



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

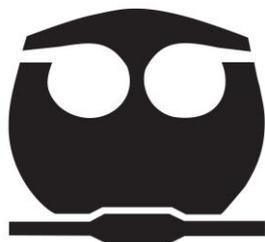
FACULTAD DE QUÍMICA

“ANÁLISIS DE LOS FACTORES MÁS DETERMINANTES
PARA LA OBTENCIÓN DE EMULSIONES PICKERING EN LA
POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A
MARICRUZ SOLIS LÓPEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Francisco López-Serrano R.

Vocal: Juan Mario Morales Cabrera

Secretario: Ma. Guadalupe Lemus Barajas

1er.Suplente: Eduardo Vivaldo Lima

2do.Suplente: José Luis López Cervantes

Tema desarrollado en el Dpto. de Ing. Química. Fac. de Química. UNAM, Conjunto D y E; Laboratorio 324B.

Asesor del tema

DR. FRANCISCO LÓPEZ-SERRANO RAMOS

Sustentante

MARICRUZ SOLIS LÓPEZ

A MIS PADRES,

“DE CUYOS AUTÉNTICOS CABELLOS GRISES YO SOY UNA DE LAS PRINCIPALES CAUSAS”-ISAAC A.

LES AGRADEZCO TANTO POR ABRIRME A NUEVOS CAMINOS Y AÚN MÁS POR SIEMPRE DARME TODO, PRINCIPIOS Y VALORES QUE ME FORMAN COMO PERSONA, APOYO EN MIS PEORES ERRORES, PERO PRINCIPALMENTE POR ESTAR CONMIGO INCONDICIONALMENTE. NUNCA ME FALTEN.

A MI FAMILIA Y AMIGOS,

POR TODAS LAS VIVENCIAS COMPARTIDAS Y APOYO.

A RUBEN,

SIN SABER DE QUE SE TRATABA, AHORA CAMINAMOS HACIA UNA MISMA DIRECCIÓN, COMO DESDE UN INICIO. TE AGRADEZCO, POR TANTO, PERO ¿POR DÓNDE EMPIEZÓ? POR LA PRIMERA CAMINATA, SONRISA, CANCIÓN O POR EL PRIMER SUEÑO Y ABRAZO...TE AMO.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Francisco López-Serrano Ramos, por su tiempo y valiosos comentarios.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima y al Dr. Alberto Rosas Aburto, por su apoyo técnico otorgado en el laboratorio de ingeniería en reactores de polimerización, 324B.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI), por su servicio a la investigación en la técnica por microscopia electrónica de transmisión por el Q. Rafael Iván Puente Lee.

Al programa de becas para titulación de la UNAM, por el apoyo económico brindado a través del programa de Egresados 2018-2019.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, DGAPA-UNAM proyecto PAPIIT IN114018.

ÍNDICE GENERAL

ACRÓNIMOS	1
ÍNDICE DE FIGURAS	2
ÍNDICE DE TABLAS	5
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	6
1.1 PREÁMBULO	6
1.2 OBJETIVOS	7
1.3 ESTRUCTURA DE LA TESIS	8
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	9
2.1 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING.	9
2.1.1 FENÓMENO DE ESTABILIZACIÓN EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING. GENERALIDADES	9
2.1.2 CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN CONVENCIONAL	15
2.1.2.1 Intervalos de polimerización	15
2.1.2.2 Mecanismos de nucleación	16
2.1.2.3 Mecanismo de formación de nanopartículas en la polimerización en emulsión Pickering	18
2.1.3 ASPECTOS DE IMPORTANCIA DENTRO DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING	23
2.2.3.1 Sílice	23
2.2.3.2 Iniciador	28
2.2.3.3 (Co)-monómeros	29
2.2.4 FACTORES QUE DETERMINAN LA ESTABILIDAD EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING	30
2.2.4.1 Influencia de la distribución del tamaño de partícula	30
2.2.4.2 Influencia del pH	32
	34

CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS EN LAS POLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN PICKERING	34
3.1.1 REMOCIÓN DE INHIBIDOR DEL MONÓMERO (STY)	35
3.1.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN AMORTIGUADORA	36
3.2 POLIMERIZACIÓN	37
3.2.1 PRE- EMULSIÓN	37
3.2.2 SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE POLÍMERO	37
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE POLÍMERO	40
3.3.1 TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA	40
3.3.2 CONVERSIÓN POR GRAVIMETRÍA	41
3.3.3 MORFOLOGÍA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	42
3.4 SEGUIMIENTO DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING POR GRAVIMETRÍA Y ESPECTROSCOPIA RAMAN	43
3.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	44
3.5.1 TERMOGRAVIMETRÍA	44

CAPÍTULO IV ANÁLISIS Y RESULTADOS

4.1 PRIMERA PARTE: EXPERIMENTACIONES PRELIMINARES EN LA SÍNTESIS DE EMULSIONES PICKERING	46
4.2 SEGUNDA PARTE: FACTORES EN LA DETERMINACIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING.	52
4.2.1 INTERPRETACIÓN DE FENÓMENO DE ADSORCIÓN DE PEGMA Y CTAB EN LA SUPERFICIE DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE (LDX AM)	52
4.2.2 DESEMPEÑO Y FUNCIÓN DE LOS COMPONENTES EN LA FORMULACIÓN DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN	59
4.2.3 ANÁLISIS TÉRMICO DE LAS POLIMERIZACIONES EN EMULSIÓN	70
4.3 TERCERA PARTE: SEGUIMIENTO DE LA CINÉTICA DE LA COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING POR ESPECTROSCOPIA RAMAN Y GRAVIMETRÍA	72
4.3.1 POLI(STY-CO-4VP-CO-VBS) CON MODIFICADOR DE SÍLICE (PEGMA)	72

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

REFERENCIAS

APÉNDICE 1

ACRÓNIMOS

STY	Estireno
APS	Persulfato de amonio
AIBN	Azobisisobutironitrilo
VP	4-Vinilpiridina
VBS	4-Vinil bencén sulfonato de sodio
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
HDQ	Hidroquinona
CMC	Concentración micelar crítica (Mm)
HD	Hexadecano
PEG	Poli(etilenglicol)
PEGMA	Poli(etilenglicol) metil éter metacrilato
LDX AM	Sílice coloidal Ludox AM
LDX CL	Sílice coloidal Ludox CL

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Mojabilidad de partículas sólidas en la interfase O/W (Binks, 2002).	11
Figura 2.2	Procesos desestabilizantes en un sistema de emulsión (Tadros, 2016).	12
Figura 2.3	Comportamientos de la rapidez en la polimerización en emulsión. (O'dian, 2004).	15
Figura 2.4	Mecanismos de nucleación en la polimerización en emulsión (Van Herk, 2005).	17
Figura 2.5	Esquema del proceso de pre-emulsión en la preparación de emulsiones Pickering (Zhang et al., 2012).	19
Figura 2.6	Propuesta esquemática de la formación de nanopartículas híbridas (Zhang et al., 2012).	20
Figura 2.7	Formación de nanopartículas híbridas con uso de CTAB (Zhou et al., 2012).	21
Figura 2.8	Formación de nanopartículas híbridas con Poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA) (Monégier du Sorbier et al., 2014).	22
Figura 2.9	Nanopartículas híbridas por modificación en presencia de tensoactivo y polímeros (Reclusa et al., 2001).	23
Figura 2.10	Estructuras de las nanopartículas de sílice LUDOX®.	27
Figura 2.11	Comportamiento de la distribución de tamaño de gota en emulsiones Pickering (Chevalier et al., 2013).	31
Figura 3.1	Balanza de humedad MB35 y potenciómetro Oakton pH tutor Benchtop.	37
Figura 3.2	Montaje de las polimerizaciones en un baño agitado de temperatura controlada y un reactor por lotes.	38
Figura 3.3	Zetasizer Nano-ZS2000 por Malvern Instruments Ltd.	41
Figura 3.4	Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010.	43
Figura 3.5	Equipo de análisis térmico TGA550.	45
Figura 4.1	Gráfico de la estructura de organización en la sección de análisis.	46
Figura 4.2	Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH3.10.	47
Figura 4.3	Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno E ₂ .	48
Figura 4.4	Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH7.3.	49
Figura 4.5	Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH7.7	49
Figura 4.6	Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH7.5	50
Figura 4.7	Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH7.1.	51
Figura 4.8	Esquema simplificado de la formación de monocapa y bicapa cuando la concentración de CTAB incrementa en la superficie de las nanopartículas de sílice por efecto de adsorción (Liu et al., 2013).	53

Figura 4.9	Efecto de floculación por el incremento de CTAB en la interfase de nanopartículas de sílice/agua (Liu et al., 2013).	54
Figura 4.10	Descripción del proceso de descomposición en el TGA de PEGMA y LDX AM con PEGMA.	58
Figura 4.11	Polimerización de STY en presencia de APS; se muestran los pasos que se llevan en la reacción: 1. Iniciación, 2. Propagación y 3. Terminación.	60
Figura 4.12	Esquema de reacciones de copolimerización.	61
Figura 4.13	Pre-emulsiones de las polimerizaciones de estireno (t=0). Las muestras se encuentran indicadas por el nombre del matraz como se señala en la tabla 3.5.	62
Figura 4.14	Ilustración del uso de pre-emulsión en la formación de una emulsión Pickering. La representación esquemática hace referencia a la reacción SH9.12 donde M es el monómero, (●) las nanopartículas de sílice y (↘) a la molécula correspondiente al PEGMA.	63
Figura 4.15	Micrografías de TEM de las polimerizaciones en emulsión SH9.7 y SH9.8.	65
Figura 4.16	Micrografías de TEM de las polimerizaciones en emulsión SH9.9 y SH9.10.	67
Figura 4.17	Variación del potencial zeta con relación al pH para ludox AM (Kammona et al., 2009).	68
Figura 4.18	Micrografías de TEM de las polimerizaciones en emulsión SH9.11 y SH9.12.	69
Figura 4.19	Curvas de TGA para las reacciones SH9.10-SH9.12 reportadas en la tabla 3.5.	71
Figura 4.20	Espectros de monómeros correspondientes a la síntesis Poli (STY-co-4VP-co-VBS-co-PEGMA). Nota: u.a representa unidad arbitraria.	73
Figura 4.21	Espectros Raman de la copolimerización en emulsión Pickering. Las muestras corresponden a nanopartículas de SiO ₂ modificadas con PEGMA (SH9.12). Nota: u.a representa unidad arbitraria.	74
Figura 4.22	Cinética de la polimerización en emulsión Pickering.	76
Figura 4.23	Seguimiento por espectrometría. Intensidad relativa 1619.5/986.7: los valores de conversión son por gravimetría.	77
Figura 4.24	Interacciones del tipo puentes de hidrógeno entre polímero y nanopartículas de sílice (LDX AM).	78
Figura 4.25	Monitoreo de la polimerización del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA) en emulsión Pickering.	79
Figura 4.26	Micrografías de la polimerización en emulsión Pickering.	79
Figura 4.27	Espectro del cambio de pH entre PEGMA-LDX AM. Nota: u.a representa unidad arbitraria.	82
Figura 7.1	Tamaño de partícula de la síntesis SH9.7, segunda parte del trabajo.	97

Figura 7.2	Tamaño de partícula de la síntesis SH9.8, segunda parte del trabajo.	97
Figura 7.3	Tamaño de partícula de la síntesis SH9.9, segunda parte del trabajo.	98
Figura 7.4	Tamaño de partícula de la síntesis SH9.10, segunda parte del trabajo.	98
Figura 7.5	Tamaño de partícula de la síntesis SH9.11, segunda parte del trabajo.	98
Figura 7.6	Tamaño de partícula de la síntesis de SH9.12, segunda parte del trabajo.	99
Figura 7.7	Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo 0 min del del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	99
Figura 7.8	Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 10 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	99
Figura 7.9	Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 30 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	100
Figura 7.10	Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 80 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	100
Figura 7.11	Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 100 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	100
Figura 7.12	Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 120 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	101
Figura 7.13	Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 145 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	101
Figura 7.14	Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 170 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	101
Figura 7.15	Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 190 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	102

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Lista de reactivos empleados.	34
Tabla 3.2	Preparación de buffer.	36
Tabla 3.3	Formulaciones de polimerizaciones de estireno preliminares I.	39
Tabla 3.4	Formulaciones de polimerizaciones de estireno preliminares II.	39
Tabla 3.5	Formulaciones en base 100 con respecto al monómero. Propuestas experimentales.	40
Tabla 4.1	Datos obtenidos de conversión, porcentaje de grumo y registro de pH final de las reacciones SH9.7-SH9.12.	64
Tabla 4.2	Distribuciones de tamaño para las reacciones SH9.7-SH9.12.	64
Tabla 4.3	Porcentajes de grumo de las tres repeticiones de la polimerización en emulsión Pickering (SH9.12).	75
Tabla 4.4	Porcentaje de conversión final de las tres repeticiones de la copolimerización en emulsión Pickering (SH9.12).	75
Tabla 4.5	Distribución de tamaño en el proceso de polimerización del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).	84

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Preámbulo

El entendimiento de la síntesis de polimerización en emulsión Pickering ha ido en aumento en los últimos años, no obstante que se cataloga como un proceso relativamente nuevo, a pesar de ser descrito por primera vez por Ramsden (1903), quien informa sobre la adsorción de partículas sólidas en la interfaz aire-agua, sin dar una prueba experimental que respalde su idea. Hasta 1907, recibe el nombre de emulsión Pickering en honor al químico inglés Percival Spencer Umfreville Pickering, considerándose el primer informe experimental que respalda la existencia de adsorción de partículas sólidas en gotas de aceite.

Los problemas científicos relacionados con las emulsiones de Pickering se han abordado principalmente en relación con la difícil desemulsificación del petróleo crudo en el campo de la recuperación de petróleo, presentando a menudo una emulsión Pickering agua en aceite W/O, por sus siglas en inglés, que se estabiliza muy eficientemente por la adsorción de nanopartículas sólidas de ceras y asfaltenos en la superficie de las gotas de agua (Aguilera et al., 2010). En otros ámbitos, como la industria farmacéutica, se estudia la liberación de fármacos, usando como “vehículo” nanopartículas híbridas (poliestireno/PNIPAAm-sílice). El trabajo de Sanyal et al., 2011 ha demostrado la sensibilidad a la temperatura, las propiedades controladas de liberación del fármaco de las nanopartículas sintetizadas, y su efectividad para inducir la muerte de células de cáncer de próstata humana.

La combinación de las propiedades de las emulsiones Pickering permite una amplia aplicación en alimentos (Augustin et al., 2009), catálisis (Ning et al., 2013), farmacéutica (Sanyal et al., 2011), materiales (Sanchez et al., 2011), etc.

