómero y del macro-CTA, respectivamente,  $\rho$  es la conversión del copolímero en bloque.

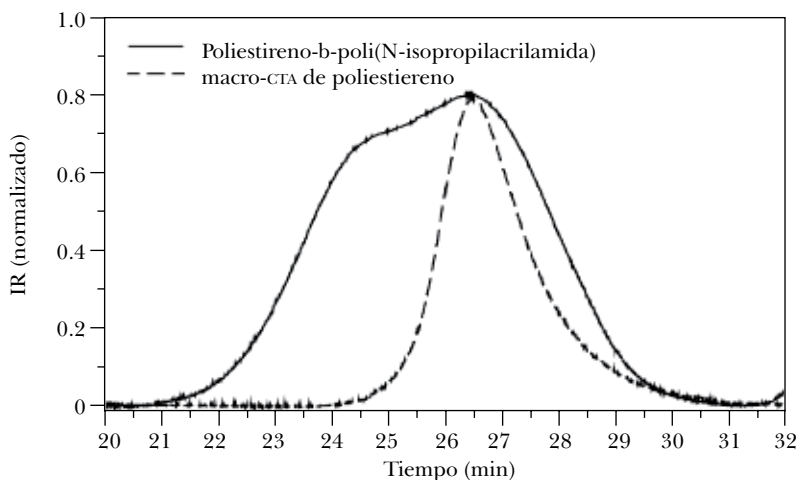
**Figura 8**  
**GPC del poliestireno-b-poli(N-isopropilacrilamida)**  
**y macro-CTA de poliestireno**



Uno de los problemas que se tienen en los copolímeros en bloques por extensión de la cadena, son las impurezas tales como homopolímeros que dan lugar a desviaciones del peso molecular calculado y el orden de la secuencia de los monómeros al polimerizar (Vega Ríos *et al.*, 2011: 21). De hecho, dependiendo de las condiciones de polimerización, el polímero muerto se puede encontrar y ser eliminado del copolímero de bloque por purificación. En muchos casos, los

homopolímeros tienen propiedades de solubilidad significativamente diferentes que el copolímero en bloque correspondiente. Una precipitación cuidadosa permite la eliminación del homopolímero generado durante la extensión de la cadena. En la Figura 9 se observa los cromatogramas de un crudo de copolímero en bloque de poliestireno-*b*-poli(*N*-isopropilacrilamida) y macro-CTA de poliestireno purificado, cabe señalar que la síntesis del copolímero en bloque se llevó a cabo a partir de un macro-CTA de poliestireno de 30,000 g/mol con condiciones de polimerización diferentes a las anteriores descritas. En la Figura 9 se puede observar los problemas descritos anteriormente de la metodología de extensión de cadena, se puede apreciar que la síntesis del copolímero en bloque presenta dos productos, macro-CTA de poliestireno y poliestireno-*b*-poli(*N*-isopropilacrilamida). Sin embargo, aunque se llegó a purificar el copolímero en bloque, el rendimiento que se obtendrá de esta síntesis es bajo y es necesario plantear nuevas condiciones de polimerización del copolímero en bloque.

**Figura 9**  
**GPC del poliestireno-*b*-poli(*N*-isopropilacrilamida)**  
**y macro-CTA de poliestireno**



Una gama de copolímeros en bloque han sido sintetizados, utilizando con éxito la técnica RAFT. En las estructuras se incluyen bloques sensibles a la temperatura y al pH, bloques iónicos (catiónicos y aniónicos), bloques neutrales, entre otros. Los copolímeros en bloque, que contiene un bloque de PNIPAAm (sensibles a

la temperatura) sintetizados por la técnica RAFT se observan en la Tabla 1 (Stenzel, 2008: 331).

Los copolímeros anfifílicos tipo copolímeros en bloque tienen unidades hidrofóbicas e hidrofílicas debido a la capacidad de formación de micelas, que tienen potencial aplicación como estabilizadores, liberadores de fármacos, floculantes y emulsificadores, etc. Los copolímeros anfifílicos tipo bloque son también importantes ya que ofrecen una estabilización estérica a las partículas que rodean, creando un escudo hidrófilo que rodea a las partículas.

Una cuestión importante es la estabilidad del grupo final del ditioéster. Mientras que el agente de macro-CTA puede haber sido elaborado de una manera óptima de un punto de vista cinético, la destrucción del grupo terminal RAFT puede dar lugar a más polímero muerto. Varias investigaciones han demostrado la pérdida de la actividad RAFT, bajo la influencia del calor (Xu *et al.*, 2006: 3753), luz UV (Quinn *et al.*, 2002: 7620), ciertos valores de pH (Albertin *et al.*, 2004: 7530) y disolventes que contienen especies oxidantes como el dioxano o tetrahidrofurano (THF) (Vana *et al.*, 2002: 4032). Las influencias potencialmente pueden conducir a la destrucción del ditioéster durante la polimerización, el almacenamiento o la purificación a través de precipitación o diálisis.

Los peróxidos pueden ser responsables de la destrucción del grupo terminal RAFT, especialmente en disolventes, que se conocen como generadores de peróxidos como el dioxano y THF. Un polímero RAFT generado en una solución de THF, con el tiempo pierde su color debido al intercambio de un átomo de azufre en el grupo final ditioéster, por el oxígeno que resulta en un grupo terminal inactivo (Vana *et al.*, 2002: 4032).

**Tabla 1**  
**Copolímeros en bloque que contiene poli(N-isopropilacrilamida)**

<i>Primer bloque</i>	<i>Segundo bloque</i>	<i>Agente RAFT</i>	<i>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></i>	<i>T (°C)</i>	<i>Disolvente</i>
NIPAAm	AAEM		1.19	60	Acetato de etilo
DMAEMA	NIPAAm		1.14	70	1,4-dioxano
NIPAAm	DMA		1.20	60	1,4-dioxano
NIPAAm	NAP		1.22	70	Tolueno
MMA	NIPAAm		1.20	70	Tolueno
NIPAAm	MMA		1.50		
DMA	NIPAAm		1.20	25	Agua
BzMA	NIPAAm/DMA		1.20	70	Benceno
NIPAAm <i>t</i> -BMA	St NIPAAm		1.34 1.13	60	1,4-dioxano
NIPAAm NIPAAm	St HEA		1.17 1.15	75	THF
AGA	NIPAAm		1.26	60	Agua/DMSO
DMA	NIPAAm		1.22	25	Agua, pH=4.8
NIPAAm	MAA		1.30	60	Metanol
NIPAAm	AA		1.15	60	Metanol
NIPAAm	DEAEMA		1.09	80	1,4-dioxano

AA=ácido acrílico, AAEm=metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, AGA=glucosamina de acrililo, DMAEMA=metacrilato de dimetilamino etilo, DMA=*N,N* dimetil acrilamida, HEA=Acrilato de 2-hidroxietilo, DEAEMA=metacrilato de dietilamino, BzMA=metacrilato de bencilo, *t*-BMA=metacrilato de *t*-butilo.

Los copolímeros en multibloques se pueden formar usando un número sin fin de enfoques. Por ejemplo, los copolímeros de tres bloques se pueden obtener con metodologías de extensión cadena, a partir de un copolímero en dibloques. Una segunda metodología utiliza dos agentes RAFT unidos covalentemente (ya sea a través del grupo *Z* o del grupo *R*), mientras que el tercer enfoque introduce un agente RAFT que posee dos grupos *R* (el grupo *Z* de serie en el agente RAFT está ausente). Al igual que la síntesis del copolímero en bloque presenta el mismo problema durante la polimerización y purificación.

### 1.4.3 Estrellas poliméricas

La ramificación de polímeros de una manera controlada permite la formación de arquitectura más complejas, tales como estrellas poliméricas, dendrímeros, etc. Una estrella polimérica tiene una estructura en tres dimensiones que consta de múltiples polímeros lineales (brazos) que emanan del centro de la estrella (núcleo). La densidad estructural de la estrella polimérica disminuye a medida que nos movemos más lejos de la porción central, a lo largo de los brazos, hacia la superficie exterior de la estrella. Los dendrímeros, que a menudo se comparan con polímeros de estrella como sus análogos más semejantes y uniformes, en realidad tienen la propiedad inversa de tener una mayor densidad estructural hacia la periferia de la estructura y la densidad más baja en el centro. También hay que señalar que las estrellas poliméricas se consideran en general más fáciles de sintetizar que los dendrímeros, que se sintetizan por múltiples etapas laboriosas. Además, las estrellas poliméricas están consideradas como una estructura estable, debido a que se forman por enlace químico de tipo covalente y no por fuerzas físicas, como en el caso de las micelas poliméricas. Algunas de las propiedades de una estrella, como la temperatura de transición y sensibilidad al pH, son semejantes a las de cadenas lineales, pero la viscosidad intrínseca es menor para las estrellas poliméricas de igual peso que la cadena lineal.

La síntesis de una estrella polimérica mediante polimerización radicalica viviente/controlada a menudo se clasifica en dos metodologías. La primera metodología “núcleo–primero”, este método consiste en utilizar un agente multifuncional que sea iniciador/moderador de la polimerización, de tal manera que las cadenas en crecimiento se unan al agente multifuncional. Aquí se utiliza un agente de transferencia de cadena que contiene un número determinado de grupos terminales funcionales (cuatro tritiocarbonatos). Esta molécula sufre una fragmentación en uno de los enlaces carbono–azufre de cada tritiocarbonato, la fragmentación ocurre de manera que se forme el radical más estable, formando una estrella con el mismo número de brazos como el inicio de sitios. La segunda

ruta general es el llamado enfoque “brazo-primer”, en este caso se utiliza un agente entrecruzante multifuncional, que se hace reaccionar con polímeros lineales que contienen un grupo funcional terminal que es complementario al del agente entrecruzante (Mayadunne *et al.*, 2003: 1505).

### **1.5 El futuro de la polimerización RAFT**

Uno de los desafíos que presenta la polimerización RAFT es su aplicación a gran escala en la industria, desde el punto de vista del proceso no difiere mucho de la técnica de polimerización radicalica. Las industrias que requieren un control específico sobre el polímero serán los primeros en adoptar la polimerización RAFT como un proceso a gran escala. Sin embargo, el alto costo de los agentes RAFT ha sido una limitante, pero es probable que disminuyan los costos de producción de los agentes RAFT, cuando se obtengan para aplicaciones de un proceso industrial, y a disposición de un mayor número de empresas, lo que ayuda a desarrollar aplicaciones industriales a gran escala. También hay que señalar la situación de las patentes del proceso RAFT; actualmente, casi todas las variantes del proceso RAFT, así como la química relacionada con MADIX, se encuentran protegidos por patentes con derechos de autor a empresas (por ejemplo, DuPont, Rhodia) y grupos de investigación (por ejemplo, CSIRO), restringiendo así el uso comercial libre del proceso, a pesar que las licencias están disponibles. La patente original Dupont–CSIRO de la polimerización RAFT tiene vencimiento el 2018, emergiendo posterior a este año una nueva revolución en polímeros con aplicación de la polimerización RAFT a nivel industrial, con una innovación de nuevos materiales en el mercado obtenidos a nivel laboratorio desde su nacimiento (Barner-Kowollik *et al.*, 2008: 5715).

#### REFERENCIAS

- Albertin, L., M. Stenzel, C. Barner-Kowollik, L. J. R. Foster y T. P. Davis (2004). “Well-Defined Glycopolymers from RAFT Polymerization: Poly(methyl 6-O-Methacryloyl-R-D-Glucoside) and Its Block Copolymer with 2-Hydroxyethyl Methacrylate”, en *Macromolecules*, vol. 37, pp. 7530-7537.
- Barner-Kowollik, C., M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, T. Fukuda, A. Goto, B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. Mclary, G. Moad, M. J. Monteiro, R. D. Sanderson, M. P. Tonge y P. Vana (2006). “Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization. I. The Current Situation”, en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 44, pp. 5809-5831.

- Barner-Kowollik, C., y S. Perrier (2008). "The Future of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization", en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 46, pp. 5715-5723.
- Baskaran, D., y A. H. E. Muller (2007). "Anionic Vinyl Polymerization. 50 Years After Michael Szwarc", en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 173-219.
- Boyer, C., A. Granville, T. P. Davis y V. Bulmus (2009). "Modification of RAFT-Polymers via Thiol-Ene Reactions: A General Route to Functional Polymers and New Architectures", en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 47, pp. 3773-3794.
- Boyer, C., J. Liu, L. Wong, M. Tippet, V. Bulmus y T. P. Davis (2008). "Stability and Utility of Pyridyl Disulfide Functionality in RAFT and Conventional Radical Polymerizations", en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 46, pp. 7207-7224.
- Boyer, C., M. H. Stenzel y T. P. Davis (2011). "Building Nanostructures Using RAFT Polymerization", en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 49, pp. 551-595.
- Braunecker, W. A., y K. Matyjaszewski (2007). "Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives" en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 93-146.
- Buback, M. y P. Vana (2006). "Mechanism of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization: A Missing Reaction Step", en *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, pp. 1299-1305.
- Charmot, D., P. Corpart, H. Adam, S. Z. Zard, T. Biadatti y G. Bouhadir (2000). "Controlled Radical Polymerization in Dispersed Media", en *Macromol. Symp.*, vol. 150, pp. 23-32.
- Chen, M., G. Moad y E. Rizzardo (2009). "Thiocarbonylthio End Group Removal from RAFT-Synthesized Polymers by a Radical-Induced Process", en *Macromolecules*, vol. 40, núm. 13, pp. 6704-6714.
- Chernikova, E., A. Morozov, E. Leonova, E. Garina, V. Golubev, C. Bui y B. Charleux (2004). "Controlled Free-Radical Polymerization of N-Butyl Acrylate by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer in the Presence of Tert-Butyl Dithiobenzoate. A Kinetic Study", en *Macromolecules*, vol. 37, núm. 17, pp. 6329-6339.
- Chiefari, J., Y. K. (B.) Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo y S. H. Thang (1998). "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process", en *Macromolecules*, vol. 31, núm. 16, pp. 5559-5562.
- Chong, B., G. Moad, E. Rizzardo, M. Skidmore y S. H. Thang (2006). "Thermolysis of RAFT-Synthesized Poly(methyl Methacrylate)", en *Aust. J. Chem.*, vol. 59, pp. 755-762.

- Chong, Y. K., G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang (2007). "Thiocarbonylthio End Group Removal from RAFT-Synthesized Polymers by Radical-Induced Reduction" en *Macromolecules*, vol. 40, núm. 13, pp. 4446-4455.
- Cortez-Lemus, N. A., A. Licea-Claveríe y R. Salgado-Rodríguez (2010). "Preparation of  $\alpha$ ,  $\omega$ -telechelic hexyl acrylate polymers with -OH, -COOH, and -NH<sub>2</sub> functional groups by RAFT", en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 48, pp. 3033-3051.
- Darling, T. R., T. P. Davis, M. Fryd, A. A. Gridnev, D. M. Haddleton, S. D. Ittel, Jr. R. R. Matheson, G. Moad y E. Rizzardo (2000). "Living Polymerization: Rationale for Uniform Terminology", en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 38, pp. 1706-1708.
- Goto, A. y T. Fukuda (2004). "Kinetics of Living Radical Polymerization", en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, pp. 329-385.
- Jenkins, A. D., R. G. Jones y G. Moad (2010). "Terminology for Reversible-Deactivation Radical Polymerization Previously Called 'Controlled' Radical or 'Living' Radical Polymerization (IUPAC Recommendations 2010)", en *Pure and Appl. Chem.*, vol. 82, pp. 483-491.
- Keddie, D. J., G. Moad, E. Rizzardo y S. H. Thang (2012). "RAFT Agent Design and Synthesis", en *Macromolecules*, vol. 45, pp. 5321-5342.
- Kim, B. J., S. Given-Beck, J. Bang, C. J. Hawker y E. J. Kramer (2007). "Importance of End-Group Structure in Controlling the Interfacial Activity of Polymer-Coated Nanoparticles", en *Macromolecules*, vol. 40, pp. 1796-1798.
- Krstina, J., G. Moad, E. Rizzardo y C. L. Winzor (1995). "Narrow Polydispersity Block Copolymers by Free-Radical Polymerization in the Presence of Macromonomers" en *Macromolecules*, vol. 28, pp. 5381-5385.
- Legge, T. M., A. T. Slark y S. Perrier (2006). "Thermal Stability of Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer/Macromolecular Architecture Design by Interchange of Xanthates Chain-Transfer Agents", en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 44, pp. 6980-6987.
- Lewis, S. N., J. J. Miller y S. Winstein (1972). "1, 2 Migrations in Alkyl Radicals", en *J. Org. Chem.*, vol. 37, pp. 1478-1485.
- Lowe, A.B. y C. L. McCormick (2007). "Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Radical Polymerization and the Synthesis of Water-Soluble (Co)Polymers Under Homogeneous Conditions in Organic and Aqueous Media" en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 283-351.
- Matyjaszewski, K., (1996). "Controlled Radical Polymerization" en *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 1, núm. 6, pp. 769-776.
- Matyjaszewski, K. (2000). "Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations" en K. Matyjaszewski (coord.), *Controlled/Living Ra-*



- dical Polymerization Progress in ATRP, NMP and RAFT*, ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington DC, pp. 2-26.
- Matyjaszewski, K. Matyjaszewski, K. y T. P. Davis (cords.) (2002). "General Concepts and History of Living Radical Polymerization", en *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Nueva York, pp. 398-399.
- Matyjaszewski, K. y A. H. E. Müller (1997). "Naming of Controlled, Living and 'Living' Polymerizations" en *Polym. Prepr.*, vol. 38, núm. 1, pp 6-9.
- Mayadunne, R. T. A., J. Jefferey, G. Moad y E. Rizzardo (2003). "Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization): Approaches to Star Polymers", en *Macromolecules*, vol. 36, núm. 5, pp. 1505-1513.
- Moad, G., (2006). "The Emergence of RAFT Polymerization" en *Aust. J. Chem.*, vol. 59, núm. 10, pp. 661-662.
- Moad, G. y C. Barner-Kowollik (cords.) (2008). "The Mechanism and Kinetics of the RAFT Process: Overview, Rates, Stabilities, Side Reactions, Product Spectrum and Outstanding Challenges" en *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, pp. 77-78.
- Moad, G., E. Rizzardo y S. H. Thang (2005). "Living Radical Polymerization by the RAFT Process", en *Aust. J. Chem.*, vol. 58, pp. 379-410.
- Moad, G., E. Rizzardo y S. H. Thang (2006). "Living Radical Polymerization by the RAFT Process. A First Update", en *Aust. J. Chem.*, vol. 59, pp. 669-692.
- Moad, G., E. Rizzardo y S. H. Thang (2008). "Toward Living Radical Polymerization", en *Accounts of Chemi. Res.*, vol. 41, pp. 1133-42.
- Moad, G., E. Rizzardo y S. H. Thang (2009). "Living Radical Polymerization by the RAFT Process. A Second Update", en *Aust. J. Chem.*, vol. 62, pp. 1402-1472.
- Moad, G., E. Rizzardo y S. H. Thang (2011). "End-Functional Polymers, Thiocarbonylthio Group Removal/Transformation and Reversible Addition-Fragmentation-Chain Transfer (RAFT) Polymerization" en *Polym. Inter.*, vol. 60, pp. 9-25.
- Moad, G., Y. K. Chong, R. Mulder, E. Rizzardo, S. H. Thang y K. Matyjaszewski (cords.) (2009). "New Features of the Mechanism of RAFT Polymerization", en *In Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, pp. 3-18.
- Odian, G., (coord) (2004). *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, pp. 198-249.

- O'Reilly, R. K., M. J. Joralemon, C. J. Hawker y K. L. Wooley (2006). "Facile Syntheses of Surface-Functionalized Micelles and Shell Cross-Linked Nanoparticles" en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 44, pp. 5203-5217.
- Postma, A., T. P. Davis, G. Moad y M. S. O'Shea (2005). "Thermolysis of RAFT-Synthesized Polymers. A Convenient Method for Trithiocarbonate Group Elimination", en *Macromolecules*, vol. 38, núm. 13, pp. 5371-5374.
- Plummer, R., D. J. T. Hill y A. K. Whittaker (2006). "DOSY NMR Studies of Chemical Exchange Behavior of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate)", en *Macromolecules*, vol. 39, pp. 3878-3889.
- Quinn, J. F., L. Barner, C. Barner-Kowollik, E. Rizzardo y T. P. Davis (2002). "Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization Initiated with Ultraviolet Radiation", en *Macromolecules*, vol. 35, núm. 20, pp. 7620-7627.
- Rizzardo, E., M. Cheng, B. Chong, G. Moad, M. Skidmore y S. H. Thang (2007). "RAFT Polymerization: Adding to the Picture", en *Macromol. Symp.*, vol. 248, pp. 104-116.
- Stenzel, M. H. y C. Barner-Kowollik (cords.) (2008). "Complex Architecture Design via the RAFT Process: Scope, Strengths and Limitations" en *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, pp. 331-332.
- Tasdelen, M. A., M. U. Kahveci y Y. Yagci (2011). "Telechelic Polymers by Living and Controlled/Living Polymerization Methods", en *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, pp. 455-567.
- Vana, P., L. Albertin, L. Barner, T. P. Davis y C. Barner-Kowollik (2002). "Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization: Unambiguous End-Group Assignment via Electrospray Ionization Mass Spectrometry" en *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, vol. 40, pp. 4032-4037.
- Vega Ríos, A. y Á. Licea Claverie (2011). "Controlled Synthesis of Block Copolymers Containing N-Isopropylacrylamide by Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Polymerization", en *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 55, pp. 21-32.
- Vogt, A. P. y B. S. Sumerlin (2008). "Tuning the Temperature Response of Branched Poly(N-Isopropylacrylamide) Prepared by RAFT Polymerization", en *Macromolecules*, vol. 41, pp. 7368-7373.
- Xu, J., J. He, D. Fan, W. Tang y Y. Yang (2006). "Thermal Decomposition of Dithioesters and Its Effect on RAFT Polymerization" en *Macromolecules*, vol. 39, pp. 3753-3759.
- York, A. W., S. E. Kirkland y C. L. McCormick (2008). "Advances in the Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers via RAFT Polymerization: Stimuli-Responsive Drug and Gene Delivery" en *Advan. Drug Delivery Rev.*, vol. 60, pp. 1018-36.

# CAPÍTULO 6

## POLIMERIZACIÓN POR TRANSFERENCIA DE CADENAS POR ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE, PROCESO RAFT. QUÍMICA COMPUTACIONAL

*Isis Rodríguez Sánchez,\*<sup>1</sup> Alejandro Vega Ríos<sup>2</sup>  
y Erasto Armando Zaragoza Contreras<sup>2</sup>*

### INTRODUCCIÓN

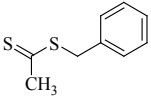
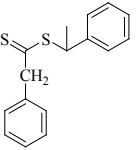
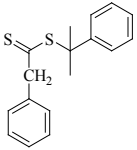
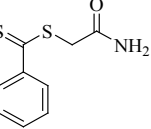
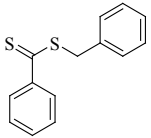
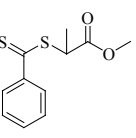
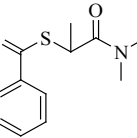
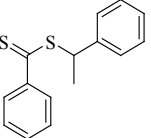
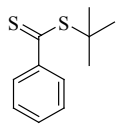
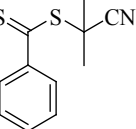
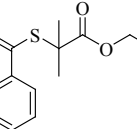
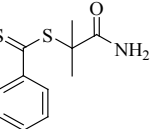
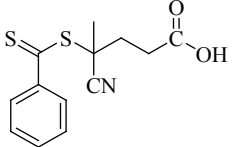
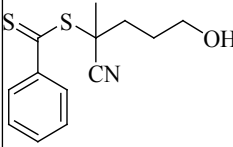
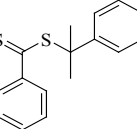
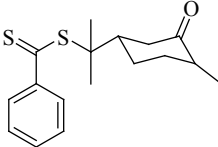
La química computacional es una herramienta importante capaz de predecir el comportamiento teórico de un compuesto en particular y de encontrar la solución a problemas químicos. Estas soluciones se basan en ecuaciones matemáticas que describen el comportamiento de los electrones. También predicen las estructuras y las reacciones numéricamente, basándose en gran parte en las leyes fundamentales de la física, de manera que es posible estudiar un fenómeno realizando cálculos en una computadora en lugar de examinar las reacciones y compuestos en el laboratorio. Esto permite a los investigadores la evaluación de materiales completamente novedosos y la exploración de los efectos que causarían en un material conocido, la modificación de su estructura o sustitución de alguno de sus componentes, facilitando su síntesis en un laboratorio (Foresman *et al.*, 1993: 1). De tal manera que el sistema de polimerización, empleando metodologías como la polimerización viviente controlada por adición- fragmentación RAFT, es una atractiva reacción química que puede ser analizada con este tipo de herramientas, como en el caso de 28 agentes de transferencia de cadena (véase Tabla 1), que fueron analizados con la Teoría de los Funcionales de la Densidad.

<sup>1</sup> Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingenierías Campus Guanajuato, Instituto Politécnico Nacional. Departamento de Formación Profesional Específica. Av. Mineral de Valenciana No. 200, Col. Fracc. Puerto Interior, Silao de la Victoria, Guanajuato, México, C.P. 36275.

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120. Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih. C.P. 31109.

\* <isis\_rodriguez\_sanchez@hotmail.com>. Tel.: (472) 748 4686.

**Tabla 1**  
**Agentes de transferencia de cadena comúnmente empleados en la**  
**polimerización RAFT**

			
DE-1	DE-2	DE-3	DE-4
Benciditioacetato	1 Feniletilfenilditioacetato	Cumilfenilditioacetato	Ac. S-tiobenzoiltioglicolico
			
DE-5	DE-6	DE-7	DE-8
Benciditiobenzoato	1 Metoxicarbonil-tilditiobenzoato	NN Dimetil S tiobenzoiltiopropionamida	1 Feniltilditiobenzoato
			
DE-9	DE-10	DE-11	DE-12
t-Butilditiobenzoato	2,2, Cianopropilditiobenzoato	2,2 Etoxicarbonilpropilditiobenzoato	Ac. S-tiobenzoiltioglicolico 2
			
DE-13	DE-14	DE-15	DE-16
Ac. 4 Cianotiobenzoilsulfanilpentanoico	4, 1, 4 Cianohidroxipentilditiobenzoato	Cumilditiobenzoato	1-4,2, Metilciclohexanonil 1 metiltilditiobenzoato

DC-1	DC-2	DC-3	DC-4
2,2 S Cianopropil N N dimetilditiocarbamato	S Bencil NN dietil-ditiocarbamato	S Bencil N pirrol-carboditioato	2 Bencilpirrolidona carboditioato
DC-5	DC-6	XT-1	XT-2
2, 2, 1 Cianopropil-pirrolcarboditioato	Bencilimidazolindi-thioato	O Etil S bencilditiocarbonato	Xantato
XT-3	XT-4	XT-5	TT-1
1 O etilxantiletil-benceno	O - Fenil S - bencilxantato	O -Pentafluorurofenil S bencilxantato	Dibenciltritiocarbonato

DE: Ditioéster, DC: Ditiocarbamato, XT: Xantato, TT: Tritiocarbonato.

## 1. MODELOS DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional utiliza modelos (algunos métodos) para evaluar no sólo moléculas estables, sino también aquellas en estados inestables, de corta vida o de transición; de esta manera se provee información acerca de las moléculas y las reacciones, que no es posible obtener a través de la observación o procedimientos experimentales, por lo que la química computacional es un área de investigación de forma individual y a la vez un importante asistente en la experimentación.

Los programas utilizados como herramientas computacionales, como Gaussian 03 (Frisch *et al.*, G03 2004), pueden calcular la estructura y energía molecular;

así como la estructura y energías en estados de transición, frecuencias vibracionales, espectros infrarrojos, propiedades termoquímicas, energías de enlace y de reacción, orbitales moleculares, cargas atómicas, momentos multipolares, afinidades electrónicas y potenciales de ionización, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, densidades electrónicas y potenciales electrostáticos, los cuales pueden llevarse a cabo en sistemas en fase gaseosa o en solución, además en estado basal o en estados de excitación. Dentro de los métodos computacionales existe una gran variedad de procedimientos o modelos utilizados para desarrollar los cálculos de la estructura molecular y energía; estos modelos generalmente entran en dos categorías: modelos de mecánica molecular y modelos de química cuántica (métodos de estructura electrónica) (Foresman *et al.*, 1993: 1).

### 1.1 Métodos de estructura electrónica

Los métodos de estructura electrónica utilizan las leyes de la mecánica cuántica, las cuales establecen que la energía y otras propiedades relacionadas de una molécula se pueden obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger (Foresman *et al.*, 1993: 159). Pero mientras no sea posible resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas polielectrónicos, es posible asumir que las propiedades moleculares resultantes podrían reproducir exactamente los resultados experimentales correspondientes. Aunque se ha observado que las propiedades moleculares que se obtienen a partir de la solución aproximada de la ecuación de Schrödinger no son exactamente idénticas a las obtenidas experimentalmente. En efecto, con aproximaciones diferentes se podrían generar diferentes resultados.

Sin embargo, recientemente se ha ganado terreno al especificarse nuevos conjuntos de aproximaciones a la ecuación de Schrödinger para definir nuevos modelos teóricos. Conforme se vayan desarrollando nuevas y mejores aproximaciones, quizá sea posible que alguno de esos modelos teóricos pueda satisfacer un sinnúmero de condiciones deseadas. Pero mucho más importante es que tal vez se podría producir una energía única, entre otras propiedades moleculares, dando inicialmente sólo la clase y posición del núcleo, el número total de electrones y el número de electrones desapareados, con lo que se lograría evitar la intuición química. Si esto es posible, también la magnitud del error de la energía calculada incrementaría sin proporción con el tamaño molecular y describiría adecuadamente la energía de reacción de manera anticipada. Algo menos importante, pero altamente deseable, es que el modelo de energía podría representar un salto a la energía exacta (Schrödinger), es decir, sería variacional. Finalmente, un modelo necesita ser práctico, disponible a ser aplicado no sólo a sistemas simples o idealizados, sino también a problemas de interés actual (Hehre, 2003: 61).

Los métodos de estructura electrónica se caracterizan por varias aproximaciones matemáticas para su solución, las cuales se dividen en dos grandes ramas: métodos semiempíricos y métodos *ab initio*, de los cuales se observan los métodos *ab initio* y la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT (Foresman *et al.*, 1993: 159).

### 1.1.1 Métodos semiempíricos

Los cálculos semiempíricos se desarrollaron con la misma estructura general de los cálculos Hartree-Fock, los cuales contienen un Hamiltoniano y una función de onda. La ventaja de estos cálculos es que son mucho más rápidos que los cálculos *ab initio*. La desventaja de los cálculos semiempíricos es que los resultados son erráticos y se pueden predecir pocas propiedades confiables.

Dentro de las bases de los métodos semiempíricos, la información son aproximaciones o simplemente se omite completamente. Usualmente, los electrones del centro no son incluidos en el cálculo y sólo se emplea una base de cálculo mínima, así como también se omiten algunas integrales de dos electrones. Con la intención de corregir los errores introducidos por las partes excluidas en los cálculos, el método debe parametrizarse. Los parámetros para estimar los valores omitidos se obtienen mediante el ajuste apropiado de los resultados a partir de datos experimentales o cálculos *ab initio* previos; después estos parámetros se reemplazan en algunas de las integrales que fueron excluidas anteriormente.

Los resultados que pueden reproducir estos métodos son la geometría y energía (usualmente el calor de formación). Recientemente también se han incluido momentos dipolares, calores de reacción y potenciales de ionización en el conjunto de parametrización. Los cálculos semiempíricos han sido muy útiles en la descripción de química orgánica, donde se utilizan pocos elementos extensivos y han sido de tamaño moderado. Algunos métodos semiempíricos han sido ideados específicamente para describir muy bien la química orgánica.

### 1.1.2 Métodos *ab initio*

El término *ab initio* se deriva del latín “desde el comienzo”; este nombre es dado a los cálculos computacionales que se desarrollan directamente a partir de principios teóricos sin incluir datos experimentales; es decir, un cálculo mecánico cuántico aproximado es llevado a cabo empleando sólo aproximaciones matemáticas (Lewars, 2003: 385; Young, 2001: 78).

La clase más simple de cálculos *ab initio* es el cálculo Hartree-Fock (HF). Los cálculos modernos HF se han desarrollado a partir de los primeros cálculos obtenidos por Hartree en 1928. La solución de Hartree surgió de direccionar la idea

desde el punto de vista de que una solución analítica exacta de la ecuación de Schrödinger para algún átomo o molécula con más de un electrón no es posible debido a los términos de repulsión electrón-electrón (Lewars, 2003: 385).

Una de las ventajas de este método es que rompen la ecuación de Schrödinger para muchos electrones en ecuaciones de un electrón más simple. Cada una de las ecuaciones de un electrón se resuelve para producir una función de onda de un electrón más simple, denominado orbital, y una energía llamada energía de orbital. El orbital describe el comportamiento de un electrón en el campo neto del resto de los electrones (Young, 2001: 78).

Una de las limitaciones de los cálculos HF es que no incluyen la correlación electrónica. Es decir que HF toma en cuenta el efecto promedio de la repulsión electrónica, pero no la interacción electrón-electrón explícita. Dentro de la teoría HF la probabilidad de encontrar un electrón en algún punto alrededor del átomo es determinada por la distancia desde el núcleo pero no de la distancia de los otros electrones. Esto no es simple físicamente, pero ésta es la consecuencia de la aproximación de campo central, lo cual define el método HF. Existen algunos métodos que corrigen la correlación al desarrollar cálculos con HF: Teoría de perturbación de Møller-Plesset (MPn, donde n es el orden de corrección), Método de enlace de valencia generalizado (GVB), Método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF), Método de configuración de interacción (CI) y Teoría de cluster acoplado (CC).

### ***1.1.3 Métodos de Funcionales de la Densidad***

La Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, ha cobrado mucha popularidad en años recientes (Foresman *et al.*, 1993: 111; Lewars, 2003: 385; Geerlings *et al.*, 2003: 1793; Parr *et al.*, 1989: 47) debido a que proporciona una excelente opción para desarrollar nuevas estrategias computacionales, de manera que sea posible obtener información acerca de las energías, estructuras y propiedades de átomos y moléculas a costos mucho más bajos que las técnicas de función de onda ab initio tradicionales, debido a que este procedimiento matemático se caracteriza por evaluar moléculas orgánicas utilizando la densidad electrónica  $\rho(x, y, z)$  y no la función de onda como en cálculos basados en formalismos ab initio o Hartree Fock. La razón de que DFT sea utilizado con mayor interés se debe a que es un método que depende sólo de la distribución electrónica, siendo una función de posición que se basa en tres variables, (x, y, z) al contrario de la función de onda, que se refiere a 4n variables e incrementa la dificultad del cálculo mientras mayor sea el número de electrones de la molécula, en tanto que para DFT se mantiene invariable (Lewars, 2003: 385).



La idea de calcular las propiedades atómicas y moleculares a partir de la densidad electrónica aparece después de los cálculos hechos en un gas electrónico ideal de manera independiente por Enrico Fermi y P. A. M. Dirac en 1920, estudio conocido como estadística Fermi-Dirac (Foresman *et al.*, 2003: 111), así como de las aportaciones de otros investigadores, entre los que destacan Thomas y Von Weiszächer, quienes evaluaron cómo se localiza un sistema con potencial positivo (núcleos) en un gas electrónico uniforme (Lewars, 2003: 385).

Un importante paso del uso de DFT en el estudio de moléculas y el estado sólido fue tomado a partir del estudio desarrollado por Slater en 1950 en su método  $X_{\alpha}$ , donde su uso se desarrolló de algo simple: un funcional de intercambio de correlación intercambio aproximado de un parámetro, escrito en la forma de un funcional de un solo intercambio. DFT llegó a ser una teoría completa sólo después de la formulación de los teoremas Hohenberg-Kohn en 1964.

Cerca de 1995, la introducción de DFT vía formalismo Kohn-Sham como el paquete computacional más popular y más amplio con la función de onda Gaussian de Pople, indudablemente lo promovió como una opción computacionalmente atractiva alterna a las técnicas de función de onda, como Hartree-Fock, Møller-Plesset, interacción de configuración, teoría de cluster acoplado y muchos otros.

## II. RUTAS DE CÁLCULO

Para desarrollar un estudio teórico con herramientas computacionales es necesario determinar la ruta de cálculo más apropiada para obtener resultados óptimos. Al utilizar métodos *ab initio* como HF o DFT es necesario proponer un funcional y un conjunto de bases, los cuales se describen a continuación.

### 2.1 Funcionales

Un funcional se define matemáticamente como la función de una función. En DFT los funcionales son funciones de la densidad electrónica (es una función de coordenadas en espacio real). Entonces, DFT evalúa la correlación a partir de funcionales generales de la densidad electrónica. Los funcionales DFT particionan la energía electrónica en algunos compuestos que se evalúan separadamente: la energía cinética, la interacción electrón-núcleo, la repulsión coulombica y el término de intercambio-correlación que toma en cuenta el resto de las interacciones electrón-electrón (lo cual se divide por sí mismo en componentes de interacción e intercambio para la formulación más actual de DFT).

Se han definido una gran variedad de funcionales, generalmente distinguidos por la manera en la que tratan los componentes de intercambio y correlación, denominados funcionales tradicionales. Los funcionales de correlación e intercambio locales involucran sólo las densidades electrónicas del spin. Los funcionales de gradiente corregido involucran la densidad electrónica del spin y su gradiente. Dichos funcionales algunas veces también se refieren en la literatura como funcionales no locales. También existen los funcionales híbridos, los cuales definen al funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio HF, local y de gradiente corregido. Entonces este funcional de intercambio se combina con el funcional de correlación local y/o de gradiente corregido. Los funcionales más bien conocidos de estos funcionales híbridos son formulación de tres parámetros de Becke (B3LYP). Estos funcionales híbridos han probado ser superiores a los funcionales tradicionales (Foresman *et al.*, 1993: 3).

## 2.2 Conjuntos de bases

Un conjunto de bases es un juego de funciones utilizadas para describir la forma de los orbitales en un átomo. Los orbitales moleculares y la función de onda completa se han obtenido con el desarrollo de combinaciones lineales de funciones de bases y funciones angulares. Muchos métodos semiempíricos utilizan un conjunto de bases predefinido. Cuando se desarrollan cálculos con *ab initio* o la teoría de los funcionales de la densidad, el conjunto de bases se ajusta. Dos importantes factores para determinar resultados más exactos son el tipo de cálculo desarrollado y el conjunto de bases seleccionadas.

Este conjunto predefinido de coeficientes y exponentes se denomina conjunto de bases. Se ha desarrollado una enorme cantidad de trabajo involucrando la optimización de los conjuntos de bases para obtener una mejor descripción de un átomo individual dado. Utilizando las bases predefinidas, el programa sólo puede optimizar los coeficientes orbitales moleculares  $C_i$ , donde, como ha sido visto, cada  $C_i$  puede ser la suma de una a nueve funciones gaussianas primitivas, llamada contracción. Un conjunto de bases de funciones contraídas se llaman conjunto de bases segmentadas.

Después de que la química computacional empezó a utilizar conjuntos de bases segmentadas, comenzaron a desarrollarse cálculos sin el uso de contracciones. Estas funciones de bases sin contracciones se llaman generalmente funciones de base contraídas. El peligro con las bases segmentadas es que tienen también pocas contracciones que resultarán en una función con muy poca flexibilidad para describir propiamente el cambio en la densidad electrónica desde un átomo individual a un átomo en la molécula. Comparando un conjunto de bases seg-

mentadas con un número razonable de contracciones, generalmente los cálculos con un conjunto de bases contraídas requiere más fuentes computacionales para desarrollar el intercambio y mejorar en la exactitud de los resultados.

El conjunto de bases más pequeño se denomina conjunto de bases mínimas, donde el más popular es el STO-3G (STO-nG, donde  $n=2-6$ ). Esta notación indica que el conjunto de bases se aproxima a la forma de los orbitales STO para el uso de contracciones simples de tres orbitales GTO. Dichas contracciones pueden ser utilizadas para cada orbital, lo cual es la definición de una base mínima. Los conjuntos de bases mínimas se emplean para moléculas muy grandes, resultados cualitativos y en ciertos casos resultados cuantitativos.

Para el análisis de los agentes de transferencia RAFT evaluados computacionalmente se utilizaron las siguientes rutas de cálculo: para evaluar la importancia del grupo estabilizante Z se utilizó DFT/PBE1PBE/3-21G y para el análisis del grupo saliente R también se utilizó DFT/PBE1PBE/6-31G\*+ +.

### III. DESCRIPTORES DE REACTIVIDAD

Teóricamente se emplean conceptos químicos cualitativos como la electronegatividad y la dureza para entender varios aspectos de la reactividad química, y se ha desarrollado una rigurosa base teórica con DFT. Estos índices de reactividad se aprecian mejor en términos como el principio de eualización de la electronegatividad, el principio ácidos-bases, principio de dureza máxima (Pearson, 2005: 1), principio de polarizabilidad mínima, entre otros (Chattaraj *et al.*, 2004: 295). Los descriptores de reactividad local, es decir, los Índices de Fukui, han sido útilmente usados en los estudios de selectividad de sitios en una molécula.

#### 3.1 Descriptores de reactividad global

La electronegatividad y la dureza son dos importantes descriptores de la reactividad global, empleados para conocer la naturaleza del enlace químico. Pauling fue el primero en definir la electronegatividad como el poder de un átomo en una molécula de atraer electrones a sí mismo, propiciando la diferencia en los valores de electronegatividad de los átomos que conforman una molécula, lo cual se genera por el flujo de electrones. Debido a que experimentalmente la electronegatividad no puede ser fácilmente observable existen muchos conceptos que se asemejan a la realidad. La electronegatividad puede determinarse por el método de Pauling, que se basa en datos termoquímicos, mostrando una correlación directa con el momento dipolar, el cual es una medida del carácter iónico de un enlace (Chattaraj *et al.*, 2004: 295).

Otra escala de electronegatividad que tiene versátiles aplicaciones en la química fue definida por Mulliken como electronegatividad absoluta, ya que no depende del ambiente molecular y se puede obtener directamente a partir de dos cantidades que pueden ser evaluadas experimentalmente, es decir, potencial de ionización y afinidad electrónica de cualquier átomo o molécula, y se representa como sigue (ecuación 1) (Chattaraj *et al.*, 2004: 295):

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (1)$$

donde  $\chi$  es la electronegatividad, I es el potencial de ionización y A es la afinidad electrónica. Donde el potencial de ionización y la afinidad electrónica se determinan como sigue (ecuación 2):

$$\begin{aligned} I = \text{Energía}(-1) - \text{Energía}(0) &= E_{q^+} - E_{q^0} = \text{Energía}(o) - \\ \text{Energía}(+1) &= E_{q^+} - E_{q^0} \end{aligned} \quad (2)$$

donde la energía positiva, la energía negativa y la energía neutra se determinaron con Gaussian 03 (Frisch *et al.*, 2004: G03), calculando la energía de la estructura como anión, catión y radical, respectivamente.

En conjunto con las ecuaciones anteriores, se determina la dureza (ecuación 3), suavidad (ecuación 4) y filicidad globales (ecuación 5) de la siguiente forma:

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (3)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (5)$$

donde  $\eta$  es la dureza global,  $\chi$  es la electronegatividad, S es la blandura global y  $\omega$  es la filicidad.

La nomenclatura y notación de la filicidad se justifica con su analogía con la ecuación de energía  $E = (v^2/R)$  de la electricidad clásica, donde v y R representan la diferencia de potencial y la resistencia, respectivamente.

Aunque los descriptores de reactividad global son ampliamente utilizados para describir comportamientos químicos dentro de un sistema dado, se ha reportado que las funciones locales contienen información acerca de la reactividad inherente de las moléculas y control estereo específico asociado en una reacción

química. DFT sugiere que el principio HSAB, el cual fue inicialmente formulado para el estudio de los cambios globales dentro de una reacción, también puede ser aplicado a interacciones locales. El principio HSAB versión local establece que un sitio de reacción que tiene valores de suavidad grande podría preferir reaccionar con especies blandas o con el sitio más suave de una especie y un sitio de reacción duro debería involucrarse con interacciones duro-duro. El principio HSAB ha sido utilizado para entender los sitios selectivos en una molécula. Se ha observado que las interacciones suave-suave son preferidos en las funciones de Fukui máxima y las funciones de Fukui mínimas son sitios preferidos en las interacciones duro-duro.

### 3.2 Descriptores de reactividad local

Los descriptores de reactividad local se han empleado últimamente en el estudio de los sitios selectivos en una molécula. Debido a que las reacciones químicas son procesos dinámicos, los perfiles dependientes del tiempo de estos descriptores y la contraparte dinámica de los principios estructurales han sido muy empleados a razón de predecir el comportamiento de una reacción química desde el inicio hasta el final.

Para determinar los sitios selectivos de una estructura es necesario determinar los índices de Fukui, ya que éstos miden la sensibilidad de un potencial químico generado dentro de un sistema sometido a una perturbación externa en un sitio en particular. Las funciones de Fukui presentan derivadas discontinuas, por lo que se han definido tres diferentes tipos de funciones de Fukui (Chattaraj *et al.*, 2003: 4973) que se definen como: ataque nucleofílico (ecuación 6), ataque electrofílico (ecuación 7) y ataque radicalico (ecuación 8).

$$f^+(\vec{r}) = \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}) \quad (6)$$

$$f^-(\vec{r}) = \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}) \quad (7)$$

$$f^0(\vec{r}) = (\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}))/2 \quad (8)$$

Las expresiones para las Funciones de Fukui condensadas (ecuación 9), suavidad (ecuación 10) y filicidad local (ecuación 11), donde  $\alpha$  son +, - y 0.

$$f_k^\alpha \quad (9)$$

$$S_k^\alpha = f_k^\alpha = S \quad (10)$$

$$\omega_k^\alpha = \omega f_k^\alpha \quad (11)$$

Para completar los cálculos de descriptores de reactividad local, se realizó la distribución de cargas por Hirshfeld, el cual ha demostrado claramente la superioridad sobre otros métodos de análisis poblacional, debido a que todos los resultados obtenidos mediante los índices de Fukui siempre resultan positivos. La propuesta de Hirshfeld se define por la deformación de la densidad, la cual es diferente en cargas atómicas moleculares relajadas.

#### 4. POLIMERIZACIÓN RAFT (CÁLCULOS EXPERIMENTALES)

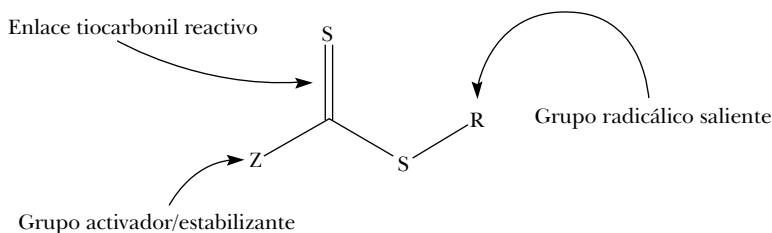
Una de las principales ventajas de la aplicación de la química computacional en la polimerización RAFT ocurre en el mecanismo descrito en el capítulo 5, y se emplea para determinar directamente la velocidad y las constantes de equilibrio de las reacciones individuales, sin tener que adaptarse a un modelo cinético de los datos. Esto es particularmente útil para los procesos complejos, tales como los modelos cinéticos RAFT; para estos procesos potencialmente pueden contener más parámetros ajustables que prácticamente pueden ser estimados a partir de los datos experimentales disponibles.

Los mecanismos de transferencia reversible, como la transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT), emplean un agente de transferencia de cadena que reacciona con un macrorradical propagante. La reacción reversible se realiza entre una cadena durmiente y un radical reactivo, donde el grupo final originado por el agente de transferencia se intercambia entre dos cadenas. Es decir, estos últimos dos procesos operan bajo la química de adición-fragmentación con enlaces repetidos o degenerativos, forzando que los radicales crezcan en la dirección deseada.

Rizzardo y colaboradores (Hawthorne *et al.*, 1999: 5457) propusieron que el mecanismo de proceso RAFT involucra una serie de pasos de adición-fragmentación reversible. Es decir, la adición de un radical propagante ( $P_n \bullet$ ) a un compuesto (tiocarbonil)sulfanil, dando un radical intermediario que puede fragmentarse para formar un compuesto (tiocarbonil)sulfanil polimérico y un nuevo radical ( $R \bullet$ ). La reacción del radical  $R \bullet$  con monómero  $M$  genera un nuevo radical propagante ( $P_m \bullet$ ). Los subsecuentes pasos de adición-fragmentación permiten un equilibrio dinámico entre los radicales propagantes activos ( $P_n \bullet$  y  $P_m \bullet$ ) y las especies poliméricas durmientes (los compuestos (tiocarbonil)sulfanil), de modo que hay una igual probabilidad de crecimiento para todas las cadenas (Hawthorne *et al.*, 1999: 5457).

Un agente de transferencia generalmente tiene la composición descrita en la Figura 1, en la que es posible visualizar que consta de un doble enlace C=S reactivo, un centro radicalico estabilizante  $Z$  y un grupo radicalico saliente,  $R$ .

**Figura 1**  
**Estructura general de agentes de transferencia RAFT (Moad *et al.*, 2005: 8458)**



El grupo Z en el agente RAFT influye en la reactividad del doble enlace ( $C = S$ ), por lo que este grupo podría cambiarse para activar el doble enlace hacia la adición más efectiva de radicales, pero al mismo tiempo no proveer una gran influencia sobre el radical aducto, contribuyendo a que se lleve a cabo una baja fragmentación y, por tanto, la retardación. Por otro lado, el grupo R podría cambiarse a un grupo relativo a las especies propagantes y entonces sería preferencial que se adicionara al monómero.

El grupo R debe tener una correlación directa entre la actividad de transferencia de cadena y la reactividad del enlace  $C = S$ , por lo que el cambio en la reactividad del doble enlace de carbono-azufre se relacionó con los calores de reacción para la adición del enlace  $C = S$ . Se ha encontrado que la constante de transferencia fue disminuyendo cuando Z tiene: Aros (fenilos)  $\gg$  alquilos ( $CH_3$ )  $\sim$  alquiltio ( $SCH_2Ph$ ,  $SCH_3$ )  $\sim$  N-pirrol  $\gg$  N-lactama  $>$  ariloxi ( $OC_6H_5$ )  $>$  alcoxi  $\gg$  dialquilamino. Asimismo, se ha reportado que la habilidad de desprenderse del grupo R disminuye en el orden:  $C(\text{alquilo})_2CN \sim C(\text{alquilo})_2Ph > C(CH_3)_2C(=O)OEt > C(CH_3)_2C(=O)NH(\text{alquilo}) > C(CH_3)_2CH_2C(CH_3) \sim CH(CH_3)Ph > C(CH_3)_3 \sim CH_2Ph$  (Moad *et al.*, 2005: 8458; Moad *et al.*, 2000: 993).

Los agentes de transferencia utilizados generalmente se dividen en cuatro grandes familias, las cuales se dividen dependiendo de la combinación de sus grupos sustituyentes o naturaleza del grupo Z: *ditiocarbonatos* (*ditiobenzoatos* y *ditiacetatos*) (Hawthorne, 1999: 5457; Drache, 2005: 8453; Hua, 2005: 12696), donde Z es un grupo arilo o alquilo; *tritiocarbonatos* (Mayadunne *et al.*, 2000: 243; Mayadunne *et al.*, 2002: 6811; Lai *et al.*, 2002: 6754; Jesberger *et al.*, 2003: 3847), donde Z es un grupo sulfuro; los *ditiocarbonatos* o *xantatos* (Monteiro *et al.*, 2002: 370; Lowe *et al.*, 2007: 283), en los cuales el grupo sustituyente de Z es el oxígeno; y los *ditiocar-*

*bamatos* (Thang *et al.*, 1999: 2435; Moad *et al.*, 2008: 1079) con nitrógeno como grupo sustituyente del grupo Z (Moad *et al.*, 2005: 8458).

Barner-Kowollik y colaboradores (2001: 7849) realizaron investigaciones cinéticas en la polimerización vía RAFT de estireno y metilmetacrilato con cumilfenilditioacetato como agente RAFT con el paquete computacional PREDICI<sup>®</sup>, y concluyeron que el cumilfenilditioacetato exhibe una conducta viviente normal con polimerizaciones con estireno, mientras que para el metilmetacrilato presenta una conducta híbrida de transferencia de cadena convencional y polimerización radicalica viviente. Aunque es posible determinar análisis de peso molecular y polidispersidad de algunos sistemas a diferentes temperaturas, sin embargo, la naturaleza híbrida impide la determinación de constantes de velocidad, ya que esto genera insensibilidad en el sistema vía PREDICI<sup>®</sup>; no obstante, ellos argumentan que los siguientes pasos a establecer ya están siendo estudiados en sus laboratorios.

También se han reportado estudios teóricos acerca de aproximaciones cinéticas de la polimerización RAFT. Estudios *ab initio* de algunos compuestos empleando herramientas computacionales como PREDICI<sup>®</sup>, MOL-PRO<sup>®</sup> y Gaussian<sup>®</sup> (Frisch *et al.*, 2004: 603; Zhang y Ray, 2001: 4336) modelaron la polimerización por radicales libres viviente con la química RAFT, proponiendo un modelo matemático combinando la polimerización RAFT con un modelo de un reactor para analizar los objetivos del proceso y diseño. Las predicciones del modelo indican que la selección y concentración del iniciador con un tiempo de vida promedio son importantes para llevar a cabo las propiedades poliméricas deseables. Además el cambio del agente RAFT con una reacción apropiada de velocidad de reacción y constantes de equilibrio es importante.

Otro estudio de simulación fue realizado por Coote y Random (2003: 1490), en el cual se presenta evidencia de lenta fragmentación en la polimerización RAFT, concluyendo que a partir de cálculos orbitales moleculares *ab initio* de alto nivel la presencia de un sustituyente fenílico al centro radicalico del aducto RAFT retarda significativamente la velocidad de fragmentación comparada con los sustituyentes bencílicos.

Coote (2004: 5023) desarrolló un nuevo estudio *ab initio* teórico del sistema de polimerización vía RAFT, evaluando diferentes grupos Z en la reacción de adición en el equilibrio principal, indicando que las reacciones favorecen la fragmentación lenta del radical aducto RAFT polimérico, siendo responsable de la velocidad de retardación en polimerizaciones de estireno y metacrilatos mediadas con ditiobenzoatos. También observó con los cálculos que la constante de equilibrio es extremadamente sensitiva a la naturaleza de los grupos Z y R, donde los efectos



estéricos en la entropía de reacción y ciertos efectos sinérgicos entre los sustituyentes R y Z del radical aducto RAFT podrían afectar la tendencia al equilibrio.

Felderman y colaboradores (2004: 15915) encontraron evidencias teóricas y experimentales consistentes para los intermedios radicálicos de larga vida en la polimerización vía RAFT. Estos resultados se obtuvieron desarrollando dos modelos: Modelo de Fragmentación Lenta y Modelo de Terminación Reversible, concluyendo que el primero provee un juego adecuado de datos, que proporcionan la constante de equilibrio alta en el equilibrio principal soportado por cálculos químicos cuánticos de alto nivel, lo que implica que los radicales aductos RAFT son de larga vida dentro del sistema. Aunque por sí misma no puede describir completamente los eventos de retardación en la polimerización RAFT.

En 2005 se reportó otro estudio teórico utilizando el método Monte Carlo (Drache *et al.*, 2005: 8483) para la evaluación del proceso RAFT, empleando el CDB en sistemas con metilmetacrilato, concluyendo que este procedimiento permite la simulación del proceso de polimerización con arquitecturas macromoleculares complejas. Los coeficientes cinéticos deducidos para el equilibrio RAFT indican un radical intermedio relativamente estable, aunque un esquema cinético incluye la terminación del radical RAFT intermedio con radicales propagantes.

Izgorodina y Coote (2006: 2486) reportaron un minucioso estudio teórico de los costos teóricos de la polimerización RAFT, desarrollando las entalpías y reacciones de ruptura para diferentes grupos R en el preequilibrio a diferentes niveles de teoría con diferentes métodos de evaluación teórica, y encontrando que aunque es claro que la reacción de adición-fragmentación del proceso RAFT es difícil para evaluar computacionalmente con procedimientos de menor costo, se obtienen resultados con un margen de error mayor, por lo que ellos recomiendan algunos cambios en las estructuras a fin de reducir el margen de error.

La llave estructural de todos los agentes de transferencia RAFT basados en grupos tiocarbonilos es su doble enlace C=S reactivo y su enlace sencillo débil S-R, razón por la cual resulta de vital importancia el cambio de los grupos Z y R para determinar la velocidad de adición y fragmentación y, por consiguiente, la actividad del agente RAFT, debido a que dentro de los radicales se incluyen especies propagantes que se peticionan entre el monómero y el agente. También es importante que el agente RAFT sea modificado de tal modo que sea consumido rápidamente durante las etapas iniciales de la polimerización. Tal como en las reacciones de los radicales libres, la actividad del agente RAFT se controla por un juego complejo de efectos polares, estéricos, de esfuerzo y estereoelectrónicos (Chiefari *et al.*, 2002: 629).

#### 4.1 Importancia del grupo Z

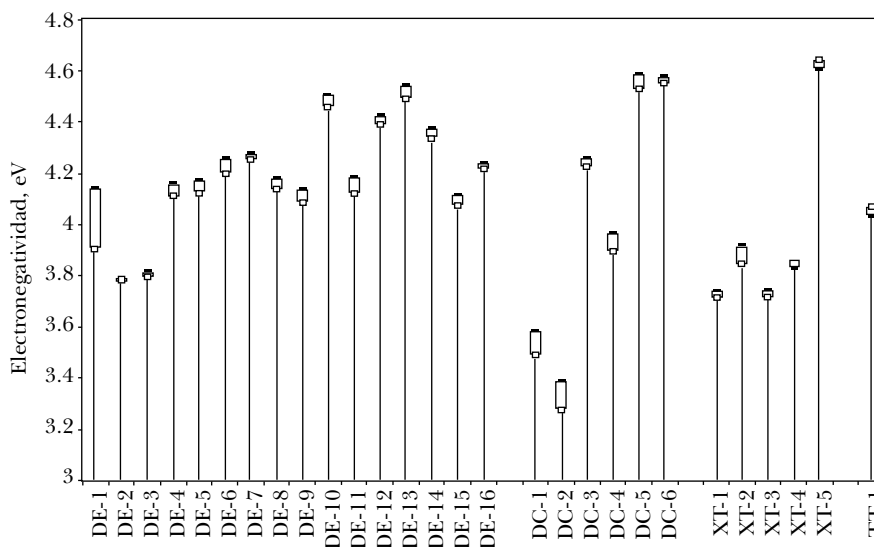
En una polimerización con características vivientes/controladas, la eficiencia del equilibrio entre especies activas y durmientes que se generan en el proceso de adición-fragmentación reversible depende de los sustituyentes de Z y R, así como del tipo de monómero utilizado en la reacción. El paso de adición se relaciona principalmente con el grupo Z, que a su vez se gobierna por la reactividad del doble enlace C=S; por otro lado, el grupo R principalmente se afecta por el proceso de fragmentación. Entonces, un buen grupo saliente favorecido por el impedimento estérico y estabilidad radicalica ocasiona que el enlace S-R se debilite y, por consiguiente, genere un radical R• expelido reiniciador de cadenas (Favier *et al.*, 2002: 8271).

La electronegatividad y la dureza son dos importantes descriptores de reactividad global, donde la primera se define como el poder de un átomo en una molécula para atrapar electrones hacia sí mismo, por lo cual es importante considerar el efecto de su carga. La electronegatividad absoluta  $\chi$  definida por Mulliken no depende del ambiente al que está sujeta la molécula y se puede obtener a partir de dos variables observables experimentalmente: potencial de ionización, I, y afinidad electrónica, A,  $\chi = (I+A)/2$ .

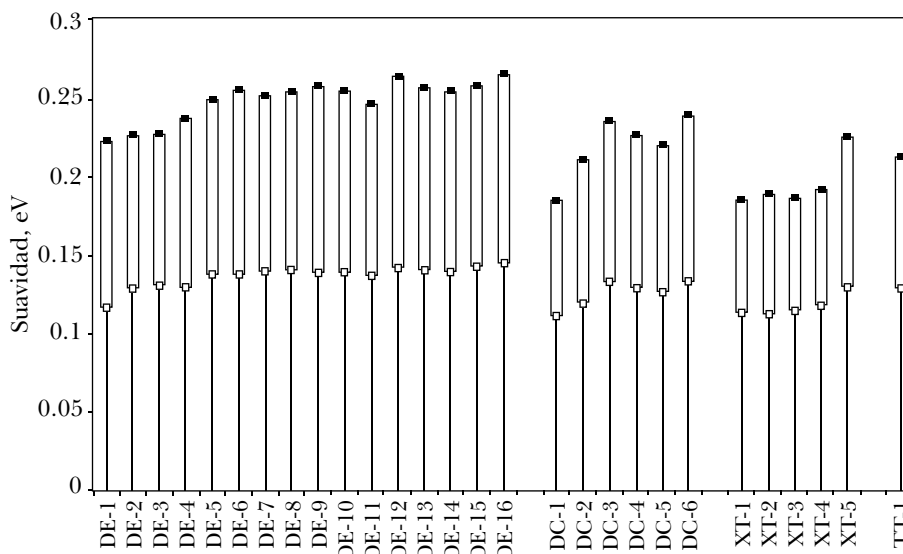
Se sabe que cuando se forma una molécula la electronegatividad atómica cambia a electronegatividad molecular, la cual es constante en cualquier lugar dentro de la molécula. En algunos casos, la diferencia de electronegatividad por sí sola no puede tomarse en cuenta para determinar la estabilidad de la molécula, razón por la que Pearson introdujo dos útiles parámetros, dureza y blandura, corroborando el principio Ácidos-Bases Duros y Blandos, HSAB (Pearson, 1997: 1). De esto, se sugiere que las moléculas blandas son más reactivas comparadas con sus contrapartes duras (Chattaraj *et al.*, 2004: 295).

La suavidad es otro parámetro importante para entender la estructura y reactividad, y la dureza absoluta es dada como  $\eta=(I-A)/2$ , en donde el cambio de energía de especies es una reacción de disproporcionación del tipo  $A' + A' \rightarrow A^{+} + A'^{-}$ ,  $\Delta E=I-A$ . El inverso de la dureza es la blandura o suavidad, la cual está dada por  $S=1/2\eta$ . El concepto de suavidad se asocia con la polarizabilidad: entre más grande sea el sistema químico más blando podría llegar a ser. Esta correlación de suavidad con la polarizabilidad se puede encontrar directamente en un modelo de carga de enlace, donde se ha encontrado que la suavidad es proporcional a la distancia internuclear de una molécula (Chattaraj *et al.*, 2003: 4973; Chattaraj *et al.*, 2004: 295).