Es importante remarcar que, dadas sus características, las emulsiones Pickering son el futuro en el desarrollo de aplicaciones innovadoras, para satisfacer distintas necesidades científicas o bien del uso común. Por lo tanto, con el propósito de encontrar procesos que contribuyan al entendimiento de la síntesis de nanopartículas híbridas, en la primera parte de este estudio, se analiza una serie de experimentaciones preliminares, que proporcionen información sobre la formulación y metodología base en las correspondientes propuestas de polimerización, que conforman la segunda parte del trabajo. Éstas polimerizaciones consideran al estireno como el monómero más importante para la obtención de nanopartículas híbridas, se elige sílice coloidal (Ludox AM) y se emplean como co-monómeros el vinil bencén sulfonato de sodio (VBS), la 4-vinil piridina (4VP), con diferentes relaciones de tensoactivo bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y la sustitución de tensoactivo por el polímero poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA). Éstos últimos se utilizaron como agentes modificadores de las nanopartículas de sílice para mejorar la compatibilidad entre las gotas de monómero/polímero de estireno con las nanopartículas de sílice, y favorecer la adsorción de éstas sobre las partículas reaccionantes. El análisis por espectrometría Raman es usado como técnica complementaria al de gravimetría en el monitoreo de conversión durante la polimerización en emulsión Pickering de estireno (tercera parte). La espectroscopía permitió dar soporte a los acontecimientos presentes en el mecanismo de adsorción entre el estireno (STY), el grupo fenilo del poliestireno y el grupo silanol.

1.2 Objetivos

El objetivo es avanzar en el entendimiento de los eventos que ocurren en el proceso de polimerización en emulsión Pickering. Establecer una relación de componentes para la obtención de nanopartículas híbridas (sílice-polímero) con agentes estabilizantes, en un proceso por lotes, manteniendo un tamaño de partícula reducido, con el propósito de obtener una mayor estabilidad y dar explicación a las interacciones presentes, con base en argumentos teóricos-experimentales, con lo

cual se propone aportar información básica para futuras aplicaciones y desarrollo de síntesis en el ámbito de nanopartículas híbridas.

1.3 Estructura de la tesis

Acorde con los objetivos planteados en la sección anterior en el capítulo 2 se presenta un resumen de la búsqueda de información. Se describe el fenómeno de estabilización en la polimerización en emulsión Pickering. Este factor es distinto al de una polimerización convencional. Se presenta la descripción generalizada del concepto de una emulsión Pickering, así como los procesos que provocan la inestabilidad de cualquier sistema en emulsión.

Así mismo, se incluye una descripción de los sucesos que ocurren a lo largo del proceso de polimerización considerando los diferentes intervalos y mecanismos de nucleación que reflejan la formación de nanopartículas híbridas.

En el capítulo 3, se detallan las experimentaciones preliminares que sirven como sustento para las subsecuentes propuestas experimentales, sus formulaciones, el desarrollo experimental y las técnicas de caracterización. En el capítulo 4, se muestran los resultados de las síntesis para la obtención de nanopartículas híbridas de poliestireno. Finalmente, en el capítulo 5 se plantean las conclusiones obtenidas y las recomendaciones para el desarrollo de trabajos afines.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Esta sección, se centra en la descripción del sistema de emulsión Pickering, la recopilación de los principios y factores que rigen su formación, como soporte para un mayor entendimiento del trabajo realizado.

2.1 Polimerización en Emulsión Pickering.

2.1.1 Fenómeno de estabilización en la polimerización en emulsión Pickering. Generalidades

Mediante la polimerización en emulsión Pickering es posible obtener una estabilidad contra cualquier fenómeno de desestabilización (coagulación, coalescencia, maduración de Ostwald), dependiendo principalmente de la formulación y en menor medida del proceso. Dado que el tamaño de gota a menudo se determina por la velocidad de agitación en el proceso de emulsificación; los agentes estabilizadores también contribuyen en gran parte a una exitosa formación de una partícula estable. Una polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo de reacción por radicales libres que conforme los núcleos de las partículas se forman y crecen en tamaño, se genera una zona interfacial aceite-agua. Por lo tanto, se requieren estabilizadores (tensoactivos y/o coloides protectores), que pueden ser físicamente adsorbidos o químicamente incorporados sobre la superficie de las partículas monómero/polímero para evitar la interacción entre las gotas de látex que deriven en una coagulación. A diferencia de una emulsión convencional, en una emulsión Pickering, se emplean nanopartículas inorgánicas/orgánicas que actúan como estabilizantes de las gotas de monómero/polímero, debido a su adsorción en la interfase agua-aceite (W/O) a partir de diferentes tipos de interacciones como: Van

der Waals, interacción electrostática, solvatación, formación de enlaces de hidrogeno, etc., dependiendo de los componentes que conformen al sistema en emulsión. Estos sistemas, libres de tensoactivos, son llamados emulsiones Pickering. En algunos casos, la presencia específicamente de tensoactivos a bajas concentraciones, en un sistema de emulsión Pickering, se emplea con el objetivo de obtener cambios en las propiedades superficiales de las partículas sólidas.

La emulsión es un fluido, formado por dos fases inmiscibles (agua y aceite). En el caso concreto de una polimerización en emulsión Pickering, el sistema contempla el uso de monómero(s) que se dispersa(n) en la fase continua, la cual usualmente es agua. También se requiere iniciador y a veces, otros aditivos (co-monómeros, sales, tensoactivos), dependiendo la formulación y la naturaleza de las partículas inorgánicas u orgánicas como sólidos estabilizadores. Algunos casos contemplan el uso de carbonato de calcio y sulfato de bario (Levine y Sanford, 1985), arcilla (Teixeira et al., 2011), óxido de grafeno (Gudarzi y Sharif, 2011), bacterias (Dorobantu et al., 2004), etc. No todos los tipos de partículas sólidas pueden ser usadas como estabilizadores por su extrema hidrofobicidad o hidrofiliidad. Este es el caso de la sílice, que se usa muy a menudo como una partícula estabilizadora, debido a su fácil acceso en una amplia variedad de modificaciones. Por encima de eso, la sílice ofrece transparencia y es relativamente inerte, lo que amplía aún más el campo de aplicación.

La adsorción de partículas sólidas, en la interfase agua-aceite, requiere una mojabilidad parcial por ambos líquidos, ya que la naturaleza hidrofílica de las nanopartículas, en el caso de sílice y la naturaleza hidrofóbica del polímero orgánico, impide la adhesión entre ambas fases y reduce la probabilidad de formar nanocompuestos híbridos. Para partículas hidrofílicas, el ángulo de contacto (θ) es $< 90^\circ$ y una parte de la superficie de la partícula reside más en el agua que en la fase aire o aceite. Para partículas hidrofóbicas, generalmente es $\theta > 90^\circ$ y la partícula reside más en el aire o en aceite que en el agua (Binks, 2002). La mojabilidad de partículas sólidas se representa en la figura 2.1.

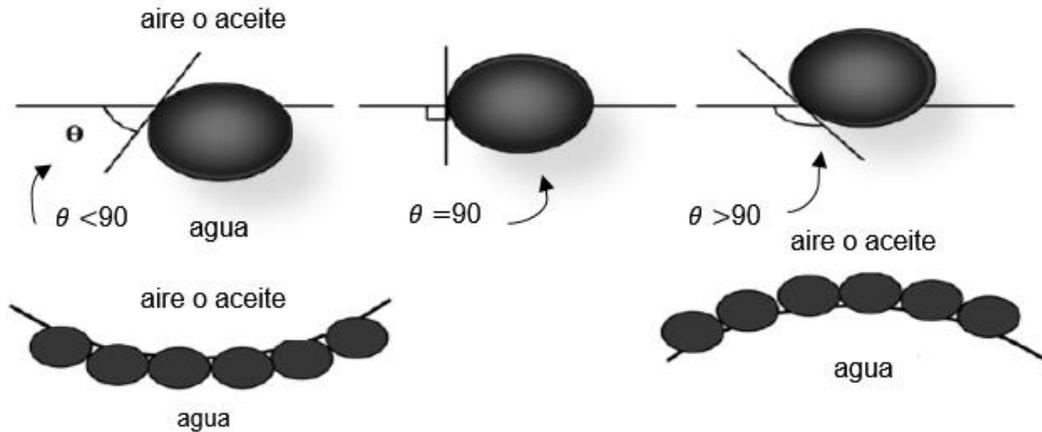


Figura 2.1 Mojabilidad de partículas sólidas en la interfase OW (Binks, 2002).

El equilibrio relativo entre las propiedades hidrófilas y lipofílicas de estas partículas, se considera el parámetro más importante que rige la estabilización de tales emulsiones. La máxima estabilidad de partículas, en la interfase aceite-agua, se alcanza a $\theta=90^\circ$ (Binks, 2002). Este ángulo corresponde a la máxima energía de adhesión de las partículas en la interfase:

$$\Delta E = \sigma\pi r^2(1-|\cos \theta|)^2 \quad [1]$$

En la ecuación [1], se describe el comportamiento de una sola partícula, en la interfase líquido-líquido, donde σ es la tensión superficial y r es el radio de la partícula. En la práctica, las partículas son de un diámetro de 10 a 100 veces más pequeñas que las gotas de emulsión.

La obtención de la polimerización en emulsión, estabilizada con sólidos depende, entre otras cosas, del tamaño de partícula, la concentración, la humectabilidad e interacciones entre partículas. La humectabilidad puede ser alterada por el fenómeno de adsorción de tensoactivos o “agentes modificadores”. Varios estudios concluyen que, emulsiones estables pueden ser formadas, si las partículas sólidas están débilmente floculadas, por la adición de sales (Binks y Lumsdon, 1999) o por el uso de tensoactivos (Lucassen-Reynders y Van Den Tempel, 1962); las emulsiones menos estables resultan cuando las partículas sólidas están completamente floculadas. Otros trabajos (Tambe y Sharma, 1993) han demostrado

que diferentes tipos de partículas sólidas han estabilizado las emulsiones, al proporcionar una barrera estérica por el efecto de coalescencia. El uso de partículas de sílice como estabilizador ha sido estudiado, y debido a su alta hidrofiliicidad de su superficie, requiere un recubrimiento hidrofóbico parcial, para asegurar la humectación parcial por la interfase aceite-agua. Las modificaciones de las partículas de sílice como estabilizador se detallan en la sección 2.2.3.1.

La inestabilidad de la emulsión puede implicar varios procesos, los cuales pueden ocurrir de manera simultánea o consecutiva, dependiendo de las condiciones. Las cuatro formas principales en que una emulsión puede volverse inestable es por: sedimentación, floculación, coalescencia y maduración de Ostwald. Los diferentes procesos de inestabilidad se ilustran en la figura 2.2.

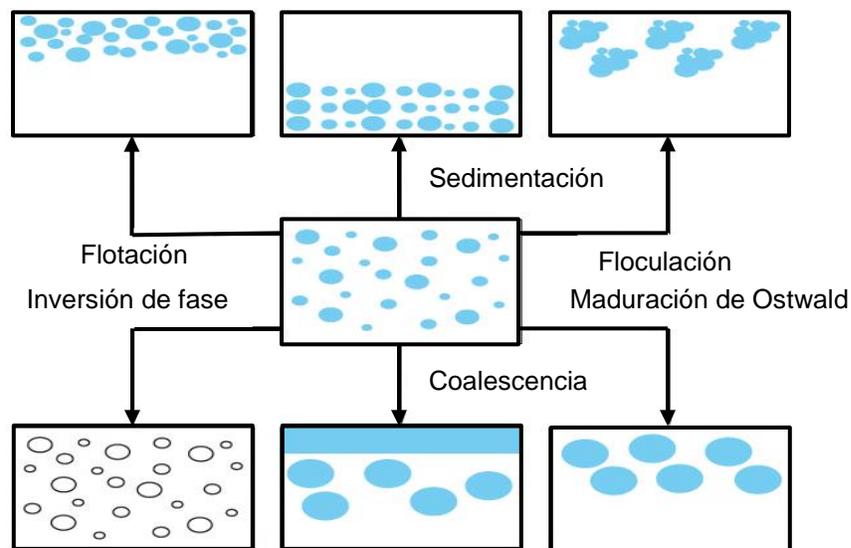


Figura 2.2 Procesos desestabilizantes en un sistema de emulsión (Tadros, 2016).

En un sistema de emulsión O/W, el efecto conocido como cremado o flotación, es un proceso reversible que resulta de fuerzas externas generalmente gravitacionales o centrífugas. Cuando tales fuerzas exceden el movimiento aleatorio entre gotas (movimiento Browniano), se forma una concentración en el sistema, moviéndose hacia arriba, ya que su densidad es menor que la del medio.

En una emulsión W/O, el fenómeno equivalente es nombrado sedimentación. En ninguno de los dos procesos se sufre de un cambio en la distribución del tamaño de la gota.

El proceso de floculación se refiere a la agregación de gotas (sin ningún cambio en el tamaño de gota primaria) en unidades más grandes y es resultado de la atracción de Van der Waals. La atracción aumenta con la disminución de la distancia que separa las gotas, lo que resulta en la agregación de las gotas o floculación. Esto último ocurre cuando no hay suficiente repulsión, para mantener las gotas separadas a distancias donde la atracción de Van der Waals es débil.

La maduración de Ostwald es el resultado de la diferencia de solubilidad, en un sistema con diferentes distribuciones de tamaño de partícula. Como consecuencia, del incremento de solubilidad de las gotas de tamaño pequeño, éstas tienden a disolverse y difundirse a través de la fase acuosa depositándose en las gotas grandes. Con el tiempo, la distribución del tamaño de gota cambia a valores grandes. La maduración de Ostwald puede ocurrir para las emulsiones O/W y W/O, pero se ve intensificado por los siguientes factores:

- i. La distribución de tamaños de las gotas se hace más amplia (las emulsiones estrictamente monodispersas no exhibirán maduración de Ostwald).
- ii. La solubilidad, en la fase continua, de las gotas mejorará la tasa de transferencia entre ellas. De hecho, a veces se observa que la presencia de tensoactivo (por encima del CMC) aumenta aún más la velocidad de maduración de Ostwald. Esto se debe a que las moléculas de las gotitas se solubilizarán en las micelas, aumentando su concentración efectiva global en la fase continua. Esto puede suceder, inadvertidamente, si se agrega demasiado tensoactivo para estabilizar la emulsión contra la coalescencia.

La coalescencia es un proceso irreversible, en el cual dos o más gotas se fusionan para formar una sola gota grande. Para que se produzca el efecto de coalescencia, el desequilibrio entre las fuerzas atractivas y repulsivas entre la superficie de la gota deben ser tales que la película de la fase continua, que las separa, puede volverse

lo suficientemente delgada como para que la rotura de la película se convierta en una fusión. La diferencia entre maduración de Ostwald y coalescencia es la forma en que se lleva a cabo la desestabilización, la primera implica una transferencia difusiva de la fase dispersa de gotas más pequeñas a más grandes. En cambio, la coalescencia se debe a la ruptura de la película delgada entre las gotas que las lleva a fusionarse, atribuidas a propiedades de interfase como cargas eléctricas, velocidad de floculación previa a la fusión de las partículas y HLB del emulsionante, composición química y concentración.

Por último, la inversión de fase se refiere al proceso por el cual habrá un intercambio entre la fase dispersa y el medio. Por ejemplo, una emulsión O/W puede con el tiempo o el cambio de condiciones, invertirse en una emulsión W/O. En muchos casos, la inversión de fase pasa a través de un estado de transición durante el cual se producen múltiples emulsiones. Hay dos formas principales de inducir la inversión de fase:

- i. Por un cambio significativo en la fracción de volumen relativo de las dos fases. Si, por ejemplo, uno comenzara con una emulsión O/W y luego añadiera una cantidad suficientemente grande de aceite, podría ocurrir que se produjera una inversión de fase en un sistema W/O. Tal cambio podría ser monitoreado por conductividad de la emulsión: una emulsión de fase continua de aceite tendrá una conductividad mucho más baja que una emulsión de fase continua de agua. Tal inversión se ha denominado inversión de fase de emulsión "catastrófica".
- ii. Este proceso se denomina inversión de fase de emulsión "transicional" por cambios en las condiciones, tales como un cambio de temperatura, concentración de sal, agregado de cationes, agregado de ácidos o bases y un cambio en la composición de tensioactivo.