El potencial de Ionización,  $I$ , y la afinidad electrónica,  $A$ , también se pueden aproximar como el negativo del HOMO y del LUMO, utilizando el teorema de Koopmans. De tal manera que la electronegatividad es el negativo de la diferencia de la energía promedio del HOMO y del LUMO y se escribe como  $-\chi = \mu = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}})$ ; la dureza es un medio de la energía GAP entre HOMO y LUMO escrita como:  $\eta = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}})$ . Esta definición tiene una consecuencia directa a las teorías de la reactividad, entre más grande sea la diferencia del GAP (HOMO-LUMO) significa que la capacidad de un sistema en donar electrones se reduce (Chattaraj *et al.*, 2004: 294; Lewars, 2003: 385).

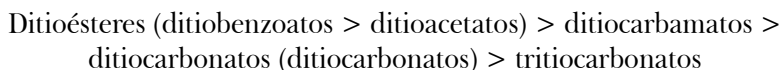


**Figura 2.** Electronegatividad global para los 28 agentes de transferencia evaluados con: □ Escala de Mulliken y ■ Teorema de Koopmans.

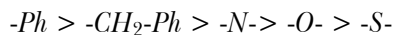


**Figura 3.** Suavidad global para los 28 agentes de transferencia evaluados con: □ Escala de Mulliken y ■ Teorema de Koopmans.

La blandura global sugerida como un descriptor de reactividad confiable arrojó el siguiente orden de reactividad por familias:



De manera que el orden de reactividad descendente (de mayor a menor) para los agentes de transferencia fue obtenido para los siguientes grupos Z, como se muestra a continuación:



## 4.2 Importancia del grupo R

En la polimerización viviente/controlada la eficiencia del equilibrio entre especies activas y durmientes se genera por el proceso de adición-fragmentación. Por tanto, su eficiencia depende de los sustituyentes Z y R del agente RAFT utilizado, así como del tipo de monómero empleado en la reacción. El paso de adición se relaciona principalmente con el grupo Z, que es gobernado por la reactividad del

doble enlace C=S. Por otro lado, el grupo R se afecta principalmente por el proceso de fragmentación. Por tanto, un buen grupo saliente (el cual se favorece por el impedimento estérico y la estabilidad radicalica) a menudo debilita el enlace S-R y resulta en un radical R• expelido, que debería ser un buen reiniciador de la polimerización (Favier, 2002: 8271).

En la polimerización RAFT es también necesario considerar la velocidad de reiniciación en relación con la velocidad de reacción de R con el agente RAFT polimérico. Si la velocidad de reiniciación es pequeña, el consumo de velocidad del agente RAFT inicial debe ser reducido, lo cual podría hacer que el coeficiente de transferencia dependa en la concentración y conversión del agente RAFT (Chong *et al.*, 2003: 2256). Con este segundo estudio se evaluó el grupo R debido a que se ha reportado que el grupo Z por sí solo no es determinante para predecir la eficiencia de un agente de transferencia en una polimerización RAFT dada y tampoco toma parte individualmente en los eventos de adición-fragmentación (Coote, 2004: 5023).

Los periodos de inhibición presentes en una polimerización viviente se gobiernan por la habilidad del grupo saliente de reiniciar la polimerización y la velocidad de fragmentación del radical RAFT en el preequilibrio; resulta difícil separar la influencia de ambos factores en una reacción en particular. En resultados experimentales empleando el DE-8 se induce la inhibición, mientras que el DE-10 genera una menor inhibición en polimerizaciones con acrilato de metilo, sugiriendo que los grupos radicales RAFT que contienen grupos feniletílicos son más estables que los radicales cianoisopropil. Con base en esto, se ha observado que el ditiobenzoato que contiene el grupo cumilo como sustituyente R inhibe completamente la polimerización del metilmetacrilato, lo cual indica que éstos pueden ser estables y fragmentar lentamente. Entonces, de acuerdo con los efectos estabilizantes para estos tres grupos, se dice que se sigue así: cumilo > feniletíl > cianoisopropil. Si se asume que la estabilidad de las especies podría ser gobernada por los efectos estabilizantes del grupo Z, el cual para este estudio es el mismo, se puede concluir que el grupo cumilo es el peor grupo R, seguido por el feniletíl y después por el cianoisopropil. Sin embargo, el grupo cumilo es el radical más estable de los tres y, por tanto, el mejor grupo saliente, seguido por el cianoisopropil y finalmente el feniletíl, de acuerdo con su capacidad de estabilizar las especies RAFT (Perrier *et al.*, 2002: 8300). En nuestro estudio, utilizando los siguientes grupos R: C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph y CH<sub>2</sub>COOH, esta analogía es claramente acertada.

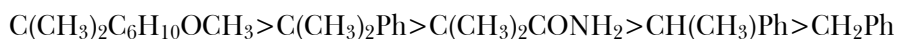
Los resultados se pueden observar con mayor claridad en la Figura 2, correspondientes a la electronegatividad. Es posible observar que el ditiocarbonato XT-5 es el más susceptible a aceptar electrones, esto se debe a que está compuesto

de enlaces con flúor. En la Figura 3 se observan los resultados obtenidos para la suavidad global, en donde se puede ver que se continúa con la misma tendencia que en el estudio anterior, presentando el DE-16 el valor más alto, sugiriendo entonces que la habilidad del grupo R para ser un buen grupo saliente se podría seguir como sigue:

Grupo Terciario > Grupo Secundario > Grupo Primario

Se ha reportado que los grupos R bencílicos son grupos salientes más pobres respecto a los radicales poliméricos; esto se atribuye a la influencia de factores estéricos (Chiefari *et al.*, 2003: 2273). Entonces los esfuerzos estéricos se incrementan como el orden anterior y con base en esto se puede esperar que las especies poliméricas sean mejores grupos salientes que las especies monoméricas, debido a que estos procesos se desarrollan bajo complejos términos estéricos, polares y esfuerzos de enlace (Chong *et al.*, 2003: 2256). Entonces, como la reacción de fragmentación es muy sensitiva a la naturaleza del grupo saliente, el uso de un radical metilo no podría ser un modelo adecuado para un grupo saliente en sistemas experimentales (Coote, 2004: 5023).

Más ilustrativo para este caso en particular:



Cuando un agente de transferencia presenta un grupo terbutilo (grupo terciario) en R, tiene una estabilidad y efectos estéricos mayores, lo que permite que sea un buen grupo saliente debido a que debilitan el enlace C-S, propiciando una rápida fragmentación para llevar a cabo la generación de los aductos intermedios. Los grupos R pueden llegar a ser radicales expelidos eficientes en la reiniciación de la polimerización por radicales libres (Chiefari *et al.*, 1998: 5589). Entonces, los radicales bencílicos son substancialmente mejores grupos salientes que los radicales alquílicos primarios (Moad *et al.*, 2000: 993).

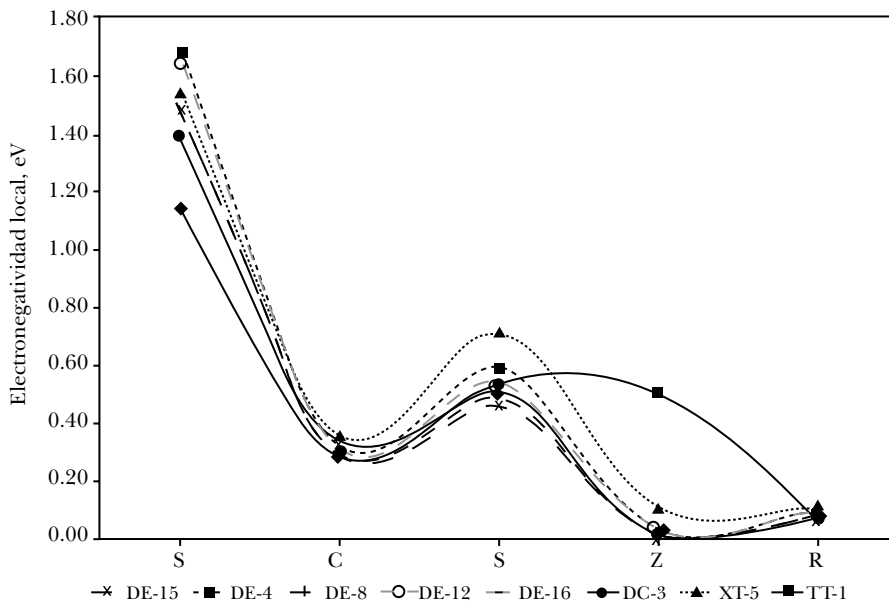
Basados en la razonable suposición de que el grupo R no tiene un efecto dramático en la velocidad de adición al grupo tiocarbonil, la magnitud de la constante de transferencia se refleja por la partición de los intermediarios entre los materiales iniciales y los productos, y la habilidad del grupo saliente. Comparando el grupo bencil y 1 feniletíl en los ditiobenzoatos se ha reportado que los factores estéricos son más importantes que la estabilidad del radical en la determinación de la habilidad del grupo saliente (Moad *et al.*, 2000: 993; Perrier *et al.*, 2002: 8300). Esto aplica directamente en la comparación del DE-4 con el DE-16 o el DE-15.

El DE-15, con un grupo saliente terciario, el cumilo y el DE-2 tienen un grupo saliente secundario, el feniletil, y su comportamiento de suavidad global es claro que es mayor para el DE-15, por lo que un grupo saliente terciario forma un radical más estable que uno secundario o primario, lo cual ocasiona que la velocidad de fragmentación del radical aducto intermedio RAFT sea más rápida; por otro lado, un grupo saliente menos efectivo podría retardar completamente la conversión del agente RAFT inicial hacia el macrorradical y, consecuentemente, también se retrasa el preequilibrio principal del proceso, generando el crecimiento molecular del macrorradical sin control (Felderman *et al.*, 2004: 15915).

Desde el punto de vista general, el impedimento estérico contribuye a la estabilidad del radical R y juega un mayor papel en la eficiencia del ditioéster, por lo que es de esperarse que el mentonil ditiobenzoato DE-16 tenga una constante de velocidad de fragmentación un poco más alta y una eficiencia más baja de reiniciación debido a su gran tamaño. Sin embargo, al comparar el DE-16 con el DE-9, ambos radicales mentonil y tertbutil presentan carbonos centrados terciarios y son muy buenos grupos salientes al compararse con radicales primarios o secundarios, lo que explica su similitud en la cinética (Favier *et al.*, 2002: 8271).

Aunque los descriptores de reactividad global son ampliamente utilizados para describir comportamientos químicos dentro de un sistema dado, se ha reportado que las funciones locales contienen información acerca de la reactividad inherente de las moléculas y control estereoespecífico asociado en una reacción química. DFT sugiere que el principio HSAB (Pearson 2005: 1), el cual fue inicialmente formulado para el estudio de los cambios globales dentro de una reacción, también puede ser aplicado a interacciones locales. El principio HSAB versión local establece que un sitio de reacción que tiene valores de suavidad grande podría preferir reaccionar con especies blandas o con el sitio más suave de una especie, y un sitio de reacción duro debería involucrarse con interacciones duro-duro. El principio HSAB ha sido utilizado para entender los sitios selectivos en una molécula.

Se ha observado que las interacciones suave-suave son preferidas en las funciones de Fukui máximas, y las funciones de Fukui mínimas son sitios preferidos en las interacciones duro-duro. Las funciones de Fukui condensadas calculadas desde las cargas en moléculas neutras y iónicas proveen información acorde con las predicciones hechas desde el mapeo de la función local. Un mapeo en la suavidad local delinea la variación en la reactividad en diferentes sitios en una molécula, mientras que la blandura global relaciona sólo la reactividad relativa, la cual varía de una molécula a otra.



**Figura 4.** Electronegatividad local utilizando la distribución de carga de Hirshfeld para: (◆) DE-4, (\*) DE-8, (▲) DE-12, (●) DE-15, (■) D5-16, (Δ) DC-1, Z=N, (◻) XT-1, Z=O, (○) TT-1, Z=S.

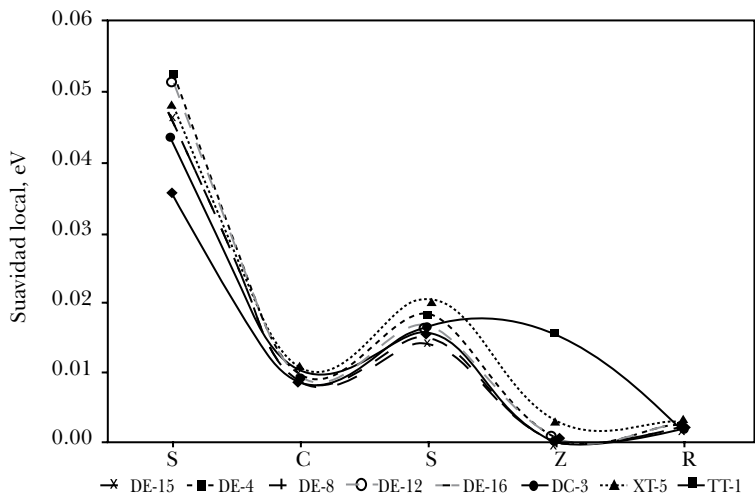
Para un ataque radicalico la preferencia hacia el enlace tiocarbonil es acentuada en el doble enlace C=S debido a que es un doble enlace. El doble enlace consiste en un enlace  $\sigma$  fuerte y un enlace  $\pi$  débil; entonces, es de esperarse que la reacción implique la ruptura de este enlace más débil, razón por la cual las reacciones características de estos enlaces son las reacciones de adición. En estos enlaces existe una nube de electrones  $\pi$  por encima y por debajo del plano de los átomos. Estos electrones  $\pi$  están menos implicados que los  $\sigma$  en mantener unidos los núcleos atómicos; por consecuencia, ellos mismos están más sueltos y están especialmente disponibles para reactivos que buscan electrones. No es de sorprenderse entonces que en muchas reacciones donde se implica el doble enlace éstos sirvan como fuente electrónica, es decir, que actúen como base. Los compuestos con los cuales reacciona son los deficientes en electrones, es decir, son ácidos. Existen reactivos de otro tipo, los radicales libres, que buscan electrones o más bien un electrón, llamadas reacciones de adición de radicales libres. Fundamentalmente, el proceso RAFT se sucede por transferencia de radicales libres mediante adición. En la Figura 4 es posible observar que localmente el azufre que



conforma el doble enlace es el más susceptible a un ataque radicalico, es decir, es capaz de recibir un electrón para formar enlaces sencillos  $\sigma$  fuertes.

Otro enlace importante en la reactividad es el azufre que conforma el enlace S-R para todos los agentes RAFT estudiados. El X1 presenta la electronegatividad más alta, quizá sea debido a la presencia de átomos altamente electronegativos. Y enseguida está el ditiéster D1, que tiene un grupo constituido por  $-\text{CH}_2\text{C}=\text{ONH}_2$ . A continuación, con electronegatividad local similar, se encuentran D2 y T1; para el T1 es posible que esto se deba a que la reactividad se divide entre los tres átomos de azufre que constituyen los grupos Z y R, ya que ambos podrían funcionar como grupos salientes. Para el D1, que contiene átomos de nitrógeno y oxígeno en el grupo R trisustituido, inducen una alta electronegatividad y, por consecuencia, la ruptura del enlace S-C. El valor de la electronegatividad local para el ditiocarbamato DC1, con un grupo pirrol en el grupo Z, fue el más bajo que los anteriores, debido a la competencia entre el grupo R y Z para la captura de electrones. Finalmente, los ditiésteres D3, D4, D5 muestran la electronegatividad en el enlace S-R; posiblemente esto se deriva por la presencia de grupos estables con la tendencia de formar cadenas que no experimentan intercambio electrónico o es reducida.

Los resultados de suavidad local para los cinco átomos del grupo tiocarbonyl de los ocho agentes de transferencia susceptibles a un ataque radicalico se muestran en la Figura 5.



**Figura 5.** Suavidad local utilizando la distribución de carga de Hirshfeld para: (◆) DE-4, (\*) DE-8, (▲) DE-12, (●) DE-15, (■) D5-16, (Δ) DC-1, Z=N, (□) XT-1, Z=O, (○) TT-1, Z=S.

Estos resultados fueron evaluados usando la ruta: DFT/PBE1PBE/6-31+G\*\*. La suavidad más alta fue obtenida como en la electronegatividad local, por el doble enlace S=C, lo cual es lógico debido a la presencia de un enlace débil dentro del doble enlace con la capacidad de sufrir un ataque radicalico. Los compuestos más susceptibles a un ataque radicalico fueron los ditioésteres, comenzando por los que tienen en su estructura oxígenos o nitrógenos, lo cual incrementa el impedimento estérico dentro de la molécula, seguidos por los ditioésteres con grupos trisustituídos, los cuales se han reportado buenos grupos salientes (Braunecker *et al.*, 2007: 93; Feldermann *et al.*, 2004: 15915).

De nuevo los grupos con menor susceptibilidad a un ataque radicalico a partir de la suavidad local son el ditiocarbonato y el ditiocarbamato; esto podría deberse a la presencia de eventos zwitteriónicos o a la presencia de dipolos, aunque también presentan grupos monosustituídos. Aunque el tritiocarbonato estudiado presenta la suavidad más baja, se ha reportado que es buen agente de transferencia, ya que permite la obtención de estructuras complejas; sin embargo, en nuestro estudio eso no sucede, debido a que Z y R son grupos monosustituídos idénticos con la capacidad de reiniciar la polimerización, pero se ha reportado que estos grupos tienen reactividad baja.

De manera que los factores estéricos, la estabilidad radicalica y los factores polares son muy importantes en la determinación de la habilidad del grupo R (entre más estable, electrofílico y de masa molecular más alta sea, mejor grupo saliente podrá llegar a ser). La partición de R entre el monómero adicionado (para la iniciación) y su adición al agente RAFT polimérico podría tener un efecto significativo de la velocidad de consumo del agente RAFT (Chong *et al.*, 2003: 2256).

Entonces, la importancia del grupo R se ve gobernada por la presencia de grupos trisustituídos en los agentes de transferencia. Si este grupo trisustituído fuera desarrollado con grupos funcionales o átomos muy electronegativos, tales como átomos de nitrógeno, flúor u oxígeno, pero con la capacidad de funcionar como radicales reactivadores de la polimerización, al convertirse en radicales salientes sería posible contribuir al entendimiento de la cinética y mecanismo de este tipo de polimerizaciones.

## REFERENCIAS

- Barner-Kowollik, C., Quinn, J. F., Nguyen, T. U., Heuts, J., Davis, T. (2001). "Kinetic Investigations of Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerizations: Cumylphenyldithioacetate Mediated Homopolymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate", en *Macromolecules*, vol. 34, pp. 7849-7857.

- Braunecker, W. A., Matyjaszewski, K. (2007). "Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives", en *Progress in Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 93-146.
- Chattaraj, P., Maiti, B., Sarkar, U. (2003). "Philicity: A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity", en *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, pp. 4973-4975.
- Chattaraj, P., Nath, S., Maiti, B. (2004). "Reactivity Descriptors", P. Bultinck, H. de Winter, W. Langenaeker, J. P. Tollenaere (eds.), *Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery*. Marcel Dekker. Nueva York, pp. 295-322.
- Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, C., Moad, L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. (1998). "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process", en *Macromolecules*, vol. 31, pp. 5559-5562.
- Chiefari, J., Rizzardo, E. (2002). "Control of Free-radical Polymerization by Chain Transfer Methods", K. Matyjaszewski, T. P. Davis (eds.), *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley and Sons. Hoboken, pp. 629-691.
- Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A., Thang, S. H. (2003). "Thiocarbonylthio Compounds (S=C(Z)S-R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z", en *Macromolecules*, vol. 36, pp. 2273-2283.
- Chong, Y. K., Krstina, J., Le, T. P. L., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. H. (2003). "Thiocarbonylthio Compounds [S=C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R)", en *Macromolecules*, vol. 36, pp. 2256-2272.
- Coote, M. L., Radom, L. (2003). "Ab Initio Evidence for Slow Fragmentation in Raft Polymerization", en *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 1490-1491.
- Coote, M. L. (2004). "Ab Initio Study of the Addition-fragmentation Equilibrium in Raft Polymerization: When is Polymerization Retarded?", en *Macromolecules*, vol. 37, pp. 5023-5031.
- Drache, M., Schmidt-Naake, G., Buback, M., Vana, P. (2005). "Modeling Raft Polymerization Kinetics via Montecarlo Methods: Cumyldithiobenzoate Mediated Methyl Acrylate Polymerization", en *Polymer*, vol. 46, pp. 8483-8493.
- Favier, A., Charreyre, M. T., Chaumont, P., Pichot, C. (2002). "Study of the RAFT Polymerization of a Water-Soluble Bisubstituted Acrylamide Derivative. 1. Influence of the Dithioester Structure", en *Macromolecules*, vol. 35, pp. 8271-8280.
- Feldermann, A., Coote, M. L., Stenzel, M., Davis, T., Barner-Kowollik, C. (2004). "Consistent Experimental and Theoretical Evidence for Long-lived Interme-

- diante Radicals in Living Free Radical Polymerization”, en *JACS.*, vol. 126, pp. 15915-15923.
- Foresman, J., Frisch, A. (1993). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Second Edition. Gaussian, Pittsburgh, PA.
- Frisch, M., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., González, C., Pople, J. A. (2004). Gaussian, Wallingford CT, Gaussian 03, Revision C.02.
- Geerlings, P., De Proft, F., Langenaeker, W. (2003). “Conceptual Density Functional Theory”, en *Chem. Rev.*, vol. 103, pp. 1793-1873.
- Hawthorne, D., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. (1999). “Living Radical Polymerization with Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer (RAFT): Direct ESR Observation of Intermediate Radicals”, en *Macromolecules*, vol. 32, pp. 5457-5459.
- Hehre, W. J. (ed.) (2003). “A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations Wave function”. Inc. California, pp. 61-86.
- Hua, D., Ge, X., Bai, R., Lu, W., Pan, C. (2005). “Dithioester (ZC (=S) SR) Mediated Controlled/Living’ Free-Radical Polymerization of Methyl Acrylate under 60Co  $\gamma$ -Ray Irradiation. Structure Effect of Z-group”, en *Polymer*, vol. 46, pp. 12696-12702.
- Izgorodina, E., Coote, M. (2006). “Reliable Low-cost Theoretical Procedures for Studying Addition-Fragmentation in RAFT Polymerization”, en *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, pp. 2486-2492.
- Jesberger, M., Barner, L., Stenzel, M., Malmström, E., Davis, T. (2003). “Hyperbranched Polymers as Scaffolds for Multifunctional Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer-Agents: A Route to Polystyrene-core-Polyesters and Polystyrene-block-poly(butyl acrylate)-core-polyesters”, en *J. Polym. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, vol. 41, pp. 3847-3861.

- Lai, J. T., Filla, D., Shea, R. (2002). "Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents", en *Macromolecules*, vol. 35, pp. 6754-6756.
- Lewars, E. G. (2003). "Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics", Kluwer Academic Publisher, pp. 385-445.
- Lowe, A., McCormick, C. (2007). "Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer (RAFT) Radical Polymerization and the Synthesis of Water-soluble (co)Polymers under Homogeneous Conditions in Organic and Aqueous Media", en *Progress Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 283-351.
- Mayadunne, R. T. A., Moad, G., Rizzardo, E. (2002). "Multiarm Organic Compounds for Use as Reversible Chain-transfer Agents in Living Radical Polymerizations", en *Tetrahedron Letters*, vol. 43, pp. 6811-6814.
- Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Krstina, J., Moad, G., Postma, A., Thang, S. (2000). "Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps", en *Macromolecules*, vol. 33, pp. 243-245.
- Moad, G., Chiefari, J., Chong, Y., Krstina, J., Mayadunne, R. T. A., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. (2000). "Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer (the life of RAFT)", en *Polym. Internat.*, vol. 49, pp. 993-1001.
- Moad, G., Chong, Y. K., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. H. (2005). "Advances in RAFT Polymerization: The Synthesis of Polymers with Defined End-groups", en *Polymer*, vol. 46, pp. 8458-8468.
- Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. (2008). "Radical Addition-fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis", en *Polymer*, vol. 49, pp. 1079-1131.
- Monteiro, M., Barbeyrac, J. (2002). "Preparation of Reactive Composite Latexes by 'Living' Radical Polymerization Using the RAFT Process. A New Class of Polymer Materials", en *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 23, pp. 370-374.
- Parr, R. G., Yang, W. (coords.) (1989). "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, Nueva York, pp. 47-69.
- Pearson, R. G. (ed.) (2005). "Chemical Hardness", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim Alemania, pp. 1-27.
- Perrier, S., Barner-Kowollik, C., Quinn, J. F., Vana, P., Davis, T. P. (2002). "Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate", en *Macromolecules*, vol. 35, pp. 8300-8306.

- Thang, S., Chong (Bill), Y. K., Mayadunne, R. T. A., Moad, G., Rizzardo, E. (1999). "A Novel Synthesis of Functional Dithioesters, Dithiocarbamates, Xanthates and Trithiocarbonates", en *Tetrahedron Letters*, vol. 40, pp. 2435-2438.
- Young, D. C. (ed.) (2001). "Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-world Problems", John Wiley & Sons, Nueva York, pp. 78-91.
- Zhang, M., Ray, W. (2001). "Modeling of Living Free-radical Polymerization with RAFT Chemistry", en *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 4336-4352.

## CAPÍTULO 7

### DETECCIÓN DE DISOLVENTES ORGÁNICOS CON PELÍCULAS DE COMPUESTO POLIMÉRICO\*

*Enrique Viguera Santiago\*\*<sup>a</sup> y Susana Hernández López\*\**

#### I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los sensores ha tenido un impacto importante en el perfeccionamiento del control de los diferentes procesos industriales, así como en el desarrollo de la ciencia y de la vida cotidiana. Los equipos utilizados en los análisis clínicos, los análisis analíticos en química, los instrumentos de medición en física, en astronomía, en los sistemas de control en robótica, etc., requieren de un sensor. Un sensor es un dispositivo capaz de registrar de forma directa, continua y reversible variaciones en un parámetro físico o en la presencia de especies químicas. Éste se conforma por el elemento sensor y un sistema de adquisición y procesamiento de señales.

El desarrollo y perfeccionamiento de sensores, desde el punto de vista de la ciencia de materiales, involucra la síntesis y/o desarrollo de nuevos materiales útiles como elemento sensor, y el mejoramiento de los ya existentes a través de rutas químicas y físicas. En lo que sigue, por simplicidad nos referiremos como sensor al elemento sensor. Los sensores de vapores o gases se pueden clasificar en varios tipos, dependiendo del principio físico o químico por el cual cambian sus propiedades. Las propiedades que generalmente se monitorean para la detección de sustancias gaseosas son las ópticas y las eléctricas. Los sensores ópticos y los resistivos, al interactuar con un analito, modifican su índice de refracción o su

\* Este trabajo fue apoyado por los proyectos: ciencia básica Universidad Autónoma del Estado de México 3198/2012U y proyecto de Red Temática PROMEP-SEP "Red de compuestos poliméricos, propiedades y aplicaciones" 2013-2014.

\*\* Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Km. 14 de la Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Toluca, Estado de México. C.P. 50200.

<sup>a</sup> <eviguera@uaemex.mx>. Tel.: 722 1806321.

conductividad eléctrica, respectivamente. Dentro de los diferentes tipos de sensores de este tipo, se tienen los electroquímicos, que se usan para detectar bajas concentraciones de gases; los catalíticos, que son útiles para la detección de gases combustibles; y los de estado sólido, que se usan para detectar partes por millón de una gran variedad de gases, etc.

En este trabajo describimos el uso de compuestos poliméricos constituidos por polímero + negro de carbono en forma de películas de decenas de micras de espesor, para el sensado de disolventes orgánicos. En particular, describimos los efectos del espesor de las películas sobre la posibilidad de incrementar la sensibilidad hacia la detección. Adicionalmente, se muestran algunos ejemplos tanto de compuestos poliméricos derivados de fuentes naturales como derivados de oleopolímeros.

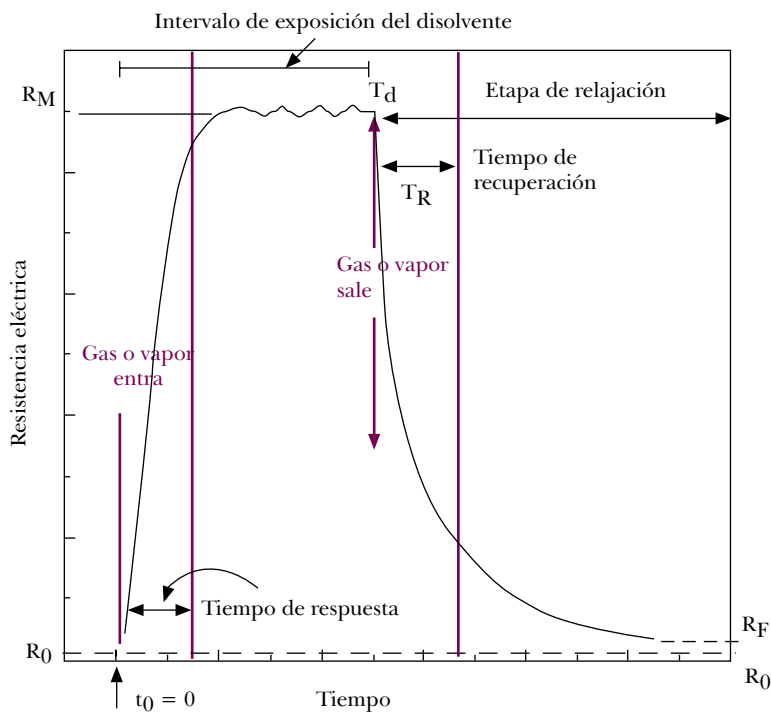
### **I.1 Parámetros de sensado en sensores quimirresistivos**

El principio de operación de estos sensores consiste en el cambio de las propiedades eléctricas del elemento sensor mediante la interacción de éste con agentes químicos. Estos sensores tienen la ventaja de usarse a temperatura ambiente y el costo de fabricación es mucho menor a otros, dado que no se requiere equipo especializado para obtenerlos en un laboratorio. Sin embargo, algunas desventajas es que pueden ser no reversibles y el tiempo de respuesta puede ser muy grande, en comparación con sensores a base de semiconductores.

La resistencia eléctrica es una respuesta quimirresistiva; ésta puede cambiar drásticamente (ya sea con un aumento o disminución) cuando se expone el sensor a las moléculas de gas o vapor por detectar. Dicho aumento o disminución de la resistencia eléctrica depende de la naturaleza del material del sensor; por ejemplo, en compuestos poliméricos con negro de carbono el cambio en la resistencia eléctrica se debe al hinchamiento del compuesto, esto produce una desconexión de las rutas de conducción y, en consecuencia, una disminución de la conductividad, lo cual se manifiesta en un aumento de la resistencia. En el caso de materiales semiconductores, el gas o vapor modifica las propiedades eléctricas debido a un proceso de oxidación o reducción, dependiendo si el semiconductor es tipo-n o tipo-p, respectivamente. Un ejemplo es la polianilina expuesta a bases débiles (Bhadra *et al.*, 2009: 783).

En los sensores quimirresistivos al contacto con el analito, el cambio de su resistencia eléctrica tiene un comportamiento como el que se muestra en la Figura 1 (Kaur *et al.*, 2007: 33). El elemento sensor antes de exponerlo al analito tiene una resistencia inicial  $R_0$ , al ponerla en contacto con el disolvente en fase vapor en el tiempo  $t_0=0$ , el valor se incrementa debido a la interacción con el disolvente has-





**Figura 1.** Esquema de los cambios en la respuesta eléctrica de un sensor quimiorresistivo (adaptado de Kaur *et al.*, 2007: 33).

ta alcanzar un valor máximo ( $R_M$ ). Este valor de resistencia se mantiene durante un intervalo de tiempo, debido a que el disolvente se encuentra retenido en el compuesto. Ése se comienza a liberar después de transcurrido un tiempo ( $T_d$ ), que corresponde al tiempo total durante el cual el sensor está en contacto con el analito. Inmediatamente, se muestra una tercera etapa de relajación ( $T_r$ ), etapa en la cual el sensor alcanza una resistencia final ( $R_F$ ), la cual puede ser igual o no a la resistividad inicial.  $R_F = R_0$  indica que el sensor es reversible.

Las distintas etapas de variación de la resistencia eléctrica durante la detección de sustancias químicas, de acuerdo con Kaur *et al.* (2007: 33), se caracterizan por los siguientes parámetros:

a) *Sensibilidad (S)*: es una medida de la capacidad de detección del detector a cierto analito. La sensibilidad se calcula como la razón de la resistencia máxima a la resistencia inicial del detector y se expresa en la siguiente ecuación.

$$S = \frac{R_M}{R_0} \quad (1.1) \quad (1.1)$$

o en forma porcentual, se puede expresar como:

$$S(\%) = 100 \times \frac{\Delta R}{R_0} = 100 \times \frac{(R_M - R_0)}{R_0} \quad (1.2)$$

La sensibilidad puede tener un valor negativo o positivo. Esto depende del mecanismo de sensado. Un valor negativo de  $S$  en la ecuación 1.2, implica que la resistencia disminuye cuando el material se expone y viceversa. Se dice que un sensor es bueno si el valor de  $S$  es mayor que 1.0.

b) *Tiempo de respuesta*: intervalo de tiempo durante el cual la variación de la resistencia alcanza un porcentaje fijo, usualmente 90% del valor final cuando el sensor se expone a una concentración considerable de analito.

c) *Tiempo de recuperación*: intervalo de tiempo durante el cual la resistencia del sensor se reduce a 10% del valor de saturación cuando el sensor se expone a una concentración alta del analito y luego se coloca en aire limpio. Un buen sensor debería tener un pequeño valor de tiempo de recuperación, de tal manera que el sensor pueda usarse una y otra vez.

d) *Selectividad*: es la capacidad para medir una especie de analito en presencia de otros elementos o compuestos presentes. Usualmente la mayoría de los sensores exhiben alta selectividad para muchos gases bajo condiciones de operación similares.

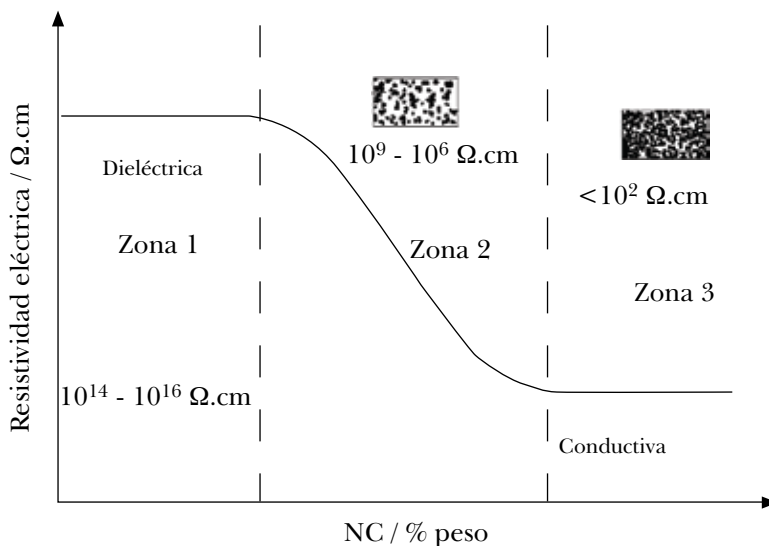
e) *Estabilidad a largo plazo*: es la capacidad que tiene el sensor para mantener sus propiedades cuando opera continuamente por largo tiempo en condiciones hostiles. Algunos sensores pueden trabajar durante varios años, sin mostrar una tendencia decremental en cualquiera de los cuatro parámetros anteriores. Sin embargo, algunos pueden servir para detectar sólo una vez.

Como podemos apreciar, el control de todos estos parámetros en un solo material puede llegar a ser una tarea tediosa y para cada caso específico analito-sensor los parámetros de sensado se pueden ver afectados por las condiciones de operación.

## **I.2 Conducción eléctrica en compuestos poliméricos, polímero + negro de carbono (NC)**

La conducción eléctrica en compuestos poliméricos polímero + partículas conductoras se puede explicar muy bien en términos del concepto de percolación,

en el que se establece que la conducción eléctrica se alcanza cuando las partículas conductoras forman trayectorias de conducción. Para que esto suceda, las partículas deben ocupar una fracción característica del volumen total del compuesto. La fracción volumétrica mínima necesaria para la conducción eléctrica está caracterizada por la fracción volumétrica crítica. En la Figura 2 se muestra esquemáticamente el efecto del contenido de NC sobre la resistividad eléctrica.



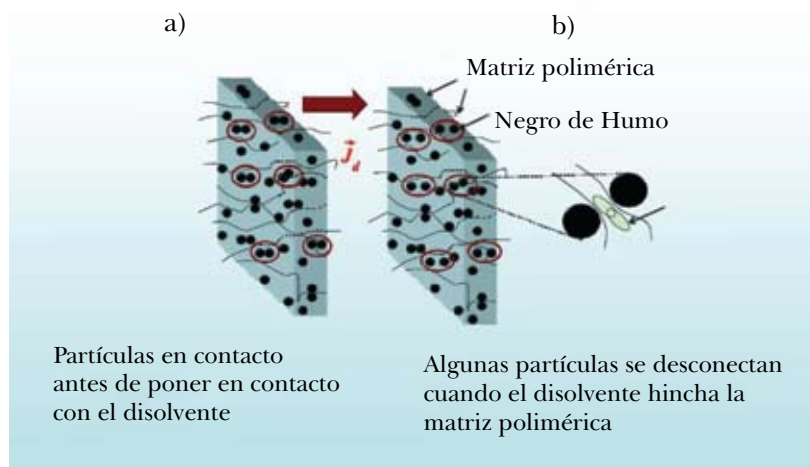
**Figura 2.** Diagrama esquemático de la variación de resistividad eléctrica *vs* porcentaje de NC.

Como se observa, a medida que la cantidad de partículas de NC se incrementa, la resistividad eléctrica va disminuyendo. En la zona 1 las partículas conductoras están aisladas unas de otras, por lo que la respuesta eléctrica predominante corresponde a la parte polimérica del compuesto. En la zona 2 las partículas comienzan a formar redes de conducción, dando como resultado una disminución de la resistividad en varios órdenes de magnitud. Finalmente, en la zona 3 se tiene una saturación de partículas en la cual la resistividad alcanza un comportamiento asintótico.

### I.3 Mecanismo de sensado con compuestos poliméricos

El mecanismo de detección de la variación de los parámetros físicos (presión, temperatura, presencia de disolventes, etc.) en compuestos poliméricos se basa

en la desconexión o conexión de las rutas de conducción formadas con las partículas de NC. En el caso particular de la detección de disolventes, al exponer el compuesto con el disolvente, la matriz polimérica que lo conforma se hincha favoreciendo una desconexión de las rutas de conducción (Figura 3), observándose un cambio en la resistencia eléctrica como se muestra en la Figura 1.



**Figura 3.** El hinchamiento del material compuesto con la presencia de disolvente provoca una desconexión de las rutas de conducción. a) Partículas en contacto antes de la interacción del compuesto con el disolvente y b) partículas desconectadas por difusión de disolvente en el compuesto. Véase Figura 13 en página VII del anexo de color.

En la Figura 3a el sensor tiene un valor de resistencia inicial  $R_0$  (Figura 1), definida por una configuración inicial de las rutas de conducción. Al poner en contacto el compuesto polimérico con los vapores de disolvente, esta configuración inicial se ve alterada por efecto del hinchamiento de la matriz polimérica (Figura 3b). Esta separación provoca un incremento de la resistencia a  $R_M$  (Figura 1); al retirar el compuesto polimérico del analito, la matriz polimérica tiende a deshincharse (libera disolvente), promoviendo la reconexión de las partículas de NC y, en consecuencia, se presenta la etapa de relajación (Figura 1) en la que el compuesto tiende a recuperar su resistencia inicial.

## II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### II.1 Preparación de compuestos y sensado de disolventes

#### II.1.1 Preparación de compuestos poliméricos

La preparación del compuesto polimérico puede realizarse tanto por mezclado en fusión como por disolución. Dependiendo del arreglo experimental usado para el sensado, será conveniente preparar de una u otra manera el compuesto polimérico. Con esta clase de materiales se tienen dos maneras de realizar el sensado: una es por inmersión del compuesto en el disolvente y la otra es por exponer éste a vapores de disolvente. En ambos experimentos requerimos que el compuesto no se disuelva, sólo se hinche; por ello, en los experimentos por inmersión es apropiado usar una muestra de tamaño considerable; por ejemplo, cilindros de aproximadamente 3 mm de diámetro y 32 cm de longitud, en este caso conviene preparar el compuesto por mezclado en fusión y su posterior transformación en extrusión (Carrillo *et al.*, 2005: 157). Para la detección de vapores, la muestra en forma de película tendrá ventajas sobre una muestra volumétrica, en forma de película ésta se hinchará rápidamente (en el orden de hasta decenas de segundos), mientras que en una muestra volumétrica este proceso será lento (hasta horas). Para la formación de películas de unas centenas de micra de espesor, el compuesto se puede preparar por disolución y a continuación depositar sobre un sustrato, que suele ser de vidrio.

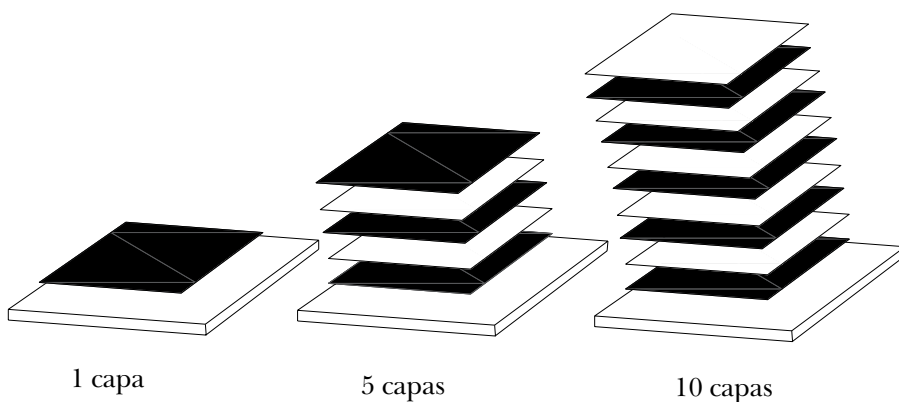
La preparación de compuestos poliméricos en disolución es un procedimiento usual para la preparación de compuestos poliméricos con propiedades eléctricas modificadas por la cantidad de NC. Tiene la ventaja de que se pueden preparar cantidades pequeñas de compuesto y el compuesto en disolución puede formar capas delgadas por diferentes métodos: técnica de depósito por giro (*spin coating*), evaporación lenta del disolvente (*casting*), esparcimiento del compuesto con aire (*spray*) o inmersión el sustrato en la disolución seguida de una extracción lenta (*deep coating*), entre otros.

En la preparación de los compuestos poliméricos por disolución, previo a la incorporación o mezclado de los componentes, se disuelve el polímero y aparte se disgregan las partículas de carbono. La disolución se realiza en un baño ultrasónico, en donde al agua del baño se le agregan algunos cubos de hielo para disminuir su temperatura, alcanzando una ésta aproximadamente 15 °C en todo del proceso. La disolución del polímero se logra lentamente, comenzando con el hinchamiento de éste, cuidando que los vapores de disolvente se condensen en el matraz con el uso de un refrigerante. Para la formación del compuesto es pre-

ferible disgregar las partículas de NC, a continuación se prosigue a incorporarlas en la matriz polimérica. El ultrasonido facilita la disgregación de las partículas de NC que se encuentran agregadas formando cúmulos de tamaño milimétrico y también permite su distribución homogénea en la matriz.

### ***II.1.2 Formación de películas sobre sustratos de vidrio***

Los sustratos que pueden ser de vidrio o metal, deben estar limpios de grasa y polvo, y se pueden almacenar en un frasco con acetona. La formación de las capas de compuesto polimérico en este trabajo se realizó por la técnica de depósito por giro en un sistema implementado en el LIDMA (UAEM), en donde la velocidad de rotación fue de 800 rpm. Por esta técnica, la resistencia de la película se controla muy bien con el espesor (Sánchez Sánchez, 2011). Para elaborar películas con diferente grosor se pueden depositar con la misma solución consecutivamente diferentes capas; una vez depositada la primera, ésta se deja secar sobre el portamuestras o se puede poner al vacío unas cuantas horas, a continuación se deposita la segunda capa al aplicar otra cantidad del mismo compuesto, y así hasta formar la película con el espesor deseado (Figura 4). En compuestos poliméricos de polibutadieno con NC Vulcan XC72, antes de agregar la segunda capa es suficiente esperar unos cuantos minutos manteniendo la capa en condiciones ambientales. Para poliestireno y NC CX72 es conveniente entre capa y capa ponerlas a vacío por algunas horas.



**Figura 4.** Esquema de las capas depositadas en los sustratos de vidrio.

Dado que el espesor de la película es una variable principal en control de su resistencia (Sánchez Sánchez, 2011), el control de éste es fundamental para el desarrollo de materiales reproducibles y confiables para el sensado de disolventes. En nuestro grupo de investigación se está trabajando en el control del espesor y una propuesta puede ser depositar las capas vía aspersión, vigilando y manteniendo constante la viscosidad de la solución, el flujo de aire, la temperatura y la velocidad de depósito. Esto permitiría tener un control absoluto sobre las propiedades eléctricas de las películas y, en consecuencia, sobre el sensado mismo. Una manera en la que estadísticamente uno puede hacer experimentos de sensado reproducibles es generar una población considerable (mínimo cinco) de películas de diferente número de capas y seleccionar aquellas que presentan el mismo orden de magnitud de resistencia (Mendoza Mora, 2013).

### ***II.1.3 Evaluación eléctrica de películas de compuesto polimérico***

Para la evaluación de la resistencia de la película se han usado varias configuraciones, como la técnica de cuatro puntas alineadas que funciona muy bien en películas delgadas de materiales homogéneos en composición. Por otra parte, la configuración de cuatro puntas de Van der Pauw funciona muy bien para la determinación de la conductividad eléctrica de películas delgadas de espesor homogéneo, de materiales compuestos de sección transversal sin geometría determinada. (Ramandan *et al.*, 1994: 272). Para la determinación de las propiedades eléctricas de películas de compuestos poliméricos con NC, una variante al método de cuatro puntas alineadas es usar cuatro electrodos lineales (cuatro líneas paralelas) separadas equidistantemente (Cabot Corp., 2000).

Esta técnica funciona bien para determinar la conductividad de la película. Sin embargo, durante el sensado se tienen involucrados tanto el cambio de volumen de la muestra como el de la resistencia eléctrica de la misma. Además, se tiene que los parámetros de sensado están expresados en términos de la resistencia eléctrica de la muestra. Por lo que se puede usar la configuración de contacto más simple que es la de dos puntas. Esto se lleva a cabo colocando dos bandas paralelas de pintura de plata sobre la película, permitiendo de esta manera medir la contribución efectiva del compuesto en el área determinada por el ancho de las franjas y la distancia de separación entre ellas. Las bandas de pintura conductiva de plata se colocan de manera uniforme, procurando que el contacto quede en una sola aplicación. Ya colocados los contactos, las capas se dejan dentro del desecador al vacío por aproximadamente 24 hr para eliminar los residuos de disolventes y esperar el curado de la pintura. Para capas con valores de resistencia entre unos cientos de ohms a unos cuantos mega ohms, el cambio en la resistencia eléctrica

se puede monitorear muy bien con un multímetro digital, como se mostrará en los ejemplos dados en la sección III. En caso de que las resistencias no puedan ser medibles con el multímetro (mayores a 40 M $\Omega$ ), se puede usar un electrómetro digital o se puede implementar un circuito eléctrico que permita medir la relación corriente voltaje, ya sea en AC o DC (Vadim, 2007: 37-44)

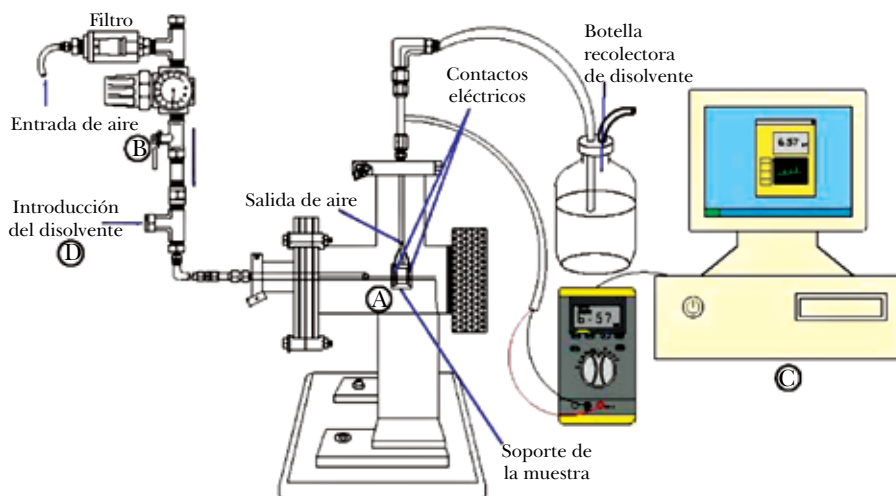
## **II.2 Pruebas de sensado con películas de compuesto polimérico**

Este tipo de experimentos se pueden realizar de diversas maneras, una de ellas es por ejemplo, en un sistema cerrado. En un recipiente cerrado se coloca la película sensante, se adiciona el disolvente y se espera a que éste se evapore. Este experimento puede servir para describir la cinética de difusión del disolvente en el compuesto. Dado que se establece un equilibrio termodinámico entre las partículas que están en la fase vapor con las que están absorbidas en la película, uno puede estudiar las características de difusión del disolvente en el compuesto polimérico. Otro tipo de experimento consiste en exponer el sensor a un flujo de aire, que se contamina con el disolvente. El aire evapora el disolvente rápidamente y lo arrastra hasta la película, por lo que el sensor está en contacto con el disolvente un tiempo muy corto, a diferencia del experimento descrito con anterioridad, en el cual el compuesto está en contacto con el disolvente durante todo el tiempo de ensayo. Sin embargo, ambos experimentos rinden información práctica acerca de la detección. El primero puede aplicarse muy bien en sistemas de almacenamiento de disolventes y el segundo, en sistemas abiertos como en equipos de calefacción.

Las pruebas de sensado que se presentan en este trabajo se realizaron en un dispositivo de sensado que fue diseñado e implementado en el LIDMA. En la Figura 5 se muestra un diagrama esquemático de este dispositivo.

Un procedimiento general consiste en lo siguiente: se coloca la muestra en la parte A del dispositivo. En seguida, se hace fluir aire seco abriendo la válvula en B y permitiendo el paso de aire. Una vez que se registra el valor de resistencia  $R_0$  en C, el dispositivo de sensado está listo para su propósito. En el punto D del sistema de la Figura 5, el aire seco se contamina, inyectando una cantidad conocida de disolvente. En general, se usa una jeringa por cada cuatro dosis aplicadas de disolvente introducidos a la cámara, a los que llamaremos pulsos. Las pruebas de sensado se realizaron con diferentes compuestos poliméricos polímero + NC expuestos a varios tipos de disolventes, tanto polares como no polares. La matriz polimérica se elige de acuerdo con la clase de disolvente que se quiera detectar. Se han diseñado dos tipos de experimentos, uno de sensado progresivo y otro de múltiple sensado, los cuales se describirán a continuación.





**Figura 5.** Diagrama del dispositivo usado para las pruebas de sensado. Véase Figura 14 en página VII del anexo de color.

### II.2.1 Prueba de sensado progresivo

En estos experimentos la cantidad de disolvente se va incrementando o disminuyendo, ya sea gradualmente o no; por ejemplo, de 0.1 mL en 0.1 mL hasta completar la cantidad de disolvente a ensayar (1 mL, por ejemplo). Una vez terminado el experimento, las películas se ponen en un desecador al vacío y después se vuelven a exponer al disolvente tantas veces la capa mantenga su integridad eléctrica. Con este tipo de experimento se puede calibrar el sensor para su posterior uso práctico en ese intervalo de cantidades de disolvente.

### II.2.2 Prueba de múltiple sensado a volumen constante

En estos experimentos exponemos la película a una cantidad fija de disolvente repetidas veces, lo que nos permite evaluar cuantas veces el sensor puede detectar la misma cantidad de disolvente antes que se deteriore.

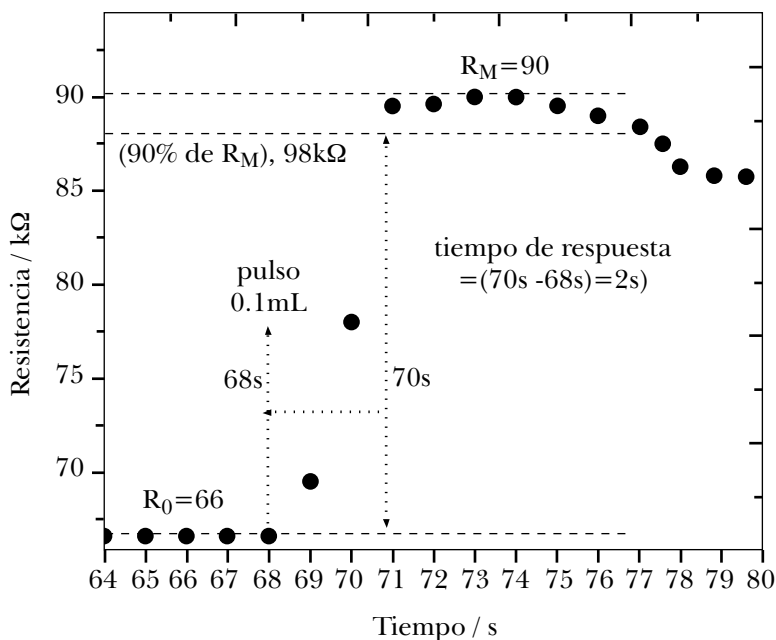
Tanto en las pruebas de sensado progresivo como en la de múltiple sensado, la integridad de la película se puede monitorear a través de la señal eléctrica, como se describe en (Hernández *et al.*, 2013: 1).

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### III.1 Ejemplos de sensado de disolventes con películas de compuesto polimérico

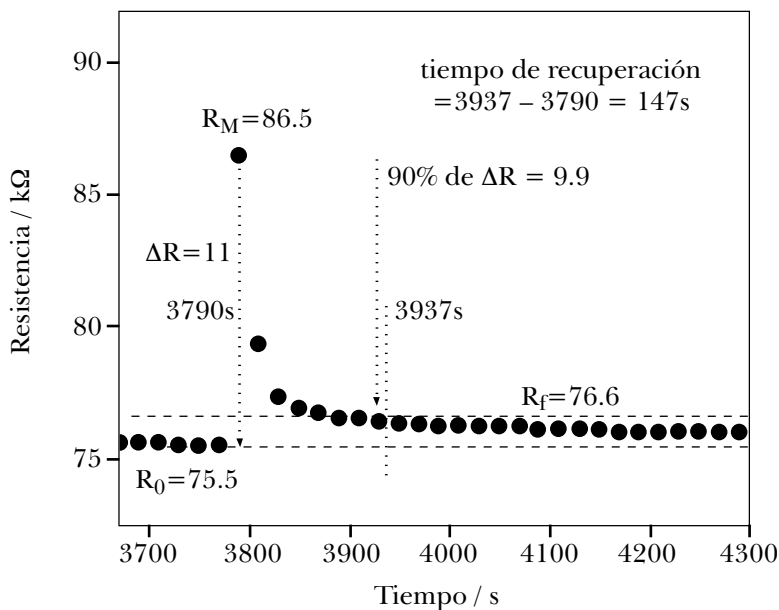
En la Figura 6 se grafica la parte correspondiente a la etapa de detección de 0.1 mL de vapores de hexano con el compuesto polimérico 4-*cis*-polibutadieno (PBD) con 20% en peso de NC Vulcan XC72, en un experimento de múltiple sensado; el valor de resistencia eléctrica  $R_0$  es de 66 k $\Omega$ . En el momento en que el hexano entra en contacto con la película, en el segundo 68, la resistencia eléctrica comienza a incrementarse hasta el valor máximo  $R_m$  de 90 k $\Omega$ , en un tiempo de dos segundos correspondiente a 90 % del valor máximo, como se menciona en la sección I.

En la Figura 7 se muestra la parte correspondiente a la etapa de relajación correspondiente al pulso 5 del experimento anterior.



**Figura 6.** Ejemplo de respuesta eléctrica de un sensor a base de PBD y NC, a un pulso de hexano de 1 mL, la muestra usada fue de 25% en peso de NC y 5 capas.

El hexano absorbido comienza a liberarse, permitiendo que las rutas de conducción que se desconectaron durante la exposición del compuesto al disolvente se reconecten nuevamente, lo cual se manifiesta en una disminución de la resistencia hasta alcanzar un valor remanente correspondiente a la asíntota horizontal en la Figura 7, que se define como valor de saturación,  $R_f$ . En este caso disminuye a un valor  $R_f$  igual a  $76.6 \text{ k}\Omega$ , valor con el que se puede calcular el tiempo de recuperación que corresponde al tiempo en el cual se alcanza 10% del valor de saturación (sección I). Como se puede observar, el intervalo de tiempo transcurrido entre el tiempo de respuesta y el tiempo del inicio de relajación es de unos cuantos segundos, lo que nos indica que el compuesto tiende rápidamente a liberar el disolvente absorbido.

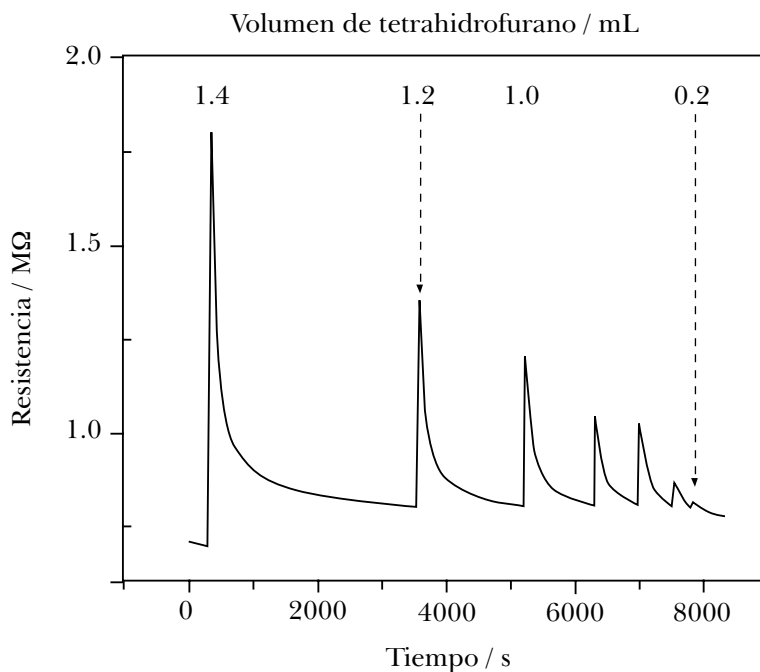


**Figura 7.** Ejemplo de respuesta eléctrica de un sensor a base de 5 capas de compuesto PBD y NC (25% en peso), a un pulso de hexano de 1 mL.

En el caso de materiales compuestos la combinación de propiedades, tanto de la matriz como del material de refuerzo o del relleno funcional es muy importante, ya que nos permite elegir los componentes apropiados para que el compuesto tenga una utilidad práctica específica. Para el diseño de compuestos poliméricos

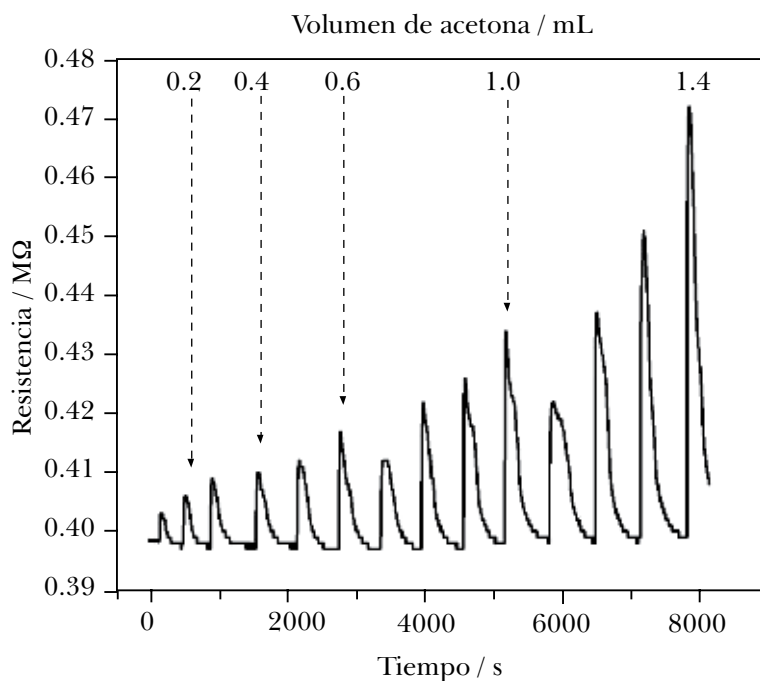
conductores con aplicaciones en sensado, es muy importante el relleno funcional y la naturaleza química tanto del analito como de la matriz polimérica (Dong *et al.*, 2004: 2551). Es importante señalar que en los experimentos aquí presentados, tanto el material conductor como la matriz polimérica no cambian sus propiedades eléctricas en presencia del disolvente. Esto nos permite analizar sólo los cambios de resistencia eléctrica en términos de los conceptos de percolación. En este caso el disolvente sólo promueve la desconexión de las rutas de conducción que se reconectan durante el tiempo de recuperación del experimento de sensado.

En los experimentos a volumen variable, como se ha mencionado, se inyectan cantidades diferentes de disolvente, ya sea incrementando la cantidad o comenzando con una cantidad alta y disminuyendo la cantidad cada vez, tal como se muestra en la Figura 8. En ésta se muestra el sensado de tetrahidrofurano con una película de compuesto polimérico de aceite de linaza epoxidado con 12% peso de NC Vulcan XC72, 100% de reticulada. Los pulsos de THF fueron aplicados en orden decreciente de 0.2 unidades, comenzando en 1.4 mL.