2.1.2 Cinética de polimerización en emulsión convencional

2.1.2.1 Intervalos de polimerización

Existe una gran variedad de comportamientos observados entre la velocidad de polimerización contra la conversión, dependiendo de las velocidades relativas de iniciación, propagación y terminación, las cuales son dependientes del monómero y las condiciones de reacción, como se observa en la figura 3 (Odian, 2004). Sin importar el comportamiento observado, existen tres intervalos (I, II, III). El intervalo I se caracteriza por la generación de nuevas partículas, causado por el crecimiento de los radicales en la fase acuosa, seguido por la entrada de éstos a las micelas (nucleación micelar) o por la precipitación de los oligómeros de la fase acuosa, dependiendo el tipo de nucleación. Debido a que la rapidez de reacción es proporcional al número de partículas, en este intervalo la rapidez de reacción se incrementa. Durante el intervalo II y III, se mantiene constante el número de partículas, siempre y cuando el sistema sea coloidalmente estable.

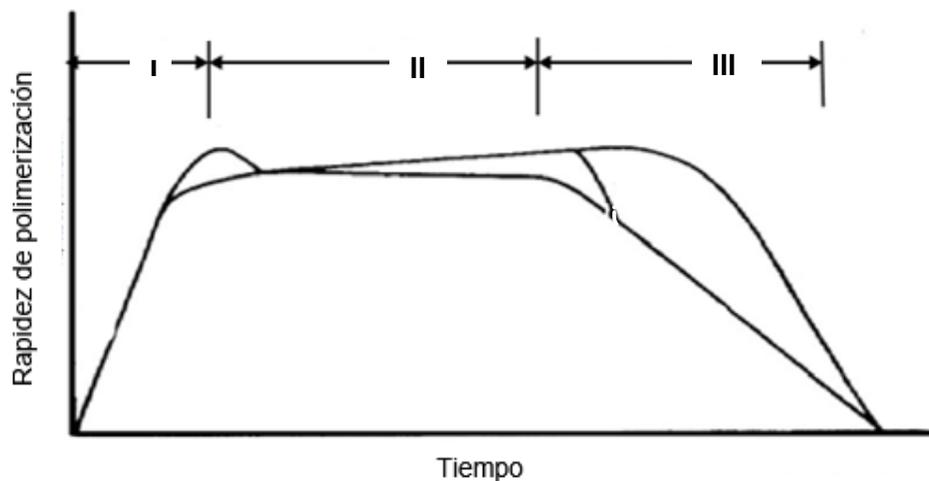


Figura 2.3 Comportamientos de la rapidez en la polimerización en emulsión. (Odian, 2004).

Cuando el periodo de nucleación cesa, el número de partículas se mantiene constante y empieza el intervalo II, en el cual la concentración de monómero dentro de la partícula es constante, debido a que el monómero es suministrado

continuamente por las gotas de monómero. De ahí que en esta etapa se observe un periodo de reacción constante.

El intervalo III, comienza cuando las gotas de monómero desaparecen y la mayoría de monómero remanente se encuentra en las partículas hinchadas por éste. Durante este lapso, la concentración de monómero decrece con la conversión. Por lo tanto, la rapidez de reacción también decrece (López-Serrano et al., 2016).

2.1.2.2 Mecanismos de nucleación

La etapa de nucleación (intervalo I), es la etapa durante la cual se forman las partículas y, por lo tanto, se determina el número de partículas finales. En la nucleación micelar, se lleva a cabo el crecimiento de radicales, provenientes de la descomposición del iniciador en la fase acuosa, que entran a las micelas activándolas.

El número de partículas aumenta en este intervalo y, por lo tanto, también la velocidad de polimerización. Cuando finaliza la formación de partículas y, en la situación ideal, a partir de ese momento el número de partículas de polímero permanece constante, el intervalo I finaliza y comienza el intervalo II. Este mecanismo de nucleación es cuantificado por Smith y Ewart (1948), quienes declararon que la nucleación de partículas se detendrá cuando la concentración de tensoactivo caiga por debajo su CMC, debido a la adsorción de tensoactivo sobre la superficie de la partícula de polímero recién formada. (Odian, 2004).

En un segundo mecanismo de nucleación, se propuso que la formación de partículas es promovida por especies precursoras o primarias, las cuales, al llegar a un tamaño crítico, precipitan. A este mecanismo se le denomina homogénea-coagulativa o coagulación limitada (Lichti et al., 1983; Richards et al., 1989). Los mecanismos se representan en la figura 2.4.

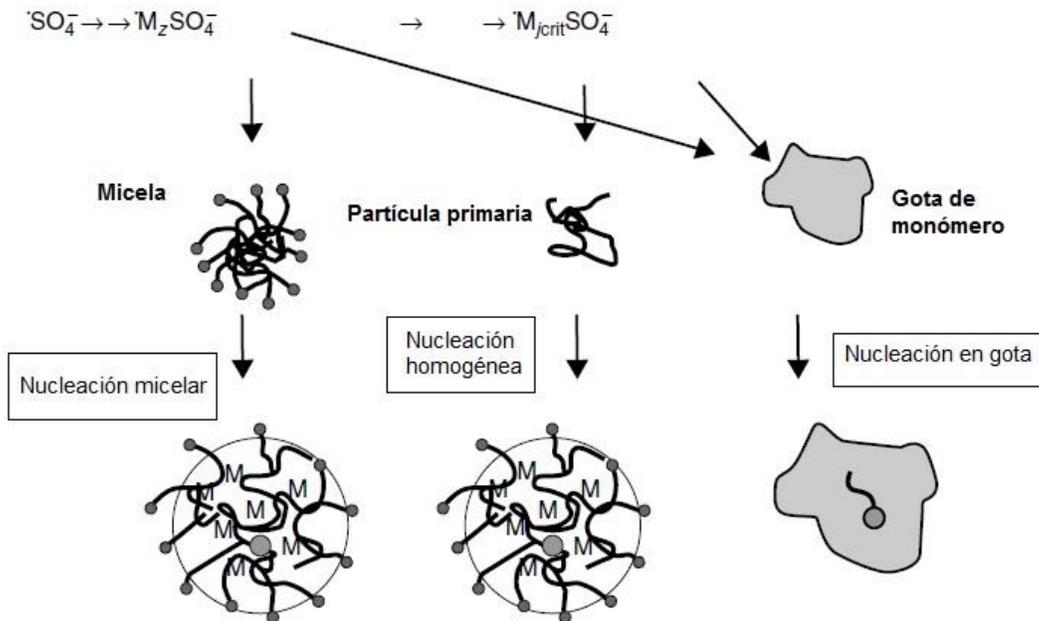


Figura 2.4 Mecanismos de nucleación en la polimerización en emulsión (Van Herk, 2005).

Otra alternativa en la formación de partículas es la nucleación de gota. Sin embargo, este mecanismo es considerado predominante en polimerizaciones en mini-emulsión donde la generación de partículas no se lleva únicamente en una etapa, sino durante todo el proceso (Puig, 2003). Los radicales generados en la fase acuosa entran a las gotas de monómero en la emulsión, como radicales libres u oligoradicales y se propagan para formar partículas. La estabilidad coloidal es debida a la adsorción de tensoactivo en la superficie de la gota de monómero y el crecimiento de partículas poliméricas. Este tipo de sistema requiere el uso de un “co-tensoactivo” (Lovell y El-Aasser, 1997).

Normalmente, un mecanismo de nucleación domina en el proceso dependiendo de la concentración de tensoactivo y la solubilidad del monómero en la fase acuosa. Por ejemplo, la nucleación micelar es considerada el primer mecanismo de nucleación para monómeros con relativamente baja solubilidad en agua ($[M]_{aq} < 15 \text{ mmol/dm}^3$) (Lovell y El-Aasser, 1997). La nucleación homogénea-coagulativa, por otro lado, es considerada el principal mecanismo para monómeros con relativamente alta solubilidad en agua ($[M]_{aq} > 170 \text{ mmol/dm}^3$) (Lovell y El-Aasser, 1997).

La nucleación homogénea-coagulativa también es considerada en sistemas donde la concentración del tensoactivo está debajo de su CMC y en sistemas de polimerización en emulsión libres de tensoactivo. En este último caso, la estabilización de las partículas primarias y el crecimiento de las partículas es atribuido a la presencia de grupos iónicos (como sulfato), proveniente de la descomposición del iniciador en la superficie de las partículas que conduce a la estabilización electrostática. La formación de partículas por el mecanismo de nucleación de gota se considera insignificante en polimerizaciones en emulsión convencional. Sin embargo, cuando las gotas son de un intervalo de tamaño sub-micrónico, como en sistemas de mini-emulsión o micro-emulsión, se convierte en la fuente principal o el tipo de formación de partículas.

La nucleación en gota domina en sistemas de mini-emulsión comprendiendo monómeros o macro-monómeros con una extremadamente baja solubilidad en agua ($[M]_{aq} < 1 \text{ mmol/dm}^3$) (Lovell y El-Aasser, 1997).

2.1.2.3 Mecanismo de formación de nanopartículas en la polimerización en emulsión Pickering

Existen varias metodologías para la preparación de emulsiones Pickering. Una de ellas considera el uso de un agitador de alto corte (Ultra-Turrax T25), lo cual implica, una pre-emulsión. La figura 2.5 muestra el mecanismo general de formación de las nanopartículas híbridas. El cual considera el recubrimiento de las gotas de monómero por las nanopartículas inorgánicas desde el paso de “pre-emulsión”.

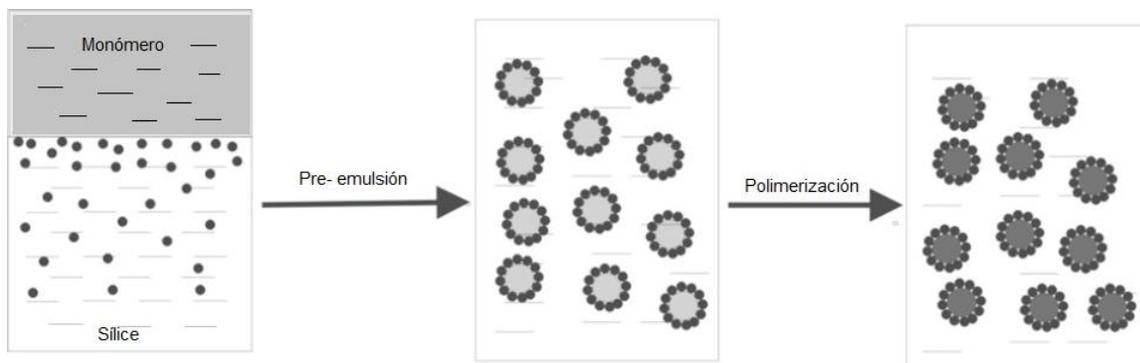


Figura 2.5 Esquema del proceso de pre-emulsión en la preparación de emulsiones Pickering (Zhang et al., 2012).

Dado que la polimerización en emulsión Pickering es un sistema libre de tensoactivo, el proceso de formación de partículas ocurre a través de nucleación homogénea-coagulativa (Ma y Li, 2004).

Sin embargo, el mecanismo dependerá de los componentes que conformen la formulación. De manera general, se ha reportado que las nanopartículas inorgánicas (como sílice), durante la etapa de nucleación, no presentan interacción sobre su superficie con los oligómeros, debido a repulsiones electrostáticas entre la partícula inorgánica y residuos de grupos aniónicos (como sulfato) (Monégier du Sorbier et al., 2015). En cuanto a la segunda etapa de la polimerización en emulsión Pickering, se ha reportado que las gotas de monómero recubiertas de nanopartículas inorgánicas suministran por difusión monómero a un segundo núcleo donde se completa el crecimiento y formación de nanopartículas híbridas (Fouconnier et al., 2016; Chen et al., 2005). Hasta ahora es un mecanismo propuesto, ya que la descripción detallada dependerá de la naturaleza de los componentes, de sus propiedades físicas-químicas, propiedades superficiales, la interacción combinada de los reactivos, lo cual se explicará de manera específica con la polimerización llevada a cabo en la sección de análisis.

A continuación, se resumen los mecanismos propuestos en la formación de nanopartículas híbridas semejantes al sistema en estudio.

Zhang et al., 2012 reportan una propuesta de mecanismo con nanopartículas de sílice, modificadas con dodecil trimetoxi silano (WD-10), usando un iniciador

aniónico, persulfato de amonio (APS). Señalan que el mecanismo dominante es por nucleación homogénea-coagulativa, por el tipo de iniciador empleado (soluble en la fase acuosa). Exponen que tras la descomposición de APS, en la fase acuosa, una pequeña cantidad de monómero (estireno) disuelta en la fase acuosa (agua) reacciona con los radicales y forma la cadena primaria del polímero (oligómeros), hasta alcanzar una longitud crítica. Alcanzada esta longitud los oligómeros ya no se disuelven en agua y coagulan para formar núcleos, hasta convertirse en partículas primarias, hinchadas de monómero. Con el suministro continuo de estireno desde las gotitas de monómero por difusión, las partículas crecen vía el hinchamiento por monómero o por la deposición de oligómeros sobre su superficie. Después del agotamiento de monómero en las gotas, las nanopartículas de sílice, inicialmente adsorbidas en las interfases de las gotas pueden redispersarse, en la fase acuosa, gradualmente y algunas se auto ensamblarían en las superficies de las microesferas de poliestireno “nuevas”. Esta propuesta se ilustra en la figura 2.6.

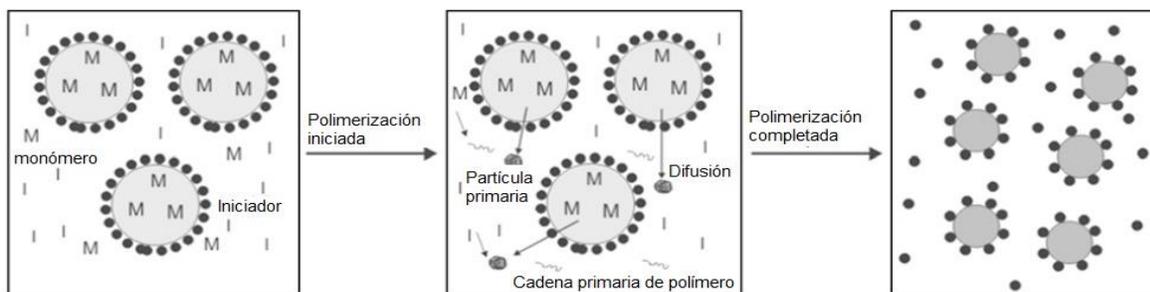


Figura 2.6 Propuesta esquemática de la formación de nanopartículas híbridas (Zhang et al., 2012).