**Figura 8.** Evaluación de sensado a vapores de tetrahidrofurano de una película de compuesto polimérico a base aceite de linaza epoxidado y NC (12% en peso de NC).

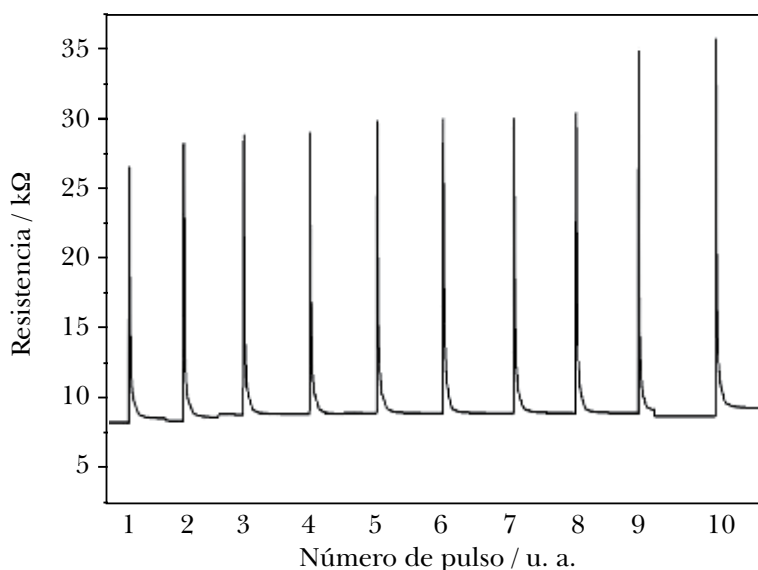
La cámara de sensado trabajó a un flujo de aire de 2 L/min. Este experimento nos da la posibilidad de obtener una línea de tendencia entre los valores de resistencia máxima y la cantidad de disolvente, permitiendo calibrar el sensor y extrapolar cuál sería el límite de detección. En el caso de sensado progresivo, comenzando con baja cantidad de disolvente e ir aumentándola gradualmente, también es posible obtener una línea de tendencia con el valor máximo de resistencia  $R_m$ , y calibrar el sensor. En la Figura 9 se presentan los resultados de sensado progresivo a vapores de acetona con una capa de compuesto polimérico de poliestireno con 22% en peso de NC Vulcan XC72. La cantidad de disolvente entre pulso y pulso se incremento de 0.1 mL en 0.1 mL. Como puede observarse, la variación en la resistencia es de algunas decenas de megaohms.



**Figura 9.** Sensado progresivo de acetona con compuesto polimérico poliestireno + 22% peso NC Vulcan XC72.

Un aspecto importante en el desarrollo de sensores es su durabilidad, que se puede evaluar exponiendo el sensor a varios ciclos de detección; el detrimento del elemento sensor se puede detectar por los cambios inusuales en las propiedades eléctricas (Mendoza, 2013: 47), tales como pérdida de la tendencia en el comportamiento previo, valores de resistencia fuera del intervalo en medición, no detección en cambios de la resistencia, irreversibilidad total, por mencionar algunos.

Un experimento de múltiple sensado con la misma cantidad de disolvente se muestra en la Figura 10. En ésta se aplicaron 10 pulsos de 1 mL de hexano a una película del 20% en peso de 4-cis-polibutadieno y NC Vulcan XC72. Como podemos observar, en los ocho primeros pulsos el valor de  $R_m - R_0$  se reproduce muy bien; sin embargo, en los últimos dos pulsos este valor comienza a incrementar.



**Figura 10.** Pulsos de 1.0 mL de disolvente a una muestra de PBD con 20% en peso de NC.

Un estudio detallado sobre la durabilidad de los compuestos poliméricos a través de evaluar su estabilidad eléctrica se realizará en otro trabajo; en el presente, el objetivo principal es presentar el efecto del espesor y composición de

la película sobre la capacidad de detección en términos de la sensibilidad, el tiempo de respuesta y el tiempo de relajación. Para ello usaremos como ejemplo las películas de compuesto polimérico de 4-cis-polibutadieno con NC. No obstante, en los compuestos poliméricos que hemos estudiado en el LIDMA se presentan las mismas propiedades.

### III.2 Sensibilidad de sensado en compuestos poliméricos de polibutadieno con NC

A continuación se presentan los resultados de sensado con variaciones del espesor y de la concentración en peso de NC del compuesto de PBD con NC. El experimento se realizó de la siguiente manera: cada capa de compuesto polimérico se usó para sensar 10 pulsos de la misma cantidad de hexano. La sensibilidad se determinó para cada pulso y se obtuvo el valor promedio. La capa expuesta se colocó al vacío por 24 horas para eliminar el disolvente residual y se volvió a ensayar con los mismos 10 pulsos. Se ensayaron dos composiciones de compuesto polimérico, 20 y 25% en peso de NC tipo Vulcan XC72, cada una con dos espesores: 5 y 10 capas (Tabla 1). El espesor de las capas se midió en el CCADET-UNAM con un perfilómetro Dektak IIA Sloan; como resultado se obtuvieron los siguientes valores promedio, considerando que por cada composición y por cada espesor se ensayaron cinco muestras (Tabla 1).

**Tabla 1**  
**Relación de número de capas contra espesor promedio de películas de PBD con NC, obtenidas por depósito en giro**

% NC	<i>5 capas</i> $\mu m$	<i>10 capas</i> $\mu m$
20	0.363	0.637
25	0.583	0.788

En la Tabla 2 se muestran los promedios de los resultados de sensibilidad obtenidos en capas de compuesto polimérico de PBD con NC a la concentración de 20 y 25% con dos diferentes espesores.

**Tabla 2**  
**Resultados de sensibilidades obtenidas en las muestras de compuesto**  
**polimérico PBD + NC**

% NC	Volumen de hexano constante (mL)	Sensibilidad			
		5 capas		10 capas	
		1ª expos.	2ª expos.	1ª expos.	2ª expos.
20	0.1	0.416	0.879	0.161	0.121
	0.5	19.42	55.17	0.225	0.250
	1.0	18.67	13.84	2.368	2.842
25	0.1	0.306	0.214	0.009	0.017
	0.5	0.229	0.202	0.031	0.031
	1.0	0.795	1.611	0.407	0.468

En esta tabla se puede notar que la sensibilidad puede controlarse tanto por el número de capas como por la composición en peso de NC. A mayor concentración de NC la sensibilidad decrece independientemente del número de capas y el volumen de hexano. De la Tabla 2 para el sensado de 1mL de hexano, se puede observar que durante la primera exposición las películas de 5 capas a una concentración del 20% en peso de NC muestran una sensibilidad de 18 y de 0.7 para las películas al 25% en peso de NC. Para las películas de 10 capas se observa una sensibilidad de 2.8 y 0.4 para las composiciones de 20 y 25% en peso de NC, respectivamente. Lo que muestra que a mayor porcentaje de NC este tipo de materiales presentan menor sensibilidad. Es de resaltar que dicho comportamiento se observa tanto en la primera como en la segunda exposición y para todos los volúmenes de hexano ensayados. En términos del espesor se observa que las películas de 5 capas presentan mayor sensibilidad que las de 10 capas. En el caso del sensado de 1 mL de hexano con películas de 5 capas al 20% en peso de NC, se observa una sensibilidad de 18, mientras que en las películas de 10 capas a la misma concentración la sensibilidad es de 2. Las muestras de 5 capas y 20% en peso de NC, usadas en los experimentos a volumen constante de 0.5 mL, fueron reproducibles hasta 6 pulsos consecutivos en la primera exposición, mientras que en la segunda exposición, fue reproducible hasta 5 pulsos consecutivos con



valores mayores de sensibilidad que en la primera exposición. La muestra de 5 capas usada en experimentos de volúmenes constantes de 1.0 mL de hexano tuvo mayor reproducibilidad en una segunda exposición, pero valores por debajo de los obtenidos en la primera exposición. En los experimentos se obtuvo un menor porcentaje de error para la muestra de 10 capas y 25% NC, la cual tuvo de 0 hasta 23.40% de error en la primera exposición y de 0.57 a 34.10% de error en la segunda exposición, y fue expuesta a volúmenes constantes de 0.5 mL de hexano.

Como resultado adicional a lo reportado en la literatura, se tiene que a menor número de capas, es decir, a menor espesor, se observa una mayor sensibilidad. Esto se puede notar comparando los valores de sensibilidad de las películas de 5 capas contra los valores obtenidos en las películas de 10 capas. También se tiene que a menor porcentaje en peso de NC mayor es el valor de sensibilidad, que en este caso sigue aplicando la comparación anterior, puesto que la muestra de 5 capas es de 20% en peso de NC y la de 10 capas es de 25% en peso de NC. Finalmente, se puede notar que la sensibilidad incrementa con el incremento del volumen de hexano. Lo anterior se puede explicar si se considera que la variación de las dimensiones de la muestra por el hinchamiento de ésta al contacto con el disolvente se va incrementando conforme se incrementa la cantidad de disolvente. Por tanto, mientras mayor sea la variación en el tamaño de la muestra, se observará un mayor cambio en la resistencia eléctrica de ésta; es decir, un mayor cambio en las dimensiones conducirá a una mejor desconexión de las rutas de conducción y, consecuentemente, se favorecerá un aumento en la sensibilidad. Los límites de detección y saturación, o la cantidad mínima y máxima que se puede detectar, es un tema pendiente y se estudiará cuando se tenga controlada la formación de películas con espesores específicos.

Debido al incremento de la sensibilidad al sensado con la disminución de la concentración de NC, muchos grupos de investigación se han enfocado al desarrollo de compuestos poliméricos conductores con bajo umbral de percolación. Para ello se han propuesto dos alternativas: una consiste en la modificación de la matriz polimérica y la otra en la modificación superficial de las partículas conductoras, tanto por métodos físicos como químicos (Castro Martínez, 2013). Por otro lado, para aplicaciones prácticas de este tipo de materiales al sensado, se requiere también obtener compuestos con propiedades eléctricas reproducibles. Esto es una tarea complicada dado que la distribución de partículas en la matriz polimérica es aleatoria; sin embargo, controlando los parámetros de procesamiento (temperatura, velocidad y tiempo de mezclado), es posible obtener compuestos poliméricos polímero + partículas de carbono con propiedades eléctricas reproducibles (Ayala Ibarrola *et al.*, 2013: 1). A concentraciones de negro de carbono en la región de conducción esta tarea es mucho más fácil en comparación a compues-

tos poliméricos obtenidos a concentraciones de NC en la región de transición, zona 3 y zona 2, respectivamente, de la Figura 2. En los compuestos eléctricamente conductivos se requiere que las partículas conductoras formen rutas de conducción. Por lo que las partículas deben estar en contacto eléctrico unas con otras. Para que la reproducibilidad de las propiedades eléctricas a la concentración dada se logre, se requiere que el número de partículas promedio que están en contacto simultáneamente sea el mismo cada vez que se genere el compuesto polimérico. De este modo, para una concentración en la región de conducción, la probabilidad de que el mismo número de partículas esté en contacto cada vez que se obtenga el compuesto es más alta que para un compuesto obtenido a una concentración menor; esto en la curva de percolación se puede apreciar como un incremento en la desviación estándar de la resistividad (Ayala Ibarrola *et al.*, 2013: 1).

En el grupo de investigación en ciencia de materiales de la UAEM, se ha propuesto una estrategia para la formación de compuestos poliméricos reproducibles con aplicaciones al sensado. Esta incluye el uso de compuestos poliméricos a concentraciones por arriba del umbral de percolación y en forma de capas delgadas. En primer lugar, el uso de compuestos poliméricos con concentraciones altas de NC pareciera contradictorio respecto a las observaciones mencionadas con anterioridad. Sin embargo, a concentraciones por arriba del umbral de percolación la dispersión de valores evaluada a través de las propiedades eléctricas se puede reproducir con facilidad. Por otro lado, hemos observado que en los compuestos poliméricos la resistencia eléctrica varía hasta en distintos órdenes de magnitud con el espesor de la capa (Sánchez Sánchez, 2011). Por lo que la tarea se simplifica tan sólo a controlar el espesor de la capa, área de interés en la que se está trabajando actualmente. Por las razones mencionadas con anterioridad, se ha planteado la posibilidad de estudiar la capacidad de sensado de disolventes con compuestos poliméricos a altas concentraciones de NC (>15% peso) en términos del espesor de la capa.

### **III.3 Tiempo de respuesta y recuperación en compuestos poliméricos de polibutadieno con NC**

Finalmente, para los experimentos de múltiples sensados a volumen constante de hexano descritos en la sección anterior, se muestran los valores correspondientes a los tiempos de respuesta y de relajación. Cabe mencionar que la resolución con la que se registraron los datos fue de un segundo. Asimismo, es de notarse que en términos de la cantidad de disolvente sensado, tanto los tiempos de respuesta como de relajación no guardan una tendencia decreciente o creciente con respec-

to a esta cantidad. Este efecto es posible a la forma en que aplicamos el disolvente, por lo que falta mucho trabajo que hacer para poder perfeccionar la capacidad de sensado con las películas de compuesto polimérico y nuestro propio sistema de sensado. En la Tabla 3 se presentan los valores de tiempo de respuesta promedio. El tiempo de respuesta menor fue de un segundo y fue observado en las muestras de 5 capas y 25% en peso de NC al sensar 0.5 mL de hexano, tanto en la primera como en la segunda exposición.

**Tabla 3**  
**Resultados de tiempos de respuesta obtenidos en las muestras de compuesto polimérico PBD + NC**

% NC	Volumen de hexano (mL)	tiempo / s			
		5 capas		10 capas	
		1ª expos.	2ª expos.	1ª expos.	2ª expos.
20	0.1	2	4	13	13
	0.5	4	1	5	9
	1.0	2	12	7	7
25	0.1	2	1	2	2
	0.5	1	1	3	3
	1.0	6	19	6	5

Se puede observar que el tiempo de sensado para las películas de 25% en peso es prácticamente el mismo, independientemente del número de capas. Sin embargo, para las muestras al 20% en peso se puede observar que el espesor de la película juega un papel importante. Por ejemplo, para esta composición el tiempo de respuesta es de dos segundos para películas de 5 capas, mientras que para películas de 10 capas es de 13 segundos. Cabe señalar que los tiempos de recuperación obtenidos en el arreglo experimental son mucho menores a los reportados en la literatura. Por ejemplo (Guo *et al.*, 2006: 361), reportan tiempo de detección de 150 a 400 segundos; con compuestos de WPU/NH al 3.5% en peso expuesto a 10 partes por trillón de acetona y los tiempos de recuperación de entre 50 y 100 s.

En cuanto al tiempo de recuperación más corto, éste se obtuvo en la primera exposición de la muestra de 5 capas y 20% en peso de NC a volúmenes constantes de 1.0 mL de hexano, el cual se incrementó notablemente en la segunda exposición (Tabla 4).

**Tabla 4**  
**Resultados de tiempos de recuperación obtenidos en las muestras de compuesto polimérico**

% NC	Volumen de hexano (mL)	tiempo / s			
		5 capas		10 capas	
		1ª expos.	2ª expos.	1ª expos.	2ª expos.
20	0.1	129	301	122	308
	0.5	160	75	108	99
	1.0	12	261	48	53
25	0.1	58	70	115	79
	0.5	96	82	161	150
	1.0	59	34	37	57

Se puede notar que el tiempo de relajación es prácticamente el mismo para las muestras al 20% en peso de NC, independientemente del espesor; mientras que, para las muestras de 25% en peso de NC expuestas a cantidades de hexano menores a 0.5 mL, el espesor de la película es relevante. Y a excepción de las películas de 10 capas y 20% en peso de NC no se observa una tendencia creciente o decreciente del tiempo de relajación con relación a la cantidad de disolvente sentido.

#### CONCLUSIONES

El presente trabajo muestra la utilidad de compuestos poliméricos tipo polímero + NC en forma de capas delgadas para la detección de disolventes orgánicos. Los experimentos presentados fueron realizados en su totalidad en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados de la Facultad de Química de la UAEM. En particular, con las películas delgadas de compuesto polimérico

obtenidas a través de depósitos consecutivos del mismo compuesto a una concentración dada de NC, se puede controlar la resistencia de las películas, así como la capacidad de sensado, sensibilidad, tiempo de respuesta y tiempo de recuperación. Se destacan dos tipos de experimentos: uno variando la cantidad de disolvente, lo cual nos permite calibrar el sensor, y otro en el que se expone el detector a la misma cantidad de disolvente varias veces. La sensibilidad se disminuye conforme se incrementa la composición en peso de NC; esto concuerda muy bien con los resultados de la literatura. Adicionalmente, se observa que el espesor de las películas tiene un efecto sobre la sensibilidad de sensado, incrementándose ésta con la disminución del espesor. Y se observa que los tiempos de respuesta obtenidos son mucho menores que los tiempos de respuesta mostrados en la literatura, los cuales pueden alcanzar algunos cientos de segundos.

Así pues, se tienen varias metas que alcanzar como son el perfeccionamiento de la técnica de depósito para controlar el espesor de la capa. La automatización de la inyección de disolventes, y el estudio sistemático de los tiempos de respuesta y recuperación.

#### REFERENCIAS

- Ayala Ibarrola, J. M., S. Hernández López, E. Viguera Santiago, J. Alanis Pérez y M. I. Pérez Valverde (mayo de 2013). "Experimental Study of the Processing Parameters of Polymer Conductive Semicrystalline Polymer Composites with Carbon Black: Optimizations and Reproducibility", en *Journal of Thermoplastic Composite Materials*.
- Bhadra, S., D. Khastgir, N. K. Singha y J. H. Lee (2009). "Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline", en *Progress in Polym. Sci.*, vol. 34, pp. 783-810.
- Cabot, Corp. (2000). "Electrically Conductive Compounds for ESD Applications", en *Surface and Volume Resistivity Test for ESD and Power Cable Semiconductors Compounds*. Recuperado de <<http://www.cabot-corp.com/Conductive-Compounds/GN200807251238PM8323/>>.
- Castro Martínez, M. (2013). *Efecto de la polaridad de la matriz polimérica en las propiedades eléctricas de compuestos poliméricos*, tesis para obtener la Maestría en Ciencia de Materiales, UAEM, Toluca.
- Carrillo, A., I. Martín Domínguez, D. Glossman y A. Márquez (2005). "Study of the Effect of Solvent Induced Swelling on the Resistivity of Butadiene Based Elastomers Doped with Carbon Particles. Part I: Elucidating Second Order Effects", en *Sensors and Actuators. A*, vol. 119, pp. 157-168.

- Dong, X. M., R. W. Fu, M. Q. Zhang, B. Zhang y M. Z. Rong (2004). "Electrical Resistance Response of Carbon Black Filler Amorphous Polymer Composite Sensors to Organic Vapor at Low Vapor Concentrations", en *Carbon*, vol. 42, pp. 2551-2559.
- Guo, C. S., J. W. Hua, M. Q. Zhang, M. Z. Rong y Q. Zheng (2006). "Improvement of Gas Sensing Performance of Carbon Black/Waterbone Polyurethane Composites: Effects of Crosslinking Treatment", en *Sensor and Actuators. B*, vol. 113, pp. 361-269.
- Hernández López, S., E. Viguera Santiago, M. Mayorga y D. Reyes Contreras (2009). "Thickness Effect on Electric Resistivity of PS+CB Composites", en *J. Phys.: Conference Series 167*, 012059, 4 pp.
- Hernández López, S., E. Viguera Santiago, M. Mendoza Mora, J. R. Farias Mancilla y E. A. Zaragoza Contreras (2013). "Cellulose-Based Polymer Composite with Carbon Black for Tetrahydrofuran Sensing", en *Inter. J. Polym. Sci.*, vol. 2013, pp. 1-7.
- Kaur, M., D. K. Aswal y J. V. Yakhmi (2007). "Chemiresistor Gas Sensors; Materials, Mechanisms and Fabrication", en D. K. Aswal y S. K. Gupta (eds.), *Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensor*, Nova Science Publishers, Nueva York, pp. 33-94.
- López Téllez, G. (2008). *Modificación química del aceite de linaza para la obtención de polímeros procesables*, tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales, UAEM, Toluca.
- Lvovich, V.F. (2012). *Impedance Spectroscopy, Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, Wiley, Nueva Jersey, 345 pp.
- Mendoza Mora, M. (2013). "Evaluación de la capacidad de sensado en compuesto polimérico base celulosa modificada y negro de carbono", tesis para obtener la Licenciatura en Ingeniería Química, UAEM, Toluca.
- Ramadan, A. A., R. D. Gould y A. Ashour (1994). "On the Van Der Pauw Method for Resistivity Measurement", en *Thin Solid Films*, vol. 239, pp. 272-275.
- Sánchez Sánchez, R. A. (2011). *Evaluación de las propiedades de sensado en capas de materiales compuestos a base de polibutadieno y negro de carbono*, tesis para obtener la Licenciatura en Ingeniería Química, UAEM, Toluca.

## CAPÍTULO 8

### MATERIALES DE RECICLO Y SU USO EN EL MEJORAMIENTO DEL CONCRETO

*Gonzalo Martínez Barrera,\*<sup>1</sup> Enrique Viguera Santiago,<sup>1</sup>  
Miguel Martínez López<sup>1</sup> y Osman Gencel<sup>2</sup>*

#### INTRODUCCIÓN

El siglo XXI ha conllevado un uso casi ilimitado de materiales, los cuales forman parte de los productos elaborados que utilizamos a diario, entre los que se encuentran muebles, juguetes, piezas de automóvil, bolígrafos, ropa y recipientes para alimentos, sólo por mencionar algunos. Los materiales han contribuido al desarrollo de la tecnología en beneficio de la humanidad, gracias al mejoramiento de sus propiedades físicas y químicas. Sin embargo, con el desarrollo de la industria durante los últimos 50 años, se ha promovido indiscriminadamente el uso de ciertos materiales, los que después de una muy corta vida útil se convierten en basura, contribuyendo a deteriorar el entorno; mas aún, al degradarse entran en las cadenas alimenticias de animales, plantas y del mismo ser humano.

El impacto ambiental negativo ha conducido al planteamiento de metodologías alternativas, limpias e innovadoras encaminadas a la reducción y reuso de materiales. Se han efectuado investigaciones que ofrecen un atractivo costo-beneficio derivado del ahorro de energía empleada en su fabricación, y que presentan propiedades consistentes e incluso optimizadas que permiten la disposición a largo plazo de residuos.

<sup>1</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlaconulco, San Cayetano 50200, México.

\* <gonzomartinez02@yahoo.com.mx>. Tel.: 217-1806321.

<sup>2</sup> Civil Engineering Department, Faculty of Engineering, BartinUniversity, 74100 Bartin, Turquía.

Atendiendo a la regla de las “tres erres” (reducir, reciclar y reusar), cuya meta consiste en establecer una sociedad orientada al reciclaje, en este capítulo se aborda la problemática de los materiales de desecho y su uso en el mejoramiento del concreto, abriendo un panorama hacia la sustentabilidad del mismo, al producir un concreto ambientalmente amigable.

## 1. PROBLEMÁTICA DE LOS MATERIALES DE DESECHO

Una gran cantidad y diversidad de residuos se genera diariamente en nuestro país y en el mundo. El manejo de los mismos es un problema complejo y de difícil solución. Esta complejidad radica en las múltiples dimensiones que están involucradas y que comprenden aspectos jurídicos, económicos, tecnológicos, ambientales, territoriales, sociales, políticos y culturales. La envergadura del problema ha determinado, en gran medida, que las respuestas al mismo sean poco serias, buscando soluciones de corto plazo y dejando a un lado la importancia de minimizar la generación de residuos, la separación desde el origen y la reutilización de materiales.

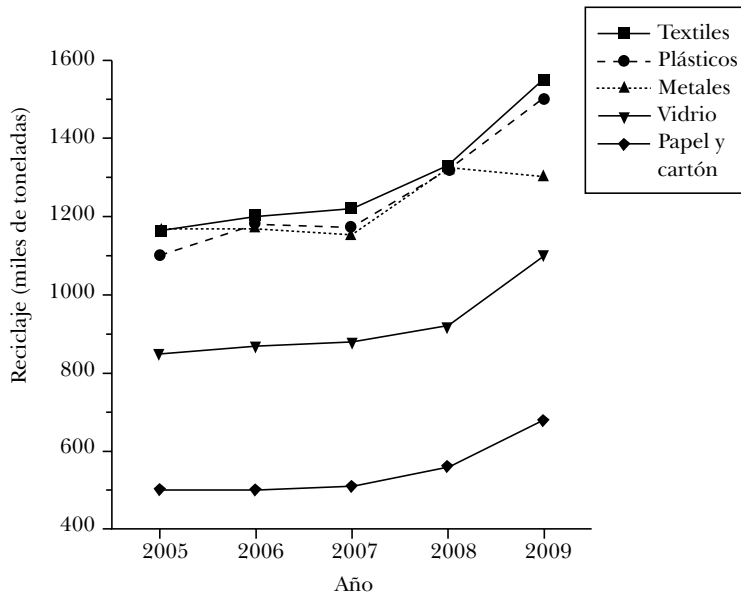
No todo es basura. La separación o segregación permite recuperar el valor monetario o energético de ciertos materiales. En función de sus características y orígenes, los residuos se clasifican en tres grandes grupos: residuos sólidos urbanos (RSU), residuos de manejo especial (RME) y residuos peligrosos (RP).

La disposición final de los residuos sólidos urbanos se lleva a cabo en los rellenos sanitarios, lo que ayuda al control de gases y lixiviados, todo ello con beneficio al ambiente y a la salud de la población. Entre los años 2000 y 2009 se incrementó en 44% la disposición de residuos sólidos en rellenos sanitarios, mientras que los residuos en sitios sin control disminuyó 23% en el mismo periodo (Semarnat, 2013). En México, en la década de los cincuenta, el porcentaje de residuos orgánicos en la basura era de 70% de su volumen, mientras que para 2007 esta cifra se redujo a 50%.

La minimización de los residuos sólidos urbanos mediante el reciclaje disminuye la cantidad de desechos y genera una mejor administración de los sitios para la disposición final. Los materiales que más se reciclan en México son los textiles, los plásticos y los metales, con cantidades por encima del millón de toneladas (Figura 1). El porcentaje de materiales reciclados durante el periodo 2005-2009 varió entre 12% y 36% (Figura 1). Los materiales y su porcentaje de incremento en el reciclamiento fueron: los plásticos, 36%; seguidos por el papel y cartón, 36%; los textiles, 33%; el vidrio, 29%; y los metales, 12% (Semarnat, 2013).



**Figura 1**  
**Reciclaje de residuos sólidos urbanos**



La generación de residuos de manejo especial se ubicó en 2005 en cuatro grandes grupos: a) el de la construcción y demolición de obras para viviendas, comercios o la industria, que fue de 77%; b) el de lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, de 18%; c) el generado por servicios de transporte, de 3%; y d) el que se genera en las unidades médicas, de 2% (Semarnat-INE, 2006).

El progreso de la industria química ha permitido el desarrollo de una gran variedad de sustancias que sirven como productos o materias primas para numerosos bienes de consumo. Sin embargo, una consecuencia del uso de estas sustancias es la generación de residuos peligrosos. El volumen generado de éstos durante el periodo 2004-2008 fue de un millón 25 mil toneladas, según los datos recabados de 27 mil 465 empresas incorporadas al Padrón de Generadores de Residuos Peligrosos (PGRP) y con registro ante la Semarnat (Semarnat, 2013).

## 2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DEL CONCRETO

El concreto es, por mucho, el material de construcción más importante. A nivel mundial, cada año se producen más de 10 mil millones de toneladas. Su caracte-

rística más interesante es ser un material de ingeniería, lo que significa que puede ser diseñado para satisfacer especificaciones de rendimiento, más que cualquier otro material disponible actualmente. Pero esta popularidad viene acompañada de un alto precio que es a menudo pasado por alto: para volúmenes absolutos que se producen cada año, el concreto tiene un enorme impacto en el medio ambiente. Se requieren grandes cantidades de recursos naturales para producir esos miles de millones de toneladas de concreto al año. Cabe mencionar que en dicha producción por cada tonelada de cemento Portland se libera casi una tonelada de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, aunado al gran consumo de agua y energía. Se estima que en todo el mundo la industria del cemento es responsable de 7% de todo el CO<sub>2</sub> generado (Malhotra, 2000: 226). Otro problema que conlleva el concreto son los desechos que produce cuando es demolido, lo cual incrementa el deterioro ambiental.

Al parecer la industria del concreto se ha convertido en una víctima de su propio éxito, por lo cual se enfrenta a grandes retos. En los últimos años se han propuesto diferentes estrategias para cumplir con los desafíos ambientales que representa la industria del concreto, las cuales se pueden resumir en

1. Aumentar el uso de materiales de desecho, especialmente de aquellos que son subproductos de procesos industriales.
2. Uso de materiales reciclados en lugar de los recursos naturales, lo cual promoverá una industria sostenible.

Dentro de los materiales reciclados que se han utilizado en el concreto se encuentran: plásticos, vidrio, elastómero de llantas, cenizas, escoria de hornos (industria del acero), desechos orgánicos (madera, fibras) y residuos agrícolas. En este capítulo se mencionan las investigaciones realizadas por nuestro grupo de trabajo sobre concreto con materiales de reciclaje, en particular tres: a) PET de botellas de agua, b) elastómero de llanta en dos presentaciones, en pellet y fibra, y c) celulosa de envases de Tetra Pak. Además se mencionan otros materiales de reciclaje utilizados en concreto.

### 3. PLÁSTICO RECICLADO EN CONCRETO

Los plásticos están conformados en formas distintas y presentan diversas formulaciones químicas. Estas características complican su proceso de reciclamiento y hacen poco rentable su separación. No obstante, muchos plásticos se pueden reciclar y obtener de nueva cuenta la materia prima, la cual puede ser utilizada

para la fabricación de plásticos o de termoestables. Sin embargo, la calidad del material reciclado es menor y menos homogénea que la del material virgen, razón por la cual los fabricantes generalmente prefieren darle usos alternativos, por ejemplo como “madera” de construcción plástica (Shao *et al.*, 2000: 91).

Químicamente, alcanzar las propiedades de los materiales vírgenes no es posible con las tecnologías de reciclaje disponibles actualmente, por lo que una de las opciones más socorridas de reciclamiento es la molienda del material y su uso en diferentes áreas, como la de la industria de la construcción. Un problema importante para el uso de plástico reciclado en el concreto hidráulico es la pobre adhesión entre las partículas de plástico y la matriz de cemento. Sin embargo, no todas las construcciones requieren concretos con alta resistencia, por lo que la adición parcial de plástico reciclado como sustituto de los agregados minerales en la mezcla del concreto representa una oportunidad invaluable. Tanto los agregados gruesos (grava) como los finos (arena) han sido sustituidos parcialmente. En la literatura se han reportado muchas propuestas de estas sustituciones. Por ejemplo, se ha utilizado plástico de la defensa de autos como sustitución parcial de agregado grueso, obteniéndose disminución en la resistencia a la compresión provocada por la pobre adhesión entre el plástico sin tratar y la matriz del concreto. Para solucionar la pobre adhesión se ha propuesto añadir un agente espumante y un bioplástico; sin embargo, los costos de preparación y elaboración son costosos (Shao *et al.*, 2000: 91). También se han agregado fibras de polietileno a las mezclas de concreto en porcentajes en volumen de hasta 4%, logrando mejoramiento en la resistencia a la flexión de hasta 20%.

Algunas investigaciones de concreto con PET en forma de fibras señalan mejoramiento en ciertas propiedades, entre éstas, la resistencia a la compresión y a la tensión, y el módulo de elasticidad. Algunos de los parámetros que se toman en cuenta son la naturaleza y el tamaño del PET. Añadir PET reciclado puede ayudar a disminuir los costos de producción. Otra investigación reporta que añadiendo 75% de PET se disminuye 33% la resistencia a la compresión, sin embargo la trabajabilidad se mejora en 123%.

En las investigaciones llevadas a cabo por nuestro grupo se han empleado partículas de PET obtenidas de botellas de agua purificada. En una primera etapa se seleccionó sólo el cuerpo de la botella, excluyendo la parte baja (base) y el cuello de la misma. Se cortaron tiras de 50 mm de largo por 5 mm de ancho, las cuales redujeron su tamaño a una quinta parte después de una primera molienda. Finalmente se utilizó un molino con el cual se pudieron obtener tamaños de partículas de PET de 0.5, 1.5 y 3.0 mm. El segundo tamaño es similar al de la arena utilizada, 1.4 mm, y el último tamaño es de un tercio del tamaño de la grava, 9.5 mm. La

razón de tamaños entre el PET, la arena y la grava se muestra en la Tabla 1. Con el manejo de los tamaños se pretende obtener mayor homogeneidad y, por ende, mayor trabajabilidad del concreto.

**Tabla 1**  
**Razón PET: Arena: Grava en función del tamaño**

<i>Tamaño del PET (mm)</i>	<i>PET</i>	<i>Arena</i>	<i>Grava</i>
0.5	1	3	18
1.5	1	1	6
3.0	1	0.5	3

Las partículas de PET se añadieron a la mezcla de concreto en concentraciones de 1.0, 2.5 y 5.0 % en volumen, en sustitución parcial de la arena. En la Tabla 2 se muestran las concentraciones de cada componente del concreto, incluidas las partículas de PET.

**Tabla 2**  
**Materiales utilizados en la elaboración del concreto (en gramos)**

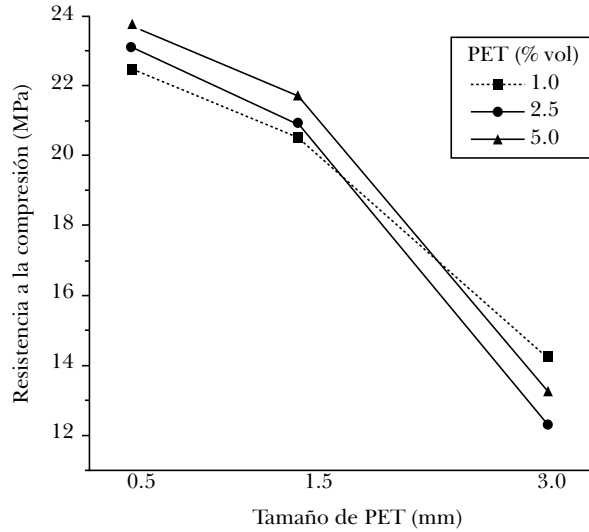
<i>PET</i>	<i>Arena</i>	<i>Cemento Portland</i>	<i>Grava</i>	<i>Agua</i>
3.26	914.7	420	1152	413
8.17	909.8	420	1152	413
16.33	901.6	420	1152	413

Aparte del tamaño y la cantidad utilizada de cada componente, es importante manejar un porcentaje bajo de absorción de agua por parte del PET, 0.1% en 24 horas.

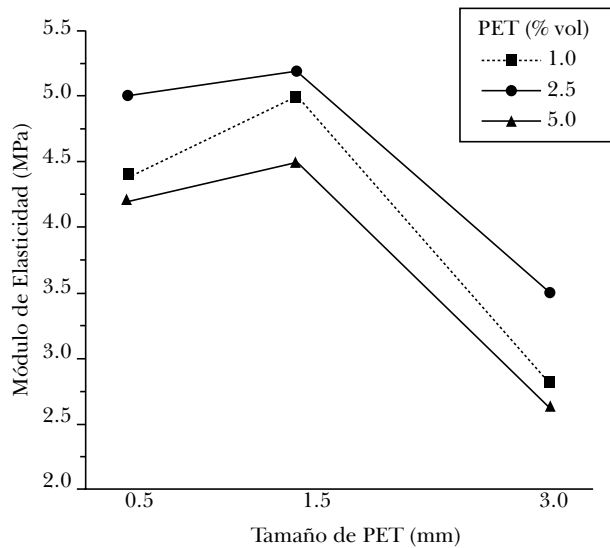
Se llevaron a cabo pruebas mecánicas de resistencia a la compresión de cilindros de concreto de 5 cm de diámetro por 10 cm de largo, en una Máquina Universal Controls de acuerdo con la norma ASTM C-39M-01.

En la Figura 2 se muestran los valores de resistencia a la compresión de concreto con diferentes concentraciones y tamaños de partículas de PET. La prueba se llevó a cabo en concreto con 28 días de curado. El análisis de los resultados se realizó en términos de estos dos parámetros: la concentración y el tamaño. Respecto al tamaño se observa que los valores máximos son para concreto con tamaño de partícula de 0.5 mm y respecto a la concentración para concretos con 5.0% en volumen de partículas de PET. Es decir, para obtener alta resistencia se recomienda utilizar tamaño pequeño (0.5 mm) y mayor concentración (5.0%).

**Figura 2**  
**Resistencia a la compresión de concreto con partículas de PET reciclado**



**Figura 3**  
**Módulo de elasticidad de concreto con partículas de PET reciclado**



El módulo de elasticidad presenta los mayores valores para un tamaño de partícula de 1.5 mm y una concentración de 2.5% (Figura 3); esto indica que un tamaño de 1.5 mm genera un concreto más rígido, lo cual es muy diferente para un tamaño de 3.0 mm, con el cual se genera un concreto más dúctil.

#### 4. CELULOSA DE TETRA PAK RECICLADA EN CONCRETO

Se han utilizado fibras de celulosa de madera de diferente tamaño en concreto a base de cemento Portland, considerando hasta 20% en volumen de éstas, y tres intervalos de tamaños: 0-20 mm; 20-80 mm; >80 mm (denominados lana, virutas y partículas de celulosa, respectivamente). Las fibras presentan una resistencia a la tensión de 500 a 900 MPa y un módulo de elasticidad de 25 a 40 GPa.

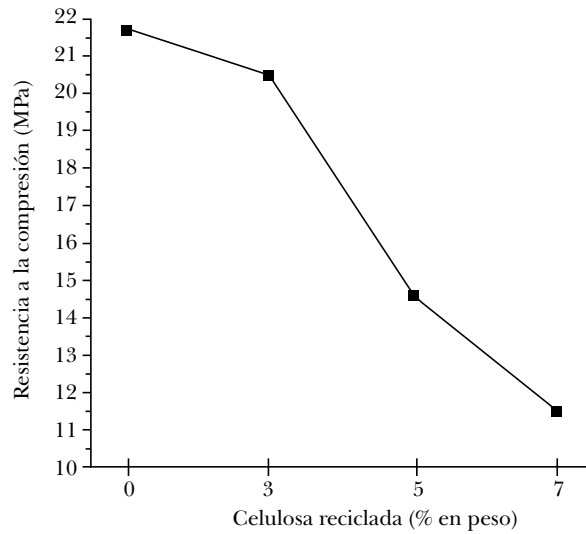
Las fibras de celulosa son estables en el medio altamente alcalino de la matriz de cemento, mientras que las fibras inmersas en sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) favorecen la resistencia a flexión; por el contrario, las inmersas en hidróxido de sodio (NaOH) ocasionan disminución. Los métodos aplicados a las fibras, ya sean químicos o termo-mecánicos, influyen considerablemente en las propiedades mecánicas del concreto. El método químico es más costoso; no obstante esto, es compensado, ya que las fibras presentan una mayor resistencia a flexión.

Los concretos con fibras de celulosa se han empleado para fabricar paneles acústicos y térmicos, con densidades diferentes de: 350-600  $\text{kg/m}^3$ , 400-600  $\text{kg/m}^3$  y 1000-1200  $\text{kg/m}^3$ ; y diferentes resistencias a flexión de 0.4-1.7 MPa, 0.7-1.0 MPa y 10-15 MPa, respectivamente. La contracción del concreto es controlada por la pasta de cemento, mientras que la humedad presente en el concreto es controlada por las fibras, esto gracias a que las fibras proporcionan porosidad a los paneles.

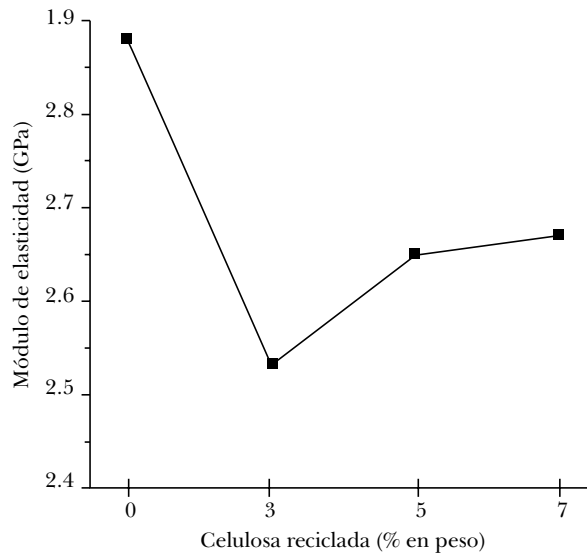
Un punto relevante es que las propiedades de la celulosa están determinadas por el método que se utilice para hacer la pulpa; por ejemplo, métodos agresivos provocan que las fibras se degraden. En este sentido, cuando se utilice la celulosa de papel y el cartón para la elaboración de materiales compuestos debe evitarse el uso de sustancias químicas o procesos que afecten las propiedades finales.

Nuestro grupo de investigación ha estudiado la resistencia a la compresión de concreto con celulosa proveniente de envases de Tetra Pak. Las concentraciones de celulosa utilizadas son de 3, 5 y 7% en peso. La celulosa sustituyó al agregado fino (arena sílice). En la Figura 4 se observa que para concretos sin celulosa el valor máximo de resistencia a la compresión es de 21.5 MPa. Se observa que conforme aumenta el porcentaje de celulosa reciclada en el concreto, la resistencia a la compresión disminuye gradualmente, llegando a ser 48% menor que la del concreto sin celulosa.

**Figura 4**  
**Resistencia a la compresión de concreto con celulosa reciclada**



**Figura 5**  
**Módulo de elasticidad de concreto con celulosa reciclada**



En el caso de los valores de módulo de elasticidad se observa un comportamiento bien definido en dos etapas: a) en la primera el valor disminuye para concreto con 3% de celulosa reciclada; pero luego, b) se incrementa para concentraciones mayores, 5 y 7% (Figura 5). Esto implica una doble ventaja, por un lado se utiliza un mayor porcentaje de celulosa y por otro disminuye el módulo de elasticidad, teniéndose un material más dúctil.

## 5. LLANTAS RECICLADAS EN CONCRETO

Mientras países europeos como Alemania, Francia y Austria reciclan hasta 60% de sus llantas usadas, en México prácticamente no existe tal reciclado, debido a la escasa conciencia ambiental y a un inexistente sistema de control. De los aproximadamente 30 millones de llantas que se desechan anualmente en México, 91% termina en lotes baldíos, ríos y carreteras; 5% se renueva, 2% se usa en la generación de energía y el 2% restante se deposita en centros de acopio (Taha *et al.*, 2008). Dicha situación no sólo arruina los paisajes sino que convierte estos lugares en criaderos de mosquitos, ratas, moscas y cucarachas, propagadores de enfermedades como el dengue y la rabia; además de ser sitios propensos a la generación de incendios difíciles de controlar. Algunos incendios de llantas han durado meses. Varios estudios han demostrado que la quema de llantas libera sustancias de máxima peligrosidad para el ser humano, como monóxido de carbono, furanos, tolueno, benceno y óxido de plomo.

Probablemente el método de reciclaje de llantas usadas de mayor beneficio al medio ambiente es la renovación o recauchutado. Sin embargo, el método más común es su uso como fuente de energía para producir vapor, electricidad o calor a través de la combustión. Su valor como combustible es considerablemente menor que el del material original, lo que constituye un ejemplo de “downcycling”. Aunque algunas de éstas u otras aplicaciones han sido más o menos exitosas, no se ha logrado reducir de manera considerable la cantidad de llantas viejas almacenadas.

Un uso diferente de las llantas de desecho es como agregados en la industria de la construcción. Se pueden agregar en la mezcla de concreto, de asfalto caliente o en forma de polvo en pavimentos asfálticos. Desde un punto de vista estrictamente económico, una simple sustitución de agregado fino implica un cierto grado de “downcycling”, el cual puede evitarse si se realiza un estudio serio que involucre las propiedades del elastómero, que son por lo regular superiores a las de la arena natural o de la grava.

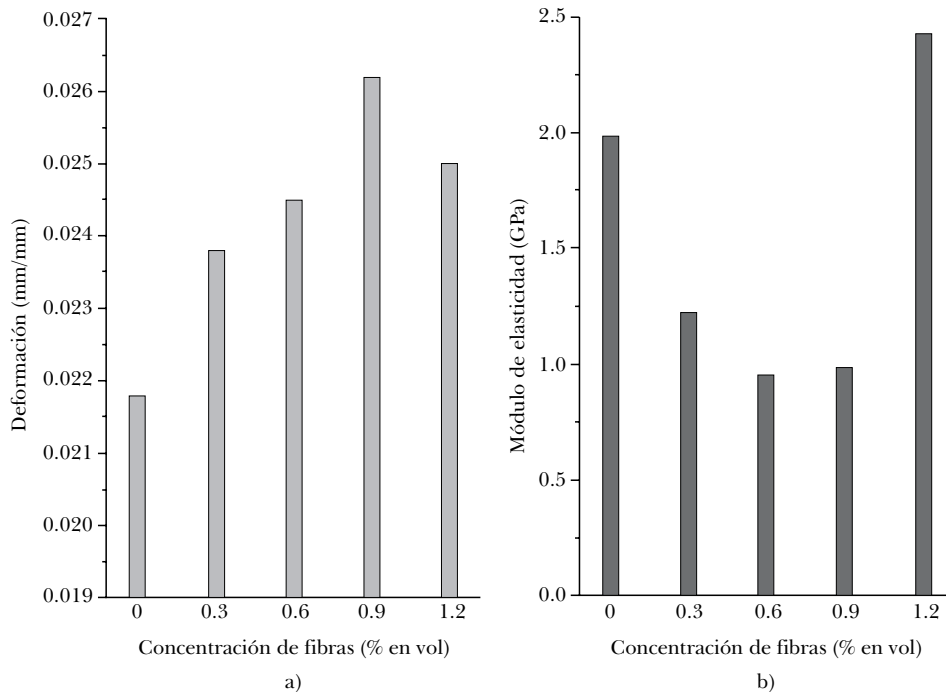
En un estudio realizado se utilizó elastómero de llanta reciclada en diversas formas: triturado, picado, molido o en polvo, con tamaños entre 75 micras y 4.5 cm. Los valores obtenidos de las propiedades mecánicas del concreto una vez agregados los elastómeros mostraron diferencias significativas en el módulo



de Young respecto a las del elastómero y la matriz de cemento. En términos generales, el uso de partículas de elastómero evita la propagación de grietas en el concreto, con lo cual se presenta un aumento significativo de las capacidades de deformación, ductilidad y absorción de energía (Taha *et al.*, 2008).

En nuestras investigaciones se ha trabajado con dos diferentes tipos de elastómero de llanta: en grado fibra y en grado partículas. Se ha estudiado la deformación en compresión y el módulo de elasticidad del concreto. En la Figura 6a se observa que la máxima deformación se obtiene cuando se agrega 0.9% de fibras, mostrando la influencia del elastómero en el comportamiento de la deformación. Una mayor concentración de fibras, 1.2%, provoca aglomeración y disminución en los valores de deformación.

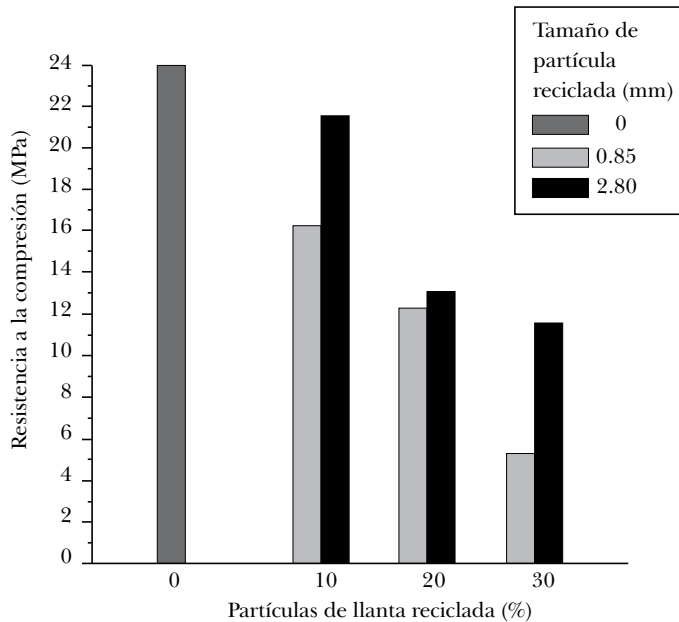
El comportamiento del módulo de elasticidad es diferente (Figura 6b), ya que los valores disminuyen conforme se incrementa la concentración de las fibras. El valor más bajo es 53% menor que el concreto sin fibras de llantas, lo cual indica que este tipo de concreto es más dúctil que el concreto con 1.2% de fibras.



**Figura 6.** Concreto con fibras de llanta recicladas: a) Deformación, b) Módulo de elasticidad

En el caso de concreto con partículas de elastómero de llanta de tamaños de 0.85 mm y 2.8 mm el comportamiento es muy similar: a) los valores de resistencia a la compresión disminuyen gradualmente conforme se incrementa el porcentaje de las partículas; el valor más bajo es 80% menor que el de concreto sin fibras; b) respecto al tamaño de partícula los valores son mayores para concreto con partículas de 2.8 mm (Figura 7). La disminución de los valores de resistencia a la compresión es compensada con el uso de 10% de partículas, porcentaje con el cual sólo se tiene una disminución de 8% respecto al concreto sin fibras.

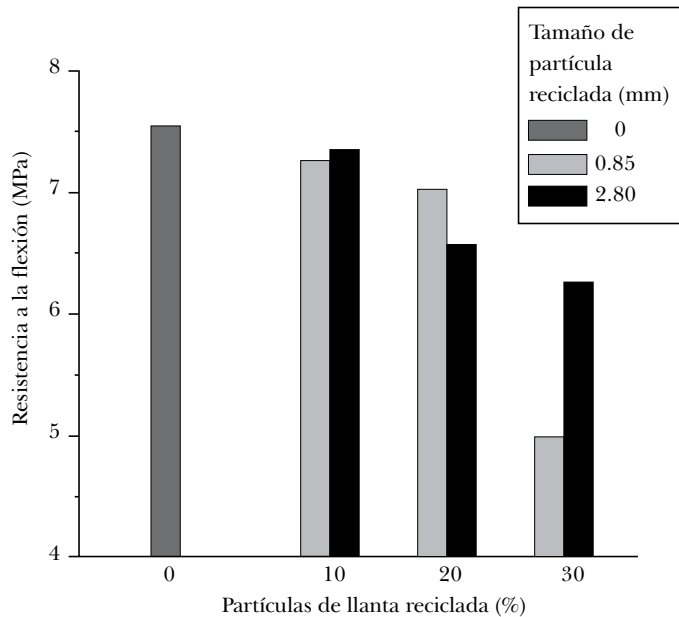
**Figura 7**  
**Resistencia a la compresión de concreto con fibras de llanta recicladas**



Mejores resultados se presentan para la resistencia a la flexión, ya que los porcentajes de disminución son menores. La resistencia disminuye conforme se incrementa la concentración de partículas, además los mayores valores se obtienen cuando se utilizan partículas de 2.8 mm (Figura 8). Es evidente que la propiedad de flexión es favorecida por la presencia de partículas de elastómero, a diferencia de la propiedad de compresión. Más aún, la diferencia es mínima entre los valores

de concreto sin fibras y concreto con 10% de partículas, de sólo 3%. Inclusive se puede considerar agregar 30% de partículas, ya que la diferencia es de 15% respecto a los valores de concreto sin partículas.

**Figura 8**  
**Resistencia a la flexión de concreto con fibras de llanta recicladas**



## 6. VIDRIO DE DESECHO UTILIZADO EN CONCRETO

Cada año se incrementa la producción de envases de vidrio en el mundo. Tan sólo en Estados Unidos se producen más de 41 mil millones de envases, y más de 11 millones de toneladas de vidrio se desechan en los hogares estadounidenses. Actualmente sólo alrededor de 27% de estas cantidades se recicla, principalmente para producir nuevas botellas. En las grandes áreas metropolitanas el costo por recolección y separación de vidrio puede ser significativo porque no existe una cultura de reciclaje para facilitar esta labor. La mayoría de las propuestas de usos secundarios para los residuos de vidrio constituye reciclaje de bajo impacto, es decir, el valor del material para su uso secundario es menor que el de su forma original.

El vidrio no absorbe agua, lo cual es una ventaja para el diseño de una mezcla de concreto para una aplicación específica. Debido a la falta de absorción de agua y las superficies lisas de las partículas de vidrio, las propiedades de flujo de concreto fresco son mejores que las de concreto con agregados naturales. Esto se traduce en una mejor trabajabilidad y una menor relación agua-cemento, además de obtenerse mayores valores en la resistencia mecánica y en propiedades como la durabilidad, sin la ayuda de un plastificante.

Si el vidrio se va a utilizar como un agregado de concreto, debe estar sujeto a las mismas especificaciones a las que son sujetos los agregados naturales. Por ejemplo, uno de los requisitos es que el vidrio esté libre de impurezas orgánicas, lo que implica que debe ser lavado correctamente. Otra ventaja del vidrio es su excelente dureza y resistencia a la abrasión, que le permite ser adecuado para adoquines, baldosas y otras aplicaciones sometidas a un gran desgaste por el uso. La durabilidad y estabilidad química del vidrio es excelente, por lo que se puede producir concreto de alta resistencia y durabilidad.

El vidrio finamente molido ha demostrado tener propiedades puzolánicas y puede servir como un excelente material de relleno para producir concreto de alto rendimiento (Jin, 1998: 811). A este vidrio molido se le conoce como “arena” o “arena blanca” y se utiliza primordialmente como sustituto del agregado en la pavimentación con asfalto (glasphalt), también como relleno en drenajes, carreteras y tuberías.

## 7. CENIZAS UTILIZADAS EN CONCRETO

Las propiedades cementantes de las cenizas se conocen desde hace mucho tiempo. Sin embargo, su uso generalizado se logró sólo después de que las regulaciones de la calidad del aire obligaron a instalar plantas “lavadoras” y precipitadores electrostáticos para atrapar las partículas finas, las que anteriormente se liberaban al medio ambiente. Los porcentajes de uso de las cenizas varían mucho de un país a otro, desde un mínimo de 3.5% para la India hasta un máximo de 93.7% para Hong Kong (Malhotra, 2000: 226).

Las cenizas tienen una serie de ventajas en comparación con el cemento ordinario, por ejemplo, su calor de hidratación es menor (debido a que la reacción química es retardada y diferente). Se ha logrado construir losas de cimentación de tamaños de (36 x 17 x 0.61), libres de grietas, mediante la sustitución de 57% del cemento por cenizas, manteniendo la temperatura durante la hidratación por debajo de los 15°C. El enfriamiento de las losas es cuidadosamente controlado, por lo que las tensiones térmicas se mantienen por debajo de la fuerza de agrietamiento de los concretos (Mehta *et al.*, 2000: 27). Otra investigación sobre

la microestructura del concreto reveló que la sustitución de 60% de cenizas por cemento aumenta la homogeneidad, debido a la eliminación de hidróxido de calcio (Malhotra, 2000: 226).

## 8. ESCORIA DE HORNOS EN CONCRETO

Como su nombre lo indica, la escoria es un subproducto de la industria del acero. Ésta se forma cuando el material fundido proveniente de hornos se enfría rápidamente; tiene una estructura granular vítrea. Con el incremento en la demanda de metales en las diferentes industrias también se ha incrementado la producción de escoria. En la producción de una tonelada de cobre, se generan aproximadamente de 2.2 a 3 toneladas de escoria de cobre como subproducto, lo que resulta en cerca de cuatro millones de toneladas al año sólo en Estados Unidos.

Estudios recientes han demostrado que la escoria se puede utilizar con gran éxito en aplicaciones específicas (Behnoud, 2005). Desde los años cincuenta se ha incrementado su uso en diferentes países, debido a sus propiedades cementantes. La primera producción de concreto registrada usando escoria proveniente de hornos fue en Alemania en 1982. Mehta sugiere que la industria del concreto ofrece condiciones ideales para el uso beneficioso de estas escorias, debido a que los metales nocivos se pueden inmovilizar de manera segura al incorporarse en los productos de hidratación de cemento (Mehta, 2000: 27).

Debido a sus excelentes propiedades, no sólo es utilizado como sustituto parcial del cemento, sino también como agregado. Los concretos elaborados con escoria presentan mayor cantidad de radicales libres y una mayor relación calcio/silicatos, en comparación con concretos a base de cemento Portland.

El porcentaje óptimo de sustitución de cemento es, a menudo, citado como de 50% y en ocasiones hasta de 70 y 80%. Al igual que las cenizas, la escoria proveniente de hornos también mejora las propiedades mecánicas y la durabilidad del concreto y genera menos calor de hidratación.

Se han realizado diversos estudios con escoria. Por ejemplo se elaboró una losa de cimentación de 2.1 m para una planta de tratamiento de agua, con un 70% de escoria proveniente de hornos y 30% de cemento Portland Tipo II. El objetivo fue obtener un concreto libre de grietas, a través de minimizar las diferencias de temperatura, sin la necesidad de instalar un sistema de refrigeración interno de elevado costo.

En algunas situaciones se recomienda el uso de un sistema ternario, es decir, una mezcla de cemento Portland ordinario, cenizas y escoria de hornos. El costo de la escoria es generalmente del mismo orden que el del cemento Portland.

## 9. CONCRETO RECICLADO UTILIZADO EN CONCRETO

Los desechos de la construcción, así como los productos de la demolición constituyen una parte importante de todos los residuos sólidos generados. En la Unión Europea se estiman entre 200 y 300 millones de toneladas de residuos generados cada año (Lauritzen, 2004: 1). Las cifras de Estados Unidos son similares.

La forma tradicional de eliminación de estas grandes cantidades de residuos suele ser depositándolos en vertederos. Sin embargo, la capacidad de los vertederos adecuados es cada vez menor. En Japón se ha estimado que la capacidad de los vertederos restantes puede durar sólo unos cuantos años más (Kasai, 2004: 11). La industria de la construcción japonesa ha encontrado las maneras de sustituir el agregado por concreto reciclado, lo que le ha permitido ser un líder en los procesos y normas para el uso de los residuos de construcción y demolición.

En Europa, donde la escasez de agregado adecuado no es tan aguda, la mayor parte de residuos de construcción y demolición se utiliza para la base de las carreteras (Hansen *et al.*, 2004: 235). Los residuos de construcción y demolición son generalmente menos costosos y se utilizan como agregado en concretos para construcciones que no requieren altas resistencias, pero sí bajos costos.

En Estados Unidos la compañía Recycled Materials Company utilizó los restos de la demolición del antiguo aeropuerto internacional de Denver. Se usaron 6.5 millones de toneladas de concreto y elementos sólidos (suficiente agregado para construir la presa de Hoover), siendo el proyecto de reciclaje más grande del mundo, sin ningún costo para la Ciudad de Denver en seis años.

## 10. MATERIALES RECICLADOS EN CONCRETO POLIMÉRICO

El concreto polimérico es un material compuesto que consiste de una matriz de resina termoestable y de agregados minerales, más un catalizador que inicia el curado de la resina, a diferencia de los concretos hidráulicos que utilizan cemento tipo Portland y agua como cementante. En el concreto polimérico la resina es conocida como la fase continua y determina el comportamiento del material compuesto. Son de uso común las resinas de poliéster insaturado y peróxidos como agentes de curado; estos últimos han mostrado altas velocidades de reacción y ser eficientes para el entrecruzamiento de la resina. El concreto polimérico tiene ventajas en comparación con el concreto hidráulico, como endurecimiento rápido, alta resistencia mecánica, resistencia a ataques químicos, entre otras.

El comportamiento mecánico del concreto polimérico depende de las propiedades de la resina y los agregados minerales, así como de las concentraciones de ambos (Martínez-Barrera *et al.*, 2008: 1211; Kukacka *et al.*, 1993: 15). Las resinas

de poliéster son las más utilizadas debido a sus bajos costos y su alta resistencia a la corrosión. Los agregados minerales pueden ser silicatos, piedra de cuarzo, grava, piedra caliza, granito, arcilla, cenizas, arena sílice, entre otros.

Las características de los concretos poliméricos son:

Ligereza: entre una décima o una tercera parte del peso del concreto hidráulico.

Alta resistencia: resistencia a la compresión, flexión y tracción desde tres hasta cinco veces mayor que la del concreto hidráulico.

Menores costos de instalación y de fácil manejo, no son necesarios equipos especiales.

Estables bajo condiciones de congelación y descongelación.

Baja absorción de agua: menor de 1% según la norma ASTM D-570.

Resistentes a la corrosión: resistentes a ataques químicos, al ambiente y otras formas de deterioro.

Rentables: superan los materiales convencionales por más tiempo de vida útil.

Son no conductores, no requieren de conexión a tierra.

Debido a la rapidez de endurecimiento de los concretos poliméricos, se pueden lograr altas resistencias en poco tiempo. Dado que el concreto polimérico es más ligero que el concreto hidráulico, los elementos prefabricados son favorecidos al tener menores tamaños y espesores. Esta ligereza los hace competitivos, compensando el mayor precio con menores costos de transporte y de colocación (Zhihong *et al.*, 1995: 185).

Existe muy poca información sobre concretos poliméricos que incorporen diferentes tipos de materiales. Los pocos estudios abarcan la incorporación de fibras inorgánicas como las de vidrio, carbono o boro, así como de fibras naturales como coco o bagazo de caña (Naaman, 1985: 21; James *et al.*, 2002: 2). Se estima que hay una concentración óptima de fibra en función del contenido de resina. Se ha reportado que las fibras de vidrio cortas o las fibras de carbono mejoran las propiedades de fractura, mientras que las fibras de vidrio y silano (como gente de acoplamiento) mejoran en un 95% la resistencia a la flexión.

Se han utilizado algunos polímeros de desecho en concreto polimérico, entre ellos poliestireno, polietileno de alta densidad y fibras de llantas. Los resultados muestran una disminución en la resistencia a la compresión, densidad, porosidad y propiedades de absorción de agua. Debido a la menor densidad, el concreto polimérico se puede utilizar en estructuras que no requieren grandes capacidades de carga (Mostafizurm *et al.*, 2012). Otro estudio reporta el efecto de polímeros

termoestables en concreto polimérico, los cuales incrementan la resistencia a la compresión y flexión, y la ductilidad. Este estudio presenta una opción de tecnología viable mediante el uso de polímeros termoestables de reciclaje en concreto polimérico (Ribeiro *et al.*, 2009).