Zhou et al., 2012 describen el proceso de formación de nanopartículas híbridas, con modificación de nanopartículas de sílice aniónica mediante un tensoactivo catiónico, el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), utilizando iniciador aniónico, persulfato de potasio (KPS) y hexadecano (HD). Con el objetivo de rastrear el movimiento y distribución de las gotas iniciales de monómero (estireno) durante la polimerización, encuentran que con la adición de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) modifican las nanopartículas de sílice logrando una apropiada hidrofobicidad, promoviendo la floculación, obteniendo un tamaño de distribución final de las nanopartículas híbridas, más uniforme y pequeño que sin el uso de tensoactivo. El mecanismo

propuesto contempla la nucleación homogénea-coagulativa debida a la presencia de hexadecano (HD), en la parte exterior de la emulsión final por el agotamiento de las gotas iniciales de monómero. Proponen que los agregados de sílice, por el uso tensoactivo (CTAB), puede servir como "micelas", porque los grupos hidrófilos en la superficie de la sílice se exponen a la fase acuosa y las cadenas alquílicas hidrófobas del CTAB se enredan internamente. Esta estructura, similar a una "micela", pronto se hincha por monómero, a partir de las gotitas iniciales, lo que provoca la ruptura de las gotitas de aceite. La polimerización es provocada por los radicales, generados a partir de la descomposición térmica de KPS. La única diferencia del sistema, no modificado con KPS, es que el paso de nucleación ocurre dentro de la micela. A medida que avanza la polimerización, la interfase creciente polímero/agua puede estabilizarse mediante el residuo de KPS y algunas partículas de sílice libres, en fase acuosa, mediante colisión. Una rápida y uniforme etapa de nucleación y post-estabilización efectiva, de las partículas, garantizan la formación de nanopartículas híbridas de poliestireno (PS). El proceso de polimerización se representa en la figura 2.7.

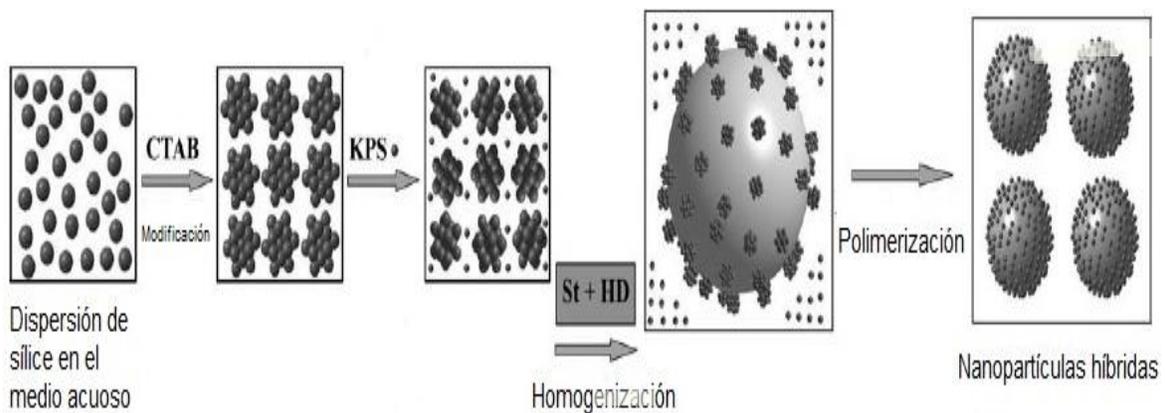


Figura 2.7 Formación de nanopartículas híbridas con uso de CTAB (Zhou et al., 2012).

Monégier du Sorbier et al., 2015 consideran el uso poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA), en vez de tensoactivo, con nanopartículas de sílice aniónicas (TM-50), en un intervalo de pH de 2-10. Obtienen una adsorción de PEGMA del 25%, en la superficie de sílice, sin ningún efecto significativo en la densidad de carga. Con la adición de PEGMA a altas concentraciones ($\approx 50\%w/w$) se mantiene la carga de la sílice alrededor de -60 mv, con una ligera variación de pH de 9.5 a 9.

Sin embargo, resultó ser una estabilización baja por el valor relativamente bajo de adsorción, en comparación a la adsorción de poli (4-estireno-sulfonato de sodio), que también analizaron. La polimerización se llevó a cabo con un iniciador aniónico, persulfato de sodio (NaPS) y por nucleación homogénea-coagulativa. Por otro lado, el uso de PEGMA, con iniciador (AIBN), presentó ser un sistema estable por las nanopartículas de sílice, atribuido a que el sistema no presenta repulsiones electrostáticas entre el iniciador y la superficie de la sílice, modificada con PEGMA, como se presentó con el iniciador aniónico. En la figura 2.8 se presenta el mecanismo propuesto.

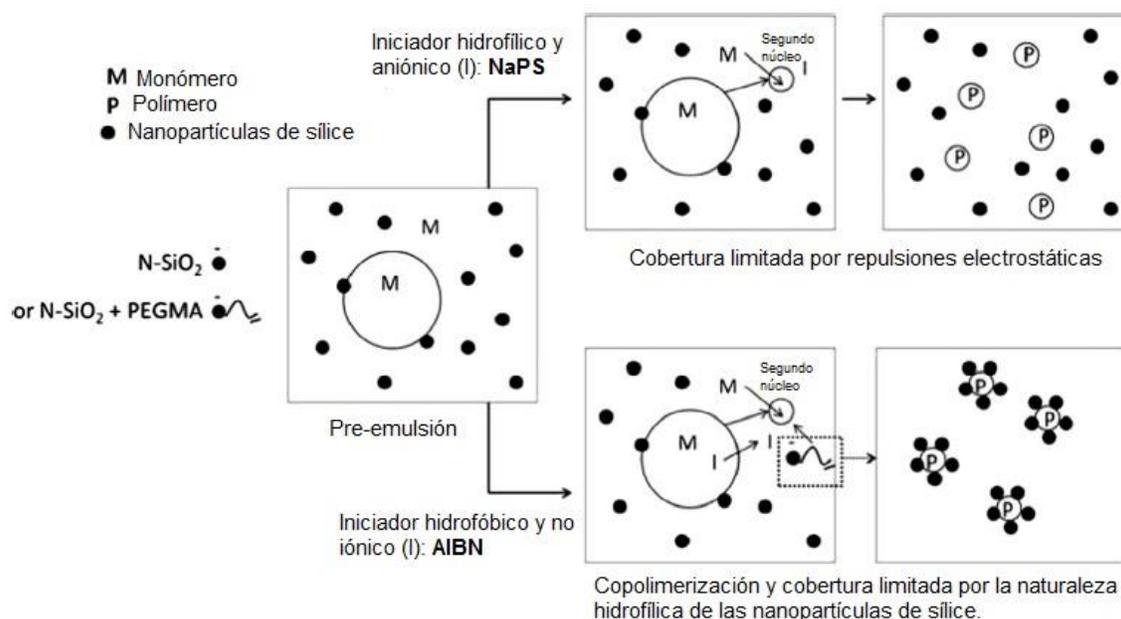


Figura 2.8 Formación de nanopartículas híbridas con Poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA) (Monégier du Sorbier et al., 2014).

Reclusa et al., 2002 presentan una polimerización en emulsión de estireno (STY), en presencia de partículas de sílice, modificado por la adsorción de Poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA). Describen brevemente que, durante los primeros pasos de la polimerización, las moléculas libres de monómero y PEGMA, reaccionan para formar copolímeros. Estos copolímeros continúan creciendo hasta un tamaño crítico y se convierten en núcleos. Debido a la presencia de grupos de óxido de etileno, en la estructura de la molécula orgánica, y también a la presencia del agente tensioactivo, estos núcleos pueden estabilizarse y evolucionar como

partículas de polímero maduras. Se espera que los copolímeros crecientes se adhieran fuertemente a la sílice a través del anclaje por derivados de PEGMA. Las moléculas libres de PEGMA también están presentes inicialmente en el medio de suspensión, pero se puede anticipar que las partículas, o al menos los copolímeros que se forman con estireno, también tendrán una fuerte tendencia a adsorberse en la superficie de la sílice. Este resultado sugiere una fuerte afinidad del polímero por la superficie de la sílice al comienzo de la reacción. Los autores (Reclusa et al., 2002) subrayan el papel determinante de la molécula orgánica adsorbida en el proceso de ensamblaje. La representación esquemática se muestra en la figura 2.9.

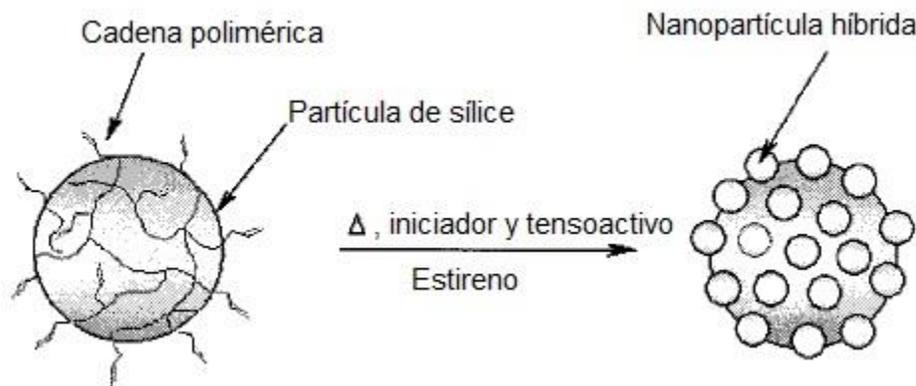


Figura 2.9 Nanopartículas híbridas por modificación en presencia de tensoactivo y polímeros (Reclusa et al., 2001).

2.1.3 Aspectos de importancia dentro de la polimerización en emulsión Pickering

2.2.3.1 Sílice

La afinidad entre la partícula inorgánica (sílice) y orgánica (polímero) se busca a partir de la modificación de la superficie de las nanopartículas, para cumplir el estado de humectación parcial con la interfase aceite-agua. Existen varias estrategias, basándose en el injerto químico o la adsorción de diferentes tipos de especies. El injerto químico puede ser preferido sobre la adsorción, porque los injertos están fuertemente unidos a la superficie sólida por medio de enlaces químicos, mientras que las moléculas adsorbidas pueden sufrir desorción cuando

se cambian las condiciones de equilibrio (con dilución, cambio de pH o fuerza iónica). Sin embargo, el injerto químico enfrenta algunas limitaciones porque implica una reacción con los grupos de superficie de la superficie sólida; tal reacción se realiza a menudo en el polvo seco de material sólido o en una suspensión en disolvente orgánico seco, porque la mayoría de las reacciones químicas no son compatibles con un medio acuoso. La redispersión del polvo, modificado químicamente, en el medio líquido puede ser bastante difícil. El injerto químico en partículas sólidas dispersas en agua requiere reacciones específicas y una tediosa eliminación de reactivos residuales y subproductos no injertados, al tiempo que se conserva la estabilidad de la dispersión (Chevalier y Bolzinger, 2013).

Mientras que la humectabilidad puede ser fácilmente modificada con tensoactivos, no-iónicos (Midmore, 2001), aniónicos (Tushar et al., 2015) y catiónicos (Lebdioua et al., 2018) en la fase acuosa, mediante adsorción electrostática u otras interacciones. Binks y Rodrigues, 2007, realizaron una investigación del comportamiento de emulsiones estabilizadas por nanopartículas de sílice y tensoactivo catiónico, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Encontraron que las emulsiones más estables se formaron en condiciones en las que se usó CTAB para disminuir la carga e inducir la floculación de sílice. Lan et al., 2007, obtuvieron un resultado similar. El bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) puede cambiar la superficie de las nanopartículas de sílice logrando una hidrofobicidad apropiada, lo cual facilita la formación de emulsiones Pickering.

La influencia de tensoactivos en la estabilización de emulsión Pickering depende principalmente del tipo y cantidad de tensoactivos. La concentración es baja (0.1-0.2%) o alta (2-10%) dependiendo del sistema en cuestión. Sin embargo, el uso de tensoactivo tiene como objetivo el modificar las propiedades superficiales de las partículas sólidas con una mínima y adecuada cantidad, a diferencia de una polimerización en emulsión convencional. Su uso es opcional ya que existen diferentes métodos para mejorar la afinidad entre partículas orgánicas-inorgánicas. A concentraciones de tensoactivo por debajo de la concentración micelar crítica, la adsorción de tensoactivos sobre la sílice parcialmente hidrofobizada no es

significativa y la estabilidad de la emulsión no se ve afectada por la presencia de tensioactivos.

La modificación de las nanopartículas de sílice con uso de tensoactivos es propensa a la adsorción de especies por los grupos hidroxilo que la conforman.

Los tensioactivos catiónicos y no iónicos se adsorben sobre la superficie de la sílice que implica enlaces de hidrógeno. A veces, una parte polar de los tensoactivos también contribuye al proceso de adsorción. En el caso de especies poliméricas son atraídas por los grupos silanol de la superficie de la sílice, debido a la interacción de sus grupos multifuncionales y, por lo tanto, pueden experimentar la adsorción.

El grado de adsorción depende de varios factores, como; la estructura del polímero, la estructura de la superficie, el pH del medio, la temperatura, la geometría del adsorbato, etc.

En general el fenómeno de adsorción depende de la interacción entre la superficie del adsorbente y las especies adsorbidas:

- i. Enlace químico
- ii. Enlaces de hidrógeno
- iii. Enlaces hidrofóbicos
- iv. Fuerzas de Van der Waals

Las características de la superficie del adsorbato determinan la naturaleza de los enlaces entre el adsorbato y el adsorbente.

Un factor importante además de las posibles modificaciones de las nanopartículas de sílice es su concentración. Se ha demostrado que al aumento de la concentración de las nanopartículas mejora la estabilidad de una emulsión Pickering, reduciendo el tamaño de gota o aumentando la viscosidad de la fase continua. A una mayor concentración, la estabilización es mejorada a medida que más partículas están disponibles para estabilizar más gotas (Binks y Whitby, 2004).

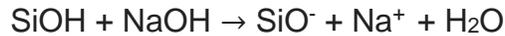
En general, se observa que la concentración de las nanopartículas es inversamente proporcional al tamaño de la gota. Esta reducción en el tamaño de las gotas de la

emulsión da como resultado un aumento en la superficie total de la gota, lo que permite que se alojen partículas adicionales en la interfaz. Sin embargo, la adición de partículas también modifica las propiedades reológicas de la fase continua.

Aunque se ha estudiado el efecto de la concentración de partículas en la estabilidad de la emulsión y la transición de fase o inversión de fase, la determinación de la concentración adecuada de partículas para estabilizar una emulsión sigue siendo un desafío (Ngai y Bon, 2015). Teóricamente, la cantidad de partículas necesarias para estabilizar una emulsión puede calcularse fácilmente si se conoce el volumen total de la fase dispersa y el diámetro de la gota, suponiendo que las gotitas están completamente cubiertas y todas las partículas están unidas en la interfaz. Sin embargo, los problemas reales son mucho más complicados, ya que las anteriores suposiciones no son siempre lo más “real”. Primero, las gotas de emulsión se pueden estabilizar, ya sea por una capa de partículas completamente cubierta o parcialmente cubierta en la interfaz. Vignati y Piazza, 2003 descubrieron que las emulsiones se pueden estabilizar con solo aproximadamente un 5% de cobertura de partículas en la interfaz. En segundo lugar, las partículas libres dispersas en la fase continua son observadas frecuentemente en emulsiones Pickering. La cobertura parcial de las gotas y la adsorción interfacial fraccional debe tenerse en cuenta al estimar la concentración adecuada de partículas, en un sistema de emulsión Pickering.