También se han agregado polímeros y agregados minerales de reciclaje al concreto polimérico: partículas de PET y mármol reciclado. En términos generales, la resistencia mecánica no se ve afectada de manera considerable, pero aumenta considerablemente la resistencia a carbonatos, hidróxidos, agua de mar y agua dulce, además de obtener concreto polimérico con baja porosidad y absorción de agua (Tawfik *et al.*, 2006: 65).

Se han utilizado residuos de alúmina industrial (subproducto de la industria del acero) en los concretos poliméricos, consideradas como “residuos retardantes de fuego”. Se encontró una reducción de 85% en el tiempo de propagación de la llama y aumento de la resistencia mecánica (Karina *et al.*, 20013: 378). Los agregados, especialmente las cenizas, pueden mejorar las propiedades del concreto polimérico (Barbut *et al.*, 2008: 13).

Una de las últimas tendencias es sustituir los agregados por concreto polimérico reciclado; la idea es contar con una opción alternativa para la elaboración de concretos sustentables. Las propiedades medidas en este estudio fueron resistencia a la compresión, a la flexión, la tracción, módulo de elasticidad y relación de Poisson (Kyu-Seok *et al.*, 2010).

## CONCLUSIONES

Se han obtenido excelentes resultados con el uso de materiales reciclados en el concreto, como son plásticos, vidrio, cenizas, escoria de hornos, madera, fibras y residuos agrícolas. En particular en este capítulo se muestran los resultados de tres materiales: a) PET de botellas de agua, b) elastómero de llanta en dos presentaciones, en pellet y en fibra; y c) celulosa de envases de Tetra Pak. En lo referente a concreto con PET los mayores valores en resistencia a la compresión se obtienen cuando se utiliza tamaño pequeño (0.5 mm) y una concentración de 5.0% de PET reciclado. Más aún, el módulo de elasticidad presenta los mayores valores para un tamaño de partícula de 1.5 mm y una concentración de 2.5%, obteniéndose un concreto más rígido. En el caso de concreto con celulosa se tiene una doble ventaja, por un lado se utiliza un mayor porcentaje de celulosa y por otro disminuye el módulo de elasticidad, teniéndose un material más dúctil. En el caso de utilizar llantas recicladas, la disminución de los valores de resistencia a la compresión es compensada con el uso de 10% de partículas, que hace disminuir los costos de producción.



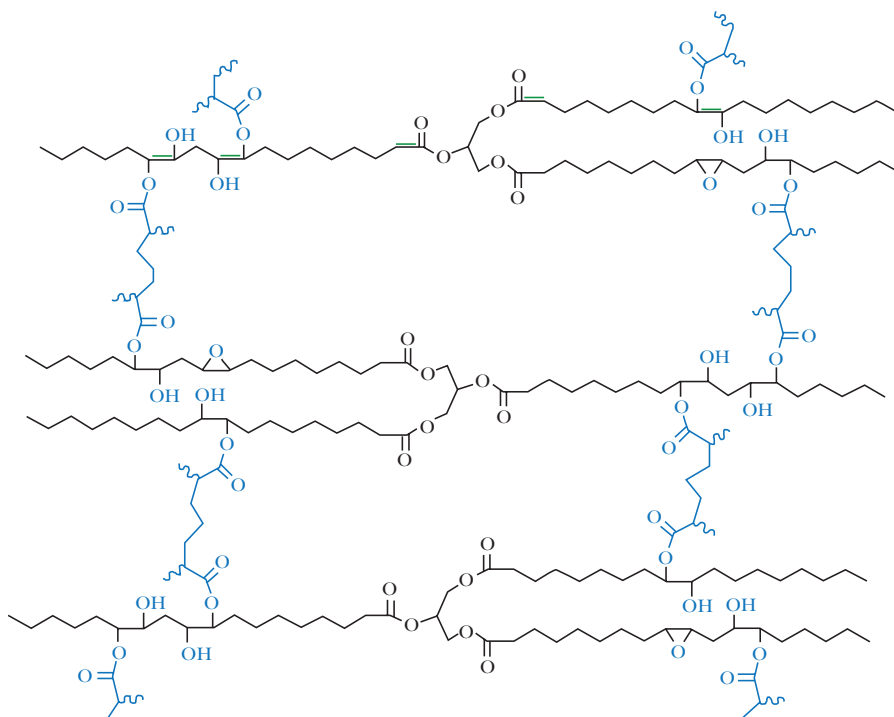
## REFERENCIAS

- Barbut, M. y M. Harja (2008). "Properties of Fiber Reinforced Polymer Concrete", en *Bul. Inst. Polit.*, vol. 43, pp. 13-21.
- Behnoud, A. (2005). "Effects of High Temperature on High-Strength Concretes Incorporating Cooper Slag Aggregates", en *Proceedings 7<sup>th</sup> International Symposium on High-Performance Concrete*, Washington, D.C.
- Hansen, T. C. y E. K. Lauritzen (2004). "Concrete Waste in a Global Perspective", en *Recycling Concrete and Other Materials for Sustainable Develop, Special Publication*, SP-219, pp. 235-45.
- James, I. D., V. S. Gopalaratnam y M. A. Galinat (2002). "State-of-the-Art Report on Fiber Reinforced Concrete", en *Manual of Concrete Practice*, vol. 21, pp. 2-66.
- Jin, W. (1998). "Alkali-silica Reaction in Concrete-a Chemo-Physico-Mechanical Approach", Ph.D. Dissertation, Columbia University, New York.
- Karina, G. T. y P. G. Jane (2013), "Polymer Concrete with Recycled PET: The Influence of the Addition of Industrial Waste on Flammability", en *Construction and Building Materials*, vol. 40, pp. 378-389.
- Kasai, Y. (2004). "Recent Trends in Recycling of Concrete Waste and Use of Recycling Aggregate Concrete in Japan", en *Recycling Concrete and other Materials for Sustainable Develop, Special Publication SP-219*, pp. 11-33.
- Kukacka, L. E. y A. J. Romano (1993). "Process Techniques for Producing Polymer-Impregnated Concrete: Polymers in Concrete", en *American Concrete Institute*, vol. 19, pp. 15-31.
- Kyu-Seok, Y., C. Yoon-Sang y H. Sang-Hoon (2010). "Properties of Recycled Polymer Concrete Using Crushed Polymer Concrete as an Aggregate", en *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*. Italy.
- Lauritzen, E. K. (2004). "Recycling Concrete-An Overview of Challenges and Opportunities", en *Recycling Concrete and Other Materials for Sustainable Development, Special Publication SP-219*, pp. 1-10.
- Malhotra, V. M. (2000). "Role of Supplementary Cementing Materials in Reducing Greenhouse Gas Emissions", en Gjorv, O. E y K. Sakai K (eds.), *Concrete Technology for Sustainable Development in the 21<sup>st</sup> Century*, E&FN Spon, London, pp. 226-235.
- Martínez-Barrera, G. y W. Brostow (2008). "Compressive Strength of Gamma-Irradiated Polymer Concrete", en *Polymer Composites*, vol. 29, núm. 11, pp. 1211-1217.

- Mehta, P. K. y W. S. Langley (2000). "Monolith Foundation: Built to Last 1000 Years", en *Concrete International*, vol. 22, núm. 7, pp. 27-32.
- Mostafizurm, R., I. Akhtarul y A. Mainuddin (2012). "Recycling of Waste Polymeric Materials as a Partial Replacement for Aggregate in Concrete", en International Conference on Chemical, Environmental and Biological Sciences. Malaysia.
- Naaman, A. E. (1985). "Fiber Reinforcement for Concrete", en *Concrete International: Design and Construction*, vol. 7, núm. 3, pp. 21-25.
- Ribeiro, C., L. Dinis, A. C. Castro, C. Meixedo y A. Ferreira (2009). "Reusability Assessment of Thermoset Polymeric Composite Wastes as Reinforcement and Filler Replacement for Polymer Concrete Materials", en 18th International Conference on Composite Materials. Scotland.
- Semarnat (2013). "Indicadores clave-residuos" [en línea], México, disponible en <[www.semarnat.gob.mx](http://www.semarnat.gob.mx)> [accesado el 15 de junio de 2013].
- Semarnat-INE (2006). "Diagnóstico básico para la prevención y gestión integral de residuos" [en línea], México, [accesado en junio de 2013].
- Shao, Y., T. Lefort, S. Moras y D. Rodríguez (2000). "Studies on Concrete Containing Grund Waste Glass", en *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 91-100.
- Taha, M. R., A. S. El-Dieb y M. Nehdi (2008). "Recycling Tire Rubber in Cement-Based Materials", en *Concrete with Recycling Materials*, ACI Committee 555, Report under review.
- Tawfik, M. E. y S. E. Eskander (2006). "Polymer Concrete from Marble Wastes and Recycled Poly (Ethylene Terephthalate)", en *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 38, núm. 1, pp. 65-79.
- Zhihong, Z. y F. Feldman (1995). "Synthetic Fibre-Reinforced Concrete", en *Progress in Polymer Science*, vol. 20, núm. 2, pp. 185-210.



**Figura 1.** a) Polímero de ASEA obtenido por polimerización térmica de radicales libres, b) Polímero de ASEA obtenido por radiación gamma, c) Compósito polimérico de ASEA con NC (10% en peso) obtenido por radiación gamma.



**Figura 2.** Representación de los caminos polares 3D que forman la polimerización y/o copolimerización del ASEA con otros monómeros polares (Hernández López *et al.*, 2013: 231).



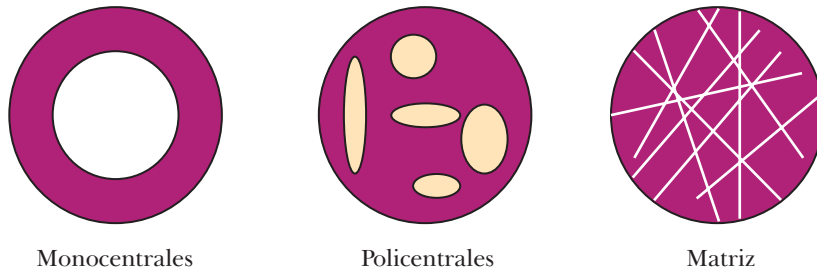
**Figura 5**  
**Exudado de mezquite**



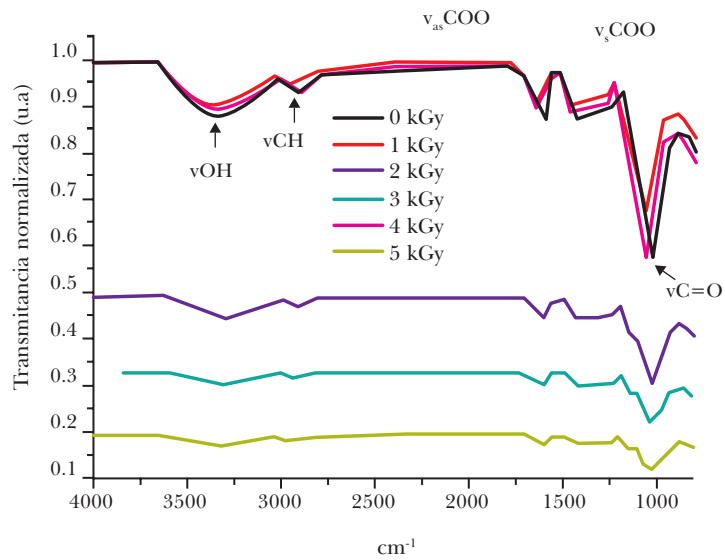
**Figura 6**  
**Semilla y aceite de ajonjolí**



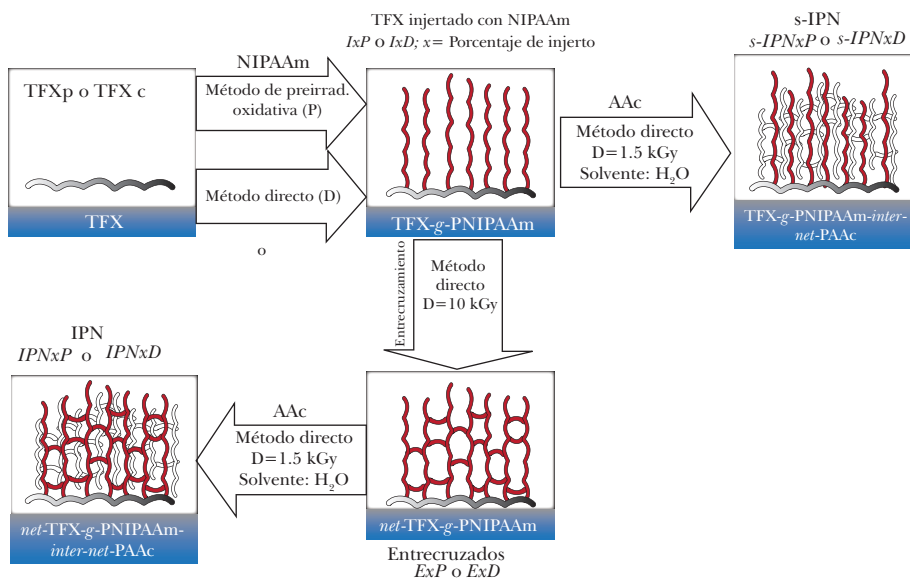
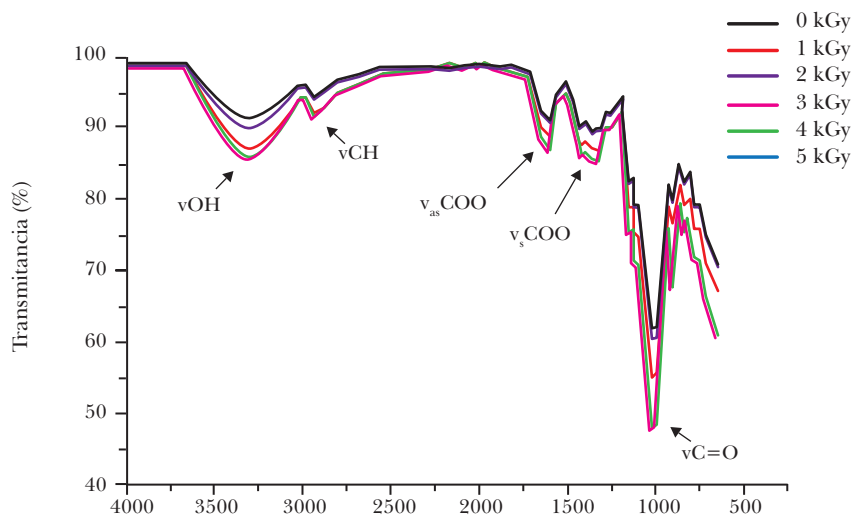
**Figura 7**  
Diferentes tipos de microcápsulas



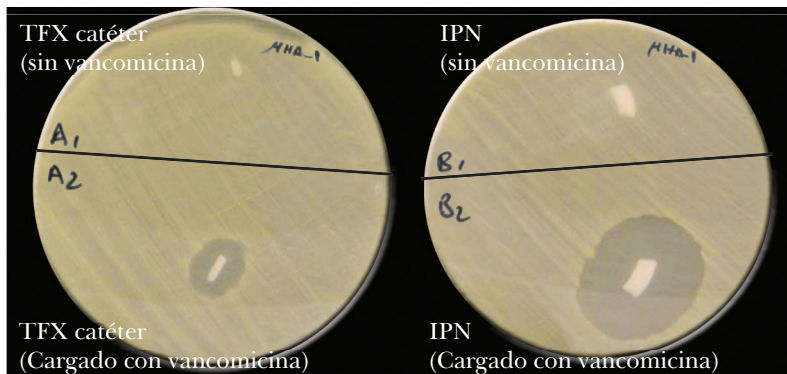
**Figura 8**  
Espectro infrarrojo de goma arábica irradiada



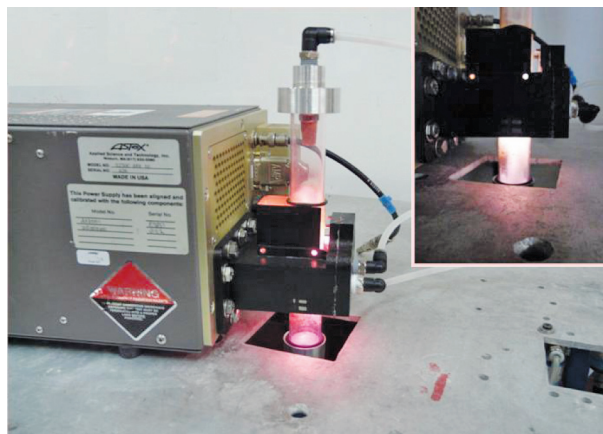
**Figura 9**  
Espectro infrarrojo de goma de mezquite irradiada



**Figura 10.** Ruta sintética de materiales TFX modificados.  $x = \% \text{ PNIPAAm}$ .

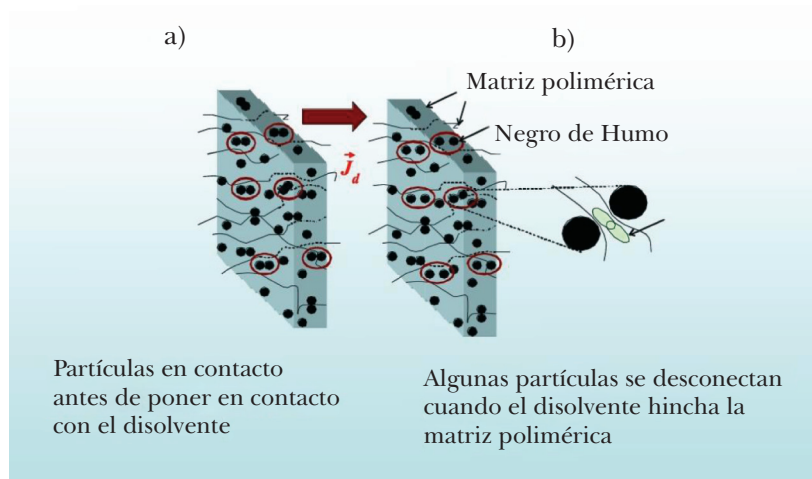


**Figura 11.** Zona de inhibición de MRSA para IPNs con y sin carga de vancomicina. Los materiales sintetizados presentan mayores zonas de inhibición de la bacteria (materiales esterilizados y con proceso de carga de fármaco realizado bajo condiciones estériles) (adaptación de Muñoz-Muñoz *et al.*, 2014).

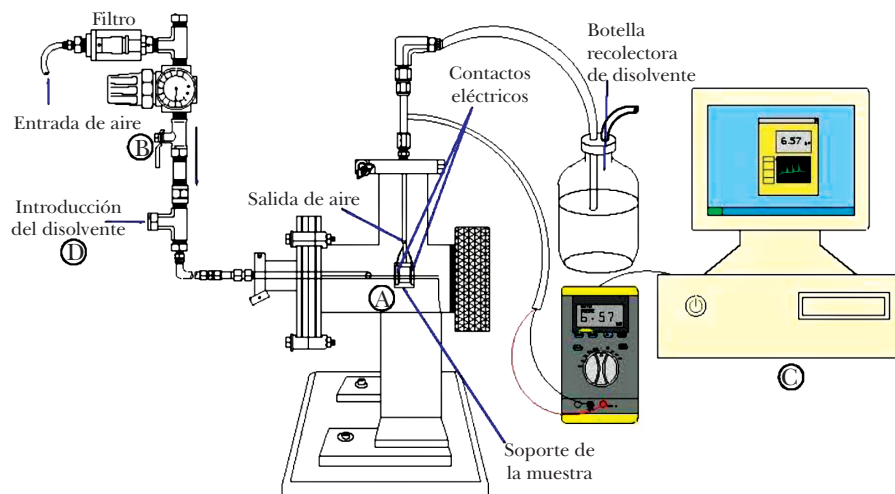


**Figura 12.** Reactor LF-PIM implementado en CNYN-UNAM. El plasma es confinado a la cavidad del microondas (adaptación de Soto *et al.*, 2011).

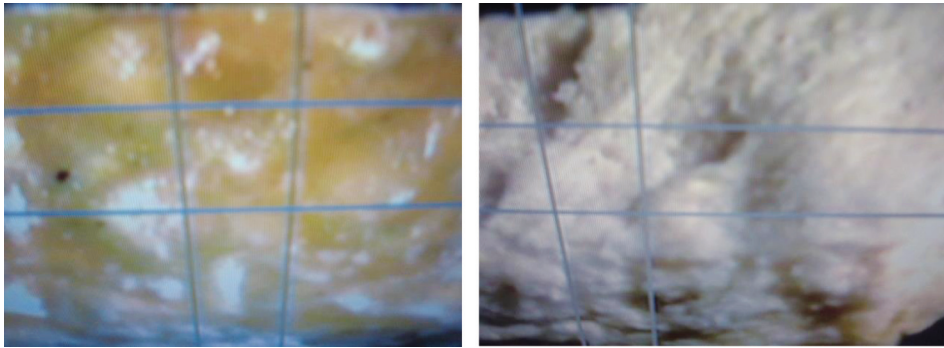




**Figura 13.** El hinchamiento del material compuesto con la presencia de disolvente provoca una desconexión de las rutas de conducción. a) Partículas en contacto antes de la interacción del compuesto con el disolvente y b) partículas desconectadas por difusión de disolvente en el compuesto.



**Figura 14.** Diagrama del dispositivo usado para las pruebas de sensorio.

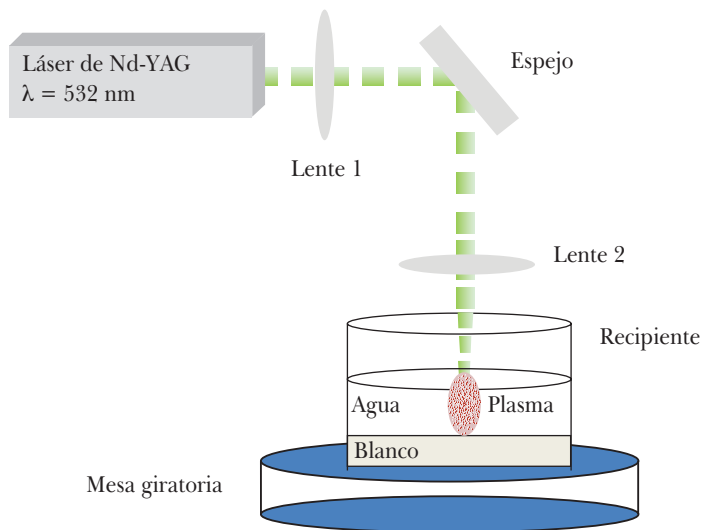


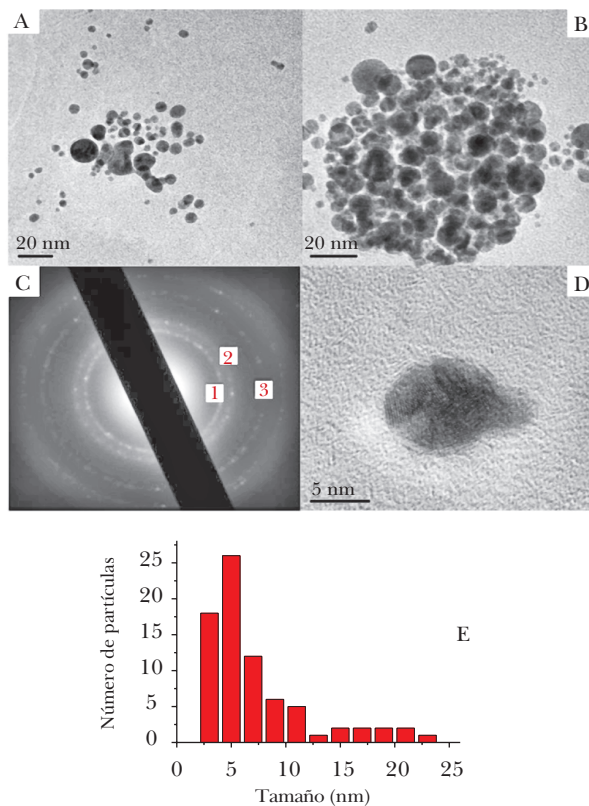
(a)

(b)

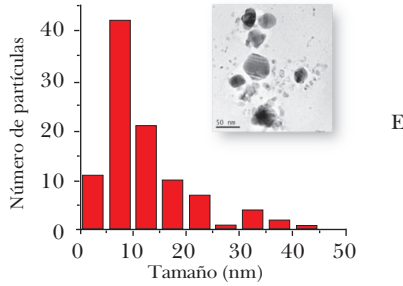
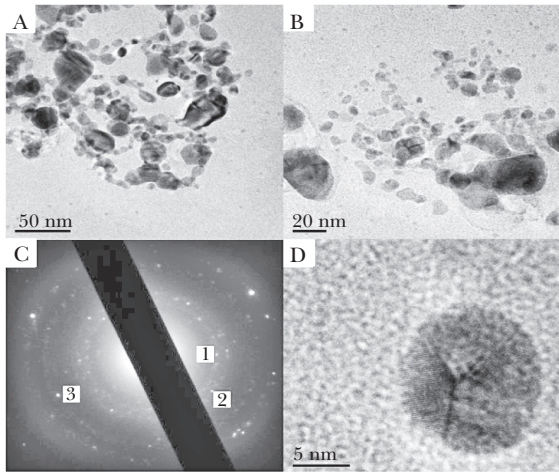
**Figura 15.** Imagen de microscopio óptico de la cáscara de naranja: *a)* parte exterior de la cáscara de naranja; *b)* parte interior de la cáscara de naranja.

**Figura 16**  
**Diagrama esquemático para la obtención de nanopartículas por ablación láser**

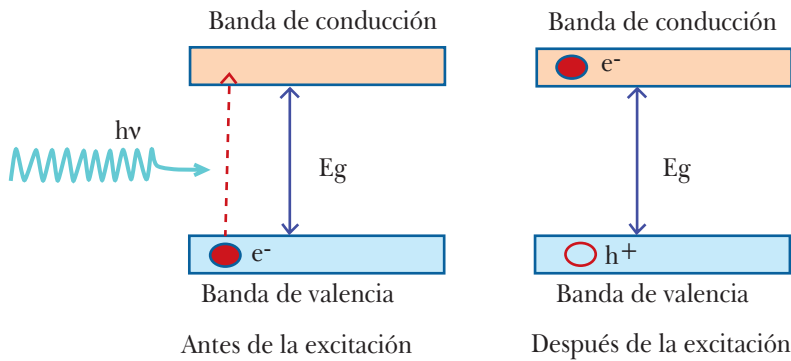




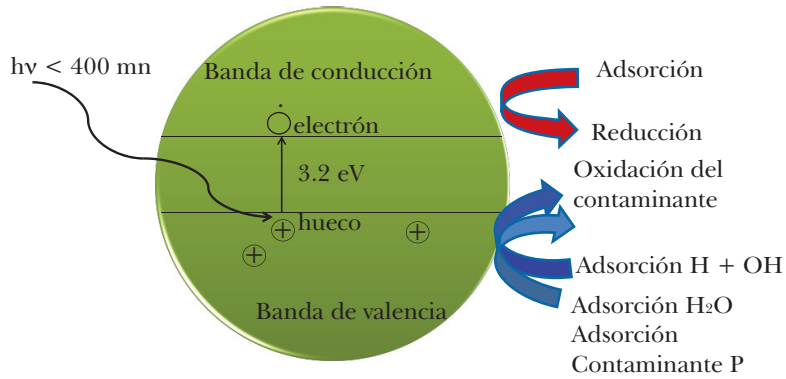
**Figura 17.** (A-B) Imágenes de TEM representativas de las nanopartículas de oro obtenidas por ablación láser con 5 minutos de irradiación. (C) Patrón de difracción de electrones de área selecta (B), los anillos 1, 2 y 3 corresponden a las reflexiones de los planos (111), (200) y (220) del oro con sistema cristalino cúbico centrado en caras. (D) Micrografía de HRTEM de una partícula de oro. (E) Histograma de la distribución de tamaño de las nanopartículas de oro. El tamaño promedio de las partículas es de 7.1 nm.



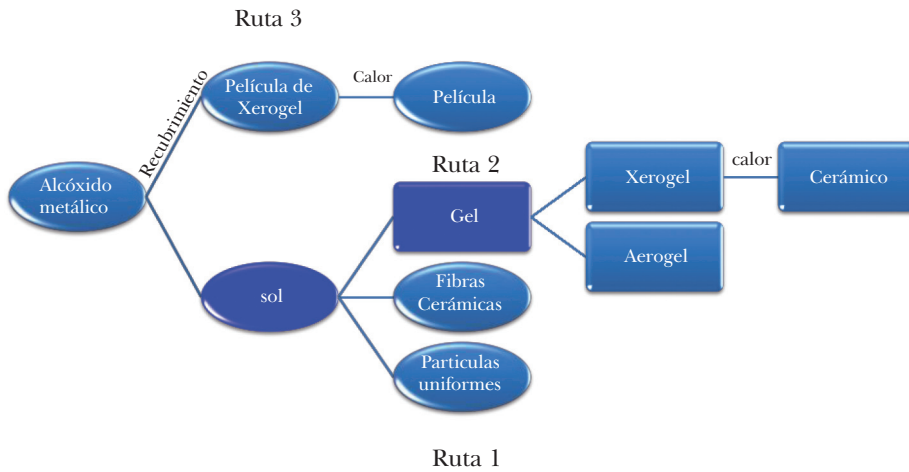
**Figura 18.** (A-B) Imágenes de TEM a diferente magnificación representativas de las nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser con 5 minutos de irradiación. (C) Patrón de difracción de electrones de área selecta de las nanopartículas mostradas en (B), los anillos 1, 2 y 3 pueden ser asociados con los planos (111), (200) y (220) correspondientes a la estructura cúbica centrada en caras de la plata. (D) Micrografía de HRTEM de una partícula de plata. (E) Histograma de la distribución de tamaño de las nanopartículas de plata. El tamaño promedio de las partículas es de 12.7 nm.



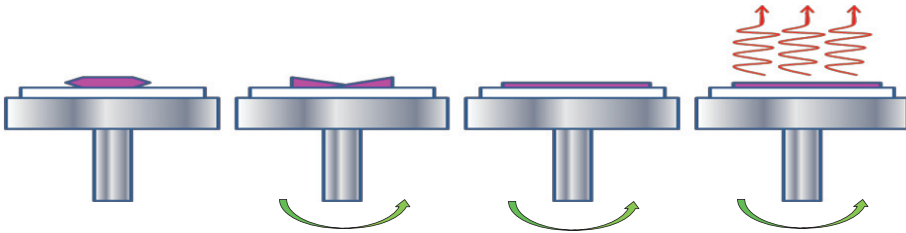
**Figura 19.** Formación de un par electrón-hueco, al pasar un electrón de la banda de valencia a la de conducción por absorción de un fotón con energía  $h\nu = E_g$ .



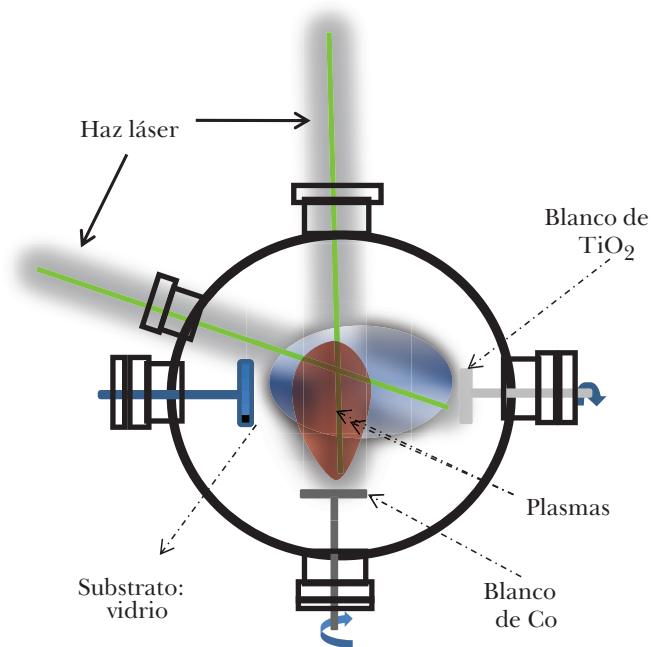
**Figura 20.** Esquema de los procesos a que da lugar el par electrón-hueco al interactuar con el medio de la reacción.



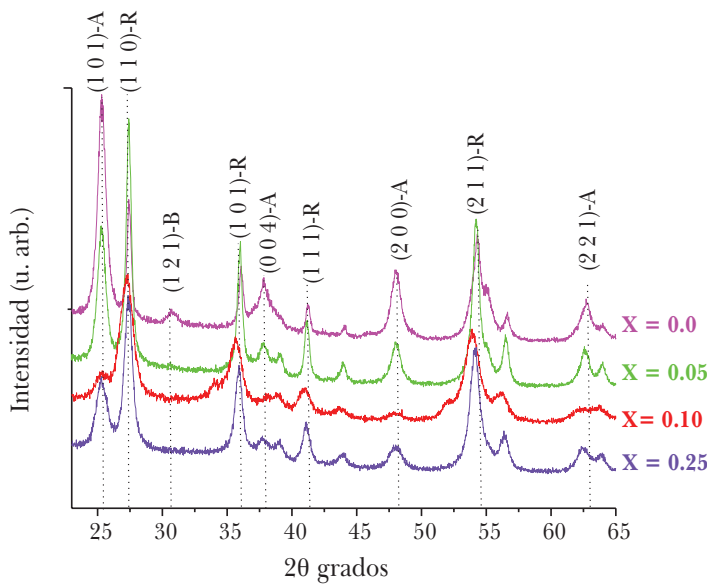
**Figura 21.** Diagrama de bloques en las rutas obtenidas por el método de sol-gel.



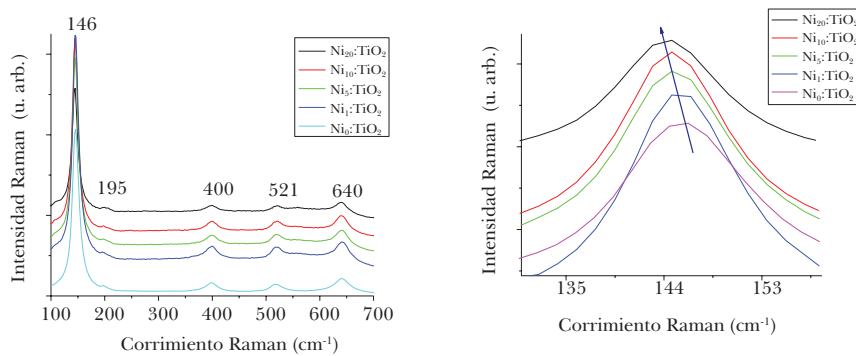
**Figura 22.** Diagrama que ilustra los pasos de la técnica de giro para el depósito de películas legadas.



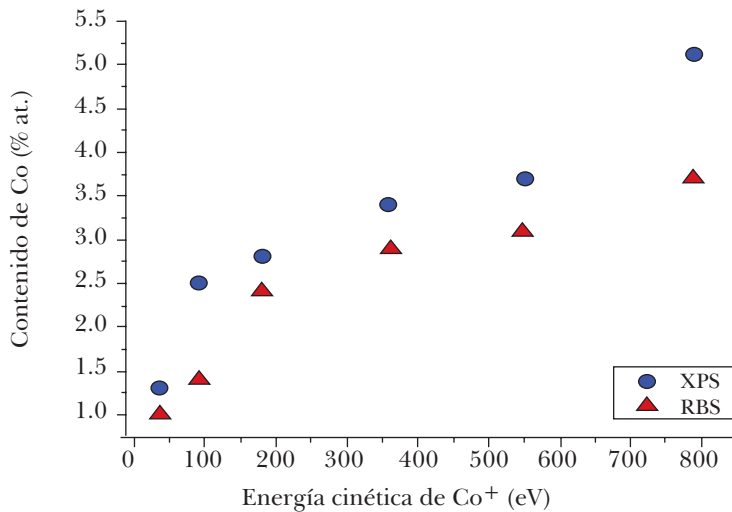
**Figura 23.** Arreglo experimental para crecer películas delgadas mediante la técnica de CBPLD.



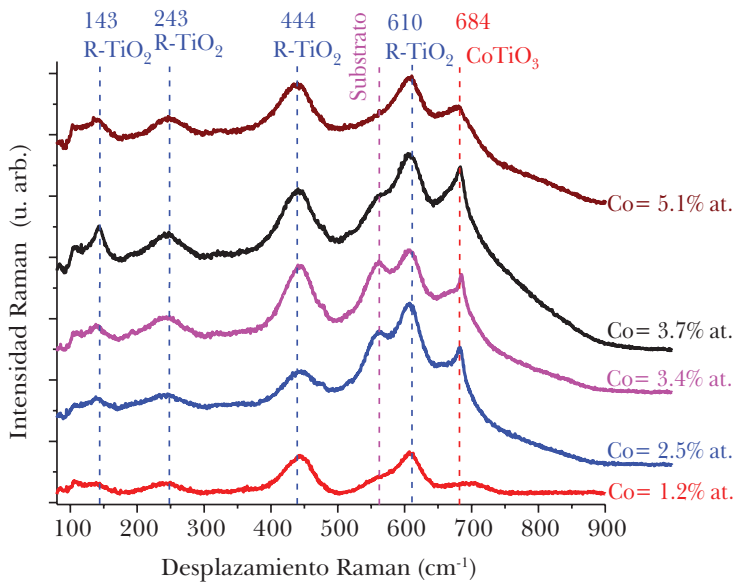
**Figura 24.** Espectros de difracción de rayos X para los polvos de TiO<sub>2</sub> impurificado con Sn.



**Figura 25.** a) Espectros Raman de las películas Ni<sub>x</sub>:TiO<sub>2</sub> y b) detalle del corrimiento de la banda localizada en 146 cm<sup>-1</sup>.

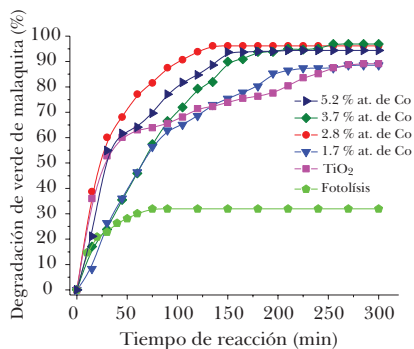


**Figura 26.** Contenido de cobalto en películas delgadas de Co:TiO<sub>2</sub> como función de la energía cinética de los iones de cobalto utilizados para el depósito.

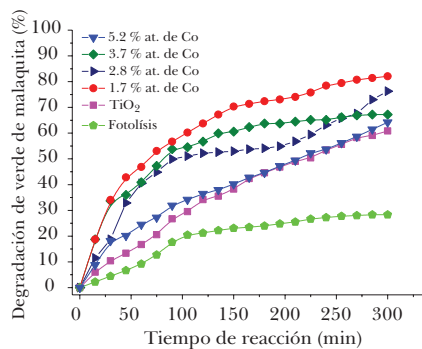


**Figura 27.** Espectros Raman de muestras con diferente contenido de Co.



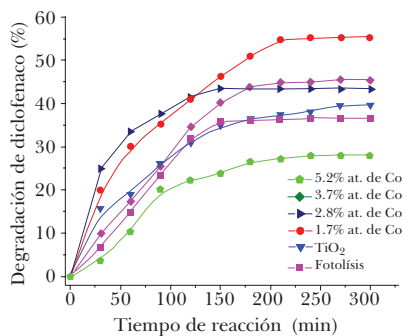


(a)

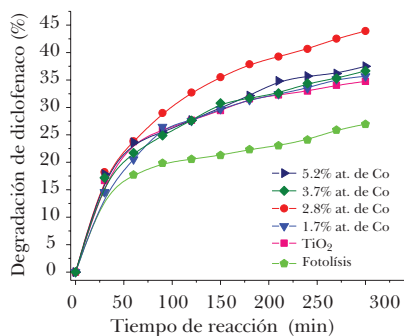


(b)

**Figura 28.** Degradación fotocatalítica del colorante verde de malaquita bajo irradiación a) UV (254nm) y b) visible (404 nm).

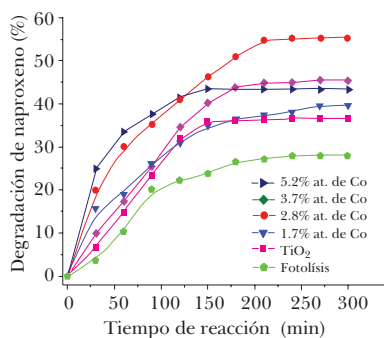


(a)

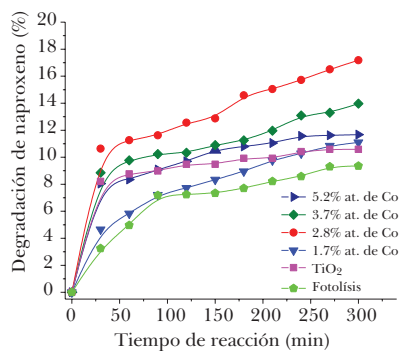


(b)

**Figura 29.** Degradación fotocatalítica de diclofenaco utilizando: a) radiación UV (254 nm) y b) radiación visible (404 nm).

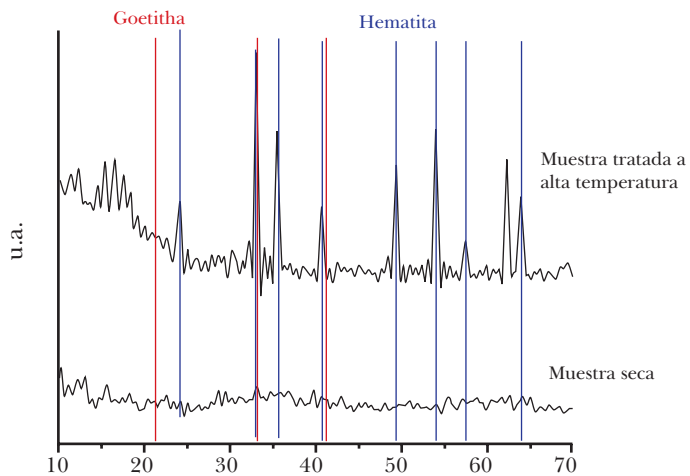


(a)

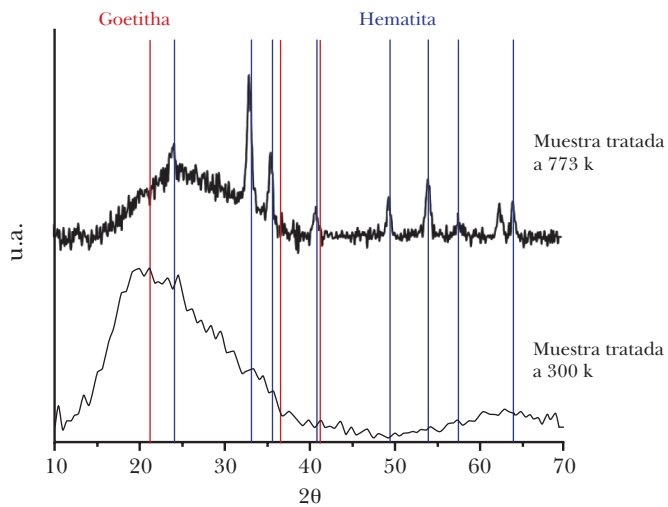


(b)

**Figura 30.** Grado de fotodegradación de naproxeno bajo iluminación (a) UV (254 nm), (b) visible (404 nm).



**Figura 31.** Espectros de rayos X de muestras en polvo seco (tratamiento térmico a 300 K) y de polvo tratado a alta temperatura (773 K).



**Figura 32.** Espectros de rayos X de muestras adicionadas con AcOH y tratamientos térmicos a 300 K y 773 K.

# CAPÍTULO 9

## BIONANOCOMPÓSITOS: SÍNTESIS SUSTENTABLES Y APLICACIONES

*Gustavo López Téllez,\* Víctor Sánchez Mendieta\*\*  
y Alfredo Rafael Vilchis Néstor\**

### INTRODUCCIÓN

Un nanómetro es una mil millonésima parte de un metro, es decir, equivale aproximadamente a 1/80.000 del diámetro de un cabello humano (Shackelford, 2006: 15). La nanotecnología se enfoca a la producción, manipulación y uso de materiales de tamaño en escala nanométrica (desde átomos individuales) hasta de menos de una micra (Mohanpuria *et al.*, 2008: 507).

En la práctica, la nanotecnología generalmente significa algo más que la simple observación de características en este intervalo de tamaños, implica el control de dichas características desde el punto de vista funcional. La nanotecnología puede utilizarse para investigación en ciencia de los materiales, física, química, biología y medicina. Además, en ocasiones se considera como una opción futura. Incluso en ciertos casos ya está en uso para el desarrollo de catalisis, electrónica, productos farmacéuticos (fármacos inteligentes), tecnologías biomédicas (órganos artificiales), energía (nuevos materiales fotovoltaicos, baterías) y detección ambiental (Shackelford, 2006: 15).

Diversos métodos físicos y químicos han sido utilizados para la síntesis de nanopartículas. Técnicas como radiación ultravioleta, tecnologías en aerosol, litografía, ablación láser y campos ultrasónicos han sido empleados con éxito para producir nanopartículas; sin embargo, son muy costosas, ya que utilizan equipos

\* Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

\*\* Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Correo electrónico <arvlichisn@uaemex.mx>.

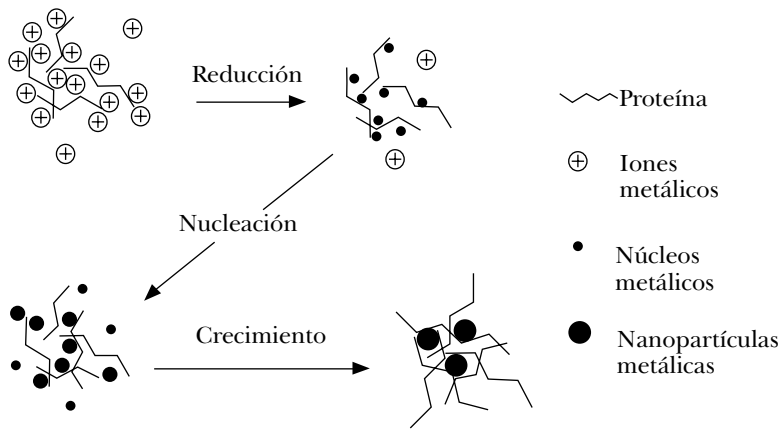
poco accesibles y/o altas cantidades de energía. Por otra parte, los métodos químicos involucran el uso de químicos como agentes reductores de iones metálicos durante la formación de las nanopartículas, por lo que pueden ser peligrosos para el humano y el ambiente (Badri *et al.*, 2008; Scampicchio *et al.*, 2006).

En la actualidad, es posible incluir el uso de agentes biológicos como reductores y estabilizadores para la síntesis de nanoestructuras. La formación de las nanopartículas con este novedoso método *verde* involucra la reducción biológica de iones metálicos de solución acuosa. Así, por ejemplo, se han sintetizado nanopartículas de metales nobles, como la plata y el oro, utilizando extractos acuosos de plantas como *Cymbopogon flexuosus* (té limón) (Shankar *et al.*, 2005), *Camellia sinensis* (té verde) (Yossaf *et al.*, 2007) y *Coriandrum sativum* (cilantro) (Badri *et al.*, 2008). Otra vertiente de este método es el uso de plantas vivas, las cuales absorben los iones metálicos junto con nutrientes. De esta forma se ha logrado obtener nanopartículas de oro utilizando *Medicago sativa* (alfalfa) (Gardea-Torresdey *et al.*, 2002). Finalmente, se encuentra el uso de microorganismos, como bacterias y hongos, los cuales reducen los iones metálicos por procesos enzimáticos (Kuber *et al.*, 2006; Mukherjee *et al.*, 2001; Klaus *et al.*, 1999).

La biosíntesis de nanopartículas beneficiará el desarrollo de procesos *verdes* de obtención de nanopartículas más sencillos, económicamente viables y aceptables ambientalmente. Estos procedimientos *verdes* de síntesis de nanopartículas tienen varias ventajas inherentes a la naturaleza de los reactivos empleados en la biosíntesis, como compatibilidad para aplicaciones biomédicas y farmacéuticas, así como la viabilidad para la producción a escala comercial (Badri *et al.*, 2008). La habilidad de las plantas para absorber y asimilar los metales provee una plétora de oportunidades para utilizar extractos de plantas como vehículos no tóxicos para estabilizar y formar nanopartículas para aplicaciones médicas (Kattumuri *et al.*, 2007).

En la Figura 1 se representa el proceso biológico de formación de nanopartículas metálicas. Primero, los iones metálicos son atrapados en la superficie de la cadena proteínica; después, los iones metálicos son reducidos, llevando a cabo un cambio en la estructura de la proteína y la formación de núcleos metálicos, los cuales, consecuentemente, crecen nuevamente por la reducción de los iones metálicos y la acumulación de estos núcleos. La cadena flexible de las proteínas y el gran número de biomoléculas colocadas en la solución de reacción puede conducir o favorecer el crecimiento isotrópico y la formación de nanopartículas metálicas más estables (Li *et al.*, 2007).

Sin embargo, las nanopartículas así formadas pueden estar sujetas a interacciones con el medio que las rodea y entre ellas cuando están en solución coloidal. Por esta causa las partículas pueden crecer y perder sus propiedades al salir del



**Figura 1.** Proceso biológico de formación de nanopartículas.

régimen nanométrico. Dicha agregación de partículas puede ser controlada conteniendo las nanopartículas mediante moléculas orgánicas o inorgánicas para detener su agregación o anclando las partículas en matrices de vidrio, zeolita o polímeros orgánicos (Badri *et al.*, 2008). Se ha usado, por ejemplo, materia orgánica para sintetizar y estabilizar las nanopartículas simultáneamente, aprovechando la estructura de polímeros naturales como la celulosa (He *et al.*, 2003; Dong *et al.*, 2009) y la goma arábiga (Kattumuri *et al.*, 2007), donde los grupos hidroxilo y los oxígenos no sólo sujetan los iones metálicos a su estructura por interacciones ion-dipolo, sino que también estabilizan las nanopartículas metálicas debido a las fuertes interacciones de éstas con los átomos de la superficie del soporte. Por ello, es importante mencionar que la reducción de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica se ha llevado a cabo utilizando reductores de origen químico.

Por otra parte, se ha observado el uso de soluciones de polímeros iónicos para la síntesis de nanopartículas de oro y plata a temperatura ambiente sin el uso adicional de agentes reductores, en las que los resultados han mostrado que los polímeros no sólo son capaces de reducir iones metálicos, sino también previenen la agregación de las nanopartículas en la solución coloidal, permitiendo obtener nanopartículas estables por varios meses, incluso años (García-Serrano *et al.*, 2008). Los agregados metálicos y nanopartículas pueden estar contenidos en matrices de origen natural, como fibras naturales, proteínas, hueso e, incluso, ADN, dando como resultado materiales que pueden ser útiles para propósitos técnicos, debido a sus propiedades físicas y químicas.

Tales compuestos, llamados bionanocompósitos, representan un nuevo grupo de materiales híbridos nanoestructurados formados por la combinación de materiales naturales y sólidos nanoestructurados, en los cuales estos últimos muestran al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica, siendo similares a los nanocompósitos convencionales, los que involucran, por lo regular, polímeros sintéticos. Estos materiales híbridos pueden mejorar la estructura y propiedades funcionales de gran interés para diferentes aplicaciones. Las propiedades inherentes de los biopolímeros, como la biocompatibilidad y la biodegradación, abren nuevas perspectivas para materiales con especial incidencia en medicina regenerativa y en el área de los materiales amigables con el ambiente. Las investigaciones en bionanocompósitos pueden ser consideradas como un nuevo campo interdisciplinario relacionado con temas de procesos de biomineralización, materiales bioestimulados y sistemas biomiméticos (Darder *et al.*, 2007).

El desarrollo de nuevos bionanocompósitos multifuncionales representa un tema de investigación que tiene como ventaja la sinergia de ensamblaje de biopolímeros con sólidos inorgánicos de tamaño nanométrico. Los nanocompósitos poliméricos de hidroxiapatita han sido utilizados como sustitutos biocompatibles para la reparación de huesos y en implantes (Hule *et al.*, 2007). También se ha llevado a cabo la polimerización enzimática *in situ* de fibrinógeno unido a nanotubos de carbón para hacer estable la fibrina formada, manteniendo así sus propiedades biológicas (Kim *et al.*, 2009). Otro biocompósito basado en nanocarbonos contenidos dentro de un gel formado por agar y otros nutrientes acelera el crecimiento de microorganismos, especialmente bacterias aerobias como el *Staphylococcus*. Esto se debe a que por su estructura las nanopartículas de carbono son buenos proveedores de oxígeno. Este material puede ser útil en el análisis clínico de infecciones de este tipo, ya que el resultado del cultivo se tendría en menor tiempo. Por otra parte, recubrimientos de tamaño nanométrico aplicados en las superficies de fibras naturales han mejorado sus propiedades mecánicas proporcionándoles mayor resistencia a las rasgaduras y a la abrasión (Yang *et al.*, 2009).

En la tecnología amigable con el ambiente y el uso de los polímeros naturales se puede mencionar, por ejemplo, que algunos estudios se han enfocado a la estabilización de nanopartículas metálicas (plata) por medio de matrices biocompatibles, como el almidón y la goma arábica. La estructura polimérica de las moléculas de almidón contiene hidrógeno unido a los anillos amilopectina, los cuales son capaces de plegarse alrededor de las nanopartículas y así prevenir la agregación de las nanopartículas, dando estabilidad por periodos de más de seis meses (Kannan *et al.*, 2006). Entre los polímeros naturales se incluyen las proteínas, los ácidos nucleicos, la celulosa (polisacáridos) y el hule (poliisopreno).

Al examinar la constitución de algunas fibras textiles, encontramos un patrón común en todas ellas: que están agrupadas formando polímeros lineales. Así, por ejemplo, la lana y la seda son polipéptidos; las fibras vegetales y el rayón son compuestos de polielosilosa; y el nylon es una poliamida, de tal forma que los filamentos fibrilares están orientados, por regla general, a lo largo del eje de estas macromoléculas.

La aplicación de las nanopartículas metálicas en catálisis, sensado y medicina depende críticamente del tamaño y composición de las nanopartículas. Las diferentes rutas de síntesis de nanopartículas conducen a la obtención de varias formas y tamaños, por lo que se busca extender la gama de propiedades y aplicaciones de los materiales nanoestructurados en áreas como la óptica y la electrónica (Kumar *et al.*, 2009). El desarrollo de técnicas para la síntesis controlada de nanopartículas de tamaño, forma y composición bien definido, además de que sean biocompatibles, es un gran reto para la aplicación de nanopartículas en el campo biomédico (Gericke *et al.*, 2006).

## 1. APLICACIONES DE BIONANOCOMPÓSITOS

Por ejemplo, se tiene el caso de las nanopartículas de plata, de las cuales se sabe que tiene propiedades fuertemente antimicrobiales y antisépticas ante varios tipos de bacterias, como *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Este tipo de agentes antimicrobiales basados en plata están recibiendo mucha atención por su baja toxicidad del ion activo de plata en las células humanas, ya que se trata de un biocida altamente duradero con alta estabilidad térmica y baja volatilidad.

Algunos investigadores han probado, por ejemplo, este poder antibacterial en pinturas utilizadas como recubrimiento de superficies, obteniendo buenos resultados (Kumar *et al.*, 2008). También se han plantado cepas de bacterias expuestas a nanopartículas de plata, observándose la eliminación de dichas bacterias (Guzmán *et al.*, 2008; Demberelnyamba *et al.*, 2008).

Por otra parte, nanopartículas de oro han sido utilizadas en el mejoramiento de la señal Raman de moléculas biológicas. Dicha técnica, denominada SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*, por sus siglas en inglés), ha ayudado en la identificación de biomoléculas, así como a la identificación de su estructura química, por lo que se ha despertado el interés en este campo de investigación (Kattamuri *et al.*, 2006).

Otra de las aplicaciones donde las nanopartículas metálicas han encontrado gran aplicación es en las ciencias ambientales, específicamente en la remediación de aguas contaminadas y suelos (Zhang, 2003), en las cuales han demostrado ser eficientes en la reducción de metales contaminantes, como cromo, níquel, plomo,

entre otros, así como en la degradación de materiales orgánicos (Li *et al.*, 2006). Esta eficiencia tiene que ver, en gran medida, como ya se mencionó antes, con el aumento de área superficial que se obtiene en tamaños nanométricos; sin embargo, uno de los problemas actuales para su aplicación es la posterior separación de las nanopartículas del medio, sobre todo si éste es acuoso, ya que tradicionalmente se inyectan a los efluentes soluciones acuosas de nanopartículas haciendo su posterior separación difícil y costosa. Una solución a esta problemática consiste en colocar las nanopartículas metálicas en un soporte adecuado que permita su fácil extracción después de su uso. Para este fin se ha empleado, principalmente, polímeros sintéticos (Ponder *et al.*, 2000), observándose una mejora considerable en la capacidad de adsorción y remoción de contaminantes. Con base en las tendencias actuales enfocadas a la química verde y sustentable, se ha buscado utilizar soportes de tipo natural, en lugar de polímeros sintéticos, lo que, definitivamente, impactaría en menor costo, disposición y biodegradabilidad de los materiales obtenidos (Darder *et al.*, 2007).

Estudios preliminares de nuestro grupo de trabajo han demostrado que se puede sintetizar partículas de oro, plata y platino soportados en hueso (Becerril-Juárez *et al.*, 2012), en fibras de seda (Nolasco-Arizmendi *et al.*, 2013) y fibras de nylon-6,6 (Morales-Luckie *et al.*, 2013), así como sobre derivados de celulosa (Sánchez-Mendieta *et al.*, 2008). Recientemente, se ha utilizado cáscara de naranja para formar un biocompósito de nanopartículas de óxido de hierro soportadas en dicha cáscara, con aplicaciones para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo hexavalente (López-Téllez *et al.*, 2011).

## 2. BIONANOCOMPÓSITOS: BASE CÁSCARA DE NARANJA

A continuación, se presentan resultados obtenidos en nuestro grupo de investigación concernientes a la síntesis sustentable de bionanocompósitos, consistentes de una parte biológica, cáscara de naranja, y nanopartículas de los siguientes metales: hierro/óxido de hierro (III) y zinc. Se emplearon dos rutas para generar las nanoestructuras:

1. Método sustentable de bioreducción, utilizando cáscara de naranja como soporte y reductor.
2. Método de reducción química, en el cual se utiliza la cáscara de naranja como soporte y borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor.

Los cambios en la morfología y estructura superficial de la cáscara de naranja fueron monitoreados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), mien-



tras que los cambios de composición elemental en la superficie se evaluaron utilizando la técnica de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS).

## 2.1 Protocolo experimental

La cáscara de la naranja se separa de la pulpa. Posteriormente, la cáscara así obtenida se deja secar al sol durante un periodo de 24 h. Una vez seca, se cortan trozos de aproximadamente 25 mm<sup>2</sup> y se colocan en una solución de etanol para eliminar la coloración amarilla. Se realizan de 3 a 5 exposiciones con la mencionada solución hasta que no se observe color amarillo en la solución. Finalmente, la cáscara se deja secar una vez más en condiciones ambientales, aunque este proceso puede acelerarse secando en vacío o introduciendo el material a una estufa a 40 °C por, al menos, 12 h.

De manera general, la preparación de los biocompósitos comprendió dos rutas diferentes, dependiendo de si la cáscara de naranja funcionaría como soporte, dejando el proceso de reducción a un reductor químico, o si sería utilizada como soporte y, además, como reductor biológico. A continuación se ilustran las generalidades de ambas rutas.

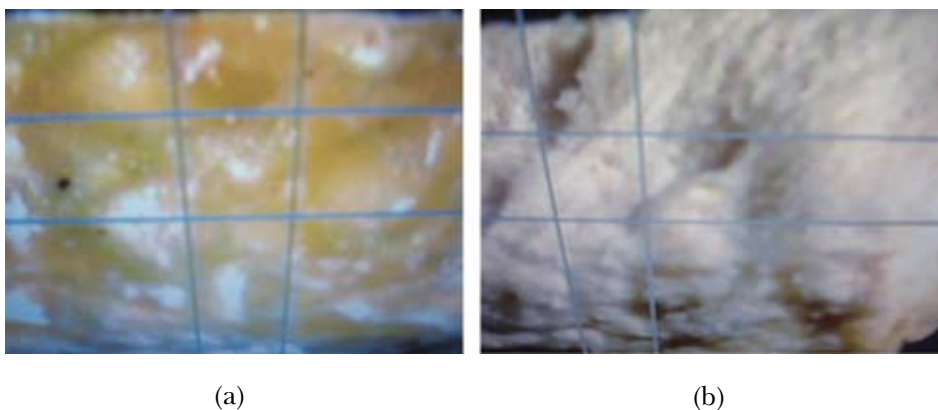
1. El proceso de biorreducción general consiste en colocar 0.6 g de cáscara en un tubo de ensayo y agregar 15 ml de una solución de sal precursora del metal que se quiera soportar (p. ej. acetato de hierro (II), cloruro de zinc, etc.). Enseguida, se tapa el tubo y se coloca en un rotador de tubos a diferentes tiempos, con el objetivo de determinar el tiempo de contacto óptimo para formar el bionanocompósito. Una vez que se terminan los intervalos de tiempo específicos, se filtran los contenidos del tubo y la cáscara se introduce a una estufa a 40 °C, por seis horas. El material así obtenido se guarda en vacío en un desecador, para su posterior análisis por MEB/EDS.
2. Para el proceso de reducción química, se pesan 0.6 g de cáscara y se colocan en un vaso de precipitado, que tiene, a la vez, un agitador magnético. A continuación, se agregan 15 ml de solución de sal precursora y se comienza la agitación. Se agregan, gota a gota, 5 ml de solución 10<sup>-2</sup> M de NaBH<sub>4</sub>, al finalizar la adición se deja agitar durante 20 minutos. Posteriormente, se filtra, el material sólido se seca en estufa a 40 °C, por 6 horas, y se guarda en un desecador.

En un procedimiento de reducción química alterno al explicado anteriormente, se realizó una impregnación de la cáscara, consistente en el contacto, durante diferentes tiempos, de la cáscara con las soluciones de sal precursora. Los tiempos

utilizados fueron de 1, 5, 10, 15 y 30 minutos. Después, se extrae la cáscara con unas pinzas y se sumerge en una solución  $10^{-2}$  M de  $\text{NaBH}_4$  durante 5 minutos. Posteriormente, se remueve la cáscara y se lava con agua desionizada, para eliminar iones y nanopartículas que no estén adheridas a la cáscara. Este material se seca en estufa a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , por 6 horas, y se guarda en un desecador.