Existe una gran variedad de nanopartículas sólidas y se definen como partículas que tienen al menos una de las dimensiones en el rango comprendido entre 1 y 100 nm (C. y Sánchez-García, 2014). Esta revisión se centra en las nanopartículas de sílice, las cuales son especialmente útiles en aplicaciones que requieren una inactividad química y resistencia química. Las partículas de sílice coloidal LUDOX® son estabilizadas por su carga; es decir, se induce una carga en la superficie de las partículas para que se repelen entre sí y evitar agregación o gelificación durante el almacenamiento, formulación y su aplicación final. La estabilización de las nanopartículas contempla el uso de cationes o aniones en la superficie de las

nanopartículas provenientes de hidróxidos de sodio, aluminio o amonio dependiendo del tipo de carga que se requiera (catiónica o aniónica de las partículas). Químicamente, la interacción puede escribirse como:



En algunos casos, hay cargas disponibles en los que se modifica una pequeña cantidad de la superficie de sílice con un compuesto de aluminato. El aluminato mantiene la densidad de carga de tal manera que el rango de estabilidad se extiende aproximadamente en un pH 4-10.5. Lo cual trae efectos importantes en la síntesis de polimerización. Por lo que, en la siguiente Figura 2.10, se presentan las diferencias entre las estructuras de sílice que se emplearon en el trabajo.

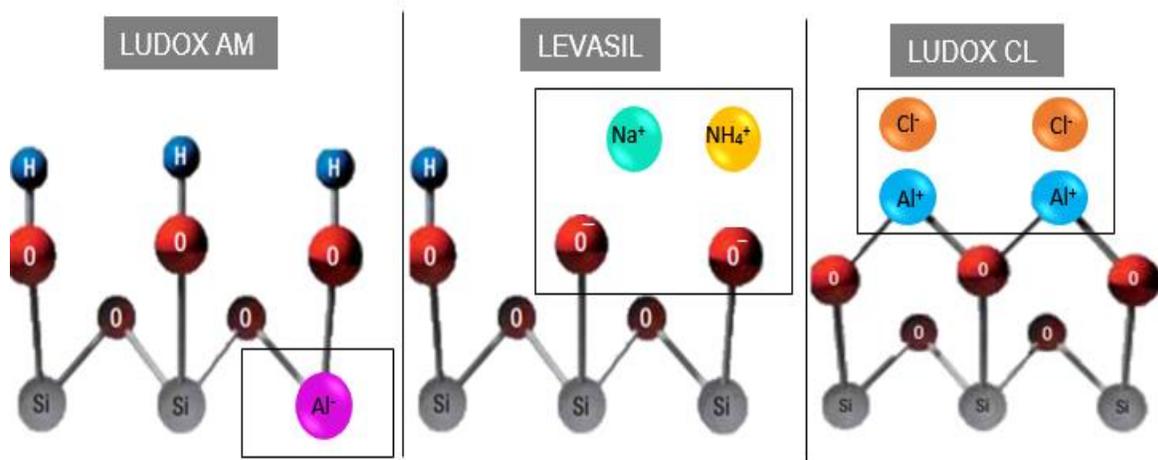


Figura 2.10 Estructuras de las nanopartículas de sílice LUDOX®.

El objetivo principal del uso de nanopartículas inorgánicas es mantener y maximizar las fuerzas de interacción electrostáticas entre nanopartículas y “agentes estabilizantes” fácilmente modificables por cambios del medio o adición de tensoactivos para lograr la compatibilidad entre las fases, obteniendo suspensiones estables.

En el caso específico de las nanopartículas de sílice (LUDOX AM) es importante remarcar que su estabilidad (carga negativa) adquirida por la sustitución de un átomo de silicio por un aluminato se ve garantizada en medios ácidos y básicos, sin

la modificación del grupo silanol (Si-OH). Lo cual permite una buena interacción con el “agente modificador” correcto sin importar los cambios en el medio a diferencia del uso de las nanopartículas LUDOX CL o LEVASIL, que se ven limitadas en medios básicos o ácidos por su estructura. Provocando un efecto de floculación entre las partículas, sedimentación o disminución de las fuerzas de interacción (atractivas o repulsivas) con el “agente modificador” para lograr una adecuada humectación en la interfase agua-aceite. Los valores de potencial z de la sílice LUDOX AM se encuentran en la sección de análisis (4.2.2).

2.2.3.2 *Iniciador*

Los iniciadores usados con mayor frecuencia son sales de peroxidisulfato como persulfatos. La descomposición térmica produce radicales aniónicos de sulfato. Sodio, potasio y amonio son sales intercambiables y usadas en un intervalo de temperatura de 50-90°C. Cuando se utiliza este tipo de iniciación (por descomposición térmica), la elección del iniciador está limitada a aquellos compuestos que tienen energías de disociación (E_a) alrededor de 25-50 kcal/mol. Iniciadores con E_a menor a 25 kcal/mol se disocian lentamente y mayores a 50 kcal/mol se disocian muy rápido. El iniciador que se seleccione dependerá de la temperatura a la cual se llevará a cabo la reacción (López-Serrano et al., 2016).

El valor de la constante de rapidez de descomposición (K_d) varía en el intervalo de 10^{-4} - 10^{-9} s⁻¹ dependiendo del iniciador y temperatura (Eastmond, 1976). Los iniciadores más comúnmente usados a temperaturas donde K_d es usualmente de 10^{-4} - 10^{-6} s⁻¹. Las diferencias en la rapidez de descomposición de varios iniciadores pueden ser convencionalmente expresados en términos del tiempo de vida media ($t_{1/2}$) definido como el tiempo para que la concentración del iniciador disminuya a la mitad de su valor original.

La naturaleza del iniciador determina el mecanismo predominante en la polimerización en emulsión Pickering como se detalla en la sección 2.1.2.3.

2.2.3.3 (Co)-monómeros

La mayoría de las investigaciones previas se han centrado principalmente en modificar las propiedades de la superficie de la sílice con tensoactivos u otros agentes para aumentar la atracción entre el polímero y la sílice. Sin embargo, otro proceso, en la formación de nanopartículas híbridas, se presenta usando co-monómero o monómero auxiliar, con la ventaja de evitar el uso de un agente tensoactivo. Sin embargo, el uso de tensoactivo dependerá de la formulación.

Percy et al., 2000 introdujeron el co-monómero básico 4-vinilpiridina (4-VP), con el objetivo de producir nanopartículas híbridas de polímero de vinilo-sílice, en un sistema libre de tensoactivo. Debido a la fuerte interacción ácido-base entre los átomos de nitrógeno del co-monómero 4-VP y grupos hidroxilo de sílice. Los monómeros empleados fueron estireno (STY), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de n-butilo (BuA) y metacrilato de n-butilo (BuMA). El uso de 4-VP como un co-monómero auxiliar resultó ser obligatorio, ya que ni la naturaleza hidrofóbica de poliestireno (PS), ni las interacciones de enlaces de hidrógeno (poli (MMA) (PMMA)), entre las partículas de sílice y polímero, eran suficientes para promover el nanocompuesto. Al usar el co-monómero 2-vinilpiridina (2-VP), no se formaron tales híbridos. Los autores supusieron que la 2-VP es menos básica ($pK_a(2-VP) = 4.92$, $pK_a(4-VP) = 5.62$, determinada por la titulación). Esto podría llevar a una interacción con la sílice más débil, y adicionalmente, las moléculas de 2-VP podrían adsorberse menos fácilmente sobre la sílice debido a restricciones estéricas.

Chen et al., 2004 emplearon como co-monómero 1-vinilimidazol (1-VID) para producir nanopartículas híbridas de PMMA-sílice. Promovieron la compatibilidad, entre el polímero y la sílice, debido a una fuerte interacción ácido-base entre los átomos de nitrógeno de 1-VID (básico) y grupos hidroxilo en la superficie de la sílice (ácido), similar a 4-VP. El valor de pH debe ajustarse a condiciones básicas (óptimo: pH 8) combinado con un mínimo de 10% mol de 1-VID, necesario para obtener sistemas estables.

Chen et al., 2005 reportaron el uso de cloruro de 2- (metacriloil etil trimetilamonio (MTC), un monómero catiónico en donde la fuerte interacción electrostática entre el MTC, cargado positivamente, y la sílice, cargada negativamente, permitió la formación nanopartículas híbridas. Además, mostraron que los sistemas estables solo podían obtenerse usando sílice de 10 o 20 nm y los sistemas se veían favorecidos con una baja cantidad de co-monómero catiónico (2% en peso de MTC para 20 nm sílice, $\geq 3\%$ en peso de MTC para sílice 10 nm, basado en el contenido de MMA) necesario para obtener emulsiones y dispersiones estables, en comparación con 4-VP o 1-VID ($\geq 10\%$ en peso). El mismo grupo descubrió que al usar una mezcla de agua y acetona como fase continua, la relación de sílice/monómero puede reducirse de manera efectiva a valores inferiores a 1:1, junto con tamaños de partícula disminuidos. Según los autores, la adición de acetona a la fase continua disminuyó las propiedades dieléctricas del medio, lo que dio como resultado una mayor repulsión de partículas electrostáticas.

2.2.4 Factores que determinan la estabilidad en la polimerización en emulsión Pickering

2.2.4.1 Influencia de la distribución del tamaño de partícula

La caracterización del tamaño de partícula o la distribución del tamaño de partícula (PSD; *particle-size distribution*) es importante en términos de estabilidad en sistemas de emulsión.

Los ejemplos de propiedades químicas / físicas de las polimerizaciones en emulsión, afectadas por la PSD, incluyen: viscosidad, estabilidad de la emulsión, uniformidad, color, conductividad térmica y otros (Collins, 1991).

La viscosidad de un polímero en emulsión depende del contenido de sólidos y está fuertemente influenciada por la distribución del tamaño de partícula. Las distribuciones de tamaño de partícula monomodal muestran un aumento más pronunciado en la viscosidad, a un contenido de sólidos relativamente menor, que con distribuciones de tamaño de partícula bimodal o amplia (Van Herk, 2005).

Por otro lado, Frelichowska et al., 2010 analizaron el control del tamaño de gota y la estabilidad de las emulsiones Pickering, y observaron tres regímenes, de acuerdo con el contenido de sílice: inestabilidad a bajo contenido de sílice, emulsiones estables con tamaño de gota controlado por el contenido de sílice, y emulsiones de tamaño constante establecidas por el proceso de emulsificación, a altas concentraciones de sílice. La relación de aceite y sílice fue el parámetro relevante del control de tamaño en el régimen de concentración media, esto se representa en la figura 2.10.

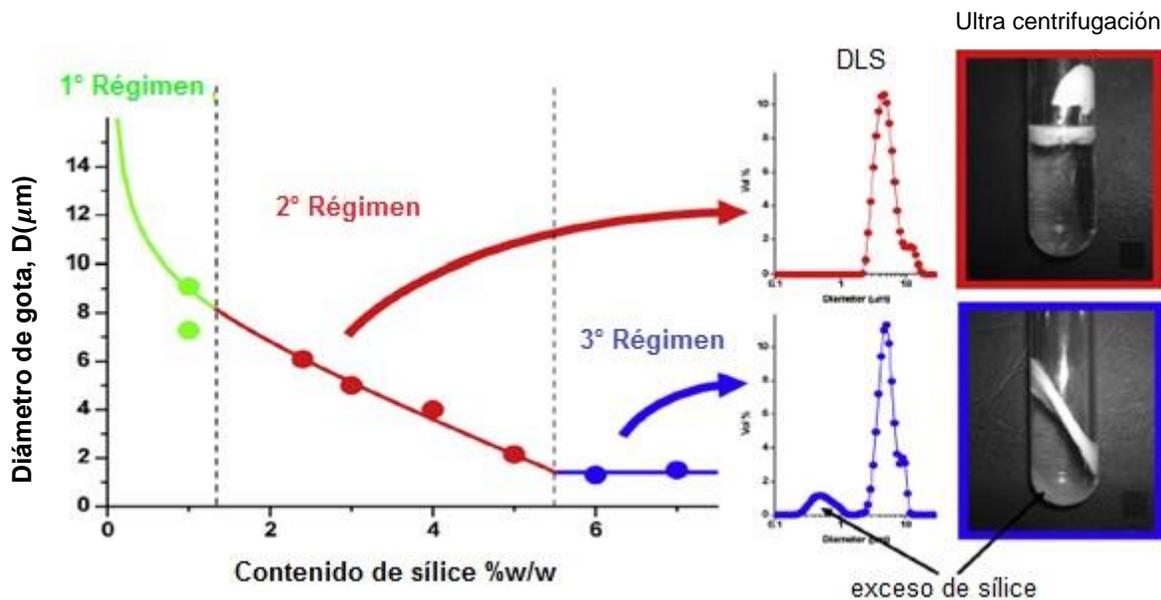


Figura 2.11 Comportamiento de la distribución de tamaño de gota en emulsiones Pickering (Chevalier et al., 2013).

Como se mencionó anteriormente, Frelichowska et al., 2010 determinaron que el diámetro medio de las gotas monómero/polímero varía según la relación de aceite-sílice como se expone en la siguiente ecuación:

$$D = \frac{6}{\rho_{aceite} \alpha_{SiO_2}} \frac{M(aceite)}{M(Sílice)} \quad [2]$$

Donde ρ_{aceite} es la densidad del aceite, α_{SiO_2} es el área interfacial por unidad de masa de sílice con cobertura completa, $M(aceite)$ y $M(Sílice)$ la concentración de la fase de aceite y sílice de la fase acuosa en la emulsión.

El control de pH durante la polimerización es otro factor importante y el uso de “buffer” o “solución amortiguadora” ayuda a regular las condiciones de la polimerización. Sin embargo, un “buffer” a menudo son sales, y como tal pueden influenciar la estabilidad coloidal del látex y el tamaño de partícula.

En la sección 2.1.1, se describe la influencia del tamaño de partícula en los diferentes tipos de desestabilización.

2.2.4.2 Influencia del pH

Se ha encontrado que aumentar o disminuir el nivel de pH cambia la cantidad de iones disponibles en la suspensión que afecta la carga en las partículas, suspendidas en el fluido, y por lo tanto afecta el potencial zeta. Presumiblemente, si el potencial zeta es demasiado bajo (≈ 0), las partículas se aglomerarán y crearán grandes conglomerados, y las partículas serán menos estables. Se sabe que con altos valores del potencial zeta (lejanos a cero), las partículas son más estables en los coloides (Van Herk, 2005).

Se ha reportado que las nanopartículas de sílice dispersadas en fase acuosa pueden adquirir una carga superficial variable como función del pH (Monégier du Sorbier et al., 2015). La densidad de carga superficial de las nanopartículas de sílice está determinada por la concentración de iones H^+ y OH^- en la dispersión, teniendo una gran influencia en la estabilidad. Por consiguiente, la influencia del pH tiene un efecto importante durante el proceso de polimerización debido a los cambios en la densidad de carga de las partículas estabilizadoras, provocado por el cambio de pH del medio, así como cambios por ionización o disociación de componentes en la formulación. Aunado a las condiciones de descomposición del iniciador, el pH altera la velocidad de descomposición (Kricheldorf, 1992). Por lo tanto, su efectividad, como generador de radicales libres del iniciador, se ve modificada por medios alcalinos o ácidos. Un ejemplo, es la descomposición térmica de persulfato, la cual no solamente depende de la temperatura, sino que es una función compleja del pH, la fuerza iónica y su concentración (Gugliotta, 2013).