De manera adicional a los métodos de preparación generales descritos anteriormente, se realizaron varias pruebas durante el proceso para determinar las condiciones óptimas de formación de nanopartículas metálicas sobre la superficie de la cáscara. El seguimiento de dichas pruebas se realizó por medio de la observación de las diferentes muestras obtenidas por MEB y EDS.

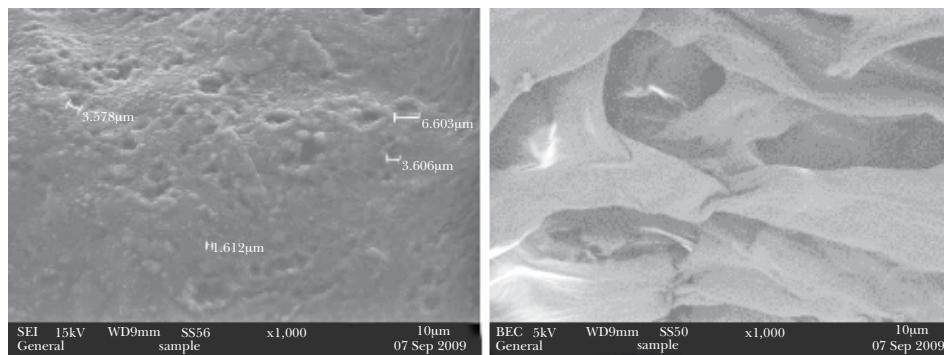
Las muestras para el análisis por microscopía electrónica de barrido no requirieron alguna preparación especial, únicamente se adhirieron a cinta carbón colocada sobre un soporte de aluminio y, para facilitar la conducción a través de la muestra, se colocaron tiras de cinta carbón atravesando los bionanocompuestos de lado a lado. Las observaciones se realizaron en un microscopio JEOL JSM 6510LV, operando en el rango de 10 - 30 kV, el equipo utiliza emisión termoiónica con filamento de tungsteno. Se colectaron imágenes utilizando tanto el detector de electrones retrodispersados como el de electrones secundarios. Para determinar la composición elemental y la distribución de los metales en los bionanocompuestos se utilizó la espectroscopía por dispersión de energía de rayos X, esta técnica utiliza una sonda marca Oxford PentaFetx5. El detector fue calibrado antes de los análisis con un estándar de cobre.



**Figura 2.** Imagen de microscopio óptico de la cáscara de naranja: *a*) parte exterior de la cáscara de naranja; *b*) parte interior de la cáscara de naranja. Véase Figura 15 en página VIII del anexo de color.

En la Figura 2 se muestra una imagen de microscopía óptica de la cáscara de naranja, la parte exterior tiene una consistencia rígida y se caracteriza por mayor concentración en su composición de lignina por encima de hemicelulosa y celulosa. Mientras que en la parte interior prevalece una alta concentración de celulosa, lo cual provoca una textura más blanda y fibrosa. Dado que la cáscara es sumergida por completo en las soluciones de sal precursora, ambas caras entran en contacto con los iones metálicos y en ambas es posible llevar a cabo la fijación de iones metálicos y su posterior reducción para formar nanopartículas soportadas en la superficie.

En la Figura 3 se logra identificar con más claridad las diferencias en la morfología y textura de la superficie entre las dos caras de la cáscara, la parte exterior (3a) muestra una morfología irregular, con varios poros de distintos diámetros en la superficie, que van de 1.6 hasta 6.6 micras; por otra parte, la parte interna (3b) comprueba la estructura de fibras plegadas características de la celulosa, estas fibras provocan espacios de tamaños irregulares, pero más grandes que los poros encontrados en la parte externa.



(a)

(b)

**Figura 3.** Imágenes de MEB de cáscara de naranja: *a*) parte externa; *b*) parte interna.

## 2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN: BIONANOCOMPÓSITO CÁSCARA DE NARANJA-NANOPARTÍCULAS DE HIERRO/ÓXIDO DE HIERRO (III).

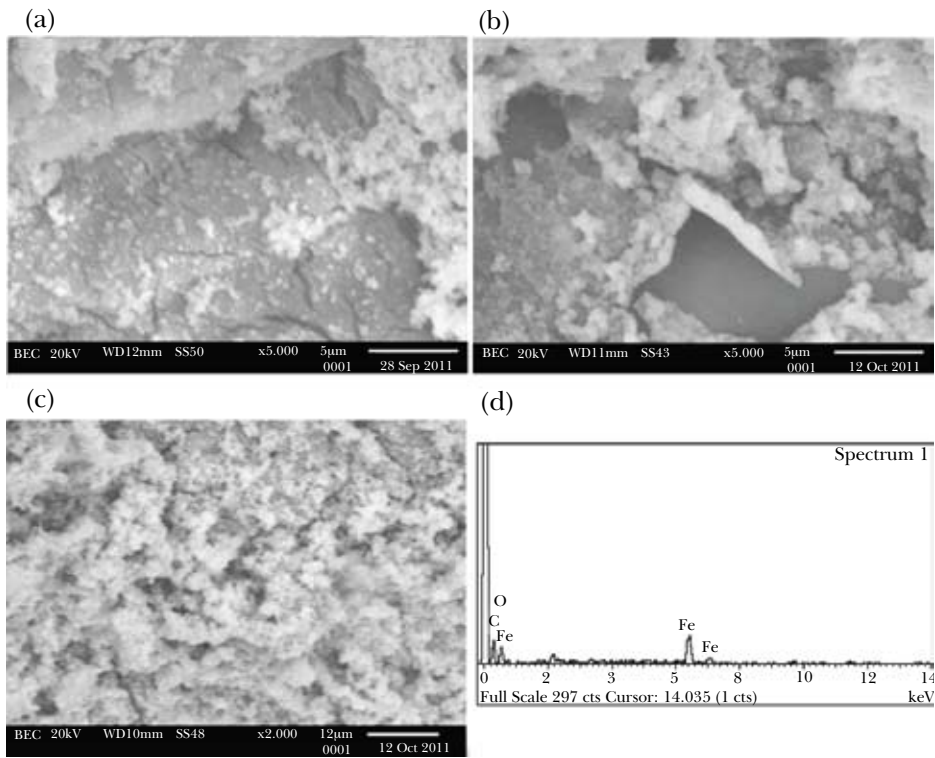
**Tabla 1**  
**Relación de diferentes tiempos contacto entre la cáscara**  
**y soluciones de diferentes concentraciones de AcFe(II),**  
**con base en la presencia de hierro detectada por EDS**

<i>Tiempo de impregnación (h)</i>	<i>Concentración molar de la solución precursora</i>			
	<i>10<sup>-1</sup></i>	<i>10<sup>-2</sup></i>	<i>10<sup>-3</sup></i>	<i>10<sup>-4</sup></i>
1	Sí	Sí	No	No
3	Sí	Sí	No	No
6	Sí	Sí	Sí	No
24	Sí	Sí	Sí	No

Para el primer método de obtención se realizó el contacto de la cáscara con soluciones de acetato de hierro (II) de diferentes concentraciones. Éstas se encuentran listadas en la Tabla 1, así como los resultados obtenidos relacionando dichas concentraciones con los diferentes tiempos de contacto con base en la presencia o no del elemento hierro detectado por medio de EDS en las muestras.

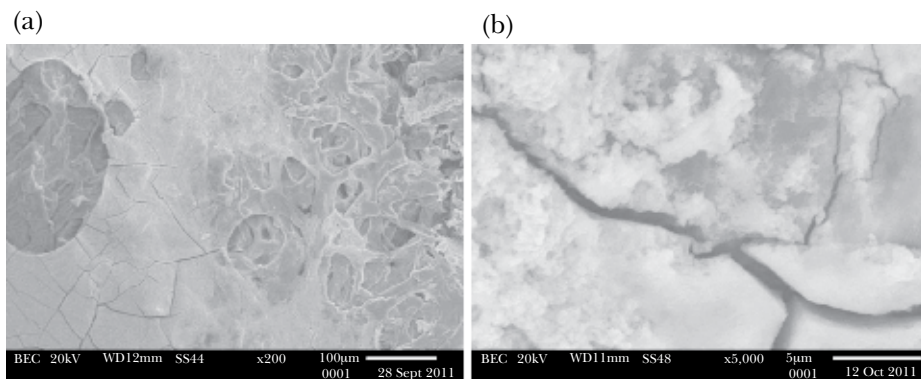
De acuerdo con los datos de la Tabla 1, se aprecia que a medida que disminuye la concentración de iones disponibles el EDS es incapaz de detectar la presencia del elemento hierro. En el caso de la concentración de  $10^{-3}$  M se requiere un tiempo de 6 horas para comenzar a detectarlo. Esto implica que es hasta que la agregación de nanopartículas llega a cierto límite que es posible comenzar a detectar el elemento hierro. Lo anterior se comprobó mediante las imágenes obtenidas por MEB, de las cuales se muestran las imágenes más representativas.

La Figura 4 muestra la secuencia de imágenes para la concentración  $10^{-1}$  M a diferentes tiempos. Para esta concentración en sólo 3 horas la aglomeración era considerable y a las 6 horas la superficie de la cáscara estaba totalmente cubierta de aglomerados. Es importante notar un fenómeno observado para las concentraciones de  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$  M, el cual consistió en una diferencia marcada entre las dos caras de la cáscara; si bien la parte externa mostraba formación de aglomerados con tendencia a morfología esférica (Figura 4 *a*, *b* y *c*), la parte interna mostró la formación de un recubrimiento homogéneo en forma de placa o lámina (Figura 4 *a* y *b*), presumiblemente de óxidos de hierro (III), este fenómeno no se observó en concentraciones más bajas.

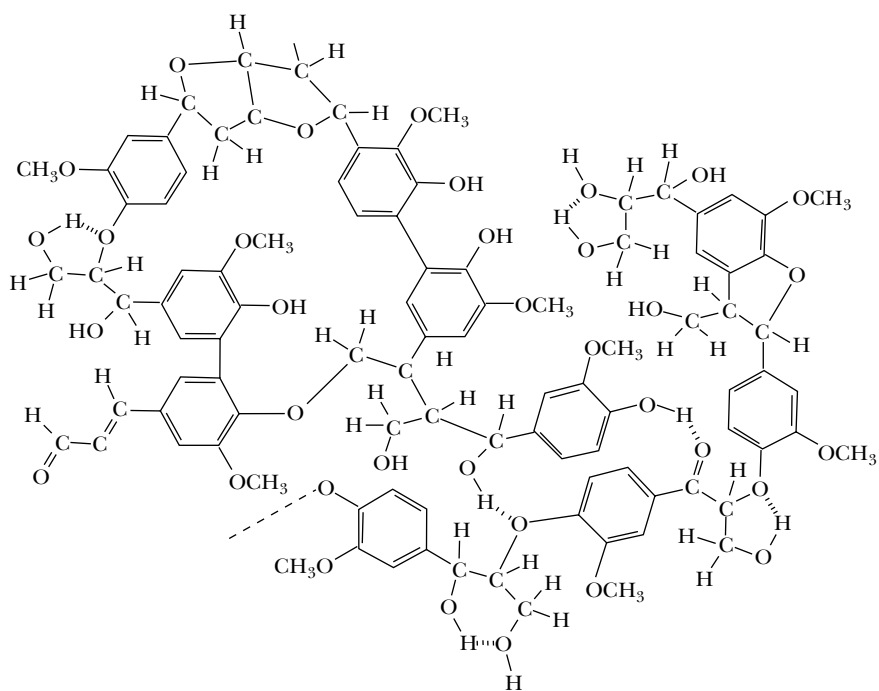


**Figura 4.** Imágenes de MEB de la cara externa para el bionanocompuesto obtenido a diferentes tiempos de contacto con solución de  $10^{-1}$  M de  $\text{AcFe(II)}$ . *a*) 1 h, *b*) 3 h, *c*) 6 h, *d*) EDS mostrando la señal de Fe.

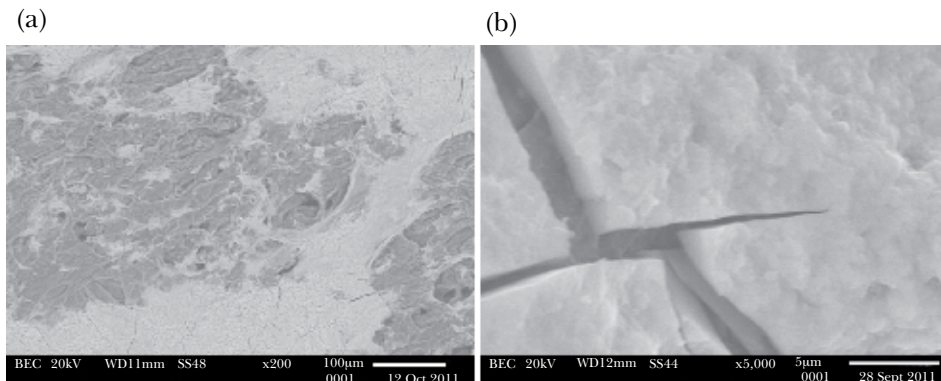
Sin duda, la diferencia de composición entre ambas caras influye de manera determinante en el crecimiento de las nanopartículas. La cara externa, rica en lignina más rígida y consistente de grupos aromáticos y anillos de cinco miembros (véase Figura 6), favorece la formación de agregados esféricos. La parte interna consiste de una proporción predominante de celulosa, la cual forma fibras plegadas y ordenadas en cadenas lineales, lo cual favorece el crecimiento en forma de láminas.



**Figura 5.** Imágenes de MEB de la cara interna para el bionanocompuesto obtenido a diferentes tiempos de contacto con solución de  $10^{-1}$  M de AcFe(II). a) 1 h, b) 3 h.



**Figura 6.** Estructura química de la lignina.

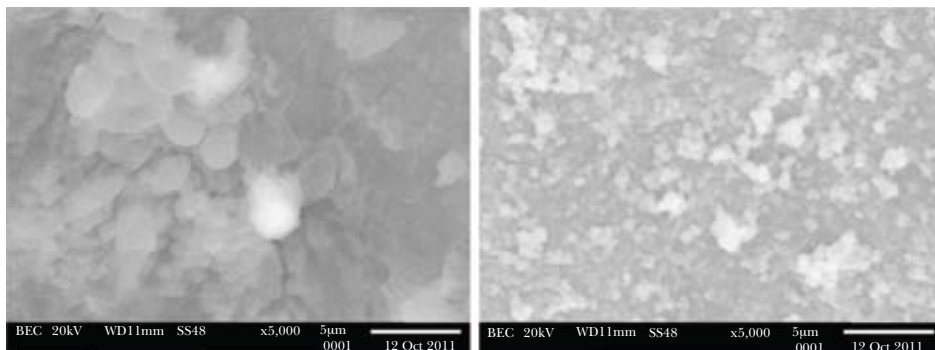


**Figura 7.** Imágenes de MEB de la cara interna para el bionanocompósito obtenido a diferentes tiempos de contacto con solución de  $10^{-2}$  M de AcFe(II). *a)* 1 h, *b)* 3 h. El inserto muestra el espectro EDS y se comprueba la presencia de hierro.

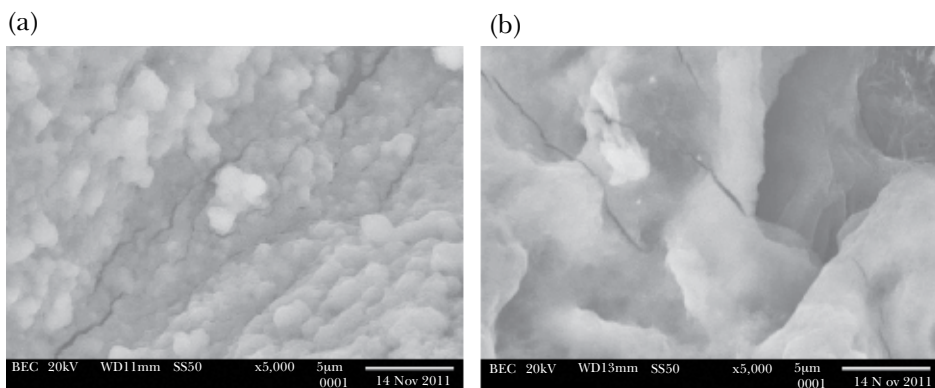
El bionanocompósito obtenido con AcFe(II)  $10^{-2}$  M también presentó la formación de láminas en la cara interna, la Figura 7 muestra dos imágenes de MEB, en las que es posible distinguir lo anterior. Para la cara externa se observó menor cantidad de aglomerados a diferentes tiempos de contacto (véase Figura 8): a una hora es difícil distinguir las partículas, debido a su reducido tamaño; sin embargo, a las 3 horas se observa la formación de aglomerados similares a los observados a las 3 horas con la concentración  $10^{-1}$  M. Con base en lo anterior, se eligió un tiempo óptimo de 3 horas para  $10^{-2}$  M y de 1 h para  $10^{-1}$  M.

Para el segundo método de obtención, consistente en la reducción química con  $\text{NaBH}_4$ , las concentraciones de  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  M dieron como resultado aglomerados demasiado grandes, inclusive recubrimientos en forma de láminas similares a los observados anteriormente en el método por biorreducción (véase Figura 9). Cabe destacar que dichos recubrimientos se dieron tanto en la parte interna como externa utilizando este método de reducción química. Para  $10^{-4}$  M no se detectó presencia del elemento hierro.

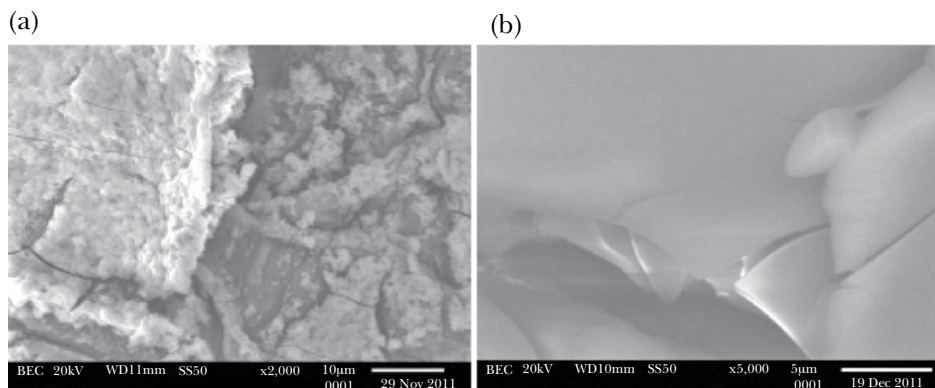
Finalmente, para el experimento de impregnación-reducción se tuvo un comportamiento muy similar al observado por el método de reducción química descrito anteriormente. Nuevamente, se observó la formación de un recubrimiento en forma de láminas sobre ambas superficies; sin embargo, dicho comportamiento sólo ocurrió con las concentraciones  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  M (véase Figura 10). Para las concentraciones más altas no fue posible detectar la presencia del elemento Fe por medio de EDS y las imágenes muestran deterioro de la superficie de la cáscara debido al efecto reductor del  $\text{NaBH}_4$  (véase Figura 11).



**Figura 8.** Imágenes de MEB de la cara externa para el bionanocompuesto obtenido a diferentes tiempos de contacto con solución  $10^{-1}$  M de  $\text{AcFe(II)}$ . *a)* 1 h, *b)* 3 h.

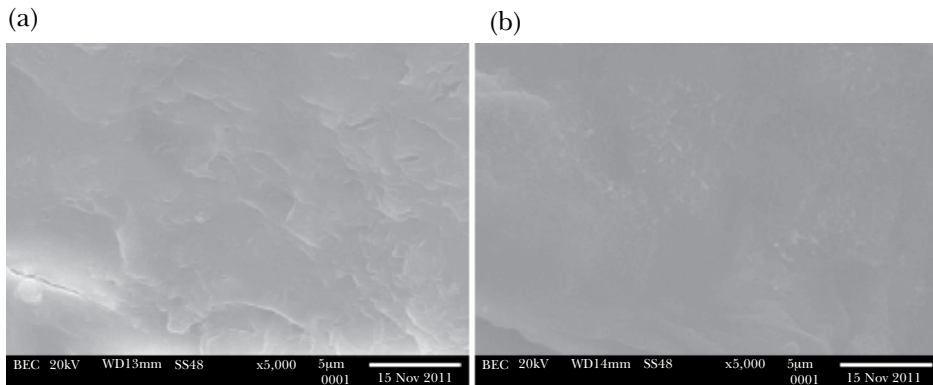


**Figura 9.** Imágenes de MEB para el bionanocompuesto obtenido por reducción química con  $\text{NaBH}_4$  utilizando solución de  $10^{-2}$  M de  $\text{AcFe(II)}$ . *a)* Cara externa, *b)* Cara interna.



**Figura 10.** Imágenes de MEB para el bionanocompuesto obtenido por impregnación-reducción con  $\text{NaBH}_4$  utilizando solución de  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{AcFe(II)}$ . *a)* Cara interna, *b)* Cara externa.





**Figura 11.** Imágenes de MEB para el bionanocompuesto obtenido por impregnación-reducción con  $\text{NaBH}_4$  utilizando solución de  $10^{-1}$  M de  $\text{AcFe(II)}$ . *a)* Cara externa, *b)* Cara interna.

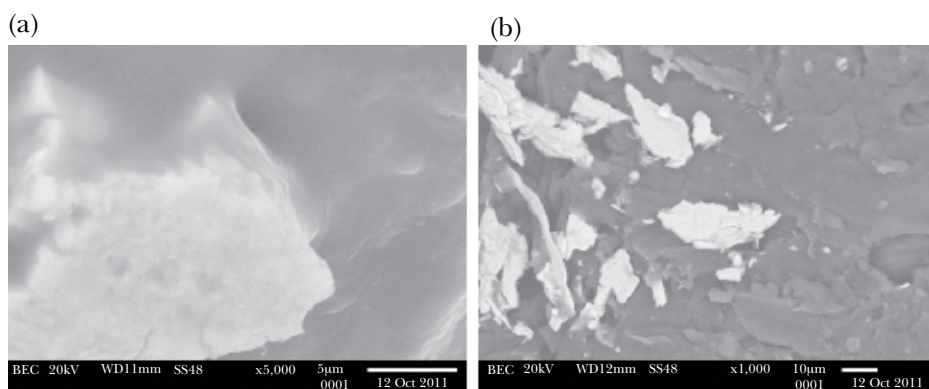
### 2.3 Resultados y discusión: bionanocompuesto cascara de naranja-nanopartículas de zinc

De igual manera que para el caso de hierro, tratado anteriormente, se hicieron los mismos métodos de obtención para el zinc, cuyos datos están en la Tabla 2. Para la concentración de sal precursora de zinc de  $10^{-4}$  M no fue posible detectar la presencia del elemento zinc en la cáscara de naranja. En las tres concentraciones restantes, la de  $10^{-1}$  M presenta aglomerados considerables, llegando a observarse láminas de material sobre la cáscara de naranja, dicho comportamiento se presentó en ambos lados de la cáscara. Al disminuir el tiempo de exposición a la sal precursora las láminas únicamente reducían sus dimensiones, pero seguían formándose. El análisis elemental de estas láminas corroboró la presencia de zinc, un ejemplo de lo anterior se presenta en la Figura 12.

Para el caso de la concentración  $10^{-3}$  M, las partículas de zinc estaban demasiado dispersas y su distribución no era uniforme, encontrándose aglomerados aislados en la superficie. La Figura 13*a* muestra una imagen característica de este biocompuesto. La distribución de las partículas aumentó ligeramente a medida que se aumentó el tiempo de exposición; sin embargo, a 24 horas esta distribución era muy pobre.

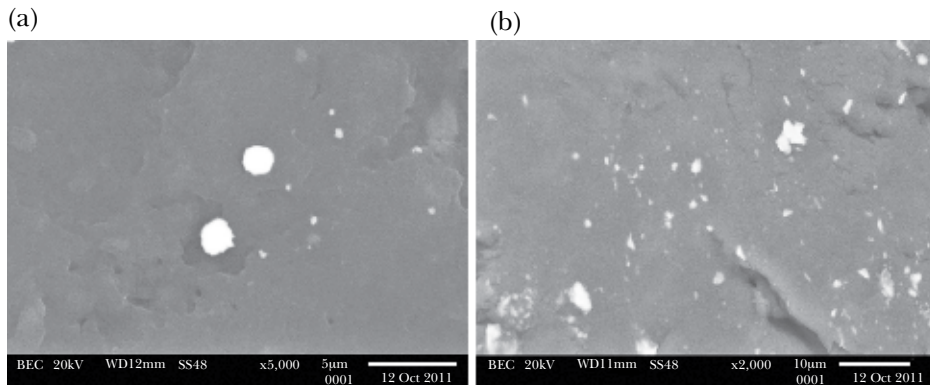
**Tabla 2**  
**Relación de diferentes tiempos de contacto entre la cáscara y soluciones de diferentes concentraciones de  $ZnCl_2$ , con base en la presencia de zinc detectada por EDS**

<i>Tiempo de impregnación (h)</i>	<i>Concentración molar de la solución precursora</i>			
	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
1h	Sí	Sí	Sí	No
3h	Sí	Sí	Sí	No
6h	Sí	Sí	Sí	No
24h	Sí	Sí	Sí	No



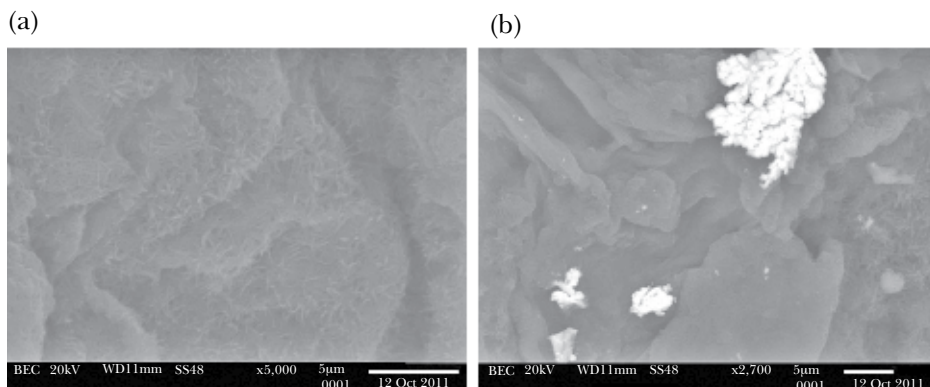
**Figura 12.** Imágen de MEB para el bionanocompuesto obtenido utilizando solución de  $10^{-1}$  M de  $ZnCl_2$ . a) Cara externa, b) Cara interna.

La concentración que dio mejores resultados fue la de  $10^{-2}$  M. En este caso, se identificaron también algunos aglomerados, pero también partículas más pequeñas, similares a las encontradas en la concentración  $10^{-3}$  M; sin embargo, la distribución es más uniforme en la superficie de la cáscara de naranja. De manera similar, la mejor distribución de partículas se observó en 24 h. La figura 13b muestra una imagen representativa de lo anterior.

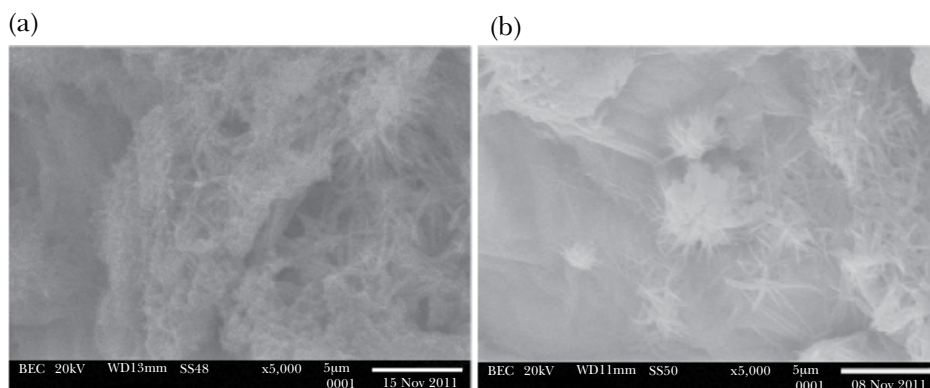


**Figura 13.** Imágen de MEB para el bionanocompósito obtenido utilizando solución de: (a)  $10^{-3}$  M y (b)  $10^{-2}$  M de  $\text{ZnCl}_2$ , respectivamente, después de 24 horas de inmersión en la solución de sal precursora.

Para el método de obtención utilizando  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor sólo se detectó presencia del elemento zinc con concentración de sal precursora  $10^{-1}$  M. En todos los casos se observó degradación de la superficie de cáscara de naranja debido al agente reductor utilizado. Un ejemplo de esta degradación o ataque químico se muestra en la Figura 14. Este método presentó claras desventajas con respecto al método mencionado al principio, pues, en primer lugar, se necesita una concentración más alta ( $10^{-1}$  M), mientras que en el método de biorreducción se detectan partículas con  $10^{-3}$  M. En segundo lugar, como se mencionó, el agente reductor ataca y desgasta la superficie de la cáscara de naranja formando una superficie fibrosa con buen anclaje para las partículas metálicas. Finalmente, la presencia de zinc se observó en forma de aglomerados de tamaños grandes superiores a 1 micra o hasta 6 micras, además de que la presencia de éstos era muy dispersa y escasa. Se presenta una imagen representativa de lo antes mencionado en la figura 14b. A pesar de que es posible observar partículas de tamaños menores a 1 micra, predomina la presencia de aglomerados.



**Figura 14.** Imágenes de MEB para el bionanocompuesto obtenido utilizando solución  $10^{-1}$  M de  $ZnCl_2$  y  $NaBH_4$ .



**Figura 15.** Imágenes de MEB para el bionanocompuesto con Zn, obtenido por reducción química. a) Cara interna, b) Cara externa.

Para el método de reducción química alternativo propuesto se observaron resultados muy similares al método de reducción química ya mencionado, mostrando que la limitante de cualquier método que use un reductor químico es el ataque del mismo a la cáscara de naranja. En la Figura 15 se muestra una imagen de este método alternativo, donde es evidente el ataque a la superficie de la cáscara. Es necesario añadir también que la presencia de zinc en este método es despreciable, por lo cual se descartó por completo este método, pues dicho desgaste se presentó en ambas caras de la cáscara.

### 3. NANOBIOCOMPÓSITOS: BASE DE FIBRAS DE ALGODÓN

El objetivo de este trabajo ha sido obtener nanopartículas de plata utilizando un método completamente *verde*, es decir, se utilizó como soporte de las nanopartículas fibras de algodón (celulosa) y como biorreductor extracto de *Camellia sinensis*, el cual ha probado su eficacia para la obtención de nanopartículas de Au y Ag (Vilchis-Nestor *et al.*, 2008).

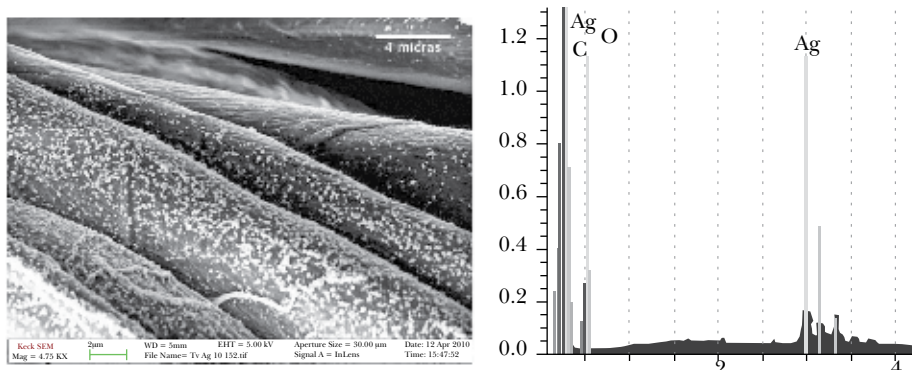
#### 3.1 Protocolo experimental

Para la preparación de los biocompósitos se cortaron trozos de 0.5 cm<sup>2</sup> de tela de fibra de algodón, la cual había sido previamente funcionalizada químicamente para presentar una carga negativa en su estructura, por el método de J. Hinestroza y colaboradores (Dong *et al.*, 2009). Tres trozos de fibra fueron colocados en 5 ml de solución de iones de plata 10<sup>-3</sup> M, preparada a partir de nitrato de plata, por periodos de 10, 20 y 30 minutos. A continuación, se eliminó el exceso de solución iónica de las fibras de algodón con lavados con agua destilada. Posteriormente, los trozos fueron colocados en una solución de 5 ml de extracto de *Camellia sinensis*, diluidos 1:1 con agua destilada, por periodos de tiempo de 0.5, 1 y 2 horas. Se eliminó el exceso de solución de las fibras con lavados con agua destilada y, finalmente, las fibras de algodón se secaron en una estufa a temperatura de 40 °C.

#### 3.2 Resultados y discusión

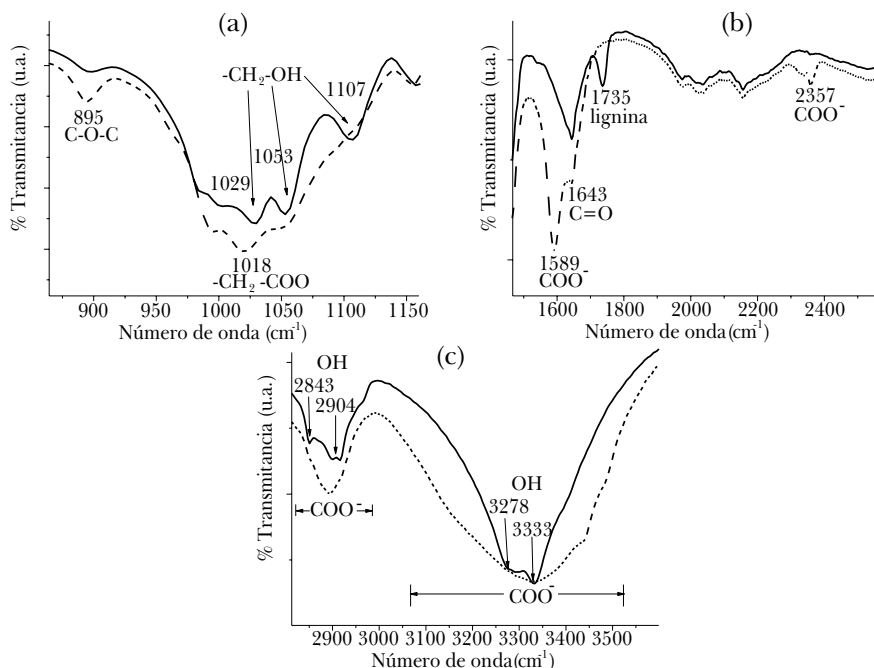
A los biocompósitos, primero, se les observó por FE-SEM y se les realizó análisis EDS para verificar si realmente existía plata presente en las fibras de algodón. En la Figura 16 se muestra una imagen FE-SEM de las fibras. En éstas se puede observar pequeñas partículas en la superficie de las fibras. También se muestra el análisis elemental de una de las zonas donde aparecen las señales de la plata, del carbono y el oxígeno procedentes de la fibra. Con ello se confirma que la plata, efectivamente, se encuentra presente en las fibras de algodón.

La estructura de la celulosa de las fibras de algodón cargada negativamente fue analizada por espectroscopía infrarroja y se comparó con la estructura de celulosa que no había sido modificada. Es importante mencionar que en la modificación química de las fibras de algodón llevada a cabo por J. Hinestroza y colaboradores se utilizó cloroacetato de sodio. En la Figura 17 se presentan los espectros infrarrojos de ambas. En éstos se puede observar claramente cómo el grupo COO<sup>-</sup> se adiciona en la estructura de la celulosa, identificándose cuatro



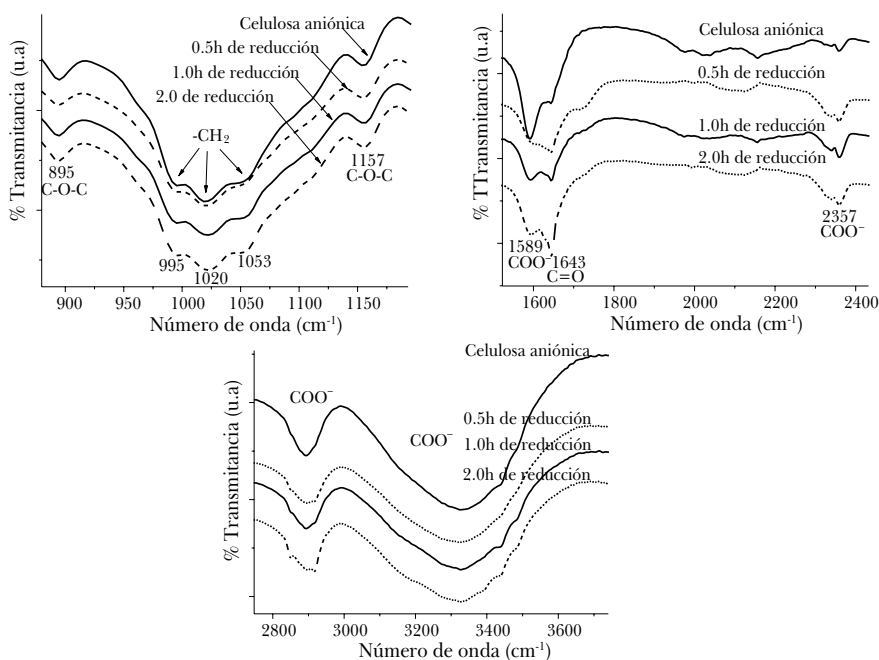
**Figura 16.** Micrografías SEM y espectro EDS de las fibras impregnadas con nanopartículas de Ag.

señales: los picos en  $1018\text{cm}^{-1}$  (Figura 17a) y  $1589\text{cm}^{-1}$  (Figura 17b) y las bandas entre  $2800$  y  $2900\text{cm}^{-1}$  y entre  $3100$  y  $3500\text{cm}^{-1}$  (Figura 17c), las cuales cubren completamente las señales de los grupos OH. También se observó que la señal en  $1735\text{cm}^{-1}$  desapareció completamente, esto se debe a que la lignina, que es considerada como un contaminante de la celulosa, se elimina de la fibra con un lavado con hidróxido de sodio.



**Figura 17.** Espectros infrarrojos de celulosa (—) y celulosa modificada aniónicamente (---).

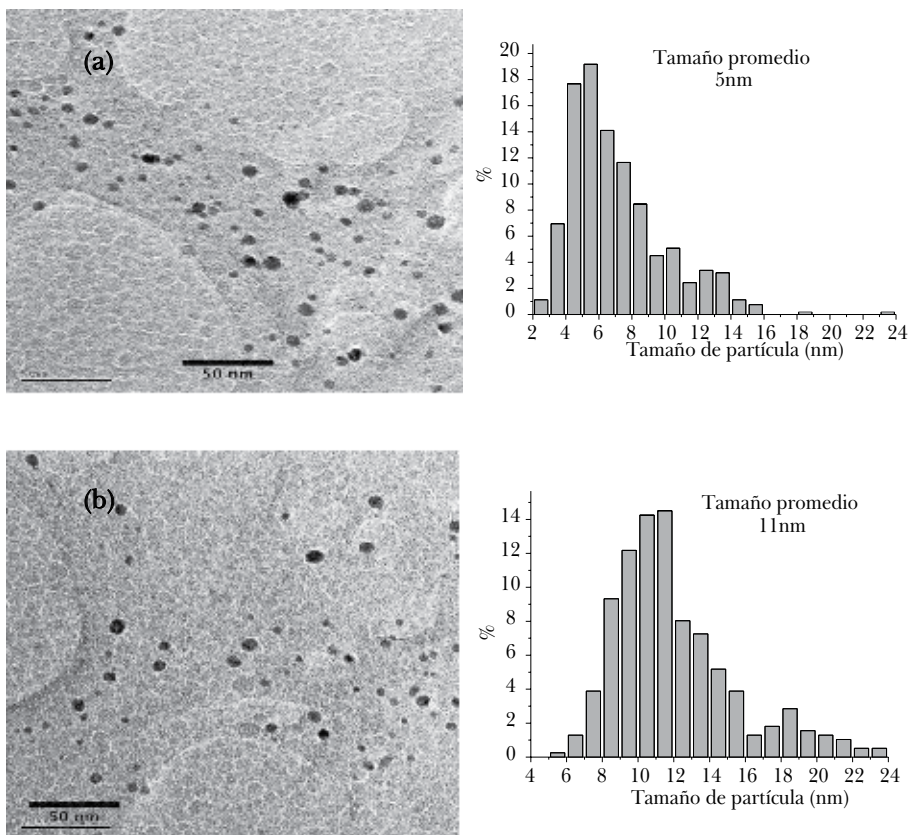
Una vez que se prepararon los biocompuestos, los cuales están formados por las fibras de algodón y nanopartículas de plata, se caracterizaron nuevamente por espectroscopía infrarroja para determinar si la celulosa presentaba cambios estructurales después de la reducción *in situ* de las nanopartículas de plata. En la Figura 18 se muestra el espectro infrarrojo de una de las series a diferentes tiempos de reducción de los biocompuestos preparados. En éste se puede observar que la estructura de la celulosa aniónica no se ve modificada por la reducción y presencia de las nanopartículas de plata, ya que los picos y bandas presentes en el espectro de la celulosa aniónica tampoco han sufrido modificaciones.



**Figura 18.** Espectros infrarrojos de la celulosa aniónica sin nanopartículas y con nanopartículas a diferentes tiempos de reducción.

Para determinar si las partículas de plata presentes en las fibras se encontraban en el orden de los nanómetros, se tomó un trozo de la fibra impregnada y se sumergió en un mililitro de alcohol isopropílico y se colocó en un baño ultrasónico por 4 horas para extraer las partículas y poder observarlas por microscopía de transmisión. La Figura 19 muestra imágenes TEM de las nanopartículas de plata

extraídas. En éstas se puede observar que las nanopartículas obtenidas tienen forma esférica.



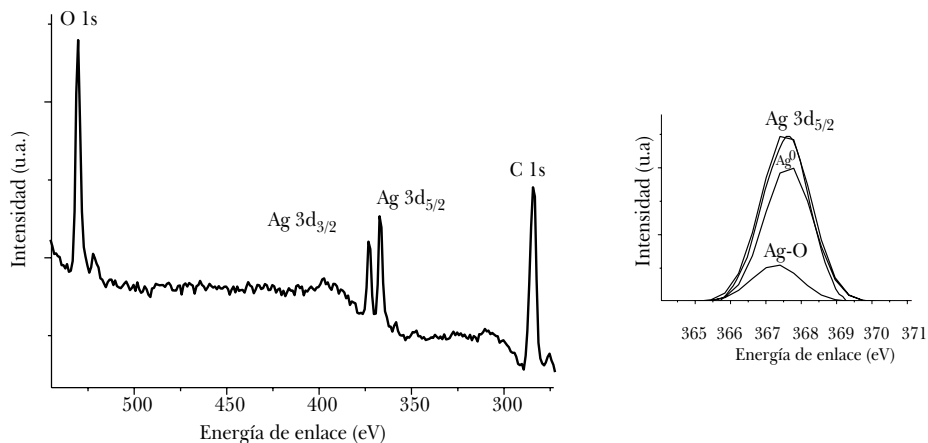
**Figura 19.** Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (MET) y distribución de tamaño de las nanopartículas extraídas de las fibras de algodón a diferente tiempo de inmersión en la solución de  $\text{AgNO}_3$ . (a) 20 min, (b) 30 min.

En la Figura 19 también se muestran los gráficos de distribución de tamaño de dos de las muestras a las que se extrajeron las nanopartículas. En éstas se puede observar que para el primer caso (Figura 19a) el tiempo de impregnación de los iones de plata fue de 20 minutos y se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 5 nm. Para el segundo caso (Figura 19b), el tiempo de impregnación de los iones de plata fue de 30 minutos y se obtuvo un tamaño promedio de partícula



de 11 nm. Cabe mencionar que para ambos casos el tiempo de reducción de las nanopartículas fue de dos horas.

Finalmente, a las fibras se les realizó análisis XPS para determinar el estado de oxidación de la plata reducida en las fibras. En la Figura 20 se muestra el espectro completo donde se observan las señales de plata, oxígeno y carbono.



**Figura 20.** Espectro XPS de las fibras de algodón impregnadas con nanopartículas de plata.

También se realizó un análisis XPS únicamente de la zona de la plata para determinar los estados de oxidación en los que la plata se encontraba presente en el biocompósito. Posteriormente, se realizó una deconvolución de la zona 3d<sub>5/2</sub>, la cual se muestra en la misma Figura, en la que se observa que la plata se encuentra en mayor proporción como plata metálica (Ag<sup>0</sup>) y, en menor proporción, formando un complejo con oxígeno (Ag-O).

Los resultados de este trabajo muestran que es posible la formación de nanopartículas de plata utilizando un método completamente *verde*, soportándolas en fibra de algodón que ha sido funcionalizada químicamente, y reduciéndolas con *Camellia sinensis*. También se observó que la estructura química de la celulosa aniónica no se modifica con la presencia de las nanopartículas de plata.

## REFERENCIAS

- Badri-Narayanan, K. y Sakhivel, N. (2008). "Coriander leaf mediated biosynthesis of gold nanoparticles". *Materials Letters*, 62(30), 4588-4590.
- Becerril-Juárez, I. G.; Morales-Luckie, R. A.; Ureña-Núñez, F.; Arenas-Alatorre, J. A.; Hinestroza, J. P. y Sánchez-Mendieta, V. (2012). "Silver micro-, submicro- and nano-crystals using bovine bone as template formation of a silver/bovine bone composite". *Materials Letters*, 85, 157-160.
- Darder, M.; Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E. (2007). "Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials". *Adv. Mater.*, 19, 1309-1319.
- Dong, H., e Hinestroza, J. P. (2009). "Metal nanoparticles on natural cellulose fibers: electrostatic assembly and in situ synthesis". *Appl. Mater. Interfaces*, 1, 797-803.
- Dorjnamjin, D.; Ariunaa, M. y Shim, Y. K. (2008). "Synthesis of Silver Nanoparticles Using Hydroxyl Functionalized Ionic Liquids and Their Antimicrobial Activity". *International J. of Molecular Sci.*, 9, 807-820.
- García-Serrano, J.; Pal, U.; Herrera, A. M.; Salas, P. y Ángeles-Chávez, C. (2008). "One-Step 'Green' Synthesis and Stabilization of Au and Ag Nanoparticles Using Ionic Polymers". *Chem. Mater.*, 20, 5146-5153.
- Gardea-Torres de y Parsons, J. G.; Gómez, E.; Peralta-Videa, J.; Troiani, H. E.; Santiago, P. y José-Yacamán, M. (2002). "Formation and Growth of Au Nanoparticles inside Live Alfalfa Plants". *Nano Letters*, 2(4), 397-401.
- Gericke, M. y Pinches, A. (2006). "Biological synthesis of metal nanoparticles". *Hydrometallurgy*, 83, 132-140.
- Guzmán, M.; Guzmán, G.; Dille, J. y Godet, S. (2008). "Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity". *Proceedings of World Academy of Sci., Eng. and Tech.*, 33, 2070-3740.
- He, Junhui; Kunitake, T. y Nakao, A. (2003). "Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers". *Chem. Mater.*, 15, 4401-406.
- Hule, R. A. y Pochan, D. J. (2007). "Polymer nanocomposites for biomedical applications". *MRS Bulletin*, 32, 354-358.
- Kannan, R.; Rahing, V.; Cutler, C.; Pandrapragada, R.; Katti, K. K.; Kattumuri, V.; Robertson, J. David; Casteel, Stan J.; Jurisson, Silvia; Smith, Charles; Boote, Evan y Katti, Kattesh V. (2006). "Nanocompatible Chemistry toward Fabrication of Target-Specific Gold Nanoparticles". *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11342-11343.
- Kattumuri, V.; Chandrasekhar, M.; Guhaa, S.; Raghuraman, K.; Katti, K. V.; Ghosh, K. y Patel, R. J. (2006). "Agarose-stabilized gold nanoparticles for

- surface-enhanced Raman spectroscopic detection of DNA nucleosides". *Appl. Phy. Lett.*, 88, 153114-1 - 53114-3.
- Kattumuri, V.; Katti, K.; Bhaskaran, S.; Boote, E. J.; Casteel, S. W.; Fent, G. M.; Robertson, D. J.; Chandrasekhar, M.; Kannan, R. y Katti, K. V. (2007). "Gum Arabic as a phytochemical construct for the stabilization of gold nanoparticles: *in vivo* pharmacokinetics and X-ray-contrast-imaging studies". *Small*, 3(2), 333-341.
- Kim, M.; Ho Jang, J.; Hun Han, J.; Lee, Y. W.; Cho, S.; Son, S. Y.; Hulme, J.; Choi, I. S.; Paik, H. J. y Soo, S. (2009). "MWCNT/Fibrin Bionanocomposites by *in situ* Enzymatic Polymerization". *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 405-408.
- Klaus T.; Joerger, R.; Olsson, E. y Granqvist, C. G. (1999). "Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated". *PNAS*, 96, 13611-13614.
- Kuber, B. C. y D'souza, S. F. (2006). "Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus fumigates*". *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 47, 160-164.
- Kumar, A.; Kumar-Vemula, P.; Ajayan P. M. y John, G. (2008). "Silver nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil". *Nature Materials*, 7, 236-241.
- Kumar, V. y Yadav, S. K. (2009). "Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications". *J. Chem. Tech. Biotech.*, 84, 151-157.
- Li, S.; Shen, Y.; Xie, A.; Yu, X.; Qiu, L.; Zhang, L. y Zhang, Q. (2007). "Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum annuum* L. extract". *Green Chem.*, 9, 852-858.
- Li, X. Q.; Elliott, D. W. y Zhang, W. X. (2006). "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects". *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31, 111-122.
- López-Téllez, G.; Barrera-Díaz, C. E.; Balderas-Hernández, P.; Roa-Morales, G. y Bilyeu, B. (2011). "Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith". *Chem. Eng. J.*, 173, 480-485.
- Mohanpuria, P.; Rana, N. K. y Kumar-Yadav, S. (2008). "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications". *J. Nanopart. Res: Technology and applications*, 507-517.
- Morales-Luckie, R. A.; Sánchez-Mendieta, V.; Olea-Mejía, O.; Vilchis-Néstor, A. R.; López-Téllez, G.; Varela-Guerrero, V.; Huerta, L. y Arenas-Alatorre, J. (2013). "Facile Solventless Synthesis of a Nylon-6,6/Silver Nanoparticles Composite and its XPS Study". *International Journal of Polymer Science*, 2013, 235850.

- Mukherjee P.; Ahmad, A.; Mandal, D.; Senapati, S.; Sainkar, S. R.; Khan, M. I.; Parishcha, R.; Ajaykumar, P. V.; Alam, M.; Kumar, R. y Sastry, M. (2001). "Fungus-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and their Immobilization in the Mycelial Matrix: A Novel Biological Approach to Nanoparticle Synthesis". *Nano Letters*, 1(10), 515-519.
- Nolasco-Arizmendi, V.; Morales-Luckie, R. M.; Sánchez-Mendieta, V.; Hinestroza, J. P.; Castro-Longoria, E. y Vilchis-Néstor, A. R. (2013). "Formation of silk-gold nanocomposite fabric using grapefruit aqueous extract". *Textile Research Journal*, 83(12), 1229-1235.
- Ponder, S. M.; Darab, J. G. y Mallouk, T. E. (2000). "Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron". *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2564-2569.
- Sánchez-Mendieta, V.; Morales-Luckie, R. A.; García-Tobón, P.; López-Castañares, R.; Huerta, L. y Arenas-Alatorre, J. "Facile Synthesis of Ruthenium Nanoparticles in Cellulose Nitrate Fibers". *Mat. Let.*, 62, 2063-2066.
- Scampicchio, M.; Wang, J.; Blasco, A. J.; Sánchez-Arribas, A.; Mannino, S. y Escarpa, A. (2006). "Nanoparticle-Based Assays of Antioxidant Activity". *Anal. Chem.*, 78, 2060-2063.
- Shackelford, J. (2006). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. México: Pearson Prentice-Hall.
- Shiv-Shankar, K. S.; Rai, A.; Ahmad, A. y Sastry, M. (2005). "Controlling the optical properties of lemongrass extract synthesis gold nanotriangles and potencial application in infrared-absorbing optical coating". *Chem. Mater.*, 17, 566-572.
- Vilchis-Néstor, A. R.; Sánchez-Mendieta, V.; Camacho-López, Marco A.; Gómez-Espinosa, R. M.; Camacho-López, Miguel A. y Arenas-Alatorre, Jesús A. (2008). "Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract". *Materials Letters*, 62, 3103-3105.
- Yang, C., Gao, P. y Xu, B. (2009). "Investigation of a controllable nanoscale coating on natural fiber system: effects of charge and bonding on mechanical properties of textiles". *Journal of Material Science*, 44(2), 469-476.
- Yossaf, K.; Itty Ipe, B.; Suresh, C. H. y Thomas, K. G. (2007) "In situ synthesis of metal particles and selective naked-eye detection of lead ions from aqueous media". *J. Phys. Chem.*, 111, 12839-12847.
- Zhang, W. (2003). "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview". *Journal of Nanoparticle Research*, 5(3), 323-332.

## CAPÍTULO 10

### OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS\*

*Marco Antonio Camacho López,<sup>1</sup> Delfino Reyes Contreras,<sup>2</sup> Miguel Ángel Camacho López,<sup>3</sup> Alfredo Rafael Vilchis Néstor,<sup>4</sup> René Israel Rodríguez Beltrán<sup>5</sup> y Santiago Camacho López<sup>5</sup>*

#### INTRODUCCIÓN

El estudio y comprensión de las propiedades físicas y químicas de nanoestructuras ha sido objeto de atención de numerosos grupos de investigación en las últimas décadas, debido a sus potenciales aplicaciones en diversas áreas como la medicina, la biología, la industria farmacéutica, entre otras (Someya, 2010: 872; Ramesh, 2010: 761). Entender y controlar las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, químicas, etc., de estos sistemas es importante en virtud de las aplicaciones mencionadas, así como desde el punto de vista de ciencia básica (Someya, 2010: 872). De particular interés, son las propiedades ópticas de los sistemas en la nanoescala, debido a que son muy distintas de aquéllas observadas en el mismo material en bulto (Someya, 2010: 872; Ramesh, 2010: 761; González *et al.*, 2012: 14170). Un ejemplo de ello es el oro; en bulto, éste tiene un color dorado, sin embargo cuando se obtienen nanopartículas de oro en solución coloidal

\* Agradecimientos a la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la UAEM por el apoyo recibido mediante los proyectos 3279/2012M, 3280/2012M, 3281/2012M y 3282/2012M. <macamacholo@uaemex.mx>. Tel: 01 722 1806320.

<sup>1</sup> Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón y Tollocan, 50110, Toluca, México.

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Av. Instituto Literario 100, Col. Centro, C.P. 50000, Toluca, México.

<sup>3</sup> Facultad de Medicina, Universidad Autónoma del Estado de México, Jesús Carranza y Paseo Tollocan s/n. C.P. 50120, Toluca, México.

<sup>4</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMex-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km. 14.5, San Cayetano, C.P. 50120, Toluca, Estado de México.

<sup>5</sup> Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Carretera Ensenada-Tijuana 3918, Zona Playitas, C.P. 22860, Ensenada, Baja California, México.

éstas presentan un tono violeta, rojo u otro. La coloración de la solución depende esencialmente del tamaño y geometría de las nanoestructuras presentes (González *et al.*, 2012: 14170). Existen nanoestructuras conocidas como puntos cuánticos (estructuras cristalinas semiconductoras con dimensiones entre 2 y 20 nm, constituidas por una cantidad de átomos del orden de  $10^2 - 10^5$  [Brett *et al.*, 2009: 1]), las cuales, al encontrarse en solución, tienen la particularidad de presentar fotoluminiscencia en todo el espectro visible al ser excitadas con luz ultravioleta. El color de emisión de dichos sistemas depende completamente de su tamaño, propiedad que ha sido utilizada con éxito en experimentos de marcado celular e identificación de células anómalas (1).

En la literatura se ha reportado que las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de los materiales nanoestructurados dependen de su tamaño y geometría (Brett *et al.*, 2009: 1; Alivastos, 1996: 13226). Asimismo, se sabe que tanto el tamaño como la geometría de las nanoestructuras pueden controlarse vía el método utilizado para su síntesis (Alivastos, 1996: 13226; Sanyal *et al.*, 2012: 13023; Saha *et al.*, 2011: 1519). Con base en ello, diversos métodos se han implementado con el fin de sintetizar nanoestructuras con características bien definidas. Existen métodos físicos, químicos y biológicos para la obtención de nanoestructuras en solución coloidal. En cuanto a métodos químicos, se puede citar el método de reducción de sales metálicas, que es uno de los más utilizados (Sanyal *et al.*, 2012: 13023). Un método biológico que está ganando aceptación para la síntesis de nanopartículas es la técnica de biorreducción (Saha *et al.*, 2011: 1519).

La técnica de síntesis de nanoestructuras basada en el proceso de ablación láser de blancos sólidos en medios líquidos (ALSL) es relativamente nueva y es atractiva debido a una serie de ventajas que tiene respecto a las técnicas antes mencionadas (Semaltianos *et al.*, 2009: 1; Mafuné *et al.*, 2000: 9111; Anikin *et al.*, 2002: 357). Entre las principales ventajas encontramos que es considerada como una técnica “verde” para la síntesis de nanoestructuras, además de ser experimentalmente sencilla y con tiempos cortos de síntesis.

En la Tabla 1 se presenta una serie de materiales que se han sintetizado por la técnica de ALSL por distintos grupos de investigación. Se citan además los blancos, láseres y medios líquidos utilizados.

El presente capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 1 se hace una descripción de los fundamentos de la técnica de ALSL, mientras que en la sección 2 se hace énfasis en detalles experimentales. En la sección 3 se presentan algunos ejemplos de nanoestructuras metálicas sintetizadas por nuestro grupo de investigación mediante la técnica ALSL. El capítulo se cierra con una nota final.

**Tabla 1**  
**Resumen de algunos de los detalles experimentales que se han reportado sobre la síntesis de nanoestructuras mediante la técnica ALSL**

	<i>Blancos sólidos</i>	<i>Parámetros de irradiación</i>	<i>Medios líquidos</i>
Metales	- Oro	- Láser Ti:zafiro, pulsos de fs, variando la energía de los pulsos, longitud de onda de 800 nm (Kabashina <i>et al.</i> , 2003: 7491; Sylvie <i>et al.</i> , 2007: 6310)	- Agua destilada - Acetona
	- Cobre	- Láser Nd:YAG y Láser Ti:zafiro, pulsos de ns y fs, variando la energía de los pulsos, longitudes de onda de 1064, 800, 532 y 355 nm, variando la fluencia láser (Kabashina <i>et al.</i> , 2003: 7491; Takeshi <i>et al.</i> , 2001: 201)	- Agua desionizada - Acetona
	- Plata	- Láser Nd:YAG, pulsos de ns, longitudes de onda de 1064, 532, 365 y 266 nm (Takeshi <i>et al.</i> , 2002: 80)	- Agua desionizada
Materiales de carbono	- Micro y nano cubos de carbono	- Láser Nd:YAG, pulsos láser de ns, longitud de onda de 532 nm (Shengliang <i>et al.</i> , 2012: 1957)	- Etanol
	- Óxido de grafeno	- Láser Nd:YAG, pulsos láser de ns, longitud de onda de 532 nm (Compagnini <i>et al.</i> , 2012: 1)	- Agua desionizada
	- Nanopartículas de nitruro de carbono	- Láser Nd:YAG, pulsos láser de ns, longitud de onda de 532 nm, enfocando (Yang <i>et al.</i> , 2007: 1181)	- Amoniaco
Puntos cuánticos	- Teluro de cadmio	- Láser de Ti:zafiro y láser Nd:YAG, pulsos láser de ns y fs, longitud de onda de 387 nm y 532 nm (Semaltianos <i>et al.</i> , 2009: 1; Albert <i>et al.</i> , 2006: 121)	- Metanol - Acetonitrilo - Acetona - Agua destilada
	- Selenuro de cadmio	- Láser Nd:YAG, pulsos láser de ns, longitud de onda de 532 nm (Albert <i>et al.</i> , 2006: 121)	- Metanol - Acetonitrilo - Acetona - Agua destilada
Cerámicos	- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC - AlN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Láser Nd:YAG, pulsos láser de nanosegundos, longitud de onda 1047 nm, frecuencias de 4-15 KHz (Moreno <i>et al.</i> , 2006: 1961)	- Agua desionizada

## 1. DESCRIPCIÓN DE LOS FENÓMENOS FÍSICOS Y QUÍMICOS INVOLUCRADOS DURANTE LA ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

El proceso de ablación láser de sólidos en líquidos (ALS) inicia con la absorción del pulso por parte del blanco (material), entonces un plasma en forma de pluma que contiene material ablacionado se expande dentro de un medio líquido, generándose a la vez la emisión de una onda de choque. Durante la expansión, la pluma de plasma se enfría, transfiriendo su energía al medio líquido. Este fenómeno genera una burbuja de cavitación, la cual se expande dentro del líquido para posteriormente colapsar en una escala de tiempo del orden de unos cientos de microsegundos, emitiendo una segunda onda de choque (Compagnini *et al.*, 2012: 1; Zeng *et al.*, 2012: 1333; Moreno *et al.*, 2013: 3027; Yang, 2009: 648).

Podemos identificar cuatro parámetros principales, cuyo aspecto temporal y espacial determinarán, en primera instancia, la fase y la estructura de las nanopartículas obtenidas, a saber, temperatura ( $T$ ), presión ( $P$ ), concentración del material ablacionado ( $C_M$ ) y la concentración de las especies en la solución ( $C_S$ ) (Moreno *et al.*, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). El aspecto más complejo en ALSL es aquél debido a la simetría hemisférica del fenómeno de ablación láser; los cuatro parámetros no son constantes tanto espacial como temporalmente (Moreno *et al.*, 2013: 3027). Para entender de mejor manera cómo evolucionan dichos parámetros durante el proceso de ablación láser, es conveniente describir a detalle la secuencia temporal de las etapas de la ablación cuando un pulso láser incide sobre un material. En la siguiente descripción, se asume que el valor de la fluencia está por arriba del umbral de ablación (típicamente en el rango  $10 - 10^3 \text{ Jcm}^{-2}$ ) y se establece como tiempo cero ( $t=0$ ) el instante cuando el pulso incide sobre el blanco.