Como se puede observar de la búsqueda realizada en este trabajo, los factores para obtener una polimerización en emulsión Pickering son casi innumerables y lograr una emulsión de este tipo para ser una tarea no fácil.

CAPÍTULO III

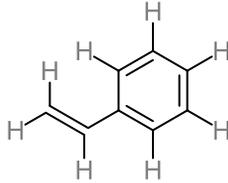
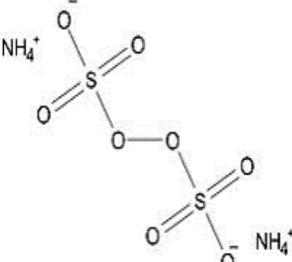
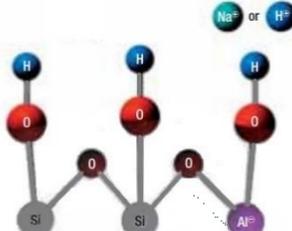
DESARROLLO EXPERIMENTAL

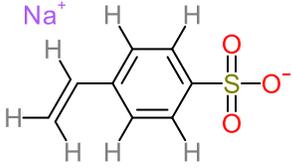
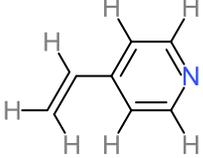
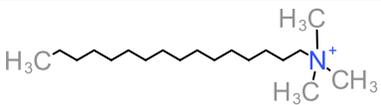
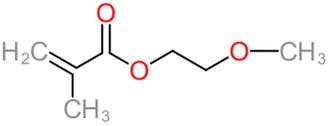
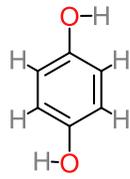
En esta sección se exponen las técnicas de preparación, caracterización y seguimiento cinético de las nanopartículas híbridas. Así como, las formulaciones correspondientes a las tres partes del trabajo.

3.1 Reactivos en las polimerizaciones en emulsión Pickering

En la tabla 3.1, se enlistan los reactivos empleados para las propuestas de polimerización de estireno en emulsión y su descripción correspondiente:

Tabla 3.1 Lista de reactivos empleados.

Nombre	Proveedor	Pureza	Información	Estructura
Estireno (STY)	Sigma- Aldrich Co.	≥99%,	4-ter-butil- catecol como inhibidor. PM=104.15 g/mol	
Persulfato de sodio (APS)	J. T. Baker	99.2%	PM=238.10 g/mol	
Sílice coloidal aniónica (LIX AM)	Sigma- Aldrich Co.	30% w/w en agua	$d_p=12$ nm, pH=8.6-9.3 $\rho=1.21$ g/mL PM=60.08 g/mol	

4-vinil bencén sulfonato de sodio (VBS)	Sigma-Aldrich Co.	≥ 90%	PM=364.45 g/mol	
4-vinilpiridina (VP)	Sigma-Aldrich Co.	95%	PM=105.14 g/mol	
Bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB)	Sigma-Aldrich Co.	≥98%	CMC=0.92 mM (20-25°C)	
Poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA)	Sigma-Aldrich Co.	50% w/w en agua	M _n =2,000	
Hidróxido de sodio. Para lavado de monómero.	J. T. Baker	98.50 %	PM=39.99 g/mol	NaOH
Bifosfato de sodio	J. T. Baker	99.3%	PM=119.98 g/mol	NaH ₂ PO ₄
Fosfato disódico	J. T. Baker	99.3%	PM=141.96 g/mol	Na ₂ HPO ₄
Hidroquinona (HDQ) Empleado como inhibidor	Sigma-Aldrich Co.	99%	PM=110.11 g/mol	

3.1.1 Remoción de inhibidor del monómero (STY)

Por lo que se refiere a la remoción de inhibidor de la molécula 4-terc-butil-catecol, se realizan tres lavados de monómero (STY) con agua desionizada y una solución de hidróxido de sodio al 10% w/w en agua. Esto se realiza en un embudo de separación de 250 ml con 125 ml de estireno y 125 ml con el lavado

correspondiente. El monómero purificado, se recibe en un recipiente que se mantiene en refrigeración para evitar la polimerización de monómero.

3.1.2 Preparación de solución amortiguadora

En la tabla 3.2, se presentan las cantidades empleadas para la solución de pH=7. Teniendo como objetivo que la preparación completa de la “pre-emulsión” se ajuste a un pH=8:

Tabla 3.2 Preparación de buffer.

Solución amortiguadora	Reactivos	Cantidad(g)	Pureza (%)	Partes activas
pH=7	NaH ₂ PO ₄ (Bifosfato de sodio)	0.692	99.3	0.687
	Na ₂ HPO ₄ (Fosfato disódico)	2.840	99.3	2.820
	H ₂ O	96.468	---	---
			Total de sólidos (%)	3.362

La cantidad total de sólidos presentada en la tabla 3.2 corresponde a valores teóricos. Para confirmar el valor teórico, se mide el porcentaje total de sólidos experimental, a partir de una balanza de humedad (MB35), véase figura 3.1. Esto es debido a que en la cuantificación del valor total de sólidos es esencial conocer esta cantidad con exactitud, para un preciso ajuste de 20% sólidos en la formulación. La verificación del valor de pH, en la solución amortiguadora, se realiza previamente con un potenciómetro (Oakton).



Figura 3.1 Balanza de humedad MB35 y potenciómetro Oakton pH tutor Benchtop.

3.2 Polimerización

3.2.1 Pre- emulsión

La preparación de la pre-emulsión se realiza en el siguiente orden: co-monómero (VBS), solución amortiguadora, sílice (LDX AM), tensoactivos (CTAB/PEGMA) y por último, el monómero (STY) con el co-monómero (4-VP), previamente disuelto.

Después de la preparación de la mezcla, se lleva a cabo una pre-emulsión, que se somete a agitación vigorosa, durante 5 minutos mediante un agitador de alto corte (Ultra-Turrax T25) a 15000 rpm, para posteriormente ser inertizada con nitrógeno durante 5 minutos. La medición del pH inicial se toma al final de la agitación.

3.2.2 Síntesis de las nanopartículas de polímero

La segunda etapa de la experimentación se realizó en un baño con agitación oscilante a temperatura controlada (SHZ-88), a una temperatura de 80°C y 150 rpm, en matraces de 250 ml, durante dos horas. El monitoreo de la formulación de la reacción “SH9.12” se llevó a cabo en un reactor por lotes a una temperatura de 80°C, las reacciones fueron iniciadas al añadir el iniciador previamente disuelto en agua a ≈ 200 rpm por gravimetría y espectroscopia Raman. El montaje se muestra en la figura 3.2.



Figura 3.2 Montaje de las polimerizaciones en un baño agitado de temperatura controlada y un reactor por lotes.

El reactor, con capacidad de 0.5 L, está enchaquetado. Se usa con un baño de calentamiento de circulación externa (PolyScience) y un agitador de turbina metálica de tres cuchillas. El monitoreo de la temperatura se realiza a través de un termopar. A cada vial, con la muestra correspondiente para las mediciones de Raman, gravimetría, tamaño de partícula, etc., se añade hidroquinona al 5% w/w en agua (ocho gotas cada muestra) con motivo de inhibirla hasta que se realice el análisis correspondiente.

La primera parte del trabajo contempla un resumen de experimentaciones preliminares que sustentan la segunda parte de análisis. Por lo que en la tabla 3.3 y 3.4, se muestran los detalles de éstas experimentaciones.

Tabla 3.3 Formulaciones de polimerizaciones de estireno preliminares I.

SH3.10		E₂		SH7.1	
Monómero: STY	100	Monómero: STY	100	Monómero: STY	100
Sílice: levasil 1440 (aniónico)	15	Sílice: LDX CL (catiónico)	15	Sílice: LDX AM (aniónico)	15
Co-monómero (s): VBS (aniónico)	1	Co-monómero (s): VBS (aniónico)	1	Co-monómero (s): VBS (aniónico) VP (base)	0.5 0.5
Tensoactivo: NA		Tensoactivo: NA		Tensoactivo: NA	
Iniciador: APS (aniónico)	2	Iniciador: APS (aniónico)	2	Iniciador: APS (aniónico)	2
pH inicial	10	pH inicial	5	pH inicial	8
HD: NA		HD:NA		HD	4

Nota: NA; no aplica.

Tabla 3.4 Formulaciones de polimerizaciones de estireno preliminares II.

SH7.3		SH7.5		SH7.7	
Monómero: STY	100	Monómero: STY	100	Monómero: STY	100
Sílice: LDX AM (aniónico)	15	Sílice: LDX AM (aniónico)	15	Sílice: LDX AM (aniónico)	15
Co-monómero (s): VBS (aniónico)	1	Co-monómero (s): VBS (aniónico) VP (base)	0.5 0.5	Co-monómero (s): VP (base)	1
Tensoactivo: CTAB (catiónico)	0.1	Tensoactivo: CTAB (catiónico)	0.1	Tensoactivo: CTAB (catiónico)	0.1
Iniciador: APS (aniónico)	2	Iniciador: AIBN (no iónico)	0.24	Iniciador: APS (aniónico)	2
pH inicial	8	pH inicial	8	pH inicial	8
HD	4	HD: NA		HD	4

Nota: NA; no aplica.

La tabla 3.5, corresponde a las formulaciones que contemplan a la segunda y tercera parte del trabajo.

Tabla 3.5 Formulaciones en base 100 con respecto al monómero. Propuestas experimentales.

Reactivos	SH9.7	SH9.8	SH9.9	SH9.10	SH9.11	SH9.12
STY	100	100	100	100	100	100
LDX AM (aniónico)	NA	15	15	15	15	15
APS	2	2	2	2	2	2
4-VP	NA	NA	0.5	0.5	0.5	0.5
VBS	NA	NA	0.5	0.5	0.5	0.5
CTAB	NA	NA	NA	0.1	0.05	NA
PEGMA	NA	NA	NA	NA	NA	0.1
Buffer pH=7	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
pH inicial	8	8	8	8	8	8

Nota: NA; no aplica.

El seguimiento cinético por espectroscopia Raman y gravimetría sólo se llevó a cabo para la formulación SH9.12, nombrada en la sección 4.3.1, como RSH9.12 debido a que la polimerización se realizó en un reactor por lotes, sin modificación en su formulación. Por lo que, en la tabla 3.5 se registran los componentes correspondientes.

3.3 Caracterización de las nanopartículas de polímero

Otro punto en el desarrollo experimental es la caracterización de todas las experimentaciones realizadas y se describe a detalle a continuación.

3.3.1 Tamaño de partícula por dispersión de luz dinámica

En el presente trabajo se busca el menor tamaño de partícula con el propósito de mantener una mayor estabilidad. Esto se logrará en cuanto las fuerzas del movimiento browniano predominen, al compararlas con las fuerzas de gravedad (Binks, 1998). Este punto será analizado más adelante. La medición de tamaño de partícula se realizó usando Zetasizer Nano-ZS2000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK), presentado en la figura 14. Se usó un índice de

refracción de 1.330 para el medio, correspondiente al agua y un índice de refracción de la muestra (latex polystyrene) de 1.509, con un volumen constante de 700 ml de agua purificada.



Figura 3.3 Zetasizer Nano-ZS2000 por Malvern Instruments Ltd.

La concentración de la muestra dependerá del tamaño de partícula, la cantidad de muestra dispersada en el medio y de la concentración de las partículas. Las mediciones se llevaron a cabo en un intervalo de 70-80 % de intensidad de láser.

3.3.2 Conversión por gravimetría

El método consiste en la medición de la masa, después de la evaporación de los componentes volátiles (agua y residuos de estireno) de la muestra. Para el caso de la medición de conversión final (segunda etapa experimental) no se usa inhibidor y todas las muestras se filtran del grumo que se haya generado, pesando el grumo libre de humedad en un horno (RIOSSA).

Ya que la muestra está libre de grumo se miden los sólidos, por medio de una balanza de humedad (MB35), que alcanza una temperatura de 160°C y se calcula el porcentaje de sólidos considerando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ sólidos} = \frac{\text{sólidos}}{\text{Total de muestra}} \quad [3]$$

La conversión está dada por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversión (x)} = \frac{M_p}{M_m} = \frac{\left(\frac{\% \text{sólidos}}{100}\right)(M_{TPH}) - (M_{IBS})}{M_{STY} + M_{CO}} \times 100 \quad [4]$$

Donde M_{TPH} se refiere al total de partes húmedas, M_{IBS} son los inertes en base seca, M_{STY} la cantidad de monómero de estireno cargado (STY) y M_{CO} la cantidad de co-monómeros.

Para el caso del cálculo de conversión en el monitoreo de la reacción "SH9.12", se toma en cuenta la cantidad de inhibidor añadida en cada vial, así como la masa del vial (M_V) como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversión (x)} = \frac{\left(\frac{\% \text{sólidos}}{100}\right)(M_{MH}) - (M_{HBS})(C_H) - (M_{IBS})\left(\frac{M_{MSH}}{M_{TPH}}\right)}{(M_{STY} + M_{CO})\left(\frac{M_{MSH}}{M_{TPH}}\right)} \times 100 \quad [5]$$

Donde M_{MH} es la muestra con hidroquinona, M_{HBS} la cantidad de hidroquinona base seca, M_{HBS} , C_H concentración de hidroquinona, M_{IBS} son los inertes en base seca, M_{MSH} la muestra sin hidroquinona, M_{TPH} se refiere al total de partes húmedas, M_{STY} la cantidad de monómero de estireno cargado (STY) y M_{CO} la cantidad de co-monómeros.

3.3.3 Morfología por microscopía electrónica de transmisión

La caracterización morfológica se realizó mediante la observación de las nanopartículas a través de TEM (por sus siglas en inglés *Transmission electron microscopy*), utilizando un microscopio JEOL JEM-2010, con una resolución de 0.23 nm y 0.14 nm con un voltaje de aceleración de 80-200 kV, el equipo se muestra en la siguiente figura 3.4.



Figura 3.4 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010.

Cada muestra se preparó en 20 ml de agua desionizada y una gota de polímero para posteriormente ser secada una sola gota de la dilución en una rejilla de 3 mm.

3.4 Seguimiento de la polimerización en emulsión Pickering por gravimetría y espectroscopia Raman

Las mediciones llevadas a cabo en el espectrómetro Raman (λ Solutions) se realizaron con una longitud de onda de 785 nm del láser y con una potencia de salida de 300 mW. Las muestras de emulsión fueron colocadas en una celda de cuarzo y su posición entre la celda y la sonda fue optimizado para mejorar la señal de dispersión Raman. A la par se llevó a cabo el seguimiento por gravimetría.

En la bibliografía (Fouconnier et al., 2016), reportan información de seguimientos cinéticos por espectroscopia Raman de la conversión de estireno (STY). El seguimiento suele realizarse midiendo las bandas de intensidades de 1600 cm^{-1} o 1630 cm^{-1} , en relación con la banda de 1000 cm^{-1} (es decir, las relaciones; $1600/1000$ o $1630/1000$). Las bandas de intensidades de 1600 y 1630 dependen de la concentración del enlace doble del grupo vinilo (Chu et al., 1981), que desaparece a medida que el monómero se polimeriza; mientras que, la banda de 1000 cm^{-1} se usa como estándar porque su intensidad permanece relativamente constante (Brun

et al., 2014), ya que el grupo fenilo no participa en la reacción. La relación de bandas analizadas en este trabajo es 1619.5/986.7.