### 1.1 Evolución temporal del proceso físico-químico en la ALSL

- a) *Propagación del pulso láser en la solución líquida ( $t < 0$ )*. Tan pronto el pulso láser toca la superficie del líquido, éste recorrerá una capa de líquido antes de llegar al blanco. Para inducir el proceso de ablación, es importante que la energía del pulso láser se deposite en el blanco y no en el líquido (Moreno *et al.*, 2013: 3027; Chen *et al.*, 2004: 1455). En particular, se debe evitar el rompimiento dieléctrico del líquido por efecto de su interacción con el pulso láser. Con un pulso de duración de picosegundos (ps) o de mayor duración ( $t_{\text{pulso}}$ ), se puede evitar el rompimiento dieléctrico del líquido, siempre que el haz no se focalice. Cuando se trabaja con pulsos de femtosegundos (fs), es posible inducir efectos ópticos no lineales, tales como el auto-enfocamiento, que sucede a irradiancias y fluencias en el nivel de las requeridas para producir ablación; es por ello que el espesor (profundidad) del líquido se debe reducir para mantener las condiciones de propagación colimada del haz (Moreno *et al.*, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). En todos los casos se debe tener cuidado de no exceder la irradiancia umbral del líquido con el fin de no inducir efectos ópticos no lineales, tales como la absorción multifotónica. Fijando la energía del pulso pero incrementando su duración, se tendrán fluencias umbrales de ablación más altas, lo cual representa una mayor absorción de energía en el blanco (Zeng *et al.*, 2012: 1333).

El medio líquido (solvente) en el cual se encuentra sumergido el blanco sólido debe ser transparente a la longitud de onda del pulso láser, aunque pueden existir ciertas excepciones. Por ejemplo, la absorción óptica del agua



a 1064 nm no es cero. En general, bajo condiciones ordinarias de la técnica ALSL, se asume que la absorción del solvente no juega un papel fundamental en la formación de las nanopartículas, ya que la porción de energía absorbida por el blanco es varios órdenes de magnitud mayor que la absorbida por el solvente (Mafuné et al., 2000: 9111; Takeshi et al., 2002: 80; Moreno et al., 2013: 3027).

- b) *Absorción del pulso* ( $0 < t < t_{\text{pulso}}$ ). Debido a la alta densidad de fotones, los procesos de absorción lineal y no lineal ocurren cuando el pulso incide en el blanco. La energía del haz es absorbida en un espesor del blanco de unas cuantas micras (Moreno et al., 2013: 3027; Kabashin et al., 2009: 7491). Los procesos ópticos no lineales dependen de la intensidad pico del campo electromagnético asociado al pulso, la cual es proporcional a la fluencia de energía dividida por la duración del pulso ( $t_{\text{pulso}}$ ).

A la fluencia requerida para la ALSL, pulsos de unos cuantos picosegundos, dan lugar principalmente a procesos instantáneos de absorción multifotónica y a ionización fotoinducida localizada. Debido a que la absorción óptica ocurre simultáneamente a la interacción láser-materia, la fotoionización tiene una duración igual a la duración del pulso (Zeng et al., 2012: 1333).

La fotoionización directa probablemente ocurrirá para procesos que involucren el uso de pulsos con una duración de hasta  $10^{-8}$  s; sin embargo, disminuyendo la duración del pulso por debajo de  $10^{-12}$  s, que es el tiempo mínimo requerido para la termalización de los electrones con la red, la energía cinética de los electrones se puede transferir en forma de energía térmica hacia la red (Albert et al., 2006: 121; Moreno et al., 2013: 3027; Yang, 2009: 648). En este caso, procesos térmicos tales como la emisión termoiónica, vaporización, ebullición y fundición pueden ocurrir simultáneamente a la fotoionización, afectando un volumen y profundidad mayor a la definida por la sección transversal (spot) del haz láser.

- c) *Desprendimiento del material ablacionado* ( $10^{-12} < t < 10^{-10}$ ). Después de que se lleva a cabo la absorción multifotónica y la fotoionización directa, cuando ha transcurrido un tiempo del orden de  $10^{-12}$  s, la separación de la carga local inducida y las colisiones entre iones y electrones da inicio, resultando el desprendimiento de material del blanco (Moreno et al., 2013: 3027). El desprendimiento de material continuará debido a la transferencia de energía cinética (térmica  $E_c \sim kT$ ,  $k$  siendo la constante de Planck y  $T$  la temperatura absoluta) entre los electrones excitados y la red, comúnmente conocida como calentamiento de la red. Todo esto ocurre en una escala de tiempo de unos cuantos picosegundos (Yang, 2009: 648).

Considerando que el gradiente de temperatura entre la zona irradiada y los alrededores cercanos es muy grande, y, además, que los blancos sólidos disipan el calor de manera eficiente, se establece que el desprendimiento del material ocurre por efectos térmicos y mecanismos coulombianos, que se llevan a cabo únicamente en la región del blanco delimitada por el spot del láser (Albert *et al.*, 2006: 121; Moreno *et al.*, 2013: 3027).

En la literatura (Moreno *et al.*, 2013: 3027; Yang, 2009: 648) se ha reportado que, cuando el proceso de ablación se lleva a cabo en fase líquida o gaseosa, no existen diferencias en el proceso de desprendimiento de material en un intervalo de tiempo de  $10^{-12}$  -  $10^{-10}$  s. Sin embargo, los parámetros físicos asociados al desprendimiento de material son cruciales para las etapas de formación (nucleación, crecimiento y reactividad con los componentes del solvente) de las nanopartículas. Por tanto, entender el proceso de desprendimiento del material es fundamental para que la técnica de ALSL tenga versatilidad.

La descripción precisa del mecanismo de ablación no es sencilla. Es posible generar procesos de fragmentación múltiple, dependiendo de los parámetros del láser, incluso pueden ocurrir simultáneamente en diferentes regiones dentro de la zona de irradiación. La termodinámica clásica es la teoría más usada para describir, como primera aproximación, el proceso de ablación láser (Albert *et al.*, 2006: 121; Yang, 2009: 648). En este marco, únicamente tres tipos de procesos térmicos dan lugar al desprendimiento del material durante la ablación láser: vaporización, ebullición normal y “ebullición explosiva”. Bajo condiciones convencionales de la ALSL y usando pulsos láser de duración menores a  $10^{-7}$  s, la “ebullición explosiva” se considera como el principal mecanismo termodinámico del desprendimiento de material del cráter de ablación. La ebullición explosiva, también llamada “fase de explosión”, ocurre cuando el material sólido se sobrecalienta rápidamente hasta llegar a la temperatura termodinámica crítica, la cual, la descomposición en fase de vapor y fase líquida en el material irradiado, ocurre por nucleación homogénea (Zeng *et al.*, 2012: 1333; Moreno *et al.*, 2013: 3027).

Cuando pulsos de picosegundos o femtosegundos transfieren su energía al blanco, resultados obtenidos por medio de cálculos de dinámica molecular (Hashida *et al.*, 2009: 13116) muestran que el desprendimiento de material ocurre demasiado rápido y lejos del equilibrio termodinámico, lo cual no puede ser asociado a procesos de ebullición explosiva. En este caso, el mecanismo de ablación se describe de forma genérica como “fragmentación” y consiste en el desprendimiento de átomos calientes, vapor y gotas bajo condiciones de equilibrio.

Es importante definir la diferencia entre calentamiento lento y calentamiento rápido en el contexto de la ablación láser. Un proceso de calentamiento lento significa que la energía es absorbida en una escala de tiempo mucho mayor que

el tiempo de relajación entre el electrón y el fonón (del orden de  $10^{-12}$  s), mientras que un proceso de calentamiento rápido ocurre en un tiempo menor a los  $10^{-12}$  s. Por tanto, la energía del pulso láser define la máxima temperatura que alcanza el blanco.

Simultáneamente al proceso de ablación, la presión de retroceso del material ablacionado da lugar a una onda de choque que se propaga dentro del blanco, y una segunda onda de choque se contrapropaga en el líquido a velocidad supersónica (del orden de  $10^3$  ms<sup>-1</sup>) (Moreno *et al.*, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). Una onda de choque es una onda de presión viajando en un medio, e implica una discontinuidad abrupta en densidad y temperatura a lo largo de su frente de onda. La energía de las ondas de choque generadas en el proceso de ablación láser es del orden de entre 10 y 50% de la energía del pulso absorbida por el blanco. La propagación de la onda de choque genera un calentamiento tanto del líquido como del blanco, y puede favorecer el desprendimiento de material del cráter.

El material ablacionado contiene especies altamente ionizadas debido a la alta temperatura y a la fotoionización directa, de aquí que se considere como una pluma de plasma fuera de equilibrio. La pluma de plasma emite luz con un espectro de emisión continuo constituido por una línea base y líneas de emisión discretas (Moreno *et al.*, 2013: 3027). La línea base se debe a la radiación Bremsstrahlung y a la recombinación radiativa, mientras que las líneas discretas son debidas a la relajación de átomos excitados y de especies moleculares. La temperatura del plasma, su presión y su densidad son del orden de  $10^3$  K,  $10^{10} - 10^9$  Pa y  $10^{22-23}$  átomos por cm<sup>3</sup>, respectivamente (Yang, 2009: 648; Giammanco *et al.*, 2010: 3354). Después de que finaliza el pulso, la pluma del plasma tiene una vida media del orden de unas decenas de nanosegundos (ns); durante el primer ns, la emisión es dominada por la parte continua, mientras que las líneas discretas atómicas y moleculares dominan al final. La evolución cinética de la pluma de plasma es muy rápida, ya que el calentamiento por el pulso láser se alterna abruptamente con su enfriamiento debido a la expansión de la pluma y el intercambio de calor con el solvente. Más aun, gotas de material fundido y, algunas veces, fragmentos sólidos pueden estar presentes en la pluma de plasma (Moreno *et al.*, 2013: 3027). Por tanto, no es posible alcanzar el equilibrio termodinámico en la pluma de plasma y su emisión no obedece la ley de Planck.

Cuando el  $t_{\text{pulso}}$  es del orden de  $10^{-11}$  s o mayor, ocurre una superposición espacial y temporal entre el pulso y el plasma, lo cual significa que el plasma puede absorber energía del pulso láser incidente. Este efecto se denomina como “plasma protector”, ya que reduce la cantidad de energía del pulso láser que llega al blanco a medida que aumenta la temperatura y la vida media de la pluma de plasma (Yang, 2009: 648).

d) *Expansión y apagado de la pluma de plasma* ( $10^{-10} \text{ s} < t < 10^{-7} \text{ s}$ ). Aunque dentro del primer picosegundo después que el pulso alcanza la superficie del blanco, la física de la ablación láser es similar para el caso de un gas o un líquido, para un intervalo de tiempo de  $10^{-10} - 10^{-9} \text{ s}$  se observa una diferencia importante, debido a que el solvente confina fuertemente la pluma de plasma en el cráter de ablación (Shengliang *et al.*, 2012: 1957; Moreno *et al.*, 2013: 3027). Este efecto de confinamiento reduce la rapidez de enfriamiento en la interface entre el material ablacionado y el blanco, debido a que el material ablacionado puede ceder energía térmica al mismo blanco. Como resultado final, la cantidad de material ablacionado en el líquido es mayor que en el gas, ya que un volumen mayor en el blanco alcanza la energía umbral de ablación y, por consecuencia, un mayor desprendimiento de material. El resultado relevante es que, en líquidos, el proceso de ablación del blanco ocurre por transferencia de energía, tanto del pulso láser al blanco, como de la pluma de plasma al blanco caliente, este último puede continuar durante varios ns después de que el pulso láser ha desaparecido (Albert *et al.*, 2006: 121; Moreno *et al.*, 2013: 3027).

Un detalle importante de la ALSL es la falta de información clara acerca de la escala de tiempo en la cual sucede la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas. El tiempo en el cual inicia la nucleación depende fuertemente de la concentración, la temperatura y la presión, por tanto, esto no se puede inferir de la literatura que reporta resultados de ablación láser en gases (Moreno *et al.*, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). Algunos autores sugieren que la nucleación inicia únicamente después de  $10^{-9} \text{ s}$ , mientras que otros más realistas sugieren tiempos aún más largos, del orden de  $10^{-5} \text{ s}$ . Sin embargo, no existen evidencias experimentales confiables y, en particular, no es claro si la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas se lleva a cabo antes o después de que ocurra la recombinación de especies de la ablación y especies del solvente y cuál es el estado de ionización de las especies de la solución cuando esto sucede. Por espectroscopía de emisión óptica se ha confirmado que reacciones entre el blanco y las especies del solvente pueden ocurrir justamente en la pluma de plasma, pero no se obtiene información cuantitativa acerca de la relevancia de dicho fenómeno (Moreno *et al.*, 2013: 3027; Tsuji *et al.*, 2004: 365).

Las nanopartículas que se han obtenido por la técnica ALSL son en su mayoría policristalinas, lo cual significa que ocurre coalescencia. Asimismo, las nanopartículas obtenidas generalmente son de geometría esférica, lo cual implica que la coalescencia ocurre cuando la energía en la interface es minimizada por un arreglo de la red.

e) *Expansión y colapso de la burbuja de cavitación* ( $10^{-6} \text{ s} < t < 10^{-4} \text{ s}$ ). La pluma de plasma típicamente desaparece en un intervalo de tiempo de  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ s}$  (Zeng

*et al.*, 2012: 1333; Moreno *et al.*, 2013: 3027). La energía liberada por la pluma de plasma al medio líquido circundante induce el crecimiento de una burbuja de cavitación en un tiempo del orden de  $10^{-7} - 10^{-6}$  s, la cual se expande hasta un tiempo del orden de  $10^{-4}$  s. La burbuja viaja con velocidad supersónica ( $> 10^3 \text{ ms}^{-1}$ ) dentro del líquido hasta alcanzar un diámetro de algunos milímetros, todo esto bajo condiciones ordinarias de la técnica *alsl* (Moreno *et al.*, 2013: 3027; Yang, 2009: 648). Durante la expansión, la temperatura de la burbuja decrece y su presión interna disminuye a un valor que es menor al de la presión del líquido circundante. En este momento la burbuja se colapsa emitiendo una onda de choque. Este es el último proceso físico relacionado a la ablación láser de un blanco inmerso en una solución líquida.

Algunos autores sugieren que las nanopartículas se forman dentro de la burbuja durante su expansión en el intervalo de tiempo del orden de  $10^{-6} - 10^{-4}$  s (Yang, 2009: 648); ya que las nanopartículas provienen de la región caliente del plasma y las burbujas de cavitación se originan por la liberación de calor de dicha región hacia el líquido circundante, la hipótesis de que las nanopartículas se encuentran dentro de las burbujas es real (Moreno *et al.*). Este es un punto relevante porque la concentración de especies del solvente dentro de la burbuja es mucho más baja que en el mismo solvente. Además, las especies del solvente dentro de la burbuja se encuentran en un estado energético más alto; de igual forma, la temperatura dentro de la burbuja es mayor que la del líquido circundante durante la expansión.

f) *Crecimiento lento y aglomeración de las nanopartículas ( $t > 10^{-4}$  s)*. Después de que se genera la onda de choque debido al colapso de la burbuja de cavitación, el sistema alcanza condiciones de equilibrio o estabilidad tanto físicas como químicas. En esta etapa las nanopartículas pueden sufrir pequeñas modificaciones debido a la condensación de átomos y aglomerados moleculares que aún sobreviven en la solución producto de la ablación (Moreno *et al.*, 2013: 3027). Si las nanopartículas no son estables, inicia un proceso de aglomeración, produciéndose la precipitación de los aglomerados en un tiempo del orden de minutos, esto para partículas nanométricas y micrométricas. Dependiendo del material de las nanopartículas, puede generarse un proceso de oxidación de su superficie o, en ciertos casos, terminar finalmente el proceso de oxidación.

## 2. ASPECTOS EXPERIMENTALES EN LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

La técnica de ablación láser de sólidos en medios líquidos se utiliza para sintetizar nanomateriales en solución. El experimento se lleva a cabo haciendo incidir

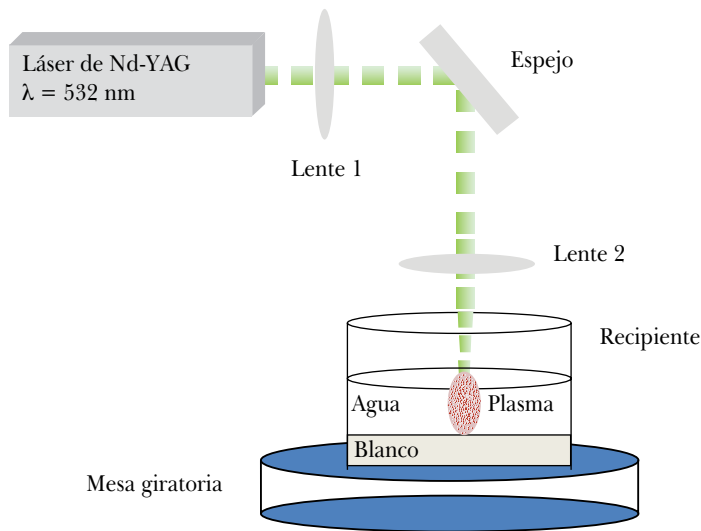
pulsos láser sobre un material en bulto denominado blanco, el cual se sumerge en un medio líquido, como se muestra en la Figura 1. En el arreglo experimental también se ilustran algunos componentes ópticos, como espejos y lentes, los cuales se llegan a utilizar para manipular el haz láser.

A continuación se describe la función de los elementos principales que constituyen experimentalmente la técnica de la ALSL.

## 2.1 Láser

Típicamente se utilizan láseres pulsados en el régimen de nanosegundos, picosegundos y femtosegundos. En la Tabla 2 se citan algunas características de láseres que se han empleado para producir nanoestructuras por la técnica ALSL.

**Figura 1**  
**Diagrama esquemático para la obtención de nanopartículas por ablación láser**



Véase Figura 16 en página VIII del anexo de color.

## 2.2 Blanco sólido

El blanco sólido lo determina el material del cual se desean las nanopartículas. Si se requiere una solución de nanopartículas de oro, el material de partida debe ser oro puro. Se debe tomar en cuenta que hay materiales que pueden reaccionar con los componentes del medio líquido, lo cual puede llevar a un experimento reactivo y, por tanto, a terminar con nanoestructuras de composición distinta a la del blanco (Moreno *et al.*, 2013: 3027; Lin *et al.*, 2009: 113). Por ejemplo, si se requieren nanopartículas de óxidos metálicos se puede partir de un blanco que esté conformado por el óxido metálico deseado (por ejemplo una pastilla de TiO<sub>2</sub>) o bien hacer el experimento reactivo, es decir, partir de un blanco que esté conformado por el metal y un medio líquido adecuado, de manera que éste reaccione con el metal durante el proceso de ablación láser dando lugar a las nanopartículas deseadas.

**Tabla 2**  
**Características de algunos láseres empleados en la técnica ALSL**

<i>Láser</i>	<i>Duración de pulso</i>	<i>Longitud de onda de emisión</i>
Nd-YAG	Ns	1064 nm
		532 nm
		355 nm
		266 nm
Nd:YLF	Ns	1053 nm
		527 nm
Nd-YAG	Ps	1064 nm
		532 nm
		355 nm
		266 nm
Titanio-zafiro	Fs	800 nm

## 2.3 MEDIO LÍQUIDO

El medio líquido se puede elegir de manera arbitraria y puede jugar diferentes papeles. Una primera función es que se utilice solamente para confinar a las nanoestructuras generadas mediante el proceso de ablación. Una segunda función es que el medio líquido evite la aglomeración de las nanopartículas (Takeshi *et al.*, 2001: 201; Moreno *et al.*, 2013: 3027). Una tercera es que el medio reaccione en el

proceso de ablación para formar nanopartículas de distinta composición respecto al blanco. Una cuarta, que el medio líquido sirva para recubrir con moléculas orgánicas a las nanopartículas generadas. Esto se puede llevar a cabo durante el proceso de síntesis por ablación láser.

Experimentalmente, lo ideal es que el medio líquido utilizado no absorba energía del haz láser, ya que si esto sucede el proceso de ablación láser se vuelve ineficiente (Moreno *et al.*, 2013: 3027). Sin embargo, en un experimento se puede llegar a dar esta situación. Un ejemplo de esto es cuando se sintetizan nanopartículas de oro (Kabashina *et al.*, 2003: 7491; Sylvie *et al.*, 2007: 6310), utilizando el segundo armónico (532 nm) de un láser de Nd-YAG y agua como medio líquido. Al inicio del proceso la solución es transparente a 532 nm, pero una vez que se empiezan a generar las nanopartículas de oro, la solución coloidal se vuelve absorbente a la longitud de onda de 532 nm; esto hace que la energía por pulso que llega al blanco disminuya con el tiempo de irradiación.

### 3. ALGUNOS EJEMPLOS DE NANOESTRUCTURAS OBTENIDAS POR ALSL

Cabe señalar que en nuestro grupo de investigación hemos realizado experimentos a partir de diversos blancos como oro, plata, cobre, zinc, estaño, carbono y CdTe. Dentro de los solventes utilizados están el agua desionizada, el agua destilada, la acetona y el metanol. Como técnicas de caracterización se han utilizado espectroscopía UV-Vis-NIR, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía Raman y espectroscopía de fotoluminiscencia. En esta sección se presentan algunos resultados experimentales que se han obtenido en el grupo sobre nanoestructuras metálicas en solución sintetizadas por la técnica de ALSL.

#### 3.1 Desarrollo experimental

##### 3.1.1 Generación de nanoestructuras

Para obtener las nanoestructuras se utilizaron blancos sólidos de oro, plata y cobre en forma de disco de 2.54 cm de diámetro y 0.375 cm de espesor. Como medio líquido se utilizaron acetona, metanol y agua desionizada (Sigma-Aldrich, Co.). El proceso de ablación de los blancos se llevó a cabo utilizando la emisión fundamental (1064 nm) y la emisión en 532 nm utilizando un cristal doblador de frecuencia de un láser de Nd-YAG pulsado (Minillite Continuum) con pulsos de  $7 \pm 2$  ns de duración a una frecuencia de repetición de 15 Hz y una energía máxima por pulso de 47 mJ. Tanto el tiempo de irradiación de los blancos como la fluencia láser se variaron en los experimentos.



Dado que la fluencia láser por pulso es la energía por pulso dividida por la sección transversal del haz láser, la fluencia láser se puede variar ya sea variando la energía por pulso y dejando fijo el tamaño del haz láser o bien fijando la energía por pulso y modificando el tamaño del haz láser. En los experimentos que se realizaron se utilizaron diferentes valores de fluencia láser variando la energía por pulso. Para ello se utilizó un atenuador colocado a la salida del haz láser, el tamaño del haz láser se mantuvo constante (2 mm de diámetro). La energía por pulso fue medida y con ello se calculó la fluencia láser. Todos los experimentos se realizaron en condiciones ambientales (25 °C y 1 atmósfera de presión, aproximadamente).

## **3.2 Técnicas de caracterización de nanoestructuras**

### ***3.2.1 Espectroscopía UV-Vis-NIR***

Los espectros de absorción UV-Vis-NIR de las muestras fueron obtenidos en el intervalo de 220 a 900 nm utilizando un espectrómetro de doble haz (*Perkin Elmer Lambda 650*), colocando las soluciones en una cubeta de cuarzo con un ancho de 1 cm y dos caras esmeriladas. Para efectos de comparación, los espectros de absorción de los solventes fueron registrados también.

### ***3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión***

Las muestras para microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se prepararon dejando evaporar una gota de la suspensión coloidal de las nanoestructuras metálicas sobre rejillas de Cu recubiertas con carbono. Las micrografías de las partículas nanométricas se obtuvieron con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL, modelo JEM-2100, operado a un voltaje de aceleración de 200 kV.

## **3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

A continuación se presentan algunos resultados obtenidos en la síntesis de nanoestructuras por ALSL para los siguientes blancos: oro, plata y cobre. Para cada material se presentan los parámetros experimentales del proceso de ablación láser.

El arreglo experimental utilizado en los experimentos con los blancos de oro y plata fue similar al mostrado en la Figura 1. En la Tabla 3 se presentan los parámetros del láser utilizados en el experimento de ablación de los blancos de

oro y plata. Como se puede observar, se utilizó la emisión del segundo armónico (532 nm) de láser de Nd-YAG. En ambos casos como medio líquido se utilizó agua desionizada.

En la Tabla 4 se presentan los parámetros del láser utilizados en el experimento de ablación de un blanco de cobre. A diferencia de los experimentos en oro y plata, en el caso del blanco de cobre se utilizó la emisión de la línea fundamental del láser de Nd-YAG. Otra diferencia fue la energía por pulso utilizada.

**Tabla 3**  
**Parámetros de operación del láser en la síntesis de nanoestructuras de oro y plata**

Longitud de onda	532 nm
Frecuencia de repetición	15 Hz
Energía	25 mJ
Diámetro del haz láser	2 mm
Tiempo	5 min

**Tabla 4**  
**Parámetros de operación del láser en la síntesis de nanoestructuras de cobre**

Longitud de onda	1064 nm
Frecuencia de repetición	15 Hz
Energía	47 mJ
Diámetro del haz láser	2 mm
Tiempo	7 min

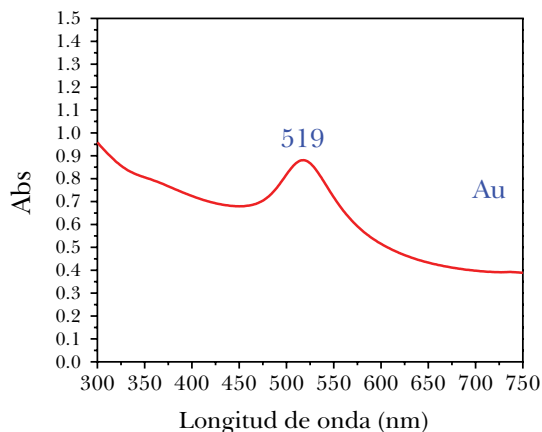
### **3.3.1 Plasmones de superficie**

En la literatura se ha documentado ampliamente el estudio teórico y experimental de las propiedades ópticas de las soluciones coloidales de materiales metálicos (Kabashina, 2003: 7491; Takeshi, 2001: 201). Se sabe que la posición espectral de la banda de absorción está relacionada con el tamaño de las nanopartículas. El número de bandas está relacionado con la geometría de las nanoestructuras. Por ejemplo, para nanobarras de oro se sabe que el espectro de absorción está constituido por dos bandas. Una está asociada con la oscilación de los electrones en la dirección longitudinal y la otra con la oscilación en la dirección transversal.

De acuerdo con el modelo de conducción de Drude (Chandler *et al.*, 1987: 257), los electrones libres (electrones de conducción) en un metal pueden ser considerados como una nube de electrones, un gas de electrones (gas de Fermi). En la actualidad se sabe que los metales nanoestructurados tienen electrones en toda su superficie (Chan *et al.*, 2007: 1947). Al conjunto de electrones libres se les considera como un plasma; dicho plasma (los electrones en su conjunto) oscila a una frecuencia natural la cual caracteriza a cada metal nanoestructurado. Las oscilaciones del plasma superficial en un metal son conocidas como cuasipartículas denominadas plasmones (Previté *et al.*, 2007: 151902). Experimentalmente, las frecuencias de oscilación de los plasmones se determinan utilizando la técnica de espectroscopía UV-Vis-NIR (Previté *et al.*, 2007: 151902).

### 3.3.2 Nanoestructuras de oro

**Figura 2**  
**Espectro de absorción de una solución coloidal de nanopartículas de oro obtenida por ALSI**



En la Figura 2 se presenta el espectro de absorción en el intervalo UV-Vis para las nanopartículas de oro en solución coloidal. El tiempo de irradiación del blanco fue de 5 min y como medio líquido se utilizó agua deionizada. Se puede observar una banda centrada en 519 nm correspondiente al plasmón de superficie. La presencia de esa banda indica que se tienen nanopartículas esféricas en la solución coloidal.

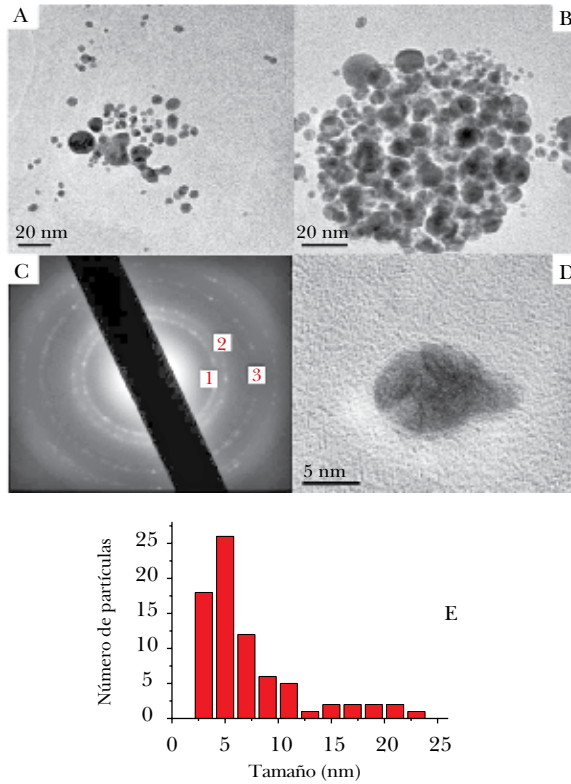
La Figura 3 muestra micrografías representativas de las nanopartículas de oro generadas después del proceso de ablación láser para 5 minutos de irradiación. El análisis por microscopía electrónica de transmisión revela partículas de morfología esférica o semiesférica (figuras 3A y 3B), con un tamaño promedio de 7.1 nm. La Figura 3D muestra la imagen de alta resolución de una partícula de oro. Se puede observar una amplia distribución de tamaños en el histograma de la Figura 3E. La Figura 3C muestra el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED por sus siglas en inglés) de las partículas de Au de la imagen 3B; el perfil de anillos del patrón de difracción indica que las partículas son cristalinas, y los anillos de difracción pueden ser indexados con base en la estructura cúbica centrada en caras del oro (Tabla JCPDS 04-0784).

En la Figura 4 se muestran micrografías de alta resolución de los nanocristales de Au. Es interesante hacer notar que se presenta coalescencia entre las partículas; la falta de un agente pasivante y la alta energía superficial de las nanopartículas de oro son los factores que inducen la “unión” de las partículas en agregados con dimensiones mayores al tamaño de promedio de partículas de oro.

### ***3.3.3 Nanoestructuras de plata***

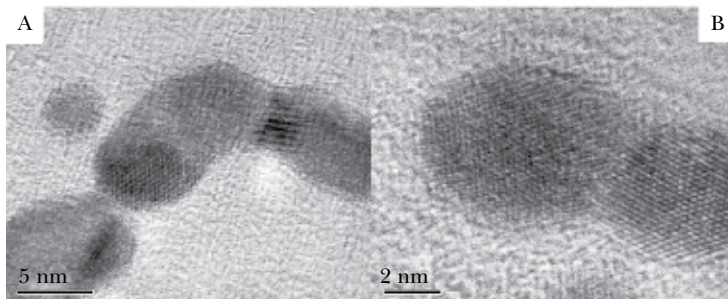
En el caso de las estructuras de plata con dimensiones nanométricas, también fueron generadas después de 5 minutos de irradiación del blanco respectivo, empleando agua como solvente. La Figura 5 presenta el espectro de absorción de las nanopartículas de plata. Se puede apreciar una banda de absorción centrada en 397 nm. Esto indica que se tienen nanopartículas esféricas en la solución coloidal.

Se puede observar en las figuras 6A y 6B estructuras de plata representativas, con una amplia gama de morfologías y distribución de tamaños (Figura 6E), principalmente partículas no-esféricas, como era de esperarse para partículas que se generan a partir de estructuras metálicas multiply-twinned como la observada en la figura 6D, donde la micrografía de HRTEM muestra un naciente nanocristal de Ag con morfología decaedra con un eje de simetría 5, con facetas en los planos (111). La unión de varios cristales de este tipo genera partículas más grandes que incluso pueden generar incipientes puntos de difracción en el patrón SAED de la figura 6C, asociados con partículas con dimensiones mayores a 50 nm. El patrón de difracción de electrones se puede indexar con la tarjeta JCPDS 04-0783, que corresponde a plata metálica con estructura cúbica centrada en caras. Incluso en la Figura 7, donde se tienen micrografías de alta resolución, se observan partículas con crecimientos anisotrópicos, que generan partículas no-esféricas.

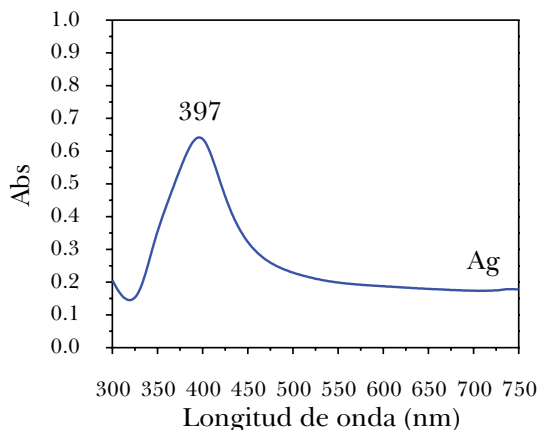


**Figura 3.** (A-B) Imágenes de TEM representativas de las nanopartículas de oro obtenidas por ablación láser con 5 minutos de irradiación. (C) Patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED), los anillos 1, 2 y 3 corresponden a las reflexiones de los planos (111), (200) y (220) del oro con sistema cristalino cúbico centrado en caras. (D) Micrografía de HRTEM de una partícula de oro. (E) Histograma de la distribución de tamaño de las nanopartículas de oro. El tamaño promedio de las partículas es de 7.1 nm.

Véase Figura 17 en página IX del anexo de color.



**Figura 4.** Micrografías representativas de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas de oro generadas por ablación láser.

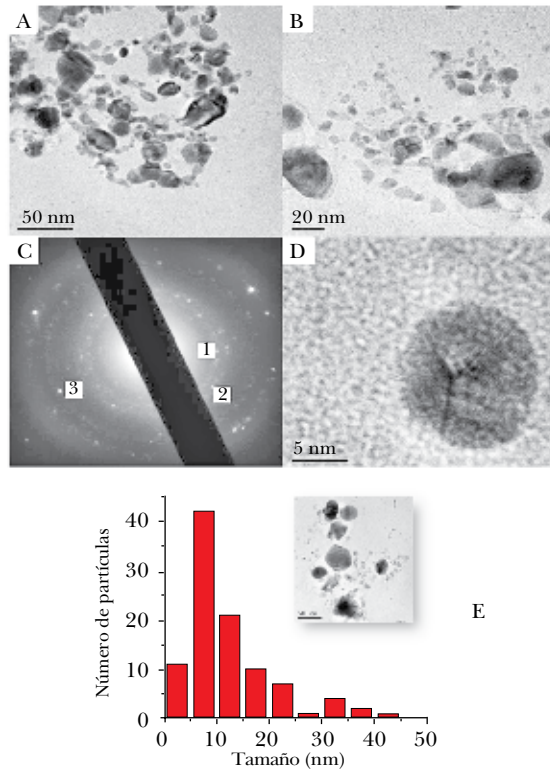


**Figura 5.** Espectro de absorción de una solución coloidal de Nps de plata obtenida por ALS.

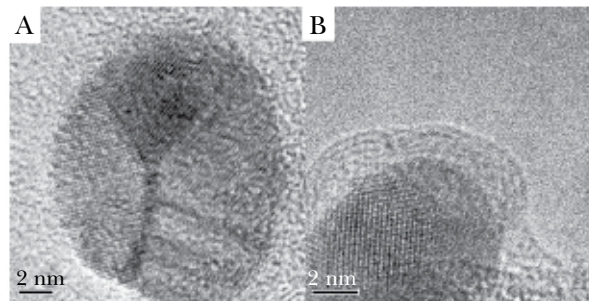
Aunque se requieren estudios más detallados para entender completamente la diferencia morfológica entre las nanopartículas de Au y Ag, generadas bajo las mismas condiciones experimentales, se puede decir que este comportamiento se debe a una mayor energía superficial de las semillas o “clústeres” de plata, y a una mayor interacción entre ellos. Es decir, mientras en el oro primero se formarían las semillas y permanecerían estables durante el proceso de ablación en un proceso de nucleación homogénea y después habría coalescencia entre ellas, en el caso de la plata se podría explicar este comportamiento por medio de un proceso de nucleación heterogénea, donde parte del alto contenido energético de la superficie de los clústeres se libera por la disminución del área al incrementarse el tamaño de las partículas.

### **3.3.4 Nanoestructuras de cobre**

El blanco utilizado fue un disco de cobre con un diámetro de 2.54 cm y un espesor de 1 cm. Los resultados aquí presentados corresponden a un experimento donde no se focalizó el haz láser para generar ablación, con un diámetro del spot de 2 mm y un tiempo de irradiación de 7 minutos. Bajo los parámetros anteriores, se obtuvieron nanoestructuras en tres solventes distintos: acetona, metanol y agua destilada.



**Figura 6.** (A-B) Imágenes de TEM a diferente magnificación representativas de las nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser con 5 minutos de irradiación. (C) Patrón de difracción de electrones de área selecta de las nanopartículas mostradas en (B), los anillos 1, 2 y 3 pueden ser asociados con los planos (111), (200) y (220) correspondientes a la estructura cúbica centrada en caras de la plata. (D) Micrografía de HRTEM de una partícula de plata. (E) Histograma de la distribución de tamaño de las nanopartículas de plata. El tamaño promedio de las partículas es de 12.7 nm. Véase Figura 18 en página X del anexo de color.

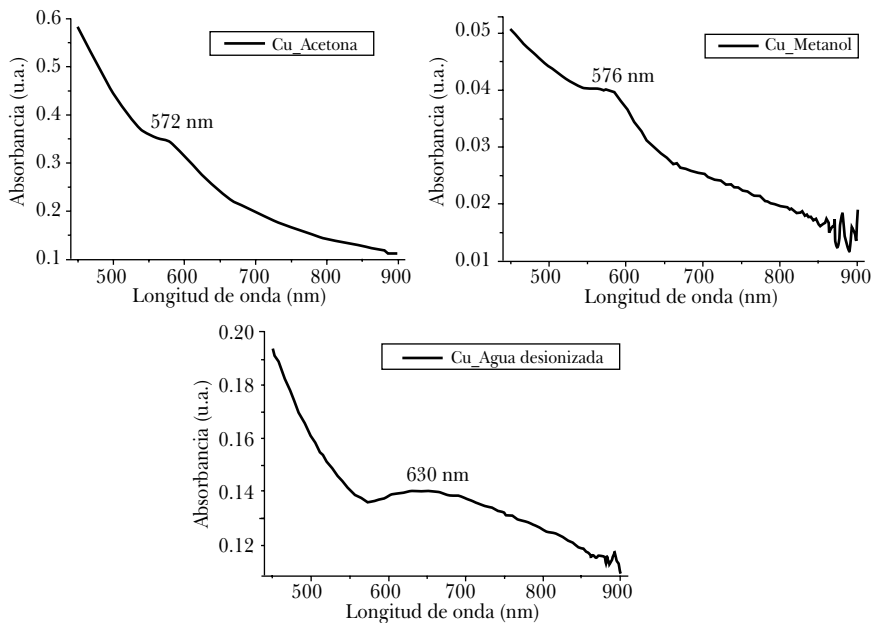


**Figura 7.** Micrografías representativas de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas de plata generadas por ablación láser. Se observan poliedros anisotrópicos que generan nanopartículas con morfología irregular.

Las soluciones coloidales fueron caracterizadas por espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR; la forma y tamaño de las nanoestructuras se observaron con microscopía TEM.

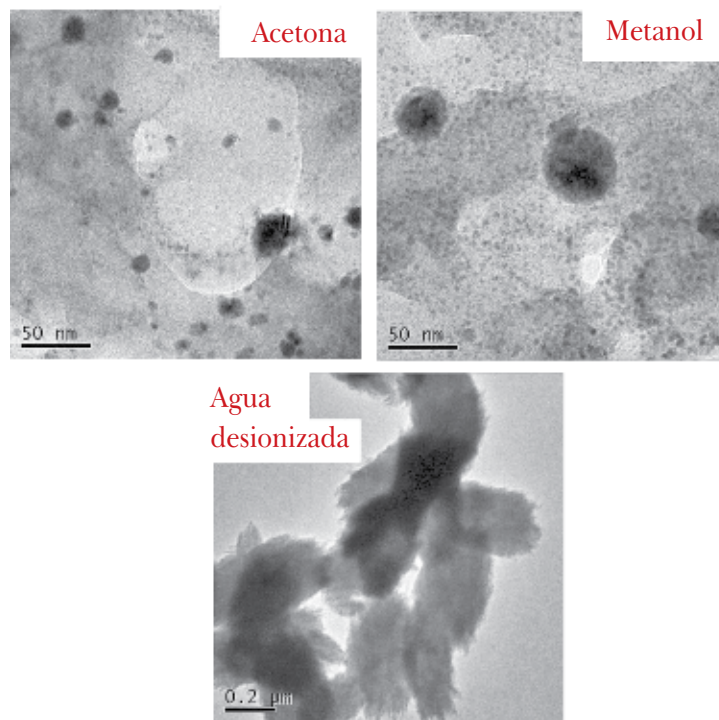
La Figura 8 muestra los espectros de absorción óptica de las nanoestructuras de cobre en solución en diferentes solventes sintetizadas por ALSL. Puede observarse que en los tres casos aparece un hombro en el espectro, el cual está centrado a diferentes longitudes de onda, 572 nm para el caso del cobre en acetona y 576 nm y 630 nm en el caso del metanol y agua desionizada respectivamente. Dichos hombros, tal como se mencionó arriba, se identifican como los plasmones de superficie para nanopartículas de cobre.

La Figura 9 muestra las micrografías de TEM de las nanoestructuras de cobre. Pueden observarse, en la imagen correspondiente a las nanoestructuras en acetona, nanopartículas con geometría esférica y algunas alargadas, con tamaños entre 10 y 40 nm, aun así, pueden observarse nanoestructuras con tamaños menores a los 10 nm. En el caso de las nanoestructuras en metanol, de acuerdo con la Figura 9 se observan estructuras grandes y con una forma esférica mejor definida que en el caso de aquellas en acetona, con un diámetro entre 30 y 50 nm. Asimismo, pueden observarse estructuras mucho más pequeñas, también esféricas, con un diámetro menor a 5 nm.



**Figura 8.** Espectros de absorción de soluciones coloidales de cobre donde se muestra la posición del plasmón de superficie dependiente del solvente.





**Figura 9.** Imágenes TEM de nanoestructuras de cobre obtenidas por ALSL, donde puede observarse la diferencia en la geometría en función del solvente utilizado.

Una geometría completamente distinta se observa en el caso de las nanoestructuras de cobre sintetizadas en agua desionizada. Se observan partículas grandes (600 nm de largo y 250 nm de ancho) conformadas probablemente por estructuras alargadas (aglomerados de hilos). La forma del cobre nanoestructurado en agua desionizada, diferente al cobre en acetona y metanol, tiene concordancia con la posición y forma del hombro asociado al plasmón identificado en el espectro de absorción. Tanto el tamaño como la forma del cobre en metanol y acetona son similares, lo cual está en acuerdo con la forma y posición del hombro en los correspondientes espectros de absorción.

Los resultados mostrados para el cobre son un claro ejemplo de que el solvente utilizado en la síntesis de nanoestructuras por ablación láser de sólidos en líquidos juega un papel importante en las características y propiedades finales de los productos formados. Esto indica que un punto importante a considerar en

el modelado y entendimiento de la formación de nanoestructuras por ALSL es la interacción del solvente con la superficie de las nanoestructuras.

#### 4. NOTA FINAL

En el presente capítulo se han descrito los fundamentos básicos de la técnica ALSL para la síntesis de nanoestructuras, haciendo una descripción fundamental desde el punto de vista teórico y experimental. Se ha hecho énfasis en las escalas de tiempo para la formación de nanoestructuras con ALSL, debido a que, desde el punto de vista teórico, la descripción del crecimiento de nanoestructuras mediante esta técnica aún no es del todo clara, en virtud de la dinámica caótica de las especies en el plasma de ablación. Los detalles experimentales discutidos son producto de la experiencia propia de los autores, tal como se refleja en las secciones 3 y 4. Con la información incluida y los ejemplos descritos, se espera que el capítulo sea útil para aquellos alumnos interesados en el tema, sean estudiantes de licenciaturas o posgrados del área de ciencia de materiales y afines. Asimismo, el capítulo puede ser de utilidad en cursos introductorios de Ciencia de Materiales o Técnicas de Caracterización Óptica.

#### REFERENCIAS

- Albert, R. y J. A. Young (2006). "Generation of CdSe and CdTe nanoparticles by laser ablation in liquids", en *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 279, pp. 121-127.
- Alivisatos, A. P. (1996). "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals", en *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 13226-13239.
- Anikin, K. V., N. N. Melnik, A. V. Simakin, G. A. Shafeev, V. V. Voronov y A. G. Vitukhnovsky (2002). "Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids", en *Chemical Physics Letters*, vol. 366, pp. 357-367.
- Brett, W. G., T. Cai, Z. Hu, M. Kim y A. Neogi (2009). "Light Scattering Induced Giant Red-Shift in Photoluminescence from CdTe Quantum Dots Encapsulated in Polyacrylamide Gel Nanospheres", en *Applied Physics Express*, vol. 2, pp. 1-3.
- Chan, G. C., J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz y R. P. Van Duyne (2007). "Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography", en *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1947-1952.
- Chandler, D. (1987) *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, USA.

- Chen, G. X., M. H. Hong, T. C. Chong, H. I. Elim, G. H. Ma y W. Ji (2004). "Preparation of carbon nanoparticles with strong optical limiting properties by laser ablation in water", en *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 1455-1460.
- Compagnini, G., P. Russo, F. Tomarchio, O. Puglisi, L. D'Urso y S. Scalese (2012). "Laser assisted green synthesis of free standing reduced graphene oxides at the water-air interface", en *Nanotechnology*, vol. 23, pp. 1-6.
- Giammanco, F., E. Giorgetti, P. Marsili y A. Giusti (2010). "Experimental and Theoretical Analysis of Photofragmentation of Au Nanoparticles by Picosecond Laser Radiation", en *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, 3354-3363.
- González, A. L., C. Noguez y A. S., Barnard (2012). "Map of the structural and optical properties of gold nanoparticles at thermal equilibrium", en *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 14170-14175.
- Hashida, M., H. Mishima, S. Tokita y S. Sakabe (2009). "Non-thermal ablation of expanded polytetrafluoroethylene with an intense femtosecond-pulse laser", en *Optics Express*, vol. 17, pp. 13116-13121.
- Kabashin, A. V. y M. Meunier (2009). "Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water", en *J. Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 7941-7943.
- Kabashina, A. V. y M. Meunier (2003). "Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water", en *J. Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 7491-7503.
- Lin, X. Z., P. Liu, J. M. Yu y G. W. Yang (2009). "Synthesis of CuO Nanocrystals and Sequential Assembly of Nanostructures with Shape-Dependent Optical Absorption upon Laser Ablation in Liquid", en *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 17543-17547.
- Mafuné, F., J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow y H. Sawabe (2000). "Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution", en *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 9111-9117.
- Moreno, P., C. Méndez, A. García, G. Torchia, D. Delgado, J. R. Vázquez de Aldana, I. Arias y L. Roso (2006). "Synthesis of ceramic nanoparticles by ultrafast laser ablation of solid targets in water", en *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 1961-1967.
- Moreno, V. y M. Meneghetti (2013). "What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?", en *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 3027-3046.
- Previté, J. R. M., Y. Zhang, K. Aslan y C. D. Geddes (2007). "Surface plasmon coupled fluorescence from copper substrates", en *App. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 151902-151905.

- Ramesh, R. (2010) "Making metallic memories", en *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 761-765.
- Saha, S., D. Chattopadhyay y K. Acharya (2011). "Preparation of silver nanoparticles by bioreduction using *nigrospora oryzae* culture filtrate and its antimicrobial activity", en *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 6, pp. 1519-1528.
- Sanyal, U. y B. R. Jagirdar (2012). "Metal and Alloy Nanoparticles by Amine-Borane Reduction of Metal Salts by Solid-Phase Synthesis: Atom Economy and Green Process", en *Inorg. Chem.*, vol. 51, pp. 13023-13033.
- Semaltianos, N. G., S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani y R. J. Potter (2009). "CdTe nanoparticles synthesized by laser ablation", en *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, pp. 1-3.
- Shengliang, H., Y. Dong, J. Yang, J. Liu y S. Cao (2012). "Simultaneous synthesis of luminescent carbon nanoparticles and carbon nanocages by laser ablation of carbon black suspension and their optical limiting properties", en *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 1957-1961.
- Someya, T. (2010). "Tiny lamps to illuminate the body", en *Nature*, vol. 9, pp. 879-882.
- Sylvie, N., J. Hermann y T. Itina (2007). "Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals", en *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 6310-6317.
- Takeshi, T., K. Iryo, N. Watanabe y M. Tsuji (2002). "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size", en *Applied Surface Science*, vol. 202, pp. 80-85.
- Takeshi, T., K. Iryo, Y. Nishimura y M. Tsuji (2001). "Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II)", en *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 145, pp. 201-216.
- Tsuji, T., Y. Tsuboi, N. Kitamura y M. Tsuji (2004). "Investigation of Formation Process of Nano-size Metal Colloids", en *Appl. Surf. Sci.*, vol. 229, pp. 365-371.
- Yang, G. W. (2009). "Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals", en *Progress in Materials Science*, vol. 52, pp. 648-698.
- Yang, L., P. W. May, L. Yin, J. A. Smith y K. N. Rosser (2007). "Ultra fine carbon nitride nanocrystals synthesized by laser ablation in liquid solution", en *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 9, pp. 1181-1192.
- Zeng, H., X. W. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He y W. Cai (2012). "Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review", en *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, pp. 1333-1353.

# CAPÍTULO 11

## MATERIALES FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN $\text{TiO}_2$ PARA LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA\*

*Luis Escobar Alarcón,<sup>1</sup> Dora Alicia Solís Casados<sup>2,a,\*\*</sup>  
y Jonatán Pérez Álvarez<sup>1,2</sup>*

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el tema del agua limpia y la necesidad de tratar efluentes de aguas residuales se ha incrementado debido a la demanda de la población de agua potable y limpia para satisfacer sus diferentes necesidades (Beller *et al.*, 2012: 216; Chong *et al.*, 2010: 2997). En este sentido, el Valle de México enfrenta una condición sumamente delicada, que es la sobreexplotación de los mantos acuíferos, una insuficiente capacidad de drenaje y la emisión de aguas negras en los diferentes sistemas, como ríos y arroyos; esta problemática, aunada a la poca conciencia de la población respecto al ahorro y uso eficiente de este líquido, hace difícil cubrir adecuadamente los requerimientos de la demanda de agua limpia. La búsqueda de soluciones a esta problemática se ha convertido en uno de los mayores retos que enfrentamos en México y en el mundo, lo que hace que las numerosas propuestas de los investigadores por mejorar la calidad de agua tengan gran importancia y sean punto de estudio y debate.

En la última década se han presentado diferentes propuestas para el saneamiento de aguas residuales desde los puntos de vista social, ambiental, químico y de la ciencia de materiales, que es hacia donde se enfocan los estudios mencionados

\* Los autores agradecen al proyecto Conacyt CB-168827 por los recursos financieros otorgados para la realización de la investigación.

<sup>1</sup> Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México DF 11801, México. <luis.escobar@inin.gob.mx>.

<sup>2</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, <sup>a</sup>Personal Académico de la Facultad de Química, UAEM, km. 14.5 carr. Toluca-Atlaconulco, México.

\*\*<solis\_casados@yahoo.com.mx>.

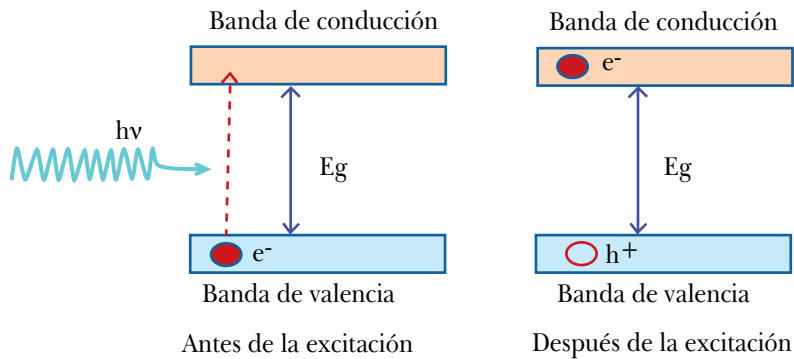
en este capítulo (Hoffmann *et al.*, 1995: 69). Aquí se describen los esfuerzos de investigación realizados desarrollando materiales novedosos útiles para degradar contaminantes orgánicos presentes en agua, para tal efecto se han estudiado materiales basados en dióxido de titanio, como fotocatalizadores para degradar soluciones que contienen colorantes, por ejemplo, el azul de metileno (Camps *et al.*, 2010: 80), el verde de malaquita (Solís *et al.*, 2013:17) y fármacos analgésicos como el diclofenaco y el naproxeno (Pérez *et al.*, 2013). Los fotocatalizadores empleados en algunos casos han sido polvos obtenidos por sol-gel o síntesis hidrotérmica, basados en  $\text{TiO}_2$  impurificados con metales como Sn (Solís *et al.*, 2013), otros en forma de película delgada obtenidos por sol-gel con base en  $\text{TiO}_2$  impurificado con níquel (Solís *et al.*, 2013: 17) y en otras ocasiones por ablación láser, en este caso el óxido de titanio se ha impurificado con cobalto (Escobar *et al.*, 2013: 909). Se ha evaluado el desempeño fotocatalítico de estos materiales y se ha comparado su respuesta usando como material de referencia el  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa en el caso de películas delgadas y el  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa P25 en el caso de polvos.

## 1. SEMICONDUCTORES UTILIZADOS EN FOTOCATÁLISIS

Los materiales sólidos pueden dividirse en metales, semiconductores y aislantes, dependiendo de su conductividad eléctrica. La teoría de bandas de los sólidos ha sido ampliamente aceptada como una descripción rigurosa y completa de los niveles de energía de un semiconductor, de la naturaleza de los portadores de carga y de las leyes que gobiernan su movimiento. En ésta teoría, la conductividad eléctrica de un sólido, esto es, el movimiento de los electrones a través del mismo, requiere que los electrones ocupen orbitales parcialmente llenos, lo cual se logra por ocupación de la banda de conducción. Para metales, las bandas de conducción y de valencia se traslapan, de tal manera que la separación entre bandas es cercana o igual a cero, permitiendo que la banda de conducción pueda ser ocupada fácilmente por los electrones. En el caso de materiales aislantes, la separación entre ambas bandas, conocida como ancho de banda prohibido, ancho de banda óptico o *band gap*, es suficientemente grande, típicamente mayor a 4 eV, lo que impide que los electrones puedan ser promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción. Sin embargo, en el caso de los semiconductores, el *band gap* no es tan grande y los electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción mediante procesos térmicos o fotofísicos, como es el caso de la absorción de fotones, que les proporcionen la energía suficiente, al menos igual a la energía que separa ambas bandas. El salto del electrón a la banda de conducción deja una vacancia cargada positivamente en la banda de valencia,

la cual se denomina “hueco”, dicho proceso conocido como formación de un par electrón-hueco se ilustra en la Figura 1.

Los huecos se pueden mover a través del espacio por transferencia de un electrón a la vacancia, por lo tanto, se considera que los huecos tienen movilidad. Los semiconductores sin impurezas se denominan semiconductores intrínsecos, mientras que los materiales impurificados con propiedades de conducción son llamados semiconductores extrínsecos. Los semiconductores en los cuales los portadores de carga dominantes son los electrones se conocen como semiconductores de tipo-n; por su parte, aquellos en los cuales la mayoría de los portadores de carga son huecos, son llamados semiconductores de tipo-p. Para que un material semiconductor sea adecuado para ser utilizado en fotocatalisis, idealmente debe cumplir con las siguientes condiciones: energía de banda prohibida lo menor posible, de tal manera que pueda absorber luz visible como la del espectro solar, alta estabilidad química en solución, no tóxico, de bajo costo y fácil adquisición. El  $\text{TiO}_2$  cumple con dichas características, por lo que resulta un buen candidato en procesos de degradación fotocatalítica (Hoffmann *et al.*, 1995: 69; Fujishima, 2000: 1).



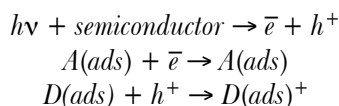
**Figura 1.** Formación de un par electrón-hueco, al pasar un electrón de la banda de valencia a la de conducción por absorción de un fotón con energía  $h\nu = E_g$ . Véase Figura 19 en página X del anexo de color.

## 2. LOS PRINCIPIOS DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

La degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales hasta una mineralización (descomposición en  $\text{CO}_2$  y agua) casi completa se ha llevado a cabo de manera natural haciendo incidir un haz de luz como fuente de radiación, que puede ser luz ultravioleta o luz visible; este proceso sin la intervención de

un catalizador se conoce como fotólisis. En este caso, para que la degradación se lleve a cabo se requieren tiempos de irradiación largos, que en algunos casos pueden ser hasta días, de manera que en los últimos años se ha estudiado cómo llevarlo a cabo en tiempos menores, para lo cual se ha implementado el uso de un catalizador, dando lugar al proceso conocido como fotocatalisis heterogénea (Beller *et al.*, 2012: 216). La degradación de contaminantes orgánicos mediante fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. Como antecedente, el proceso general de catálisis heterogénea clásica puede comprender tres etapas, que son la adsorción de los reactantes en el sitio activo del catalizador, la reacción de los reactantes sobre la superficie catalítica y la desorción de los productos hacia los fluidos de la reacción. La diferencia del proceso fotocatalítico con el proceso general de catálisis heterogénea está en la manera en que se activa el catalizador, lo cual implica sustituir la activación térmica por una activación fotónica, esto es, utilizando luz. El mecanismo de activación en el proceso de fotocatalisis es diferente, resumiéndose en las siguientes etapas: la adsorción de los reactantes en el catalizador, la absorción de los fotones por el sólido (no en los reactivos), la generación del par electrón-hueco, las reacciones de transferencia de electrones tales como la sorción de iones, la neutralización de cargas, la formación de radicales OH y las reacciones superficiales (Beller *et al.*, 2012: 216).

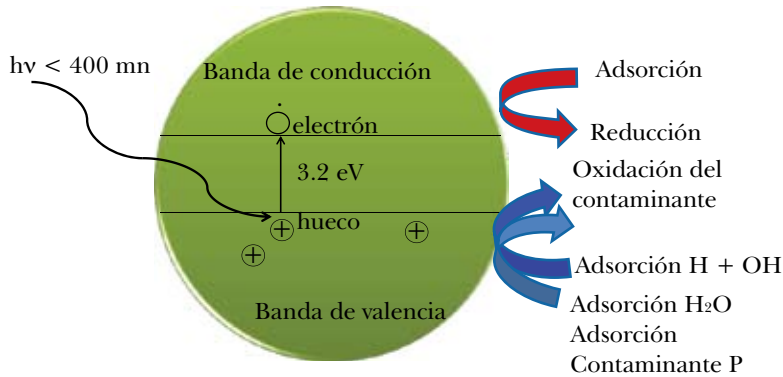
Luego entonces, el proceso de fotocatalisis requiere como aspecto fundamental de la formación un par electrón-hueco, que a su vez al reaccionar con el medio de reacción (gas o líquido) llevara a cabo la transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras, mientras que el hueco positivo es transferido a una molécula donadora de acuerdo con las siguientes ecuaciones y como se ilustra en la Figura 2.



Es importante señalar que la recombinación del par electrón-hueco, antes de que estos lleguen a interactuar con el medio acuoso, afecta fuertemente la actividad fotocatalítica con la liberación de una cantidad de energía E (igual a la del fotón absorbido) normalmente en forma de calor, por lo que este es un problema por resolver; adicionalmente, dado que la luz solar es una fuente importante de energía, en un intento de usar como fuente de irradiación luz visible o luz solar, es importante que el catalizador tenga una energía de banda prohibida menor a



3.0 eV, por lo que las investigaciones en este tema se han enfocado a usar nuevos materiales semiconductores como fotocatalizadores.



**Figura 2.** Esquema de los procesos a que da lugar el par electrón-hueco al interactuar con el medio de la reacción.

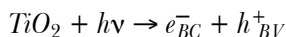
Véase Figura 20 en página XI del anexo de color.

### 3. EL DIÓXIDO DE TITANIO ( $\text{TiO}_2$ ) COMO FOTOCATALIZADOR

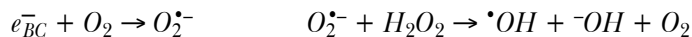
Uno de los semiconductores más utilizados para la fotocatalisis es el dióxido de titanio, debido a su capacidad para degradar una gran variedad de compuestos orgánicos, la cual llega incluso a la mineralización casi completa; este óxido también ha sido empleado exitosamente en la desactivación y aniquilación de microorganismos patógenos. El dióxido de titanio tiene propiedades fundamentales que desde el punto de vista científico y tecnológico lo hacen muy útil, entre ellas se pueden mencionar las siguientes: es muy estable química y térmicamente, posee un índice de refracción relativamente alto (2.4), no es tóxico, es resistente a la fotocorrosión, presenta una alta eficiencia como fotocatalizador y es de bajo costo (Fujishima *et al.*, 2000: 1). Una característica importante de este óxido es que sus propiedades físicas y químicas pueden ser controladas por su tamaño de partícula, morfología y fase cristalina. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) exhibe tres diferentes estructuras cristalinas conocidas como anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). La fase rutilo es la fase termodinámicamente estable, mientras que las fases metaestables, anatasa y brookita se transforman a rutilo al ser tratadas térmicamente a temperaturas típicamente mayores a 600 °C. En las

tres formas cristalinas los átomos de titanio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) se encuentran coordinados con seis átomos de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) formando cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ ; la diferencia entre ellas es la distorsión de cada octaedro y la forma en que se unen entre sí las cadenas. La estructura del rutilo se forma con cada octaedro unido a diez octaedros vecinos, de los cuales dos comparten pares de oxígenos de las aristas y los restantes ocho comparten átomos de oxígeno de los vértices; la estructura de la anatasa se forma con un octaedro unido a ocho octaedros vecinos, de los cuales cuatro comparten una arista y cuatro comparten el vértice (Pelaez *et al.*, 2012: 333); como resultado de este diferente arreglo estructural, el rutilo y la anatasa tienen diferentes densidades másicas y también estructuras de bandas electrónicas diferentes, lo que se traduce en valores de *band gap* distintos.