La conversión por Raman (x) es expresada de la siguiente manera:

$$R = a + bx + cx^2 \quad [6]$$

Donde R, R₀, R_f, representa la relación de picos al tiempo t, antes de iniciar la reacción y al final de la reacción, respectivamente, a = R₀, b puede ser estimada como igual a la pendiente ($\frac{dR}{dx}$) inicial (x=0) y c puede ser estimada sabiendo que R=R_f cuando x = x_f, donde x_f es la conversión final por gravimetría. Analizando la curva en la figura 4.23, los parámetros b y c son negativas.

La ecuación del sistema (R₃SH9.12) de estudio por espectrometría Raman se expresa en la siguiente ecuación:

$$R = 115.39 - 0.4394x - 0.0066x^2 \quad [7]$$

3.5 Caracterización térmica

El análisis de propiedades térmicas, en particular la degradación del polímero y el cálculo de adsorción de tensoactivo (CTAB) y PEGMA por diferencia de pérdida de peso, se realizó por técnicas de termogravimetría (TGA, por sus siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*).

3.5.1 Termogravimetría

El equipo que se utilizó fue un TGA550, véase la Figura 3.5. Las muestras analizadas fueron de la segunda parte experimental (SH9.7-SH9.12). Cada muestra con un peso entre 34-54 mg, dentro de un crisol de alúmina, en un intervalo de 25-900 °C a condiciones normales de presión. La velocidad de calentamiento fue

10°C/min. El flujo se realizó bajo una atmosfera de nitrógeno hasta 700°C y con aire de 700° C a 900 °C.



Figura 3.5 Equipo de análisis térmico TGA550.

Para el caso de la medición de adsorción en la superficie de sílice (LDX AM), referente al co-monómero PEGMA, las proporciones para el análisis de adsorción se mantienen con la relación correspondiente en las reacciones: 15 partes de sílice con 0.1 partes de PEGMA. Con respecto al sílice, esto corresponde a 0.47 % w/w de masa inicial de PEGMA.

Lo que se persigue con este análisis es la comprobación de existencia de la interacción PEGMA-LDX AM y la cantidad adsorbida, del co-monómero (PEGMA) en la superficie de las nanopartículas de sílice.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

El capítulo de resultados y análisis se divide en tres partes: la primera parte, contempla la descripción de experimentaciones preliminares, con la finalidad de sustentar las formulaciones que se consideran en la segunda parte. Basándose en los resultados previos, éstas propuestas representan los factores que determinan la síntesis de nanopartículas híbridas. Éstas se realizan en un baño agitado de temperatura controlada (segunda parte). Finalmente, con la emulsión Pickering obtenida, se decide realizar una reacción en un reactor por lotes (tercera parte), realizando la cinética de polimerización y su cuantificación. En la figura 4.1, se muestra la estructura que se plantea para esta sección de resultados y análisis.



Figura 4.1 Gráfico de la estructura de organización en la sección de análisis.

4.1 Primera parte: experimentaciones preliminares en la síntesis de emulsiones Pickering

La experimentación nombrada como SH3.10, con partículas de sílice aniónicas (Levasil 1440), representa la formulación base (15 partes de sílice, 2 partes de iniciador APS y 1 parte de co-monómero VBS, respecto al monómero) de una serie de experimentaciones previas, donde se varió la cantidad de iniciador APS de 1 a 2 partes de base seca, la cantidad de sílice de 40 y 15 partes, la ausencia del co-

monómero VBS y el cambio de pH en un intervalo de 6-10. Como se observa en la figura 4.2, ésta polimerización en emulsión, no presentó la formación de nanopartículas híbridas. Sin embargo, representó hasta ese momento la formulación más cercana a una estabilización tipo Pickering y una distribución de tamaño de partícula ~ 100 nm. Se empleó, su formulación para trabajar con sílice catiónica (LDX CL), con la cual se obtuvieron dos puntos que se consideran importantes: (i) el empleo de un agitador de alto corte (Ultra-Turrax T25) para obtener una “pre-emulsión” (paso importante en la experimentación), que determinó la obtención de una emulsión Pickering (experimentación E₂), como se muestra en la figura 4.3, se obtuvo un tamaño de partícula arriba de ~ 500 nm, y (ii) la posibilidad de disminución de sílice (LDX CL) evaluando 14, 12 y 10 partes base seca, con una proporción de 0.5 partes de co-monómero (VBS) y sin el uso de tensoactivo (experimentaciones SH4.9, SH4.10 y SH4.11, no presentadas en el trabajo).

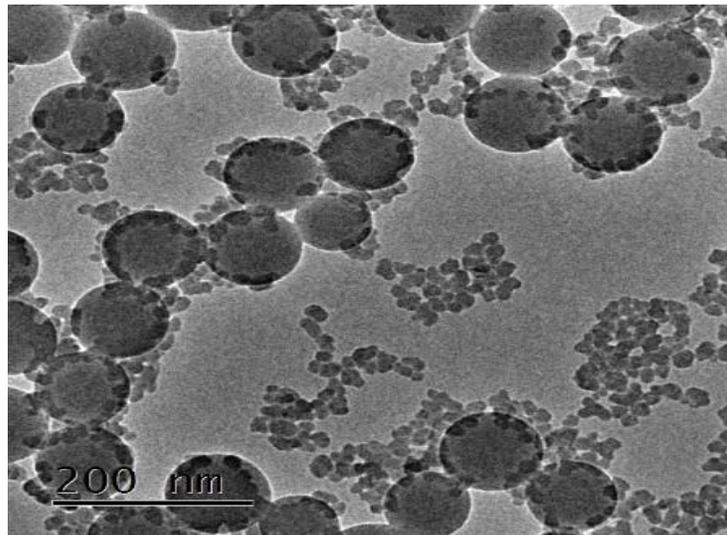


Figura 4.2 Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH3.10.

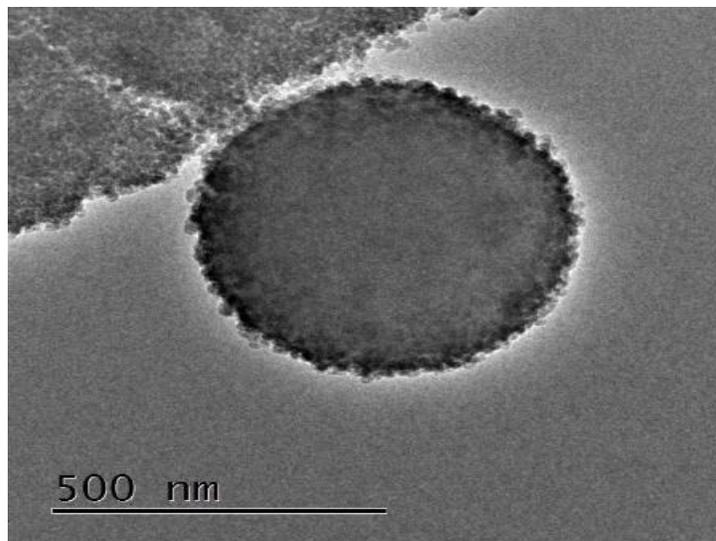


Figura 4.3 Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno E2.

Éstas experimentaciones fueron el fundamento para la metodología de preparación y la optimización de la formulación de futuras propuestas experimentales. Cabe mencionar que las emulsiones obtenidas anteriormente son susceptibles a la inestabilidad o a la no realización de la emulsión. Por lo tanto, se determinó que el uso de sílice catiónico es “delicado/sensible” para su reproducción o su futura aplicación con la formulación utilizada hasta ese momento. En la tabla 3.3 y 3.4, se muestran los datos completos en las formulaciones de las polimerizaciones preliminares.

Por las razones expuestas anteriormente, el resto de la investigación se centró en el uso de sílice aniónico (Ludox AM). En la experimentación SH7.3, se mantuvo una parte de la composición base (15 partes de sílice y 1 parte de VBS) con el empleo de hexadecano (HD), iniciador AIBN y tensoactivo (CTAB) como componentes adicionales, obteniéndose una emulsión Pickering que presentaba una aglomeración extrema entre las partículas finales, como se puede visualizar en la figura 4.4.

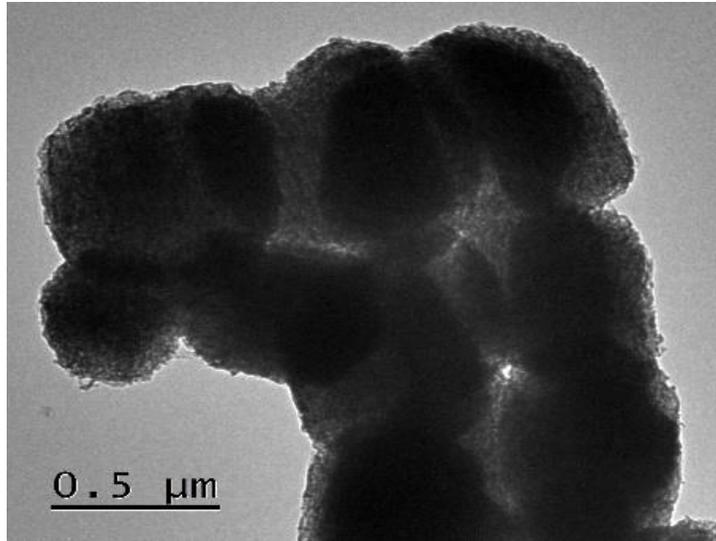


Figura 4.4 Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH7.3.

Se debe destacar el uso de VBS como co-monómero, ya que en la experimentación con el nombre de SH7.7, la formulación es similar (LUDOX AM:15, CTAB: 0.1, HD:4 partes), sustituyendo una parte de VBS por una parte de VP, lo cual no resultó en la formación de nanopartículas híbridas. Estas últimas dos reacciones contemplaban el uso de hexadecano con base en experimentaciones reportadas (Kang et al., 2012) y con el propósito de evitar el fenómeno de “maduración de Ostwald” (Weiss et al., 1990). La distribución de tamaño de partícula para la polimerización SH7.7, presentó dos distribuciones de ~ 252 nm y ~ 691 nm. La presencia de sílice en el medio acuoso se puede observar en la figura 4.5.

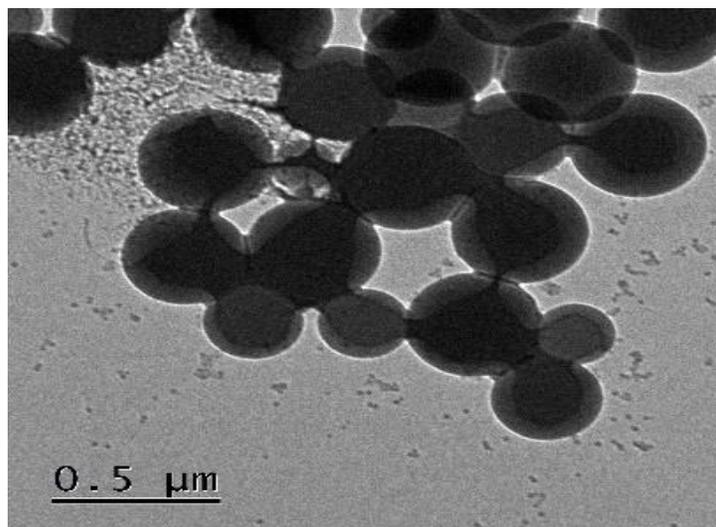


Figura 4.5 Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH7.7

Colateralmente la experimentación SH7.5 con LDX AM, con 15 partes, una combinación de co-monómeros, con 0.5 partes de 4-VP y VBS, y 0.1 partes de CTAB, sin el uso de hexadecano se obtuvieron partículas híbridas, ilustrado en la figura 4.6. Se concluye que las proporciones de sílice-co-monómeros son favorables para la formación de nanopartículas híbridas y con la posibilidad de obtenerse sin el uso de hexadecano, ya que no se ha encontrado en la reacción SH7.5, ni en reacciones anteriores, algún impacto importante en la formación o en la estabilidad como impedimento del fenómeno de “maduración de Ostwald”. Es importante señalar que el sistema presentó una distribución polidispersa de $\sim 177\text{nm}$, $\sim 6,203$ y $\sim 15,000\text{ nm}$.

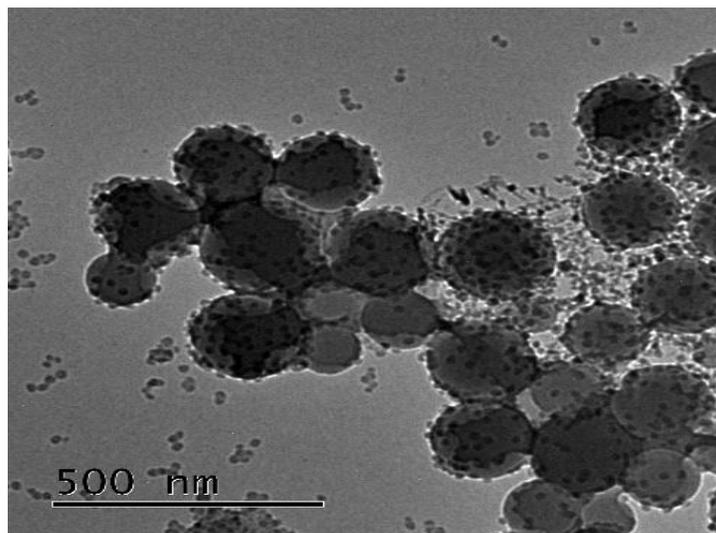


Figura 4.6 Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH7.5

Complementariamente con la reacción SH7.1 y el precedente de la reacción SH7.5, se realizó una polimerización, siguiendo la proporción sílice-co-monómeros, sin tensoactivo (CTAB) y con 4 partes de hexadecano, sin lograrse el recubrimiento de sílice. La micrografía correspondiente a la polimerización SH7.1, se muestra en la figura 4.7. Se visualiza su distribución homogénea de tamaño de partícula de $\sim 233\text{ nm}$.

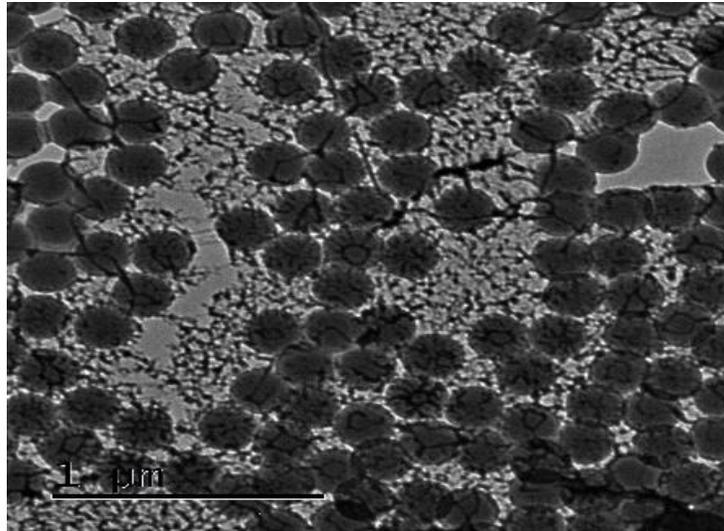


Figura 4.7 Micrografía de TEM de la emulsión de poliestireno SH7.1.