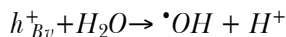
Los procesos fotocatalíticos para degradar contaminantes orgánicos en agua utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador, ya sea en forma de suspensión o de película delgada, han sido extensamente estudiados desde la década de los setenta. Cuando partículas de dióxido de titanio se someten a radiación electromagnética con una longitud de onda adecuada ( $< 387 \text{ nm}$ ), un electrón es promovido de la banda de valencia directamente a la banda de conducción del semiconductor dejando un hueco positivo ( $h^+$ ) en la banda de valencia de acuerdo a la siguiente ecuación:



El electrón migra hacia la superficie del  $\text{TiO}_2$ , donde reacciona con el oxígeno adsorbido para formar el radical súper óxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y posteriormente este radical reacciona con el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para generar radicales libres hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ )



Por otra parte, los huecos también migran a la superficie del óxido, donde oxidan el agua a radicales libres hidroxilo



O bien, llegan a reaccionar con especies adsorbidas ( $\text{R}_{ad}$ ) generando la especie reducida  $\text{R}^+$ .



También existen otros procesos como la recombinación y la reacción de especies •OH en la superficie del TiO<sub>2</sub> con algún electrón que no reacciona con el oxígeno adsorbido.

Es importante señalar que la aplicación del TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador presenta dos problemas importantes, por un lado, está su baja eficiencia cuántica debido a la rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados bajo iluminación con luz UV; el otro problema es que este material solamente puede absorber de manera efectiva aproximadamente de 3 a 4% de la energía del espectro solar, lo cual está determinado por su *band gap* de hasta 3.2 eV. La solución a estos problemas ha motivado la búsqueda de materiales alternativos basados en TiO<sub>2</sub>, como primera aproximación por mejorar el desempeño del TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador se han obtenido materiales en sus fases cristalinas puras, por ejemplo, la anatasa y el rutilo, que también se han combinado en un prototipo de catalizador usando diferentes relaciones en peso de ambas fases cristalinas (anatasa:rutilo); estas combinaciones han dado resultados prometedores, disminuyendo la energía de banda prohibida y a la vez retardando la recombinación del par electrón-hueco. Otra estrategia ha sido la reducción del tamaño de cristal y de partícula del TiO<sub>2</sub>, llegando a polvos de dimensiones nanométricas (Gupta y Tripathi, 2011: 1639; Abrams y Wilcoxon, 2005: 153). Otra línea de investigación, aún abierta, es la impurificación del TiO<sub>2</sub> al adicionar o dopar este óxido con algún no metal, como nitrógeno, o metales, como el Fe, Ni, Co, Bi, incorporándolo en la red cristalina, y en ocasiones recubriéndolo, de manera que queda una capa exterior de otro metal u óxido del metal con la finalidad de retardar la recombinación del par electrón-hueco, permitiéndoles interactuar en el proceso fotocatalítico antes de formar el sitio neutro (Rehman *et al.*, 2009: 560). Es importante mencionar que en la actualidad estos catalizadores basados en TiO<sub>2</sub> se usan en aplicaciones de procesos combinados de degradación catalítica de materia orgánica en aguas residuales y reformulan el CO<sub>2</sub> transformando este gas en compuestos orgánicos de mayor utilidad mediante un proceso análogo a la fotosíntesis (Masakazu, 2013: 8).

#### 4. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO<sub>2</sub>

Tradicionalmente en la obtención de catalizadores de óxido de titanio, se han usado diversos métodos industriales, como el del sulfato, el del cloro y los ya clásicos métodos de laboratorio. En este capítulo nos enfocaremos a aquellos procedimientos que se emplean para la obtención de sólidos en la escala de laboratorio, tales como el método sol-gel para obtención de sólidos porosos con tamaños de

partícula pequeña, la síntesis hidrotérmica y solvotérmica para reducir el tamaño de cristal en los sólidos, y la síntesis asistida por surfactantes.

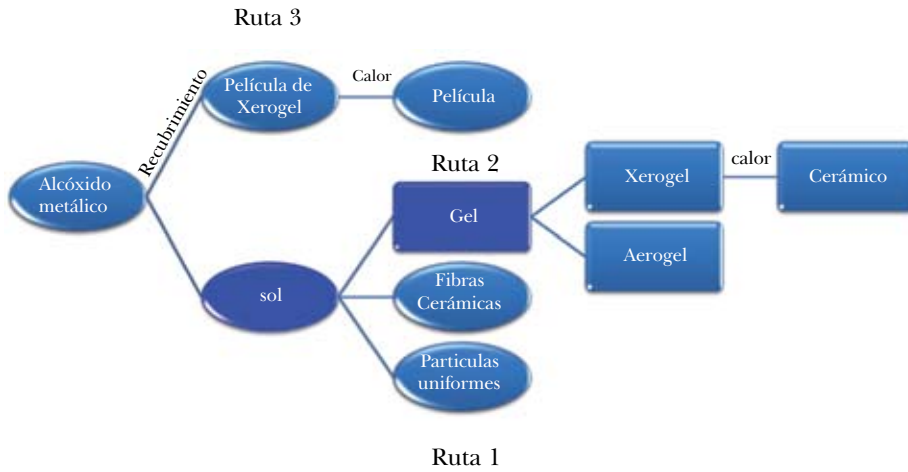
## **4.1 Polvos**

### **4.1.1 Sol-gel**

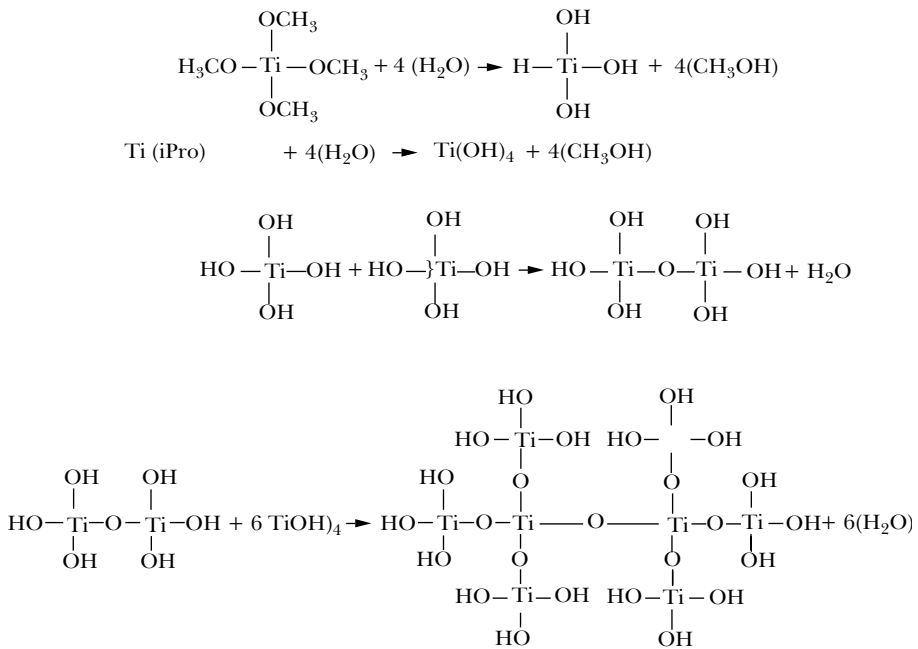
Los polvos obtenidos por sol gel-pueden prepararse usando diferentes precursores y variantes en el método; a continuación se explican las rutas a seguir en el método de sol-gel mostradas en la Figura 3: ruta 1, gelación de una solución de polvos coloidales; ruta 2, precipitación por hidrólisis y policondensación de alcóxidos seguido de un secado supercrítico del gel; y ruta 3, recubrimiento con los precursores alcóxidos disueltos, seguidos de añejamiento y secado bajo temperatura y presión ambiente. Es importante enfatizar que este método no está limitado a la obtención de polvos, también es posible la preparación de películas delgadas, inhibiendo la hidrólisis y recubriendo con la solución preparada sustratos de vidrio.

Antes de comenzar con la explicación del proceso, se requiere aclarar algunos de los conceptos empleados como la definición de sol, gel, coloide, entre otros. Un coloide se define como una partícula lo suficientemente pequeña como para experimentar movimiento browniano, pero a la vez mucho más grande que las moléculas del medio en que se encuentra; es decir, la partícula ve el medio en que se encuentra como una sustancia continua y no como un conjunto de moléculas. Asimismo, un coloide puede ser un sólido, un líquido o un gas. En el caso de coloides sólidos, éstos pueden tener distintas geometrías (los coloides esféricos) y ser de tamaño más o menos uniforme (monodispersos) o con una gran variación de tamaño (polidispersos), estos sólidos pueden tener un diámetro de 1-100 nm, la fuerza gravitacional es despreciable y la interacción es dominada por fuerzas de corto alcance, tales como atracción de Van der Waals y de carga superficial. Los coloides pueden formar estructuras semejantes a los cristales, líquidos y demás estructuras moleculares. Un sol es una suspensión coloidal de partículas dispersas en un líquido, en tanto que un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones menores al micrómetro y cadenas poliméricas cuya longitud es mucho mayor que un micrómetro.

El método sol-gel es una técnica generalmente usada para la obtención de óxidos mixtos, aunque no está limitada a esto; pueden obtenerse también óxidos de metales de transición en tamaños de partícula muy pequeños y homogéneos.



**Figura 3.** Diagrama de bloques en las rutas obtenidas por el método de sol-gel. Véase Figura 21 en página XI del anexo de color.



**Esquema 1.** Etapas o pasos que se llevan a cabo en el método de sol-gel.

Generalmente se usan soluciones acuosas o alcohólicas que contienen precursores de  $\text{TiO}_2$ . Los precursores usuales son tetracloruro o alcóxidos de titanio. Mediante la hidrólisis controlada del precursor o el uso de una relación [precursor]/ $[\text{H}_2\text{O}]$  elevada, se obtienen soles de  $\text{TiO}_2$  de distintas características. En un caso suelen obtenerse soles poliméricos, en los que el  $\text{TiO}_2$  aparece con estructuras de baja dimensionalidad (por ejemplo, fibras); en otro, se obtienen soles particulados que, dependiendo del pH de la solución, resultan cristalinos o amorfos.

A continuación se describen los pasos o serie de etapas en el proceso sol-gel, los cuales se pueden describir de manera general como se menciona enseguida:

- 1) Disolución de los alcóxidos metálicos. Un precursor alcóxido (como el isopropóxido de titanio) es hidrolizado al mezclarse con agua.
- 2) Hidrólisis. La titania hidratada en la reacción de condensación forma enlaces Ti-O-Ti.
- 3) Condensación. Se forman enlaces adicionales entre el Ti y los iones hidroxilo (Ti-OH) conforme la reacción de policondensación ocurre y eventualmente resulta en una red de  $\text{TiO}_2$ .
- 4) Gelación. El agua y el alcohol liberado de la reacción en forma de productos, permanecen en los poros de la red.

#### ***4.1.2 Síntesis hidrotérmica y solvotérmica***

En la síntesis hidrotérmica los mecanismos de reacción se modifican por el hecho de presentarse las reacciones en presencia de agua y condiciones de presión y temperatura cercanas al punto crítico. El uso de agua en condiciones muy cercanas al punto supercrítico como solvente en la reacción permite obtener materiales de tamaño nanométrico en tiempos cortos, en ocasiones menores a cuatro horas. Mediante esta técnica, amigable con el medio ambiente, obtenemos productos con propiedades modificadas y con costos reducidos en comparación con los materiales obtenidos por métodos convencionales. El mismo procedimiento se aplica usando como medio de reacción otro solvente en sustitución del agua y recibe el nombre de síntesis solvotérmica; se modifica de esta manera la presurización al interior del sistema reaccionante, permitiéndonos manipular el tamaño de cristal y partícula obtenido de los materiales tratados con esta técnica.

## 4.2 Películas delgadas

Los materiales en forma de película delgada son materiales atractivos para una amplia variedad de aplicaciones; por ejemplo, en el área metal-mecánica son utilizados como recubrimientos duros y superduros, resistentes al desgaste y a la corrosión y permiten incrementar la vida útil de los materiales recubiertos. En el área de la óptica se utilizan para la fabricación de filtros, recubrimientos antirreflejantes, protectores de espejos, divisores de haz, etc. En forma de estructura multicapa se utilizan en la fabricación de espejos de alta calidad altamente reflectores para longitudes de onda específicas para resonadores láser. En optoelectrónica se fabrican guías de onda, dispositivos de conmutación óptica, medios de registro de información, etc. En el campo de la electrónica su impacto más importante ha sido en la miniaturización de los circuitos integrados, lo que de hecho ha revolucionado esta tecnología; también se utilizan para la fabricación de microcircuitos, microcondensadores y microbaterías.

Entre sus usos generales se pueden mencionar sus aplicaciones como detectores de gases, de humedad, recubrimientos biocompatibles, en celdas solares, en dispositivos electrocrómicos, como barreras de difusión, barreras térmicas, así como aplicaciones catalíticas, entre otros. Una película delgada puede definirse como aquella estructura material que tienen una de sus dimensiones mucho más pequeña que las otras dos; por película se entiende un recubrimiento sobre algún sustrato y por delgada, algo con un espesor de hasta algunas micras. En la práctica se consideran películas delgadas aquellos materiales cuyos espesores van desde algunos nanómetros hasta varias micras. Algunas de las propiedades que deben poseer las películas delgadas para ser útiles en alguna aplicación son:

- Ser químicamente inertes en el entorno en el que se usarán.
- Tener buena adhesión con la superficie que cubre (el sustrato).
- Ser homogéneas, superficialmente y en el espesor.
- Tener espesor uniforme.
- Tener una composición química controlada.
- Tener una superficie suave sin demasiadas imperfecciones.

Aunque debe mencionarse que, dependiendo de la aplicación, algunas de estas propiedades podrían ser una ventaja o desventaja.

Los materiales en forma de película delgada pueden prepararse mediante una amplia gama de técnicas denominadas técnicas de depósito, que pueden dividirse de manera general en dos grandes grupos: técnicas de depósito físico en fase vapor (PVD, *Physical Vapor Deposition*) y técnicas de depósito químico en fase vapor

(CVD, *Chemical Vapor Deposition*). En las técnicas físicas (PVD), el material de partida es un sólido, que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con partículas energéticas, por ejemplo, fotones en el caso de ablación láser; el material en forma de vapor se transporta hacia el material sobre el que se desea depositar el sustrato, donde termina condensándose para formar la película delgada. En el caso de las técnicas químicas (CVD) se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasa al estado de vapor) que mediante reacciones químicas dan un producto nuevo que de manera análoga al caso de PVD se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato. La diferencia entre las técnicas PVD y CVD es que en las primeras el material por depositar ya existe (en forma de sólido), mientras que en las segundas el material no existe previamente, se sintetiza mediante una reacción química en fase vapor.

Las técnicas de depósito físico consisten de tres pasos principales que son:

1. La generación de las especies a depositar, lo que implica la transición de las fases condensadas, en forma de sólidos o líquidos, a la correspondiente fase vapor-gas.
2. El transporte de las especies generadas en la fuente de material, denominada el blanco, hacia el sustrato.
3. El crecimiento de la película sobre el sustrato, lo que depende principalmente de la energía de las partículas incidentes y de la temperatura del sustrato.

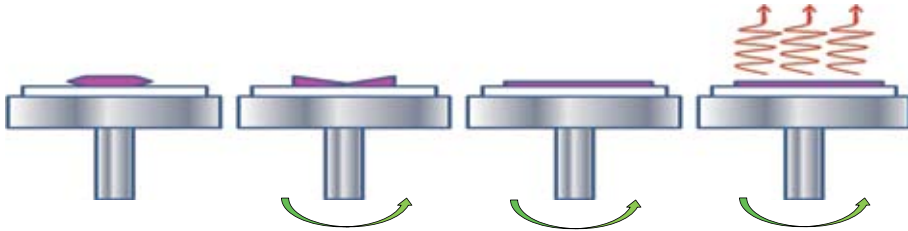
Es importante mencionar que estas técnicas utilizan sistemas de vacío para evitar la contaminación o incorporación de materiales no deseados en las películas, además permite la obtención de películas de alta pureza, necesarias en las aplicaciones de la microelectrónica y la optoelectrónica. Algunos ejemplos de técnicas físicas son epitaxia por haces moleculares, evaporación por haces de iones, erosión catódica por corriente directa y erosión catódica por radiofrecuencia, ablación láser, entre otras.

#### **4.2.1 Método de rotación o spin coating**

Este es un proceso relativamente simple y de bajo costo; consiste en colocar una solución viscosa, precursora del material a depositar sobre el centro del sustrato que se encuentra montado sobre una plataforma giratoria que puede alcanzar típicamente hasta 6000 rpm. Posteriormente, se hace girar a altas velocidades, con lo que se hace que el líquido fluya radialmente hacia fuera, debido a la acción de la fuerza centrífuga, y se logra una distribución uniforme del material sobre el sustrato. El líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas; a medida



que el depósito se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye ya que, al ser más delgada la película, mayor es su resistencia a fluir. En la Figura 4 se muestra esquemáticamente el método de rotación. Al final del proceso es necesario un tratamiento térmico para evaporar totalmente el solvente que contiene el material depositado.



**Figura 4.** Diagrama que ilustra los pasos de la técnica de giro para el depósito de películas legadas. Véase Figura 22 en página XII del anexo de color.

Se utiliza un exceso de material para asegurar la uniformidad de la película y evitar problemas de evaporación antes de alcanzar el espesor deseado. El espesor de la película es fácilmente controlado ya que depende inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de giro. Una de las principales ventajas del depósito por rotación es la sencillez del proceso, costo y operación del aparato. Las principales desventajas de esta técnica son el uso ineficiente de material, ya que en general solamente una pequeña porción (de 2 a 5%) del material colocado sobre el sustrato es utilizado para formar la película, el resto del material es eliminado al girar el sustrato; la otra desventaja es que sólo se pueden usar sustratos de tamaños pequeños del orden de  $5 \times 5$  cm.

#### 4.2.2 Pulverización catódica (sputtering)

En esta técnica, se produce un plasma mediante una descarga en presencia de un gas inerte como argón, o bien una mezcla de argón con un gas reactivo, como oxígeno o nitrógeno. Los iones que se generan en el plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar en forma de película delgada, al que se denomina el blanco, por el intenso campo eléctrico que se aplica. Los iones bombardean el blanco con suficiente energía para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento, también puede ocurrir que cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía

a los átomos que la forman y se produce entonces una colisión en cascada, que puede terminar con algunos átomos del material con la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La configuración de *sputtering* más sencilla es la correspondiente a un diodo formado por dos electrodos inmersos en un gas a baja presión, a los que se aplica un alto potencial DC, generando de esta forma una descarga eléctrica. Debido a la intensa diferencia de potencial entre los dos electrodos, se produce la ionización del gas de proceso. Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos, como la emisión de iones secundarios, la emisión de electrones secundarios etc. Parte de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y, por tanto, provoca que el bombardeo sea más intenso. Este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso mediante la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios.

### **4.2.3 Ablación láser**

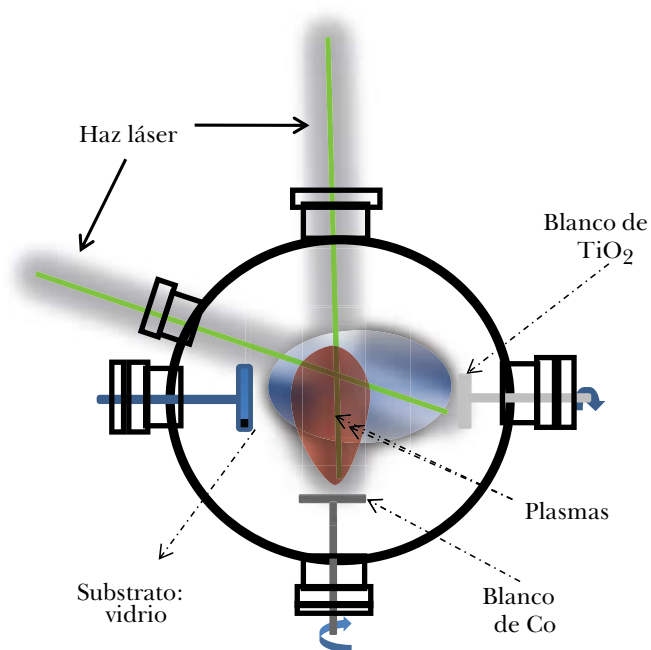
Durante la última década, las ventajas de la técnica de ablación láser para el depósito de películas delgadas de óxidos y otros materiales complejos se han aprovechado para crecer películas de una gran variedad de materiales con propiedades nuevas o mejoradas, de tal manera que en los últimos años ésta técnica se ha convertido en una alternativa para la obtención de películas delgadas de una amplia gama de materiales que incluye, entre otros, superconductores de alta temperatura crítica, materiales magnéticos, ferroeléctricos, semiconductores, metales, polímeros, materiales biocompatibles, carbono con estructura tipo diamante, materiales tribológicos, materiales nanocristalinos. En general, mediante la técnica de ablación láser es posible obtener películas con estructura amorfa, policristalina, en forma de monocristales, y materiales nanocristalinos, lo que se consigue fundamentalmente dependiendo de los parámetros de plasma utilizados, la naturaleza del sustrato y su temperatura. Esta técnica es bastante simple experimentalmente, ya que sólo consiste en enfocar un haz láser, con una energía suficiente, sobre el blanco que se encuentra dentro de una cámara de vacío; para producir un plasma del material ablacionado o evaporado que se expande perpendicularmente a la superficie del blanco con una energía cinética variable (que depende de la densidad de energía utilizada) en forma de una “pluma de plasma”, la cual se condensa en un sustrato para formar la película.

La técnica de ablación láser posee características intrínsecas que la distinguen de otras técnicas para la obtención de películas delgadas, proporcionando venta-

jas especiales para el crecimiento de óxidos y de otros materiales químicamente complejos (multielementos). Las ventajas que presenta esta técnica son: a) transferencia congruente (conservación de la estequiometría); b) depósito a partir de un plasma altamente energético; c) posibilidad de realizar depósitos en atmósfera reactiva; d) cualquier material se puede depositar, desde elementos puros hasta compuestos de elevada complejidad, inclusive aquellos de alta temperatura de evaporación como grafito; e) es un proceso limpio ya que la fuente de energía utilizada para vaporizar se encuentra fuera de la cámara de evaporación; f) ofrece la capacidad de controlar el espesor de la película con buena precisión, lo que permite trabajar en sistemas de baja dimensionalidad donde se requieren espesores de unas cuantas monocapas; g) presenta un bajo nivel de incorporación de impurezas, debido a la corta duración del proceso, típicamente del orden de unos cuantos microsegundos; y h) es una técnica versátil ya que muchos parámetros pueden ser cambiados debido a que el láser se encuentra fuera de la cámara, tales como la fluencia, la longitud de onda, la duración de pulso y frecuencia; también es posible la variación de las condiciones de preparación como la distancia blanco-sustrato, gas y presión de trabajo.

La técnica de ablación láser tiene algunas desventajas como son la formación de grandes partículas microscópicas con diámetros entre 0.1 y 10 micras, fenómeno conocido como salpicado (*splashing*) y la dificultad de obtener capas homogéneas en áreas grandes.

Dada la versatilidad de la técnica se han propuesto diversas variantes con el propósito de aprovechar algunas de sus características, entre las configuraciones propuestas destaca la denominada CBPLD (*Crossed Beam Pulsed Laser Deposition*), en la cual se realiza la interacción de dos plasmas, formados a partir de dos blancos diferentes, con el propósito de formar compuestos ternarios, en este caso basados en  $\text{TiO}_2$ . Esta técnica ha sido probada para preparar películas delgadas de  $\text{TiCN}$ ; se ha demostrado que es posible controlar el contenido de carbono, en esta configuración, que se muestra esquemáticamente en la Figura 5, los blancos se colocan perpendicularmente, uno con respecto del otro. Uno de los blancos será de óxido de titanio y el otro será del material que se introduce en diferentes concentraciones (Co). El plasma proveniente del blanco de óxido de titanio se mantendrá constante, en una condición en la que sería posible producir una película delgada de  $\text{TiO}_2$  con buenas propiedades y el plasma de cobalto se variará para incorporar diferentes concentraciones de este elemento de manera controlada.



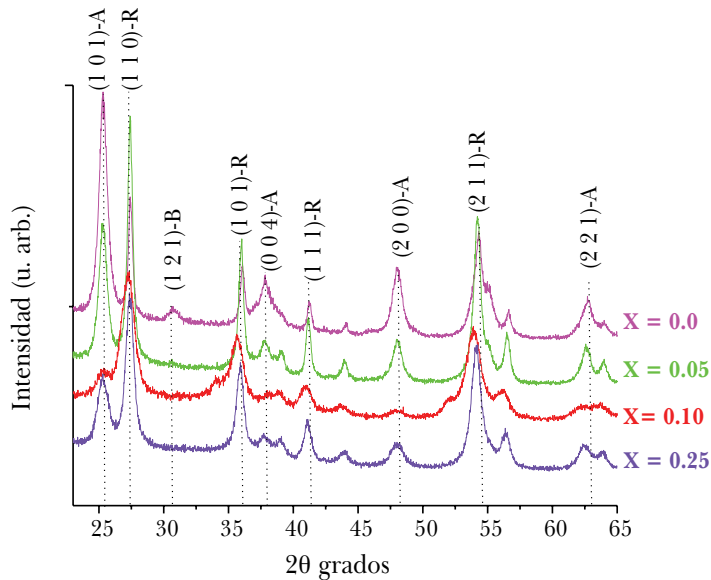
**Figura 5.** Arreglo experimental para crecer películas delgadas mediante la técnica de CBPLD. Véase Figura 23 en página XII del anexo de color.

## 5. DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS MEDIANTE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN $\text{TiO}_2$

### 5.1 Materiales en forma de polvo

#### 5.1.2 $\text{TiO}_2$

Se preparó por la técnica hidrotérmica óxido de titanio, mostrando preferencialmente la fase anatasa, y tamaños de cristal de 10 a 50 nm, dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas, tales como temperatura y presión. Se evaluó el desempeño fotocatalítico de los materiales preparados, que exhibieron conversiones importantes en la degradación de azul de metileno y verde de malaquita de 60 y 50%, respectivamente, usando como fuente de irradiación una lámpara de Hg que emite luz ultravioleta (254 nm).

5.1.3 Sn: $\text{TiO}_2$ 

**Figura 6.** Espectros de difracción de rayos X para los polvos de  $\text{TiO}_2$  impurificado con Sn. Véase Figura 24 en página XIII del anexo de color.

Se obtuvieron catalizadores en forma de polvos, usando la técnica sol-gel, a partir de precursores como el isopropóxido de titanio y cloruro de estaño en relaciones molares de  $X = [\text{SnO}_2/(\text{SnO}_2 + \text{TiO}_2)]$  de 0.0, 0.05, 0.1 y 0.25.

Estos polvos se caracterizaron por diferentes técnicas, aquí sólo se menciona la difracción de rayos X, que fue de gran importancia porque permitió ver los cambios en las fases cristalinas presentes cuando se incorpora estaño para impurificar el  $\text{TiO}_2$ . La Figura 6 muestra que el  $\text{TiO}_2$  obtenido presenta una contribución de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita, con la adición de Sn en la estructura cristalina se observa el cambio en la proporción de especies anatasa:rutilo, así como la desaparición de la brookita. Estos polvos se usaron como fotocatalizadores en la reacción de degradación de un colorante como molécula modelo, como el azul de metileno (Solís *et al.*, 2013).

El desempeño fotocatalítico de los óxidos de titanio impurificados con estaño muestran que al incorporar Sn en la red cristalina de la fase anatasa ocurre una transición a la fase cristalina rutilo, que es característica no sólo del  $\text{TiO}_2$ , sino también del  $\text{SnO}_2$ ; esta modificación del catalizador de  $\text{TiO}_2$  resulta en un mejor

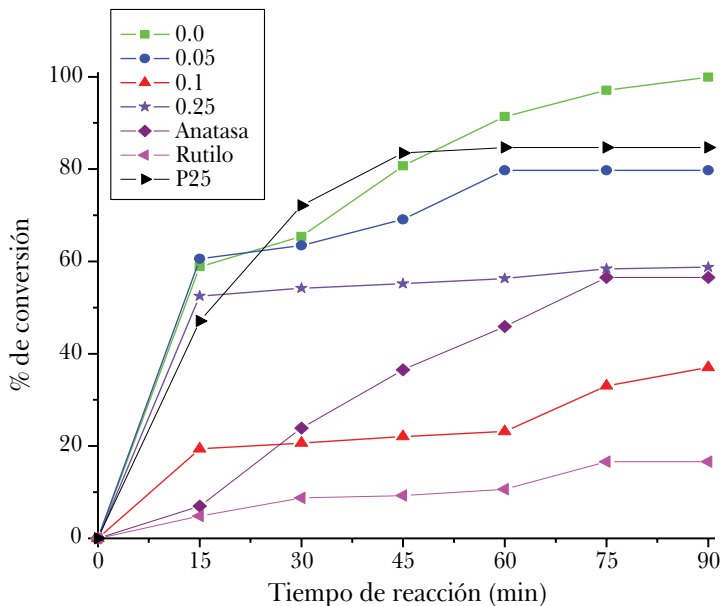


Figura 7. Desempeño fotocatalítico de los óxidos de titanio impurificados con estaño.

desempeño fotocatalítico para el catalizador con la relación molar de  $X=0.05$ , aun respecto al catalizador usado como referencia  $\text{TiO}_2$ .

## 5.2 Materiales en forma de película delgada

El uso de fotocatalizadores en forma de polvos, que se encuentran suspendidos en el medio a descontaminar, presenta dos desventajas importantes: i) se pueden presentar procesos de agregación de las partículas, lo que resulta en la disminución del área superficial disponible al incrementarse el tamaño de las partículas, esto se puede traducir en una disminución del desempeño fotocatalítico del material; ii) el uso de polvos requiere incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador como parte del proceso de tratamiento de aguas, con los problemas inherentes que esto implica.

Una alternativa al uso de fotocatalizadores en forma de polvo es utilizarlo adherido a un soporte que impida su incorporación en el medio acuoso; en esta variante, lo que hace es preparar el catalizador en forma de película delgada sobre un sustrato adecuado; debe señalarse, sin embargo, que en este caso surgen

otros problemas, como por ejemplo, que el área superficial expuesta a la solución podría ser menor en comparación con el caso del material en suspensión; puede ocurrir que el material no se adhiera bien al sustrato y termine suspendido en la solución, o bien que se le adhieran elementos de la solución modificando sus propiedades e inhabilitándolo como catalizador (envenenamiento). Adicionalmente, se debe seleccionar adecuadamente el sustrato a utilizar, de tal manera que su interacción con el fotocatalizador y con el medio no sea un inconveniente; en general se utilizan usualmente como sustratos vidrio, vidrio recubierto con ITO o con  $\text{SnO}_2$ :F, metales y cerámicos, entre otros.

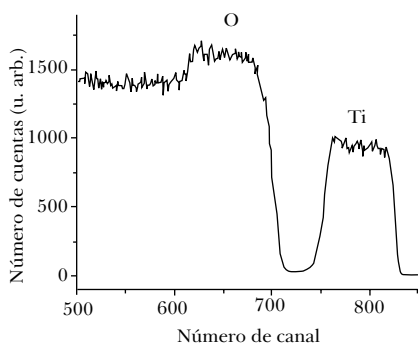
### 5.2.1 Películas delgadas de $\text{TiO}_2$

Como ya se menciona anteriormente, uno de los semiconductores más utilizados en fotocatalisis es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), debido a su capacidad para degradar una gran variedad de compuestos orgánicos contaminantes llegando incluso a la mineralización casi completa. En esta sección se describe la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ . Las películas delgadas se depositaron utilizando la técnica de ablación láser. Como fuente de energía se usó un láser de Nd:YAG con emisión en 1064 nm, duración de pulso de 5 ns, trabajando a una frecuencia de repetición de 10 Hz. El haz láser se enfocó sobre un blanco de  $\text{TiO}_2$  de alta pureza (99.99 %) haciéndolo incidir a un ángulo de  $45^\circ$  respecto a su superficie. La presión base dentro de la cámara de trabajo fue de  $1 \times 10^{-5}$  Torr. Todos los depósitos se realizaron a temperatura ambiente, sobre sustratos de vidrio Corning y en algunos casos sobre silicio (100), los cuales fueron limpiados previamente al depósito siguiendo procedimientos estándar. La distancia blanco-sustrato se mantuvo constante en 5.0 cm. Los tiempos de depósito fueron de 10 min. Posteriormente al depósito las capas obtenidas fueron tratadas térmicamente a  $430^\circ\text{C}$  durante dos horas, en aire, con el propósito de obtener la estructura anatasa.

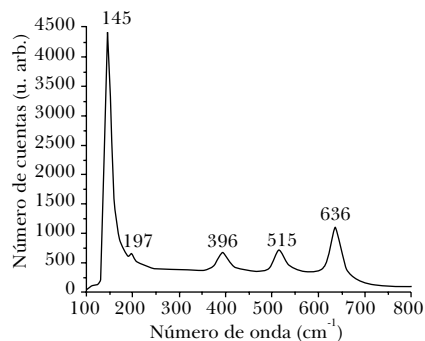
Las propiedades físicas de las películas depositadas fueron estudiadas de la siguiente manera: la composición se determinó utilizando una microsonda EDS acoplada a un microscopio electrónico de barrido (Philips XL30), que se usó para analizar la morfología de las películas obtenidas. La composición se determinó también a partir de mediciones de EFA (*Elastic Forward Analysis*) utilizando iones de  $^7\text{Li}$  con energías de 4.0 MeV (Romero *et al.*, 2002: 164) la estructura se determinó por espectroscopia Raman, utilizando un sistema micro-Raman en la configuración de retrodispersión (LabRam HR 800) y por difracción de rayos X (SiemensD-5000); las propiedades ópticas, índice de refracción y ancho de banda prohibida, se determinaron a partir de los espectros de transmitancia (espectro-

fotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000); el espesor se determinó a partir de los espectros de transmitancia, así como por perfilometría y en algunos casos a partir de imágenes de la sección transversal obtenidas por SEM; la resistividad se determinó utilizando el método de cuatro puntas.

En la Figura 8 se muestra un espectro de EFA de una de las películas de óxido de titanio; como se puede observar, únicamente aparecen las señales asociadas al Ti y al O. Para la cuantificación se utilizó un programa de computo desarrollado en nuestro laboratorio dando como resultado para este caso  $\text{TiO}_2$ . La Figura 9 muestra el espectro Raman de una de las películas de  $\text{TiO}_2$ , en el cual se observa la presencia de picos en  $145$ ,  $197$ ,  $396$ ,  $515$  y  $636 \text{ cm}^{-1}$ , que caracterizan sin ambigüedad la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (Haro Poniatowski *et al.*, 1994: 2102). Los resultados de difracción de rayos X (no se muestran) confirman que se obtuvo sólo la fase anatasa.



**Figura 8.** Espectro de EFA de una película delgada de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 9.** Espectro Raman de una película delgada de  $\text{TiO}_2$ .

Los espectros de transmitancia obtenidos por UV-Vis (no se muestran) revelan que las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas tienen una transparencia del orden de 90% en la región visible del espectro. Se determinó el ancho de banda prohibida, mediante el modelo de Tauc, el valor obtenido para estas muestras fue de 3.5 eV. Los valores de espesor e índice de refracción en este caso fueron de 238 nm y 2.3 respectivamente.



### 5.2.2 Películas delgadas de $\text{TiO}_2$ modificadas con metales

Como ya se mencionó, los dos principales problemas que presenta el  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador son su baja eficiencia cuántica y que este material solamente puede activado con luz ultravioleta, absorbiendo únicamente de 3-4% de energía del espectro solar, lo que está determinado por su relativamente alto *band gap* (3.2 eV). Por estas razones, se han abordado trabajos de investigación buscando la mejora de las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  mediante el *dopado* con metales, como Fe, Co, Ni, Mn, Au, Ag, Pt, y óxidos, como  $\text{WO}_3$ . Con estos metales, ya sean depositados sobre o formando parte de la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ , se espera que presenten efectos favorables sobre la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  mediante mecanismos en los que el metal actúe como “atrapador” de electrones, o bien en los que se extiende el rango de absorción de luz a la región visible del espectro electromagnético. La incorporación del metal con el estado de oxidación adecuado puede dar como resultado el remplazo de algunos iones  $\text{Ti}^{4+}$  de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , produciendo un estado de impureza que reducirá el ancho de banda del semiconductor, aunque debe señalarse que aún no es claro el entendimiento de los mecanismos involucrados en este proceso (Rehman *et al.*, 2009: 560).

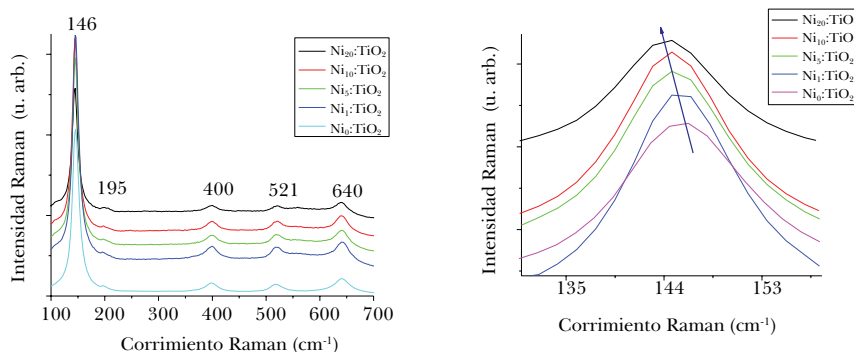
#### 5.2.2.1 Películas $\text{Ni}_x:\text{TiO}_2$

La obtención de películas delgadas de  $\text{Ni}_x:\text{TiO}_2$  se realizó usando la técnica de depósito por giro, dispersando soluciones que contienen los precursores de los metales Ti y Ni (isopropóxido de titanio y nitrato de níquel hexahidratado) en diferentes proporciones, por la ruta de sol-gel descrita en la sección anterior. Las principales características de las películas se muestran en la Tabla 1. La estructura cristalina de las películas delgadas, observada por espectroscopia Raman, muestra principalmente bandas debidas a la fase anatasa, observándose que la banda localizada en  $146\text{ cm}^{-1}$  sufre un ligero corrimiento, que puede atribuirse a la incorporación de níquel en la red cristalina de la anatasa, como se observa en la Figura 10.

**Tabla 1**  
**Espesor y *band gap* de las películas de Nix:TiO<sub>2</sub>**

<i>Muestra</i>	Band gap	<i>Espesor (nm)</i>
TiO <sub>2</sub>	3.94	199
TiO <sub>2</sub> -1% Ni	3.91	98
TiO <sub>2</sub> -5% Ni	3.87	283
TiO <sub>2</sub> -10% Ni	3.93	255
TiO <sub>2</sub> -20% Ni	3.97	225

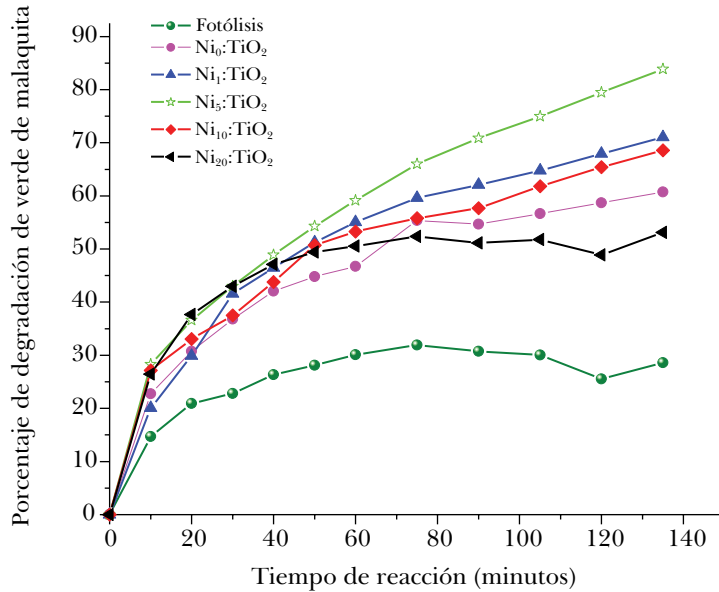
Estas películas se evaluaron en la reacción de degradación del colorante verde de malaquita, que es un contaminante importante modelo en aguas residuales, debido a que es muy toxico se usa en diferentes aplicaciones, como acuarios de peces, albercas y en otros artículos de uso frecuente de la población.



**Figura 10.** a) Espectros Raman de las películas Nix:TiO<sub>2</sub> y b) detalle del corrimiento de la banda localizada en 146 cm<sup>-1</sup>.

Véase Figura 25 en página XIII del anexo de color.

En la Figura 11 se muestra el desempeño fotocatalítico de las películas delgadas, donde se observa un porcentaje de conversión de verde de malaquita mayor (85 %) en el caso de la película Ni<sub>5</sub>:TiO<sub>2</sub>, respecto del resto de catalizadores modificados. En este caso se usó como referencia una película de TiO<sub>2</sub>, siendo importante resaltar el incremento en la degradación del colorante promovido en primera instancia por el uso de un catalizador y en particular del catalizador impurificado con níquel (Solís *et al.*, 2013: 17).

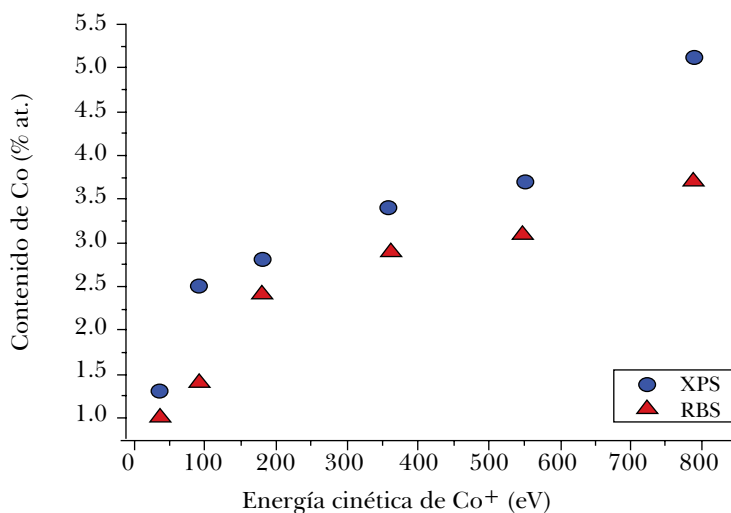


**Figura 11.** Grado de degradación de verde de malaquita utilizando películas delgadas de Ni:TiO<sub>2</sub>.

#### 5.2.2.2 Películas Co:TiO<sub>2</sub>

La obtención de películas delgadas de Co:TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo por medio de la técnica denominada depósito por láser pulsado de haces cruzados, CBPLD (por sus siglas en inglés, *Crossed Beam Pulsed Laser Deposition*). Ésta permite el depósito de compuestos ternarios ablacionando simultáneamente dos blancos, en este caso uno de TiO<sub>2</sub> y otro de Co, con la posibilidad de poder tener control sobre el contenido de cobalto que se incorpora en la película delgada. Para el depósito de las películas de Co:TiO<sub>2</sub> se establecieron las condiciones que permiten obtener películas con propiedades diferentes como composición, estructura, *band gap* y espesor, entre otras (Escobar *et al.*, 2013: 909). En general, se depositaron películas delgadas con espesores de aproximadamente  $300 \pm 50$  nm, los cuales fueron medidos con un perfilómetro y determinados también de las mediciones de transmitancia por UV-Vis. Se utilizó la técnica de XPS para determinar la composición de los depósitos y para verificar estos resultados fueron realizadas mediciones de NRBS. Se encontró, como se espera, que las películas contienen titanio, oxígeno y cobalto sin la presencia de algún contaminante. En la Figura 12

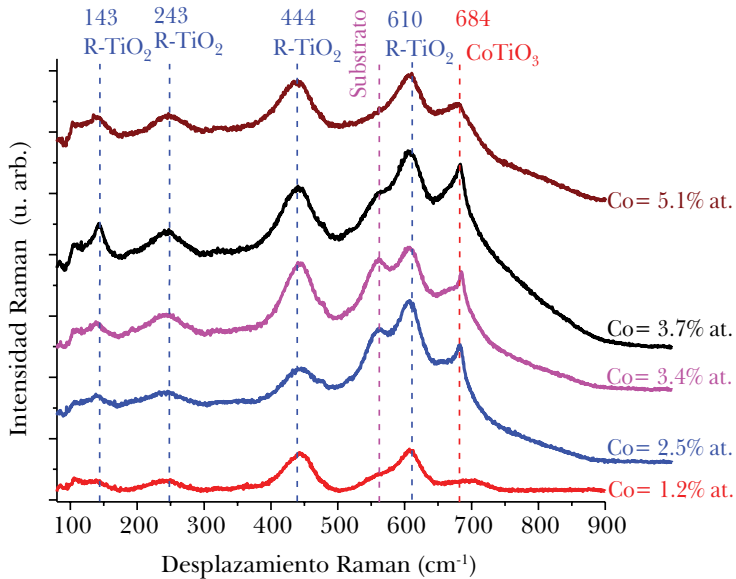
se muestra el contenido de Co en función de la energía cinética de los iones de cobalto ( $\text{Co}^+$ ); como puede verse, el contenido del cobalto varía de 1.2 % at. hasta 5.1 % at., dependiendo de la energía cinética del  $\text{Co}^+$ . Una tendencia similar se encontró para el contenido de cobalto en función de la densidad de plasma (inserción en la Figura 1). Vale la pena observar que los resultados de XPS y de NRBS siguen la misma tendencia y que los valores para el contenido de Co concuerdan razonablemente para ambas técnicas.



**Figura 12.** Contenido de cobalto en películas delgadas de  $\text{Co}:\text{TiO}_2$  como función de la energía cinética de los iones de cobalto utilizados para el depósito. Véase Figura 26 en página XIV del anexo de color.

Mediante la técnica de XPS se determinó a partir de los análisis de la región del Ti 2p la presencia de enlaces Ti-Co-O que corresponden a los enlaces de  $\text{Co-TiO}_3$  y de Ti-O atribuidos a  $\text{TiO}_2$  en la fase rutilo. Estos resultados sugieren que la película es un compuesto formado por óxido de titanio y titanato del cobalto; análisis similares de la región del Co 2p confirman esta interpretación y revelan la presencia de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Los resultados de la caracterización por espectroscopia Raman mostrados en la Figura 13 revelan que los espectros Raman de las películas  $\text{Co}:\text{TiO}_2$  con diferente porcentaje atómico de Co, presentan bandas en  $143$ ,  $243$ ,  $444$  y  $610 \text{ cm}^{-1}$ , que concuerdan bien con las bandas características de la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$ . Adicionalmente, en algunas muestras aparece una banda en  $555 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al sustrato de vidrio. Un pico adicional

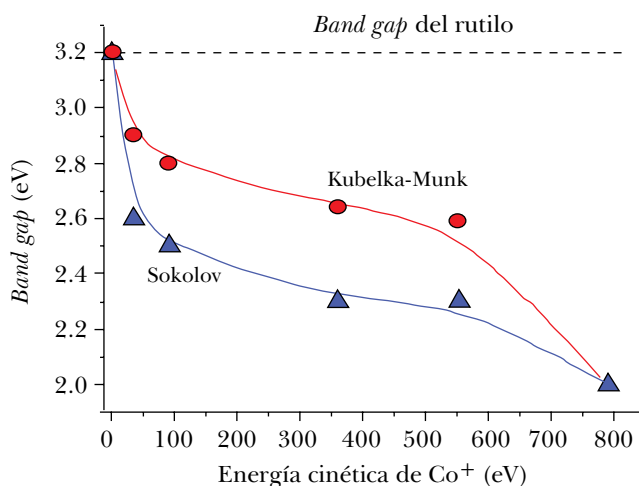
centrado aproximadamente en  $684 \text{ cm}^{-1}$ , atribuido al  $\text{CoTiO}_3$ , se observa con el aumento del contenido de Co en la película.



**Figura 13.** Espectros Raman de muestras con diferente contenido de Co. Véase Figura 27 en página XIV del anexo de color.

Estos resultados revelan que las películas consisten principalmente de dióxido de titanio en su fase rutilo. Los resultados de espectroscopia Raman sugieren que conforme más cobalto se incorpora en el material depositado, una mezcla de titanato de cobalto ( $\text{CoTiO}_3$ ) y óxido titanio ( $\text{TiO}_2$ ) forma la película.

El ancho de banda prohibido de las películas depositadas se determinó usando el modelo de Kubelka–Munk a partir de mediciones de espectroscopia de reflectancia difusa, graficando  $\sqrt{F(R)E}$  vs.  $E$ , donde  $F(R) = (1-R)/2R$  es la función de Kubelka–Munk y  $E$  la energía del fotón. El valor del ancho de banda se obtiene extrapolando la parte lineal de dicho gráfico como la intersección con el eje de la energía del fotón. En la Figura 14 se presentan los valores obtenidos correspondientes a las muestras depositadas con diferente contenido de cobalto. Claramente se observa una disminución importante desde 3.2 eV para la muestra sin cobalto hasta 2.0 eV, al incrementarse el contenido de cobalto.



**Figura 14.** Comportamiento del *band gap* como función del contenido de Co.

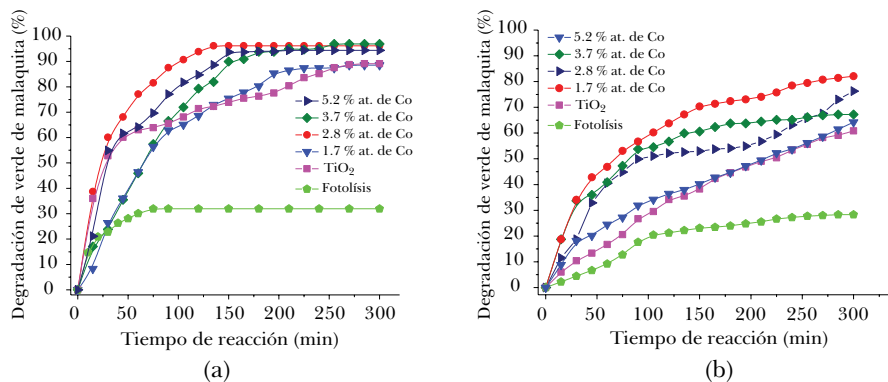
Para corroborar estos valores, el ancho de banda prohibido fue obtenido de medidas de transmitancia usando el método empírico de Sokolov, los resultados mostraron que los valores de ancho de banda prohibido calculado de esta manera son menores que los valores obtenidos, usando el modelo de Kubelka-Munk y con un buen acuerdo entre ellos. Estos resultados muestran también de manera clara que la incorporación de cobalto permite obtener un material que podría absorber luz con longitudes de onda de hasta 620 nm, esto es la región del rojo del espectro óptico.

El desempeño catalítico de las películas delgadas de  $\text{Co}:\text{TiO}_2$  se evaluó estudiando la degradación de dos tipos de aguas residuales: a) una consistente en una solución de  $10 \mu\text{mol/l}$  del colorante verde de la malaquita ( $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$ ), y b) dos soluciones que contenían analgésicos al 1:10, uno con diclofenaco ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ ) y la otra con naproxeno ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ). Los catalizadores fueron activados iluminándolos con una lámpara con emisión en el UV (254 nm) y en el visible en 404 nm, que se pueden elegir de manera independiente. La lámpara se colocó a una altura de 40 cm de la superficie de la solución. Se llevó a cabo una reacción de fotólisis con el propósito de usarla como referencia para comparar el porcentaje de conversión obtenido usando el sistema fotocatalítico. La degradación del colorante se siguió monitoreando la disminución de la banda de absorción característica

del verde malaquita en 619 nm, así como de las soluciones de diclofenaco (DFC) en 275 y de naproxeno en 331 nm, tomando alícuotas cada 15 minutos de tiempo de reacción. La intensidad de esta señal (absorbancia) se relaciona directamente con la concentración del colorante, o bien de los analgésicos en la solución. Vale la pena señalar que no se observaron picos o bandas adicionales en los espectros de UV-Vis lo que indica que no se formaron compuestos orgánicos intermediarios, sugiriendo la mineralización completa del colorante verde de malaquita. La Figura 15 muestra el grado de degradación del VM en función del tiempo de reacción utilizando luz UV y luz visible (Figuras 15 a y b, respectivamente) para activar el catalizador. En general, se observa que las muestras que contienen cobalto presentan una mejor respuesta fotocatalítica que las películas únicamente de  $\text{TiO}_2$ . Se encontró que, después de dos horas de irradiación con 254 nm, la película con 2.8 % at. de Co alcanza un porcentaje de degradación mayor a 96%, mientras que la película sin cobalto logra 66%. Se observa que, cuando se usa radiación visible (404 nm) para la excitación, disminuye drásticamente la respuesta catalítica de las películas de  $\text{Co:TiO}_2$ . En este caso, otra vez la muestra con 2.8 % at. de cobalto alcanza el grado de conversión más alto, de aproximadamente 60% después de dos horas. Además, para todas las muestras que contienen cobalto la degradación se alcanza más rápidamente que para el catalizador de  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados se podían atribuir a una combinación sinérgica de un *band gap* menor, con la fracción más alta de  $\text{CoTiO}_3$  en la película.

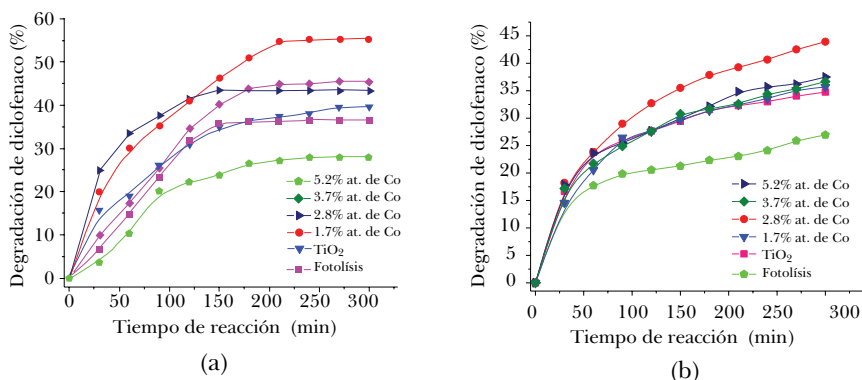
Para estudiar la viabilidad de las películas del  $\text{Co:TiO}_2$  como fotocatalizadores para degradar otras moléculas orgánicas, se trataron dos soluciones que contenían diclofenaco y naproxeno respectivamente. Se observó un comportamiento similar al encontrado en el caso de la degradación de la solución del verde de malaquita. Las películas de  $\text{Co:TiO}_2$  mostraron un mejor desempeño que las películas de  $\text{TiO}_2$ , siendo la muestra con 2.8 % at. de Co la que alcanza un mejor porcentaje de degradación, casi de 54% para el diclofenaco después de tres horas de irradiación con la fuente de luz UV (254 nm) (Figura 17a).

Se observa también que un incremento en el contenido de cobalto disminuye la actividad catalítica en la fotodegradación de la solución que contiene este analgésico. En el caso de irradiación con luz visible (Figura 16b) resulta un grado de degradación menor de DFC y con excepción de la película con 2.8% at. de cobalto, todas las películas mostraron una respuesta similar; es importante señalar que la respuesta fotocatalítica resultó muy similar al de irradiación con luz UV. Otra molécula farmacéutica refractaria y toxicológica usada en la evaluación catalítica de las películas de  $\text{Co:TiO}_2$  fue el naproxeno. La respuesta fotocatalítica de las



**Figura 15.** Degradación fotocatalítica del colorante verde de malaquita bajo irradiación a) UV (254nm) y b) visible (404 nm).

Véase Figura 28 en página XV del anexo de color.

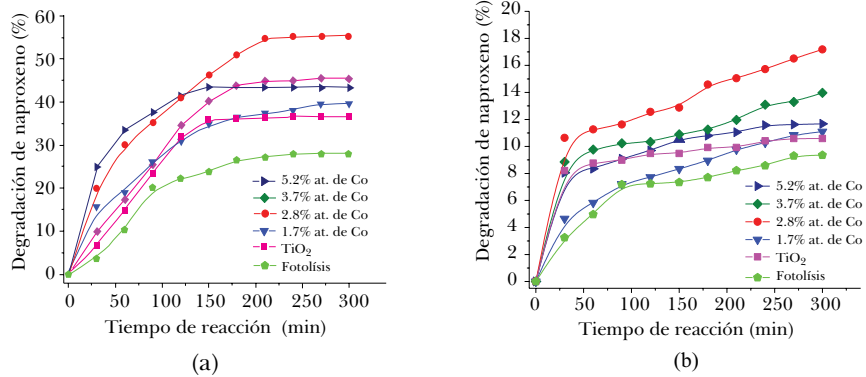


**Figura 16.** Degradación fotocatalítica de diclofenaco utilizando: a) radiación UV (254 nm) y b) radiación visible (404 nm).

Véase Figura 29 en página XV del anexo de color.

películas al ser activadas con radiación UV fue muy diferente a los casos anteriores. Como puede verse en la Figura 17a hay una alta razón de degradación de naproxeno en los primeros 30 minutos, posteriormente, la razón de degradación disminuye y, finalmente, por tiempos mayores de 90 minutos, se alcanza un valor constante. Por otra parte, se observa claramente que el grado final de degradación depende fuertemente del contenido del cobalto en la película, obteniéndose el mayor porcentaje de degradación de naproxeno al utilizarse la película que contiene 2.8 % at.de Co. Cuando se utiliza luz visible para activar el catalizador,





**Figura 17.** Grado de fotodegradación de naproxeno bajo iluminación (a) UV (254 nm), (b) visible (404 nm).

Véase Figura 30 en página XV del anexo de color.

la actividad que se obtiene en comparación con iluminación UV se reduce drásticamente en casi 50%, como se observa en la Figura 17b.

## CONCLUSIONES

Los resultados presentados demuestran que el uso de  $\text{TiO}_2$  impurificado con algún otro metal, como el níquel, el cobalto y el estaño, incrementa el desempeño fotocatalítico comparándolo con el  $\text{TiO}_2$  puro. Es importante enfatizar que de los metales insertados en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , la impurificación con cobalto ha dado los mejores resultados en los catalizadores evaluados hasta el momento, sobre todo cuando la impurificación lleva a la formación del compuesto titanato de cobalto, lo cual representa un punto en nuestra línea de investigación para sentar las bases científicas para la preparación de fotocatalizadores impurificados. Adicionalmente, la obtención de estos catalizadores en forma de películas delgadas usando métodos físicos sienta un precedente para la obtención de compuestos mixtos de titanio impurificado con un metal, ya que estas películas son susceptibles de alcanzar desempeños fotocatalíticos mejorados respecto de lo observado en los catalizadores en forma de polvo.

## REFERENCIAS

- Abrams, B. L., y J. P. Wilcoxon (2005). "Nanosize Semiconductors for Photooxidation", en *Critical Rev. in Solid State and Mat. Sci.*, vol. 30, pp. 153-182.
- Beller, M., A. Renken y R. Van Santen (eds.) (2012). "Heterogeneous Photocatalysis: From Surface Chemistry to Reactor Design", en *Catalysis, From Principles to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 216-230.
- Camps, E., L. Escobar Alarcón, M. A. Camacho López y D. A. Solís Casados (2010). "Visible-Light Photocatalytic Activity of Nitrided TiO<sub>2</sub> Thin Films", en *Mater. Sci. and Engin.: B*, vol. 174, pp. 80-83.
- Chong, M. N., B. Jin, C. W. K. Chow y C. Saint (2010). "Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review", en *Water Res.*, vol. 44, pp. 2997-3027.
- Escobar Alarcón, L., J. Pérez Álvarez, D. Solís Casados, E. Camps, S. Romero y J. Jiménez Becerril (2013). "Preparation of Co:TiO<sub>2</sub> Thin Films by Crossed-Beam Pulsed Laser Deposition", en *Appl. Phys. A*, vol. 110, pp. 909-913.
- Fujishima, A., T. N. Rao y D. A. Tryk (2000). "Titanium Dioxide Photocatalysis", en *J. Photochem. and Photobiology C: Photochem. Rev.*, vol. 1, pp. 1-21.
- Gupta, Sh. M., y M. Tripathi (2011). "A Review of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", en *Chinese Sci. Bull.*, vol. 56, pp. 1639-1657.
- Haro Poniatowski, E., R. Rodríguez Talavera, M. de la Cruz Heredia, O. Cano Corona y R. Arroyo Murillo(1994). "Crystallization of Nanosized Titania Particles Prepared by the Sol-Gel Process", en *J. Mater.*, vol. 9, pp. 2102-2108.
- Hoffmann, M. R., S. T. Martin, W. Choi y D. W. Bahnemann (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", en *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 69-96.
- Masakazu, A. (2013). "Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Highly Dispersed Ti-Oxide Catalysts as a Model of Artificial Photosynthesis", en *J. CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 1, pp. 8-17.
- Pelaez, M., N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. Dunlop y J. W. J. Hamilton (2012). "A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications", en *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 125, pp. 331-349.
- Rehman, S., R. Ullah, A. M. Butt y N. D. Gohar (2009). "Strategies of Making TiO<sub>2</sub> and ZnO Visible Light Active", en *J. Hazardous Mater.*, vol. 170, pp. 560.

- Romero, S., M. Fernández, G. Murillo y H. M. Berdejo (2002). “Elastic Forward Analysis Using  $^7\text{Li}$  Ions: A Useful Tool for H and Light Elements Determination”, en *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, vol. 194, pp. 164-170.
- Solís Casados, D., L. Escobar Alarcón, M. Fernández y F. Valencia (2013). “Malachite Green Degradation in Simulated Wastewater Using  $\text{Ni}_x\text{:TiO}_2$  Thin Films”, en *Fuel*, vol. 110, pp. 17-22.

## CAPÍTULO 12

# PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA SU USO COMO CATALIZADORES

*Guillermo Carbajal Franco\**

### INTRODUCCIÓN

Los procesos químicos han sido y siempre serán un componente fundamental en el desarrollo científico y tecnológico del ser humano. Nuestras necesidades fueron totalmente cubiertas por la naturaleza sólo por un tiempo, pues al aumentar las necesidades del género humano los procesos naturales resultaron insuficientes, por lo que desde hace ya algunos siglos se ha venido buscando formas de re-crear o acelerar las reacciones naturales y, recientemente, llevar a cabo reacciones que antes no se podían realizar.

En esta búsqueda por nuevas formas de llevar a cabo las reacciones, a finales del siglo XVI se experimentaba con sistemas homogéneos y heterogéneos en los que se agregaban materiales que se consideraban ajenos a las reacciones. En muchas ocasiones éstos eran parte del equipo con que contaban para realizar los experimentos. En un reporte de 1836 (Berzélius, 1836), J. J. Berzélius describe algunos de los descubrimientos sobre cambios químicos ocurridos tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. En este escrito, el autor identifica y nombra por primera vez lo que es ahora la base de la catálisis:

Cette nouvelle force, qui était inconnue jusqu'ici, est commune à la nature organique et inorganique. Je ne crois pas qu'elle soit une force tout-à-fait indépendante des affinités électro-chimiques de la matière; je crois, au contraire, qu'elle n'en est qu'une nouvelle manifestation; mais tant que nous ne pourrons pas voir leur liaison et leur dépendance

\* División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca. Correo electrónico <Prof\_Carbajal@yahoo.com.mx>.

mutuelle, il sera plus commode de la désigner par un nom séparer. J'appellerai donc cette force, *force catalytique*. J'appellerai de même *catalyse* la décomposition des corps par cette force, de même qu'on désigne par analyse la décomposition des corps par l'affinité chimique (146).

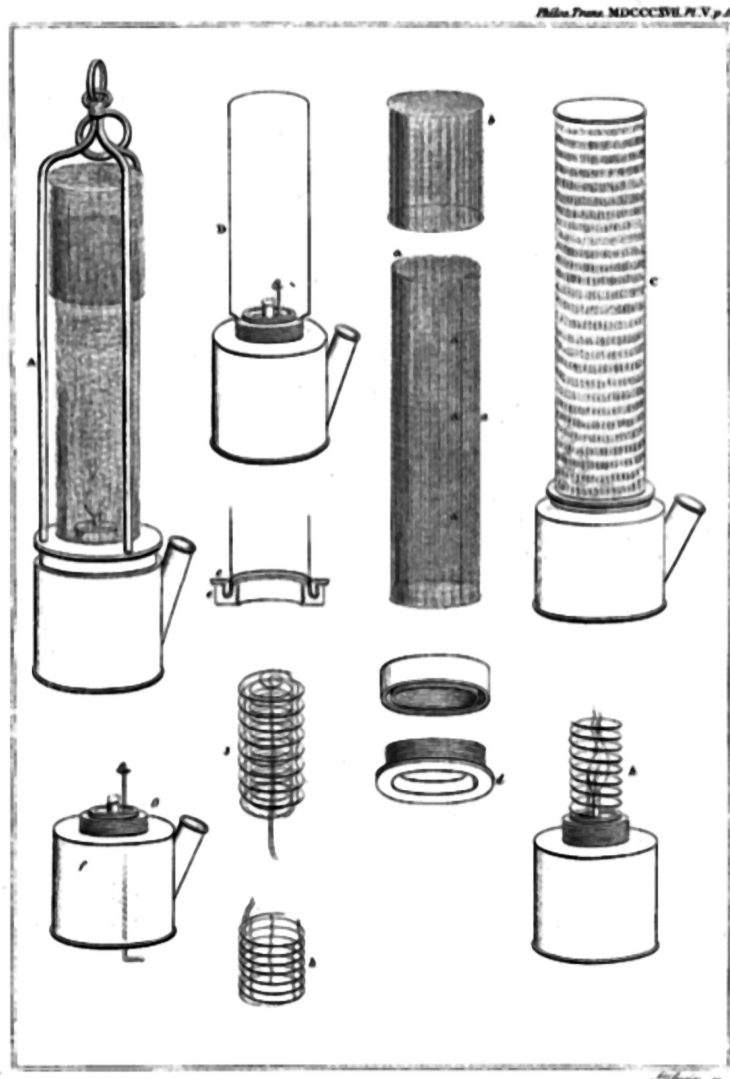
Esta nueva fuerza, desconocida hasta ahora, es común en la naturaleza orgánica e inorgánica. No creo que sea una fuerza completamente independiente de las afinidades electroquímicas de la materia; yo creo, por el contrario, que se trata de una nueva manifestación; mientras que no podemos ver su relación ni dependencia simultánea, será más conveniente designarla con un nombre distinto. Nombraré a esta fuerza, *fuerza catalítica*. Nombraré *catálisis* la alteración de los cuerpos por esta fuerza, de la misma forma que nombramos análisis la modificación de los cuerpos por la afinidad química.

Son muchas las reacciones reportadas por sus contemporáneos las que llevaron a Berzélius a esta conclusión, pero de las más notables, en términos del interés del presente escrito, son los trabajos de E. Davy y H. Davy.

En enero de 1817, H. Davy (Davy, 1817) menciona en una lectura ante la Real Sociedad de Londres que ha sido capaz de producir luz sin la presencia de una flama. Describe que al suspender un alambre fino de platino sobre una mezcla de gaseosa carbón/oxígeno y después de haber iniciado con una flama el platino permanece radiando aún después de haberse extinto la flama. Al no haber una flama en el proceso de radiación propone su aplicación directa en lámparas para uso en las minas, donde existe una atmósfera de gases inflamables (véase Figura 1).

Al siguiente mes, E. Davy (Davy, 1817) presenta un reporte en el cual describe la preparación y propiedades químicas de lo que él llama *platino fulminante* y lo compara con los demás metales nobles. Para preparar el platino fulminante se usa el platino obtenido al reducir a estado metálico el producto de la disolución de hojas delgadas de platino en ácido nitro-muriático y precipitado con muriato de amonio. En 1820, el mismo E. Davy (Davy, 1820) hace públicos sus resultados acerca del estudio de las reacciones y de los compuestos de platino producidos durante la generación del platino fulminante y encuentra que muchas de las reacciones involucradas se podían realizar a altas temperaturas, sin la presencia del platino, y que al agregar el metal dichas reacciones se presentaban a temperatura ambiente.

Estos experimentos y reportes dan ya una idea de la importancia de la miniaturización de los catalizadores como un medio efectivo de aumentar su eficiencia catalítica: el platino en forma de alambre delgado al estar expuesto a una mezcla combustible radia energía; mientras que estando en polvo, la cantidad de energía liberada produce una explosión.



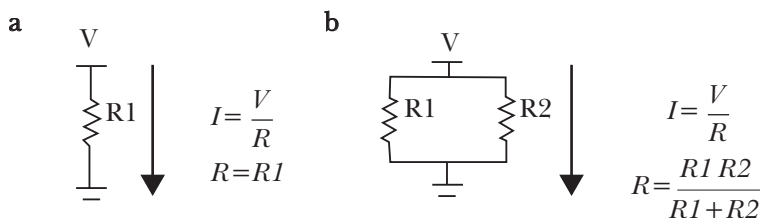
**Figura 1.** Explicación de la lámina V mostrando los diferentes elementos de la lámpara de seguridad para mineros con el dispositivo para proporcionar luz en mezclas explosivas. (Traducción de: *Explanation of Plate V representing different forms of the Miner's Safe-Lamp, with the apparatus for giving light in explosive mixtures*).

**Fuente:** Davy, 1817: 77.

## 1. DEFINICIÓN DE CATÁLISIS Y CATALIZADOR

La catálisis es el proceso mediante el cual una reacción se lleva a cabo siguiendo una ruta diferente a la habitual. Al elemento que modifica la ruta de la reacción y que no pertenece a los reactantes originales, y no será parte de los productos, se le denomina catalizador.

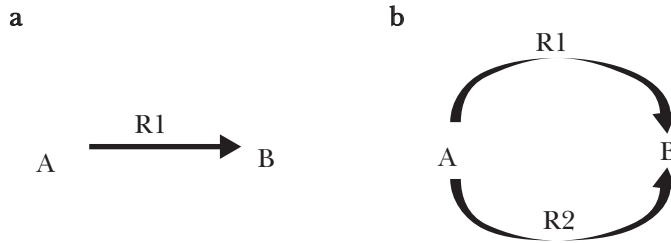
Se puede entender el proceso catalítico haciendo un símil con circuitos eléctricos: la velocidad de reacción se equipara a la corriente eléctrica circulante y la ruta de reacción para transformar A en B es similar a la resistencia eléctrica del circuito. En la Figura 2a se muestra un circuito eléctrico en el que sólo existe un elemento resistivo y la corriente resultante es el cociente del voltaje sobre el valor de la resistencia.



**Figura 2.** a) Circuito de un solo elemento resistivo. b) Circuito de dos elementos resistivos en paralelo. Al existir sólo un elemento, la corriente eléctrica sólo puede fluir a través de éste; mientras que al existir dos elementos, la corriente se distribuye haciendo que su valor sea mayor al caso con un solo elemento.

En la Figura 2b se muestra el caso de un circuito con dos elementos resistivos. El valor de la corriente total circulante es la suma de las corrientes circulantes por cada resistencia, dando como resultado una corriente total mayor que la corriente que circula por un solo elemento. Por tanto, y de acuerdo al símil propuesto, la reacción catalizada (Figura 3b) tendrá una velocidad de reacción mayor a la original, ya que su velocidad total de reacción será igual a la suma de las velocidades de reacción de cada una de las rutas.

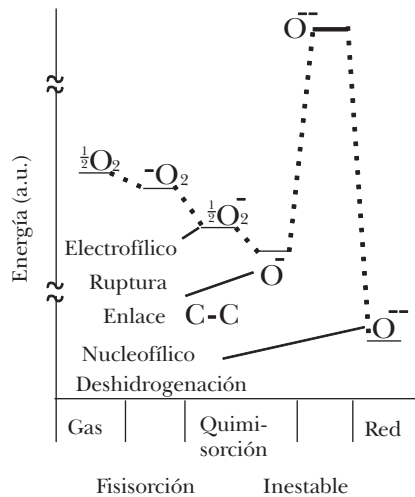
Existen dos tipos de catálisis: homogénea y heterogénea. La primera se lleva a cabo cuando los reactantes y el catalizador se encuentran en la misma fase. Por ejemplo, la reacción de descomposición del ozono estratosférico catalizada por átomos de cloro (Engel *et al.*, 2006). Por otro lado, la catálisis heterogénea se presenta cuando el catalizador se encuentra en una fase distinta (generalmente en estado sólido) a los reactivos, cuyo ejemplo significativo de aplicación indus-



**Figura 3.** a) Reacción normal. b) Reacción catalizada. La velocidad de reacción original está dada por  $R1$ , así que por la introducción de una segunda ruta de reacción ( $R2$ ), la velocidad total de reacción se ve incrementada.

trial es la síntesis de  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , utilizando hierro como catalizador (Engel *et al.*, 2006).

Los óxidos metálicos son materiales con excelentes propiedades catalíticas, lo cual se debe a la facilidad con la que pueden intercambiar oxígeno con la atmósfera que los rodea. La Figura 4 esquematiza las especies de oxígeno existentes en la superficie de una película de  $\text{SnO}_2$ .



**Figura 4.** Especies de oxígeno presentes en una película de  $\text{SnO}_2$  utilizada para detectar gases hidrocarburos.

**Fuente:** Adaptado de Windischmann *et al.*, 1979: 627.



En la Figura 4 se observa que el estado de menor energía para el oxígeno es formando parte de la red del óxido. Para llegar a este estado, el oxígeno gaseoso tiene que ser adsorbido y, momentáneamente, adquirir alta energía para poder formar parte de la red. Este proceso puede ser reversible, dependiendo de las condiciones energéticas de la interface gas-sólido.

En los óxidos metálicos la catálisis heterogénea se lleva a cabo en la superficie del óxido gracias a la adsorción-desorción de las especies gaseosas presentes en la atmósfera que rodea al óxido. La reacción total se puede dividir en varias etapas, siendo la adsorción de los reactantes y la desorción de los productos las más importantes, ya que son las reacciones limitantes de la velocidad total de la reacción. Una aplicación y claro ejemplo de la catálisis heterogénea lo presentan H. Windischmann y P. A. Mark en una investigación sobre el sensado de gases (Windischmann *et al.*, 1979). En este trabajo los autores proponen un mecanismo en el que, mediante reacciones catalíticas producidas en una película delgada de SnO<sub>2</sub>, el O<sub>2</sub> en el aire reacciona con CO para formar CO<sub>2</sub>. Las reacciones son originalmente propuestas para la detección de CO mediante el intercambio electrónico de las especies adsorbidas con el catalizador, pero pueden aplicarse a otros gases reductores, en los que los gases *A* (O<sub>2</sub>) y *R* (CO) reaccionan para convertirse en el gas *B* (CO<sub>2</sub>), mediante la acción de los sitios de adsorción del catalizador en estado sólido.

Como se mencionó, el modelo supone la existencia de dos gases: el gas de sensado *A* (generalmente oxígeno) y el gas reactivo *R* (gas reductor). El modelo propone que existen sitios de adsorción no ocupados  $S_A( )$  en los que se adsorbe físicamente *A* (reacción (1a)), una vez adsorbido captura un electrón de la banda de conducción (reacción (1b)).



$\Delta H_1$  y  $\Delta H_2$  son las energías de formación de la especie adsorbida ( $S_A(A)$  neutral) y la energía de formación del ión adsorbido  $A^-$ , respectivamente. Para que puedan existir reacciones de sensado, se necesita que  $\Delta H_1 \geq kT_0$ , donde  $k$  es la constante de Boltzman;  $T_0$ , la temperatura del dispositivo. Si no se cumple esta condición, no habrá gas adsorbido en la superficie para ser sensado.

El gas reactivo *R* se adsorbe en los sitios  $S_R( )$ , de acuerdo con



en donde  $\Delta H_3 \geq kT_0$ . Cuando las moléculas adsorbidas del gas  $R$  se encuentran con un sitio  $S_A(A^-)$ , se lleva a cabo la reacción



donde  $\Delta H_4$  es la energía exotérmica de la reacción y  $B^-$  es el producto ionizado de la reacción entre  $A^-$  y  $R$ . La reacción (2b) se considera determinante para el proceso de detección. Debido a que hubo un cambio de energía, el electrón de  $B^-$  regresa a la banda de conducción.



Para facilitar la emisión del electrón, se debe cumplir que  $|\Delta H_5| < |\Delta H_2|$ . Este paso es responsable de la modulación de la conductancia eléctrica, debida al gas reactivo.

Por último, la desorción del producto de la reacción (2b) se lleva a cabo de acuerdo a



donde el sitio  $S_A(\ )$  queda disponible para comenzar de nuevo con la secuencia descrita por las reacciones (1). Cabe destacar que  $|\Delta H_6| \leq kT_0$ , indica que la energía requerida para el escape de  $B$  debe ser menor que la energía térmica del dispositivo, pues de otra forma el producto permanecerá en la superficie como un contaminante, ya que no dejará vacante el sitio  $S_A(\ )$  para otro proceso de sentido. A las reacciones (1) se les denomina *reacciones de sentido*, mientras que a las reacciones (2) se les denomina *reacciones de detección*.

Por último, y para cuantificar el efecto catalítico de una forma medible por medios eléctricos, se asume que al estar el catalizador expuesto al ambiente, la presión parcial de  $O_2$  es constante y todos los sitios  $S_A(\ )$  están ocupados por átomos  $A$ :

$$\Delta n = S_A(A) \quad (3)$$

donde  $\Delta n$  es el incremento en la cantidad de portadores de carga negativa generados durante las reacciones (1). La cantidad total de portadores de carga eléctrica en el catalizador es

$$n = n_0 + \Delta n \quad (4)$$

donde  $n_0$  es la cantidad de portadores en la película delgada sin la presencia del gas reactivo  $R$ . Dado que el incremento  $\Delta n$  es mayor que  $n_0$  (la mayoría de los óxidos metálicos son materiales con un elevado ancho de banda prohibida, lo que representa una baja cantidad de portadores intrínsecos de carga eléctrica)

$$n \approx \Delta n \quad (5)$$

Como al extraer un electrón de la banda de conducción se crea un hueco (carga eléctrica positiva), entonces se cumple la siguiente igualdad

$$\Delta n \approx \Delta p \quad (6)$$

De acuerdo a este modelo, se puede apreciar que existe un estrecho intervalo de valores de temperatura de operación del sistema, que en lo sucesivo se denominará *ventana de temperatura*, (TW, por sus siglas en inglés), para el cual se maximiza la respuesta catalítica. En el intervalo de temperatura TW, la película delgada puede ser usada como detector del gas reactivo  $R$ . Este funcionamiento es evidente en las reacciones (2) y (1). Si la temperatura de operación  $T_0$  es demasiado baja, el producto de las especies reactivas no se desorberá en las reacciones de desorción (2d), quedando este sitio catalítico contaminado e inservible para futuras reacciones; mientras que si  $T_0$  es demasiado alta, el gas de sensado  $A$  no será adsorbido, de acuerdo con la reacción (1a), y, a la vez, puede no ser adsorbido el gas reactivo de acuerdo a la reacción (2a). De hecho, de acuerdo al modelo, el proceso sólo se lleva a cabo si las reacciones (2d) y (1a) no están limitándolo. El sistema perderá su operación sensora si la temperatura de operación está fuera de la TW, porque la reacción (2d) se convierte en la limitante inferior de la TW y (1a) se convierte en la limitante superior de la TW, debido a que los sitios  $S_A^-$  están siempre ocupados con el gas  $A$ .

En forma práctica, el efecto catalítico de las películas delgadas de óxidos metálicos permite usarlos como detectores de gases a temperaturas y concentraciones a las que aún no son de peligro. El gas propano tiene una temperatura de autoignición de  $\sim 504$  °C (904 °F) (Jackson, 1951), pero puede ser detectado a temperaturas de dispositivo menores. G. Carbajal-Franco *et al.* presentan resultados de máxima sensibilidad al propano a  $\sim 380$  °C, con películas delgadas de  $\text{SnO}_2$ , y

<sup>1</sup> Cabe señalar que la investigación de Windischmann y Mark tiene como eje central las características semiconductoras del  $\text{SnO}_2$ , por lo que el desarrollo y explicación de este tema están expuestos en términos de electrónica de estado sólido.

a  $\sim 290$  °C, con una película delgada de SnO<sub>2</sub>:Ag (Carbajal-Franco *et al.*, 2000), gracias a la acción catalítica del óxido de estaño, en el primer caso, y a la acción del óxido de estaño y la plata, en caso de mayor reducción de la temperatura de sensado.

## 2. PROCESOS CATALÍTICOS EN NANOPARTÍCULAS

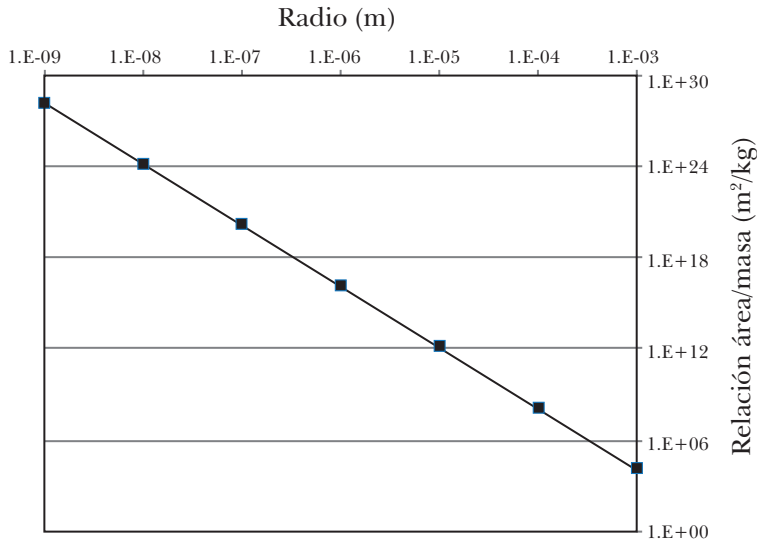
Una vez entendida la relación entre la catálisis heterogénea y la superficie del catalizador, estamos en capacidad las ventajas de preparar catalizadores formados por nanopartículas.

En las ecuaciones (1) y (2) podemos observar que la aplicación eléctrica de los catalizadores tiene que ver con la cantidad de sitios de adsorción que presenta el catalizador. Además, podemos inferir que es el intercambio electrónico mostrado en las mismas el responsable del actuar catalítico del material y que dicho intercambio puede ser usado no sólo para la detección de gases, sino que estos mismos mecanismos se pueden usar para explicar el comportamiento catalítico de los óxidos metálicos. Estas suposiciones fueron estudiadas por J. Haber y presentadas en un simposio de la American Chemical Society (Haber, 1985). En este trabajo, Haber presenta una compilación de resultados de experimentos con los que concluye que las reacciones catalíticas de oxidación están divididas en dos: oxidación electrofílica, a través de la activación del oxígeno, y oxidación nucleofílica, en la cual la activación de la molécula de hidrocarburo (elemento reactivo) es el primer paso, seguido de la abstracción del hidrógeno y de la inserción nucleofílica del oxígeno. También concluye que la interacción dinámica del catalizador con la fase gaseosa depende de la geometría de la superficie, en la cual puede haber cambios, con lo que se puede modificar la selectividad reactiva del catalizador.

Siendo la superficie del material uno de los parámetros importantes, en términos de las propiedades catalíticas, es deseable obtener catalizadores que presenten la mayor superficie expuesta, ya que estará disponible para las reacciones catalíticas.

Una medida práctica de la superficie expuesta de un material es la relación área/masa [ $\text{m}^2/\text{Kg}$ ]. Entre más grande sea el valor de ésta, más área expuesta tendrá el material y, por ende, mayor número de sitios catalíticos disponibles para reacciones.

La Figura 5 muestra la gráfica de la relación área/masa en función del radio de partículas ideales esféricas hechas de SnO<sub>2</sub>. Supone partículas que están dispersas y que no existe contacto entre ellas.



**Figura 5.** Relación área/masa de partículas ideales esféricas de SnO<sub>2</sub> que no están en contacto entre sí.

Al analizar la Figura 5, resulta evidente que a menor radio de la partícula de SnO<sub>2</sub> se obtienen relaciones área/masa mucho mayores. Un catalizador compuesto de partículas de 100 nm de radio presentará una relación área/masa de, aproximadamente,  $1.48 \times 10^{20}$  m<sup>2</sup>/Kg, equivalente a  $2 \times 10^{16}$  campos de fútbol soccer por kilogramo de SnO<sub>2</sub>; mientras que con partículas de 5 mm de radio se obtiene una relación área/masa de sólo 23.72 m<sup>2</sup>/Kg, equivalente al área de una lámina de 4.87 x 4.87 m por kilogramo de SnO<sub>2</sub>.

### 3. PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS POR MEDIOS QUÍMICOS

Existen muchas formas de preparar partículas con dimensiones nanométricas. Los métodos físicos producen nanopartículas que son estables termodinámicamente y presentan poco control de las propiedades estructurales del material preparado. En contraste, los métodos de síntesis química proveen un método con una cantidad y variedad tal de parámetros que permiten el diseño y, en ocasiones, la manipulación de la estructura y composición de los materiales.

En la actualidad, el término sol-gel es el que aglutina todas las teorías y métodos alrededor de la producción de materiales nanoestructurados por síntesis química. A grandes rasgos, se puede dividir el método sol-gel de acuerdo al medio en el que se desarrollan las reacciones químicas: medio acuoso y medio no-acuoso.

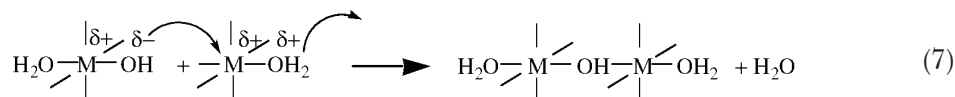
### 3.1 Producción de nanopartículas de óxidos metálicos en medio acuoso

Un gran problema de la producción de partículas es la aglomeración de las mismas, debido a la gran energía superficial asociada con la gran cantidad de superficie expuesta. El área superficial representa una contribución positiva a la entalpía del sistema.

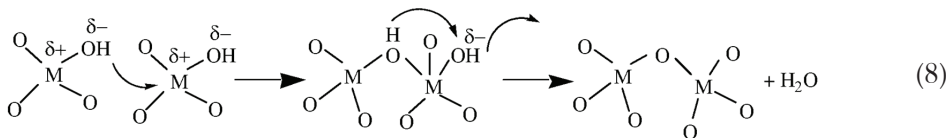
En un artículo de 2008, J. P. Jolivet *et al.* (Jolivet *et al.*, 2008) presentaron un resumen de los métodos de producción de nanopartículas por rutas químicas desarrolladas en medios acuosos. Llegan a la conclusión de que, dada la inestabilidad termodinámica de un sistema de nanopartículas, se debe trabajar bajo el conocimiento de que:

- Un sistema de partículas dispersadas con una alta energía superficial sólo puede ser estabilizado cinéticamente.
- Los polvos ultrafinos (nanoparticulados) no pueden ser producidos por rutas que involucren altas energías; sólo se pueden usar rutas de “química suave” para mantener el sistema en estado metaestable.
- Para que la preparación de nanopartículas no presente aglomeramiento, recristalización o sinterizado se necesitan aditivos y/o condiciones sintéticas que reduzcan la energía superficial.

Los óxidos metálicos se obtienen, generalmente, de la precipitación en medios acuosos de sales inorgánicas, como los nitratos, cloruros y sulfatos. En estos procesos, los cationes metálicos forman complejos *oxo* o *hidroxo*, que condensan mediante mecanismos de sustitución nucleofílica dependientes de la esfera de coordinación de los cationes. La condensación de los complejos *hidroxo* se lleva a cabo por la eliminación del agua y la consecuente formación de puentes *hidroxo*, de acuerdo a la siguiente reacción:



En el caso de complejos *oxo*, no existe la coordinación con una molécula de agua que deje al grupo, por lo que en este caso la reacción procede siguiendo un proceso asociativo de dos pasos que termina con la formación de puentes *oxo*:



El tamaño de las partículas obtenidas por precipitación esté en el rango de unos cuantos nanómetros hasta algunos micrómetros. El tamaño depende de las velocidades de nucleación y crecimiento, por lo que es importante que estos dos pasos estén bien definidos y separados para asegurar que se lleve a cabo la nucleación y que el crecimiento de la partícula sea mediante la acumulación del material remanente en solución. El *añejamiento* o *envejecimiento* de las suspensiones debe ser controlado, ya que además de lograr la estabilidad del sistema, pueden suceder cambios físicos o químicos, como el *madurado de Ostwald* (*Ostwald ripening*), que es la coerción de las partículas formadas al paso del tiempo, reduciendo el área superficial expuesta.

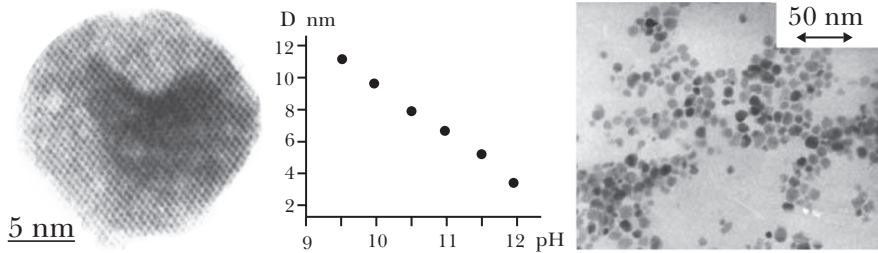
El tamaño de las nanopartículas puede ser controlado mediante dos parámetros, entre otros, que están íntimamente relacionados: las concentraciones de las soluciones de partida y el pH de las soluciones. Ambos parámetros controlan la cantidad de los reactivos en solución, su diferencia radica en la forma en la que están medidos prácticamente y el control que proporciona cada uno.

En términos de la concentración de los reactivos, el procedimiento que se sigue consta, en la preparación, de las cantidades de soluciones a concentración controlada y su adición a velocidad, casi siempre, constante. Los resultados obtenidos presentan una gran reproductibilidad y pueden ser escalados con relativa facilidad. La separación y control de las fases de nucleación y crecimiento se controlan variando la velocidad de adición de las soluciones.

La preparación de nanopartículas de óxidos metálicos en medio acuoso muchas veces es seguida de un tratamiento térmico que permita la eliminación del agua dentro de la muestra, así como de una oxidación total, en caso de que las nanopartículas obtenidas sean un material hidróxido. El tratamiento térmico debe ser controlado con precisión para evitar el cambio de fase o la coerción en estado sólido de las partículas.

El segundo método básico de control para la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos es mediante el control del pH del sistema acuoso en donde se lleva a cabo la precipitación de las partículas. Éste se logra añadiendo un ácido o base inorgánica compatible con la sal metálica. J. P. Jolivet *et al.* (Jolivet *et al.*,

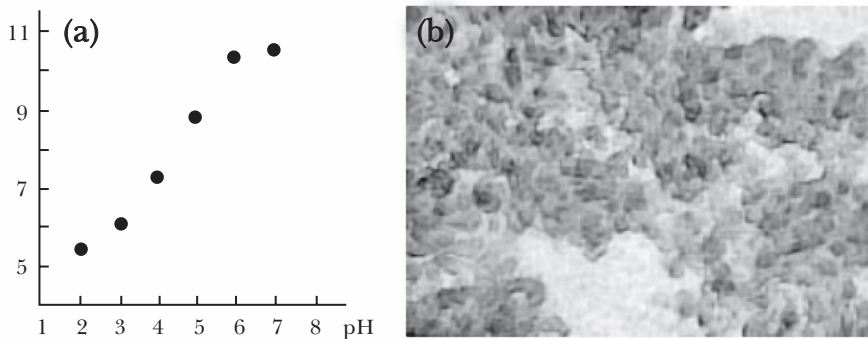
2008) muestran (véase figuras 6 y 7) la dependencia del tamaño promedio de partícula en el pH de la solución de precipitado. En la Figura 6 se muestra la relación inversamente proporcional que muestran el pH y el tamaño de nanopartículas de magnetita.



**Figura 6.** Imágenes de microscopía electrónica de partículas de magnetita sintetizadas por precipitación en agua y la variación del tamaño de partícula contra el pH de precipitación.

**Fuente:** Jolivet *et al.*, 2008: 299.

La relación existente entre el tamaño de partícula y el pH de precipitación es de origen termodinámico y dependiente de los reactivos empleados. En la Figura 6 se añadió una base acorde a la sal de hierro empleada para elevar el pH de la solución y localizar su rango de pH entre 9 y 12. En la Figura 7 se muestra la relación directamente proporcional existente entre el tamaño de partícula de dióxido de titanio y el pH de la solución de precipitación, a la cual se le agregó un ácido que bajó el pH a valores de entre 1 y 8.



**Figura 7.** a) Tamaño promedio de nanopartículas de anatóxido,  $\text{TiO}_2$ , sintetizadas a diferentes pH. b) Imagen electrónica de nanopartículas sintetizadas a pH 5.

**Fuente:** Jolivet *et al.*, 2008: 299.

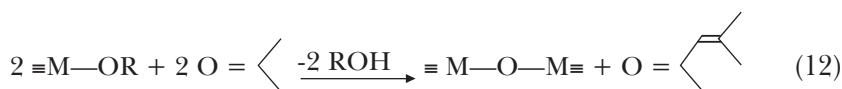
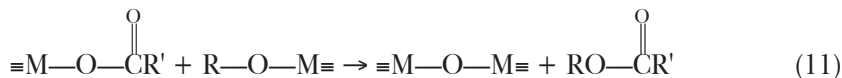


Los enlaces iónicos y la acidez del medio alteran el equilibrio de cargas de los grupos hidroxilados superficiales, con la consecuente alteración de la carga electrostática superficial de la partícula. Esto produce un cambio en la tensión de interface  $\gamma$  entre la solución y las partículas, debido al cambio de composición química que, finalmente, resulta en una disminución de la entalpia libre de formación, con el consecuente aumento del área superficial del sistema.

### 3.2 Producción de nanopartículas de óxidos metálicos en medio no acuoso

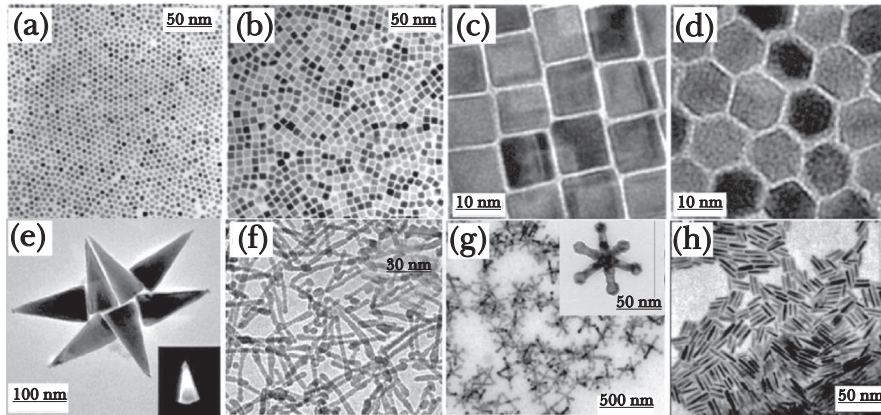
La principal desventaja de la precipitación en medio acuoso es la falta de control en la aglomeración de las nanopartículas, factor que puede ser controlado al realizar la precipitación en solventes orgánicos y excluyendo el agua.

Generalmente, los precursores son sales metálicas inorgánicas o un material metal-orgánico, como los alcóxidos y los acetilacetonatos (Niederberger, 2007). Niederberger propone cuatro pasos básicos de condensación para la obtención de nanopartículas:



La reacción (9) es la eliminación del alquil-aldehído, (10) es por eliminación del éter, (11) la del éster y la reacción (12) es la condensación de tipo aldol. Estas reacciones no son únicas, sino las básicas que pueden llevar a una comprensión elemental del proceso, ya que se puede usar, p. ej., ciclos aromáticos, algunos de los cuales también son presentados por Niederberger.

La complejidad de las moléculas y reacciones orgánicas hacen que el proceso de obtención sea mucho más lento que en medio acuoso, proporcionando así la ventaja de un mejor control de las reacciones, al no suceder de forma casi simultánea como en la química inorgánica. Esta característica también se refleja en la complejidad de las estructuras que se pueden obtener por medio de reacciones químicas orgánicas (véase Figura 8).



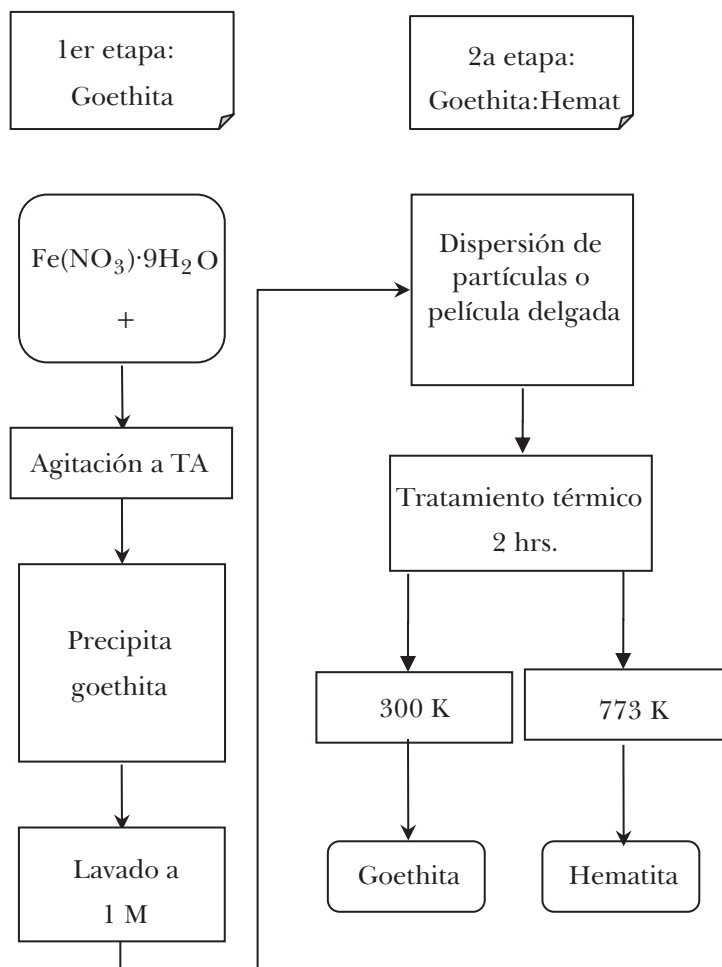
**Figura 8.** Imágenes TEM de: (a) nanopartículas esféricas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 8 nm usadas como semilla. (b) Nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de forma cúbica. (c) Nanopartículas de forma cúbica y (d) poliédricas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . (e) Nanocristales cónicos de ZnO (*inserto*, imagen TEM de campo oscuro de uno de los cristales). (f) Nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . (g) Nanopartículas de múltiples extremidades de MnO (*inserto*, nanopartícula con seis extremidades). (h) Nanobastones de óxido de tungsteno.

**Fuente:** Niederberger, 2007: 793.

Además de las dos posibilidades presentadas en términos del medio de precipitación, existe una tercera posibilidad: medios mixtos. En éstos, una mezcla adecuada de solventes orgánicos y agua puede proporcionar las bondades de ambas rutas a la síntesis de las nanopartículas.

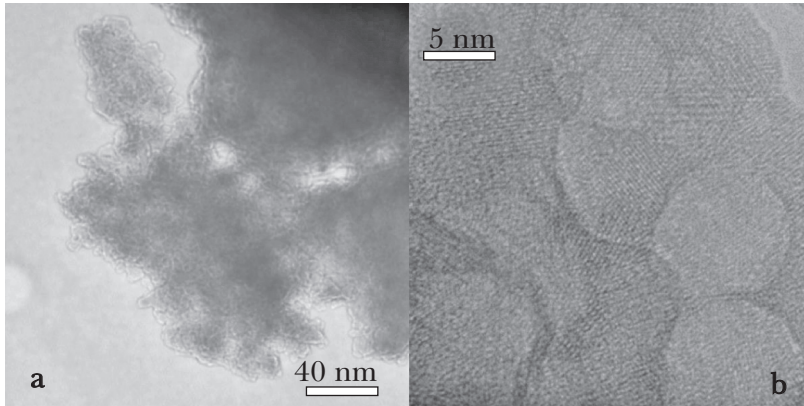
#### 4. PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL

Los óxidos de hierro son un material muy abundante y de los cuales existen más de 10 fases entre óxidos e hidróxidos. La forma más sencilla de obtener óxido de hierro mediante precipitación en medio acuoso (véase Figura 9) se puede dividir en dos etapas: obtención de nanopartículas de goethita en suspensión y su dispersión o depósito en película delgada para recibir tratamiento térmico y obtener goethita o hematita, que es la fase alfa del óxido de hierro (Carbajal Franco, 2004).

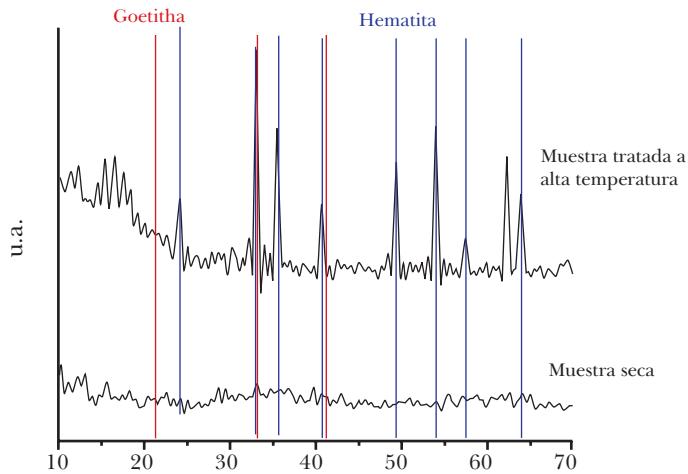


**Figura 9.** Preparación de nanopartículas de goethita y hematita por método sol-gel. Las nanopartículas resultantes están fuertemente aglomeradas, dada la alta energía superficial de los óxidos/hidróxidos de hierro.

La figura 10a presenta una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de goethita obtenida por precipitación en medio acuoso a concentración controlada y tratamiento térmico a 300 K (Carbajal-Franco, 2011). El análisis de rayos X de la muestra no presenta indicios de planos cristalográficos (Figura 11), pero un amplificación de TEM muestra la existencia de nanopartículas con diámetros cercanos a los 5 nm (Figura 10b).



**Figura 10.** Imágenes de TEM a diferente escala de nanopartículas de goethita obtenidas por precipitación y secada a 300 K por 1 hr. (Carbajal Franco, 2011).

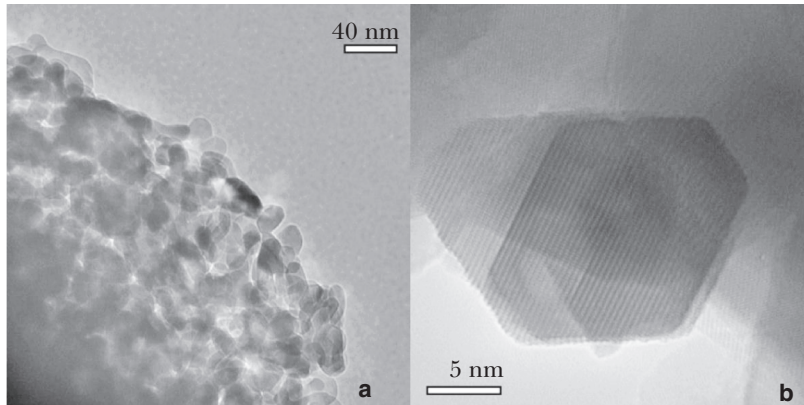


**Figura 11.** Espectros de rayos X de muestras en polvo seco (tratamiento térmico a 300 K) y de polvo tratado a alta temperatura (773 K).

Véase Figura 31 en página XVI del anexo de color.

Como resultado de la aplicación de un tratamiento térmico a 773 K durante dos horas al material mostrado en la Figura 10 se logra el cambio de fase del hidróxido de hierro a hematita, a la vez que aumenta efectivamente el ordenamiento cristalográfico de largo alcance, obteniéndose nanopartículas de mayor

tamaño y que ya presentan picos característicos en el espectro de rayos X de la Figura 11. En la Figura 12a se observa la aglomeración de nanopartículas de hematita que, en la mayoría, presentan diámetros cercanos a los 30 nm y que aún presenta remanentes de material, con dimensiones cercanas a los 5 nm, pero con una estructura cristalográfica perfectamente definida (Figura 12b).



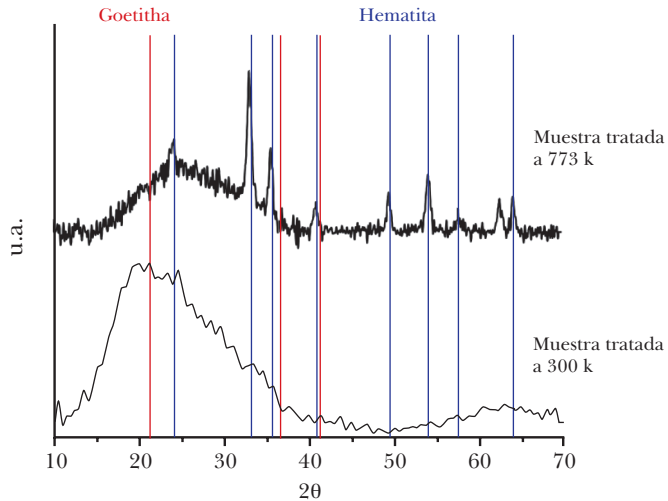
**Figura 12.** Imágenes de TEM a diferente escala de nanopartículas de hematita obtenidas por el tratamiento térmico a 773 K por 2 hr de nanopartículas de goethita.

**Fuente:** Carbajal Franco, 2011.

Una forma de modificar las propiedades de las nanopartículas es la adición de compuestos químicos que limiten o modifiquen la formación del material de interés durante su síntesis o que reaccionen con las nanopartículas ya sintetizadas. Bajo la segunda premisa, se experimentó con la adición de ácido acético (AcOH) a la goethita antes de su tratamiento térmico (último paso de la primer etapa mostrada en el diagrama de la Figura 9). Se eligió el AcOH ya que al ser un ácido orgánico débil se esperaba que la cinética de su reacción con el hidróxido de hierro fuera lenta y no llevara al material a su destrucción total. En la Figura 13 se muestra el espectro de rayos X para muestras de goethita y hematita que fueron adicionadas con AcOH al 0.5% en volumen.

El material tratado a alta temperatura se indexó como hematita, mientras que en la muestra tratada a baja temperatura no se encuentran picos angostos que puedan indicar orden cristalográfico. Pero después de extraer la línea de base por varios métodos se encontró que el pico ancho, ubicado entre 15° y 30°, no desaparecía del todo, a menos que se hiciera manualmente. Este pico, generalmente, se atribuye al sustrato utilizado (vidrio), pero el pico debido al sustrato en estas

muestras se encuentra entre  $20^\circ$  y  $35^\circ$  (ver el pico en la muestra tratada a alta temperatura, se dejó en forma intencional con fines de comparación).

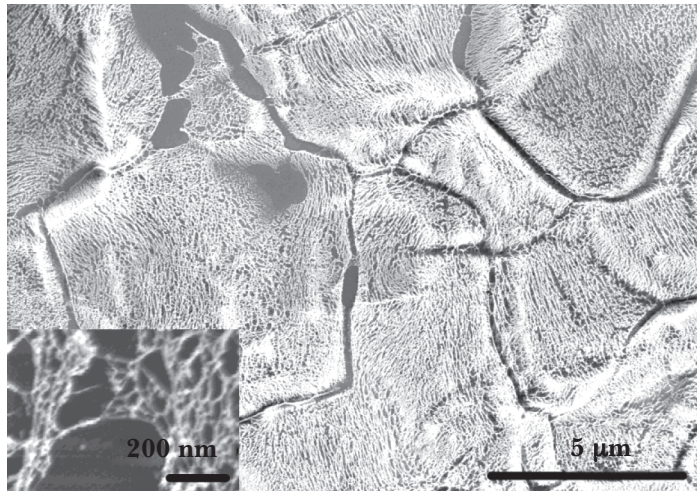


**Figura 13.** Espectros de rayos X de muestras adicionadas con AcOH y tratamientos térmicos a 300 K y 773 K.

Véase Figura 32 en página XVI del anexo de color.

Al identificar los planos cristalográficos presentes en la goethita, se encontró que el plano de más grande dimensión se encuentra prácticamente al centro del pico ancho, la desviación a la derecha mostrada en el espectro de rayos X se atribuye al pico debido al sustrato. Este pico concuerda con las observaciones hechas por TEM (Figura 10b), en las que se observa que existen planos cristalográficos definidos en el material. Este hecho, que no se presentó en los rayos X de las muestras que no fueron adicionadas con AcOH, se puede explicar después de analizar los análisis de SEM (Figura 14).

En la imagen de SEM se puede observar que existe una capa similar a una *malla* cubriendo el material. En el inserto se puede observar que esta malla está compuesta por nanopartículas. Esto nos lleva a concluir que el AcOH propicia el desprendimiento de nanopartículas del volumen del material, permitiendo que se orienten y puedan reflejar una cantidad tal de rayos X que pueden ser detectados a pesar de su corto alcance de ordenamiento, dando como resultado el pico ancho mostrado en la Figura 13.



**Figura 14.** Muestra de goethita con 0.5% vol. de AcOH añadido. *Inserto:* muestra la nanoestructura de la malla que cubre la superficie del material.

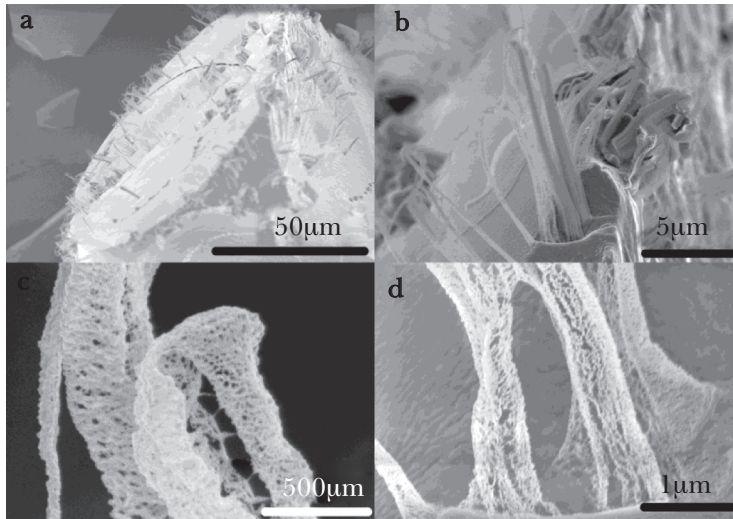
**Fuente:** Carbajal Franco *et al.*, 2010: 988.

Al añadir una mayor cantidad de AcOH se logra que se desprendan nanopartículas a mayor velocidad, lo que propicia la formación de nanolistones y nanoredes sobre la superficie del material (Figura 15).

Al aumentar la cantidad de AcOH añadido (se experimentó con concentraciones de hasta 16% vol.), se obtuvieron materiales que presentaban alta nanoporosidad.

Las nanoestructuras observadas en las imágenes de SEM se atribuyen a la lenta disolución del hidróxido de hierro amorfo existente entre las nanopartículas observadas en la Figura 10b. Este proceso es limitado por la baja concentración del AcOH, lo que ocasiona que las nanopartículas logren cierta movilidad, sin desprenderse del todo de, al menos, una nanopartícula vecina, que al abandonar la partícula de origen *jala* a la nanopartícula a la que permanece ligada, obteniéndose así la nanoestructura. La diferencia entre la nanored que cubre a la partícula de la Figura 14 y las nanoredes que se desprenden de la partícula, en la Figura 15, se atribuye a que al existir mayor cantidad de AcOH, existe mayor cantidad de nanopartículas *libres* para abandonar el material sin perder del todo el vínculo con, al menos, una nanopartícula vecina.

En cuanto a la investigación pertinente a las reacciones en medios no acuosos, se optó por un medio mixto agua-alcohol isopropílico para la obtención de na-



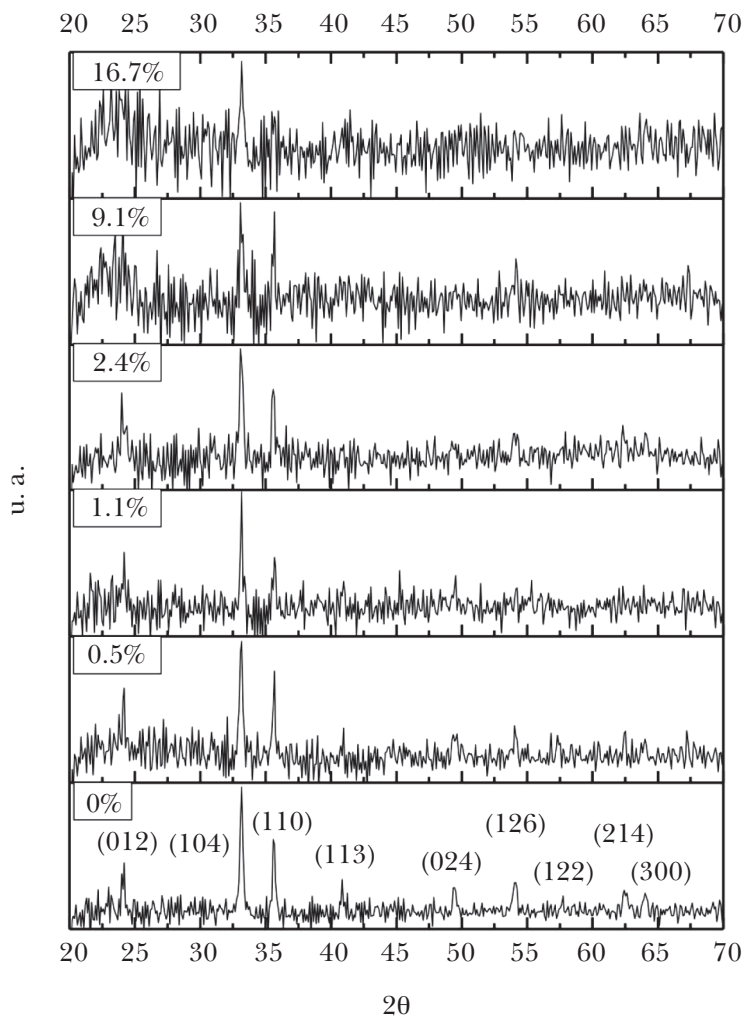
**Figura 15.** Muestra de goethita con 1.1% vol. de AcOH añadido. (a) Nanoestructuras 1D que crecen perpendiculares a la superficie de la partícula. (b) Las estructuras son tubulares con paredes similares a la nanomalla encontrada en las muestras con AcOH añadido a 0.5% vol. (c) La punta de las estructuras es semicircular; se contrae bajo la acción del haz electrónico. (d) Base de las nanoestructuras, se observa cómo éstas salen de la partícula.

nopartículas de hematita (Carbajal-Franco *et al.*, 2013). Las nanopartículas se prepararon siguiendo los pasos del método acuoso, con la diferencia de que las sales metálicas fueron disueltas en alcohol isopropílico (IsOH). Se estudió el efecto del añejamiento por una semana de los soles obtenidos, así como la modificación de la nanoestructura, debido a la adición de AcOH. El estudio de las nanopartículas se realizó después de depositarlas por centrifugado sobre sustratos de silicio monocristalino.

Las muestras añejadas por una semana y sometidas a un tratamiento térmico de 773 K presentan una estructura cristalográfica que se indexó como hematita, sin importar la cantidad de AcOH añadido (Figura 16). La aparente falta de estructura cristalina de la muestra con 16.7% vol. de AcOH añadido no es otra cosa más que la disminución de material depositado sobre el sustrato. Esto se confirmó mediante imágenes de SEM, en las que se observa una cobertura uniforme del material, a diferencia de las muestras con baja concentración de AcOH que mostraban la superficie cuarteada. También se calculó el tamaño de cristal de todas las muestras mediante la fórmula de Scherrer (Patterson, 1939), utilizando el pico



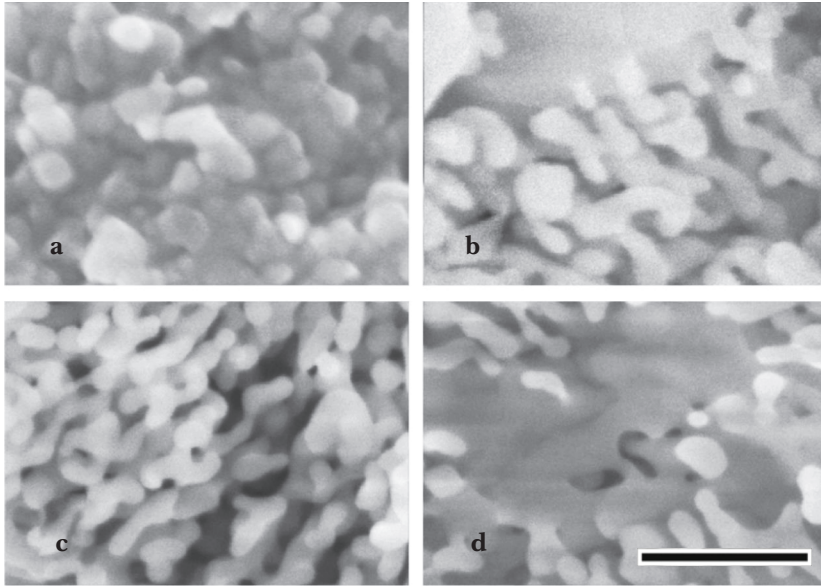
correspondiente al plano cristalográfico y se comprobó que es prácticamente el mismo para las seis muestras.



**Figura 16.** Espectros de rayos X de muestras preparadas en un medio mixto  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{IsOH}$  y con  $\text{AcOH}$  añadido a las concentraciones indicadas.

**Fuente:** Modificado de Carbajal Franco *et al.*, 2013: 4581.

El análisis de SEM de las muestras preparadas en un medio mixto se presenta en la Figura 17, junto con una imagen de una muestra preparada en medio acuoso, que muestra nanopartículas sumamente aglomeradas.



**Figura 17.** Muestras de hematita depositadas por centrifugado sobre sustratos de silicio y añejadas por una semana. a) Muestra preparada en medio acuoso. b) Muestra preparada en medio mixto agua-IsOH. c) Medio mixto y 1.1 %vol. de AcOH. d) Medio mixto y 2.4 %vol de AcOH. La barra de escala mide 200 nm y aplica a todas las imágenes.

**Fuente:** Carbajal Franco *et al.*, 2013: 4581.

En la Figura 17a se observa una muestra clásica de hematita, obtenida por precipitación en medio acuoso; la aglomeración es característica de reacciones inorgánicas dada la rapidez con las que éstas evolucionan. Cuando se modifica el medio de suspensión y se agrega un componente orgánico (IsOH, en este caso), se obtienen partículas de tamaño similar a las obtenidas en medio acuoso, pero con mejor dispersión (Figura 17b). Agregar un ácido suave en el sistema modifica la nanoestructura; dependiendo de la cantidad agregada, se puede lograr una mejor dispersión (Figura 17c) y en demasía puede llevar a la corrosión del material (figura 17d).

## CONCLUSIÓN

La importancia de los procesos catalíticos en la industria, economía y vida diaria los hacen sujeto de continua y creciente investigación en búsqueda de mejora de sus propiedades. La reducción a escala nanométrica es sólo uno de los pasos que se deben dar para lograr estas mejoras.

En la actualidad, un medio de control de la nanoestructura que ha probado ser efectivo es la preparación por métodos químicos de los catalizadores nanoestructurados, dada la demostrada capacidad de control que poseen al poder variar diferentes parámetros que conducen a la modificación de las propiedades, tanto físicas como químicas del material.

El camino ya está siendo andado en todo el mundo, pero no se ve su fin. Lo hecho hasta ahora es sólo una parte que nos ayuda a vislumbrar nuevos procesos para mejorar los materiales y su desempeño en pro de mejores condiciones de vida. A pesar de que los medios acuosos de precipitación parecen ya completamente estudiados, aún existen variables que se pueden manipular. La química orgánica involucrada en la precipitación en medios no acuosos tiene incontables rutas, llenas de bifurcaciones que, de alguna u otra forma, modificarán las propiedades de las nanopartículas que se precipiten. Y existe siempre, como ya se mencionó anteriormente, la posibilidad de combinar ambas rutas de síntesis, con la finalidad de obtener las bondades de cada área de la química.

La tarea ahora es tomar las bases que ya existen y explorarlas hasta encontrar la ruta o combinación que nos provea de los materiales catalíticos nanoparticulados capaces de resolver el problema dado.

## REFERENCIAS

- Berzélius, J. J. (1836). "Quelques Idées sur une nouvelle Force agissant dans les Combinaisons des Corps Organiques". En *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 61, 146-151.
- Carbajal Franco, G.; Tiburcio-Silver, A.; Domínguez, J. M. y Sánchez Juárez A. (2000). "Thin film tin oxide-based propane gas sensor". *Thin Solid Films*, 373, 141-144.
- Carbajal Franco, G. (2004). "Preparación por métodos químicos y caracterización de películas de ferrite, para su uso como detectores de gases". Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias. México: Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.
- Carbajal Franco, G. y Ramana, C. V. (2010). "Synthesis and structural characterization of Fe-O nanonetworks". *J. Vac. Sci. Technol. A*. 28(4), 984-988.

- Carbajal Franco, G. (2011). "Preparation and Characterization of Iron Oxide and Hydroxide Based Nanomaterials for Photocatalytic Water Splitting". Disertación para obtener el grado de Doctor en Filosofía. Texas: Universidad de Texas en El Paso.
- Carbajal Franco, G.; Eastman, M. y Ramana, C. V. (2013). "Structure and optical properties of iron oxide films prepared by a modified wet-chemical method". *Ceramics International*, 39, 4581-4587.
- Davy, E. (1817). "On a new Fulminating Platinum". En *Phil. Transactions*, s. v., 136-157.
- Davy, H. (1817). "Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame". En *Phil. Transactions*, s. v., 77-85.
- Davy, E. (1820). "On some combinations of Platinum". En *Phil. Transactions*, s. v., 108-125.
- Engel, T.; Reid, P. y Heher, W. (2006). *Química física*. Madrid: Pearson Educación.
- Jackson, J. L. (1951). "Spontaneous ignition temperatures". *Industrial and Engineering Chemistry*, 43(12), 2869-2870.
- Haber, J. (1985). "Catalysis by Transition Metal Oxides". En R. Grasselli (coord.), *Solid State Chem. Catal.*, Washington, D.C.: ACS Symposium Series.
- Jolivet, J. P.; Cassaignon, S.; Chanéac, C.; Chiche, D. y Tronc, E. (2008). "Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry". *J. Sol-Gel Science and Technology*, 46, 299-305.
- Moseley, P. T. (1987). *Solid State Gas Sensors*. Londres: Adam Hilger.
- Niederberger, M. (2007). "Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles". *Accounts of Chemical Research*, 40(9), 793-800.
- Patterson, A. L. (1939). "The Scherrer Formula for X-Ray Particle size Determination". *Physical Review*, 56, 978-982.
- Windischmann, H. y Mark, P. A. (1979). "A Model for the Operation of a Thin-Film SnO<sub>x</sub> Conductance-Modulation Carbon Monoxide Sensor". *J. Electrochem. Soc. S. State Sci. Tech.*, 126(4), 627-633.

### **Gonzalo Martínez Barrera**

Doctorado por la UNAM. Realizó una estancia posdoctoral en la Universidad del Norte de Texas. Miembro del SNI y Perfil PROMEP. Miembro de comités editoriales internacionales. Actualmente realiza investigaciones sobre materiales compuestos y su modificación mediante el uso de la radiación gamma.

### **Dora Alicia Solís Casados**

Doctor en Ciencias Químicas por la UNAM, unidad de investigaciones en Catálisis. Nivel II del SNI y Profesor de Tiempo Completo de la UAEM. Línea de investigación: ciencia de materiales enfocada en la síntesis y caracterización de materiales catalíticos en forma de películas delgadas y/o polvos nanoestructurados.

### **Enrique Viguera Santiago**

Profesor de la UAEM. Realizó estudios de Física, maestría y doctorado en Ciencia de Materiales en la BUAP y una estancia posdoctoral en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Líneas de investigación: síntesis y caracterización de materiales con propiedades eléctricas modificadas para aplicaciones en sensado de vapores.

El presente libro de investigación tiene como objetivo difundir a la comunidad estudiantil de nivel licenciatura y posgrado, principalmente, algunos temas de actualidad en el campo de Ciencia de Materiales, para motivarla e interesarla en esa área tan importante. Se espera también que el libro sea de utilidad para estudiantes de posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales o áreas afines.

Para ello se presenta una selección de 12 capítulos en los que contribuyeron investigadores de las siguientes instituciones: Universidad Autónoma del Estado de México, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Instituto Tecnológico de Toluca y Universidad Nacional Autónoma de México. Los temas de esta obra se encuentran relacionados con polímeros y sus compuestos, nanoestructuras metálicas y óxidos metálicos.

ISBN: 978-607-9426-28-6



9 786079 126286



Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados



UAEM | Universidad Autónoma del Estado de México