Considerando lo anterior (experimentaciones preliminares), se retoman puntos claves en la formulación del presente trabajo: 15 partes de sílice (LDX AM), que corresponde a la cantidad de sílice adecuada para realizar cambios en la formulación y garantizar la formación de la emulsión (no del recubrimiento de sílice), ya que experimentalmente se ha logrado la obtención de emulsiones Pickering con un mínimo de 10 partes. Sin embargo, la relación entre los componentes en la formulación no siempre garantiza la polimerización produciendo la separación de las fases, generación de grumo o alta inestabilidad.

La relación de co-monómeros (VP y VBS) con 0.5 partes representa hasta este momento la formación de nanopartículas híbridas, con presencia de tensoactivo y sílice aniónico. Como se mencionó anteriormente, el uso de VBS con una parte a funcionado para las polimerizaciones con sílice catiónico debido a la interacción electrostática entre el sílice, de carga positiva, y el co-monómero VBS con carga negativa por el grupo sulfonato. Por otro lado, el uso de 1 parte de VBS, formó distribuciones de gran tamaño y aglomeración de las partículas finales. Esto es posiblemente, debido tanto a la presencia de VBS y CTAB que, al modificar la densidad de carga de la sílice aniónica, creó una altísima atracción con el co-monómero VBS y al contrario de la VP, su presencia no presentó ningún efecto para la obtención de una emulsión Pickering. Con ello se concluye que, al trabajar con

sílice aniónica, la relación VP-VBS es fundamental. El objetivo será analizar el comportamiento de esta relación de co-monómeros para conseguir una emulsión Pickering con sílice aniónico y sin uso de tensoactivo.

En cuanto al pH del medio, las nanopartículas de sílice se ven favorecidas en medios básicos o ácidos dependiendo de la modificación en la que son sometidas por el fabricante para adquirir cargas del tipo positivo o negativo. No obstante, las nanopartículas como las de Ludox AM permanecen cargadas negativamente en un intervalo amplio de pH (Kammona et al., 2009), a pesar de ello la adición de algún agente (como tensoactivo) puede cambiar el valor en su carga (mV) en un intervalo negativo, que dependerá de la cantidad empleada. Por ello, se decide trabajar con sílice aniónico (LDX AM) que, a diferencia de la sílice catiónica u otros coloides, es menos susceptible a su modificación por perturbaciones (Boussu et al., 2007) del medio (como el pH).

Por último, en el resto de la experimentación, se mantendrán 2 partes de iniciador. Esta decisión se debe a que, a partir de la receta base, las emulsiones Pickering obtenidas han permanecido bajo esta proporción. Así mismo, lo único que afecta esta proporción es la velocidad de reacción y los tiempos de reacción se consideran adecuados; no muy rápidos para no lograr el control de temperatura, ni muy largos para no poder realizar la experimentación en una jornada de trabajo.

4.2 Segunda parte: factores en la determinación de la polimerización en emulsión Pickering.

4.2.1 Interpretación de fenómeno de adsorción de PEGMA y CTAB en la superficie de las nanopartículas de sílice (LDX AM)

El tensoactivo bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), como el poli (etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA); son capaces de modificar la superficie de las nanopartículas de sílice de maneras diferentes (Lebdioua et al.,2018; Park et al., 2010). La intención de ocupar bromuro de cetiltrimetilamonio, es mejorar la hidrofobicidad de las nanopartículas de sílice de su naturaleza hidrofílica. Las interacciones entre las nanopartículas de sílice y CTAB actúan para la formación de

una monocapa por la atracción electrostática entre el cetiltrimetilamonio (CTA^+) y la densidad de carga negativa de la estructura de la sílice (LDX AM), por parte del átomo de aluminio (Al). Tal modificación (por la empresa Sigma- Aldrich) en la estructura de la sílice es a causa de la sustitución de un átomo de silicio por un átomo de aluminio, que permite la estabilidad de carga (-) en un amplio intervalo de pH 4-10. Lo que implica, que la sílice (LDX AM) no es susceptible a la modificación en su carga por el efecto de pH en el medio, no obstante Liu et al., 2013 reportan que ha cantidades altas de tensoactivo ($[\text{CTAB}] > \text{CMC}$ de 0.92 mM/L), se presenta indiscutiblemente un cambio en la carga, debido al acomodo del tensoactivo en la superficie, formando una bicapa por la interacción hidrofóbica entre cadenas de CTA^+ , la ilustración de lo anterior se describe en la figura 4.8.

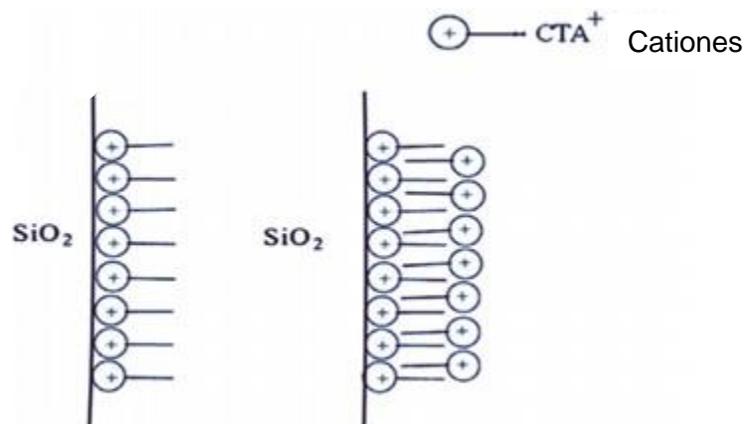


Figura 4.8 Esquema simplificado de la formación de monocapa y bicapa cuando la concentración de CTAB incrementa en la superficie de las nanopartículas de sílice por efecto de adsorción (Liu et al., 2013).

Se ha discutido en la literatura (Zhou et al., 2012; Lebdioua et al., 2018), que la presencia de CTAB produce una floculación débil entre las nanopartículas de sílice inducido por la neutralización de carga. Este efecto ha sido resumido en 4 etapas, que se presentan en la figura 4.9. Donde se expone, que la formación de agregados tiene una dependencia con la cantidad de CTAB añadida. Es preciso señalar que el estudio por Liu et al., 2013, no se realizó con nanopartículas de LDX AM. Sin embargo, permite ubicar un posible comportamiento en las polimerizaciones SH9.10 y 11, por la cantidad añadida de 0.59 mM y 0.29 mM, respectivamente de CTAB.

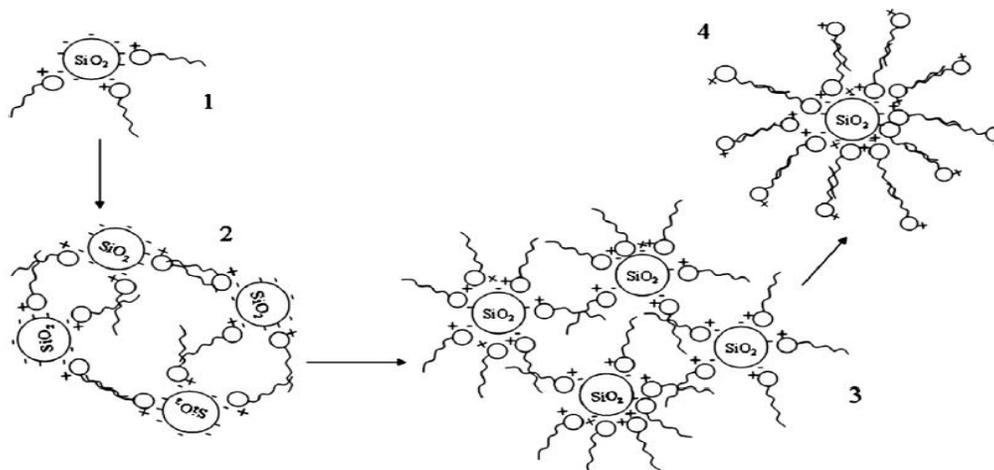


Figura 4.9 Efecto de floculación por el incremento de CTAB en la interfase de nanopartículas de sílice/agua (Liu et al., 2013).

El paso 1, se podría presentar cuando se añade una pequeña cantidad ($[CTAB] < 0.01$ mM, aproximadamente) de CTAB, sin llegar a alterar lo suficientemente para provocar la agregación de sílice. Como se aumenta la cantidad de CTAB ($[CTAB] \approx 0.1-1$ mM) la densidad de carga negativa podría reducirse aún más y la agregación puede ocurrir, incluso antes de la neutralización completa de la carga, debido a la interacción hidrófoba de CTAB, como ya antes se ha descrito (paso 2). Al aumentar continuamente la cantidad de CTAB hasta valores de ≈ 10 mM, la superficie de sílice se neutralizaría, incluso se alteraría para ser positiva, y la interacción hidrofóbica afectaría aún más en la agregación, en donde la estabilización entre las nanopartículas sílice se vería afectada por el incremento de floculación entre ellas (paso 3). Por último, cuando la concentración de CTAB es lo suficientemente alta (100 mM), una bicapa de CTAB podría envolver la superficie de la partícula y así estabilizar la suspensión de nanopartículas sílice, porque al adquirir una densidad de carga positiva y una bicapa generaría una repulsión entre las nanopartículas sílice, si bien a cantidades altas de tensoactivo es cuestionable la estabilidad de la emulsión por efecto de las partículas sólidas (paso 4).

Binks, 2002 considera que las partículas con hidrofobicidad adecuada y floculación débil son cruciales para estabilizar las emulsiones aceite/agua. Liu et al., 2012

obtuvieron un resultado similar, basado en análisis por dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés), donde sintetizan partículas híbridas a consecuencia del tensoactivo (CTAB) con la hidrofobicidad apropiada, promoviendo la floculación débil y reduciendo la tensión superficial de la interfase aceite-agua.

Con la premisa de explicar el efecto de CTAB en la síntesis de las copolimerizaciones SH9.10 y 11, se puede discernir que la cantidad de 0.59 mM y 0.29 mM, respectivamente, empleada en la formulación, podría implicar una disminución de su carga negativa y una leve floculación en condiciones en donde se lleve de manera adecuada la interacción entre PEGMA y LDX AM por atracciones del tipo electrostáticas. Es importante señalar que, para fines de la síntesis de nanocompuestos híbridos, es de mayor relevancia la interacción entre CTAB y las nanopartículas de sílice (LDX AM), ya que la adecuada interacción entre ellas provocaría la reducción de la tensión interfacial en la interfase aceite-agua, que implica la compatibilidad de las nanopartículas de sílice en la superficie de la gota/polímero (Lebdioa et al., 2018).

A modo de resumen, se destacan cuatro factores importantes del uso de tensoactivo (CTAB):

1. La modificación de las nanopartículas de sílice se logra a partir de la adsorción de CTAB en su superficie, modificando el ángulo de contacto entre las nanopartículas sólidas y la interfase por el cambio de su naturaleza hidrofílica a hidrofóbica.
2. La presencia de CTAB provoca una floculación entre nanopartículas de sílice a medida que la cantidad de tensoactivo aumenta y no por efecto del pH en el medio.
3. Reaccionar a bajas cantidades de CTAB sin superar la CMC de 0.92 mM, asegura la disminución de la tensión superficial, en la interfase aceite/agua. Debido a que la adsorción de tensoactivo se ve limitada por la CMC. Por encima de la CMC, la tensión superficial es prácticamente constante debido a la saturación en la superficie de tensoactivo.

4. En un sistema de emulsión donde se considera el fenómeno de adsorción por interacción electrostática es de crucial importancia, los cambios que afecten la densidad de carga de las nanopartículas de sílice.

En la búsqueda de la interacción que dé explicación al comportamiento de adsorción del polímero (PEGMA) en la reacción SH9.12. Experimentalmente, se ha demostrado la existencia de interacciones del tipo puentes de hidrógeno entre la molécula polietilenglicol (PEG) y la sílice, por espectroscopía de reflexión difusa (DRIFT, por sus siglas en inglés) (Derosa y Trapasso, 2002). Tal fenómeno de adsorción se ha interpretado como el resultado del enlace de hidrógeno entre los grupos silanol de la superficie de las nanopartículas de sílice y los átomos de oxígeno en la cadena polimérica (Rubio y Kitchener, 1976; Zeng y Osseo-Asare, 2003). Estructuralmente, la diferencia entre la molécula PEG (polietilenglicol) y PEGMA poli(etilenglicol) metil éter metacrilato es la presencia de un grupo carbonilo, un grupo metileno y grupos metilos en los extremos del polímero, lo cual podría significar que la interacción por puentes de hidrógeno, se pueda llevar a cabo por tres posibles formas: (i) entre los grupos éter en la cadena polimérica y los grupos silanol, (ii) entre el grupo carbonilo y los grupos silanol, ya que comúnmente se presenta en biomoléculas y (iii) las dos anteriores. Sin embargo, aún no existe un estudio a detalle que determine la forma en la que se da esta interacción para la molécula PEGMA, aunque se sabe que, entre los grupos receptores y donantes de enlaces de hidrógeno, su clasificación según su fuerza de interacción, el grupo carbonilo y el grupo silanol, se considera como una interacción fuerte (Williams y Ladbury, 2008). Considerando que los enlaces de hidrógeno son clasificados como fuerzas débiles entre las fuerzas existentes (enlaces covalentes, ión-dipolo, ión-ión entre otras).

Koksai et al., 1990 resaltan que el enlace de hidrógeno en medios alcalinos no es favorable para el fenómeno de adsorción debido a que la estructura de la sílice (Si-OH) sufre una desprotonación (Si-O⁻), provocando una repulsión electrostática entre la carga negativa de la sílice y los átomos de oxígeno en las cadenas poliméricas. Es necesario enfatizar que la reacción SH9.12 se llevó a cabo en un medio alcalino

de pH 8. Sin embargo, las nanopartículas de sílice (LDX AM), no sufren tal desprotonación por efecto del pH del medio. Su previa modificación por el fabricante, hacen posible la estabilización del enlace Si-OH en un intervalo amplio de pH (4-10.5).

La principal ventaja del uso de macromoléculas es la sustitución de tensoactivos, ya que su uso aporta el mismo efecto en la superficie de las nanopartículas de sílice, impartiendo un carácter hidrofóbico mediante su adsorción. Varios autores (Shin et al., 2008; Tae et al., 2010) han reportado experimentalmente la hidrofobización de partículas de sílice, por la adsorción de polímeros en su superficie.

En un primer análisis termogravimétrico podemos describir que, las gráficas de la figura 4.10, de porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura, de las muestras de poli (etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA) puro y nanopartículas de sílice (LDX AM) con poli(etilenglicol) metil éter metacrilato, presentan perfiles de caída de porcentaje en peso contra temperaturas similares, aunque estas caídas, presentan diferentes tipos de comportamientos térmicos. En contraste, la muestra de PEGMA puro es la que pierde mayor cantidad de peso en un intervalo de temperatura debajo de los 410° C. A esta temperatura se ha perdido el 99.25 % de su peso comparado con el 2.21% en peso que ha perdido la muestra de PEGMA con LDX AM, en el cual, por arriba de los 600°C se mantiene un remanente muy pequeño en peso, atribuible a la presencia de partículas inorgánicas (LDX AM).

Pero, para poder apreciar mejor las pérdidas de peso fue necesario transformar las curvas de porcentaje de pérdida de peso en términos de la derivada del porcentaje de pérdida de peso respecto de la temperatura contra la temperatura. Cabe recordar que en estas gráficas los picos máximos representan el punto de inflexión de la caída de las curvas de porcentaje de pérdida de peso vs temperatura, y que estos puntos de inflexión corresponden a la temperatura donde se tiene la mayor rapidez de descomposición de la muestra.

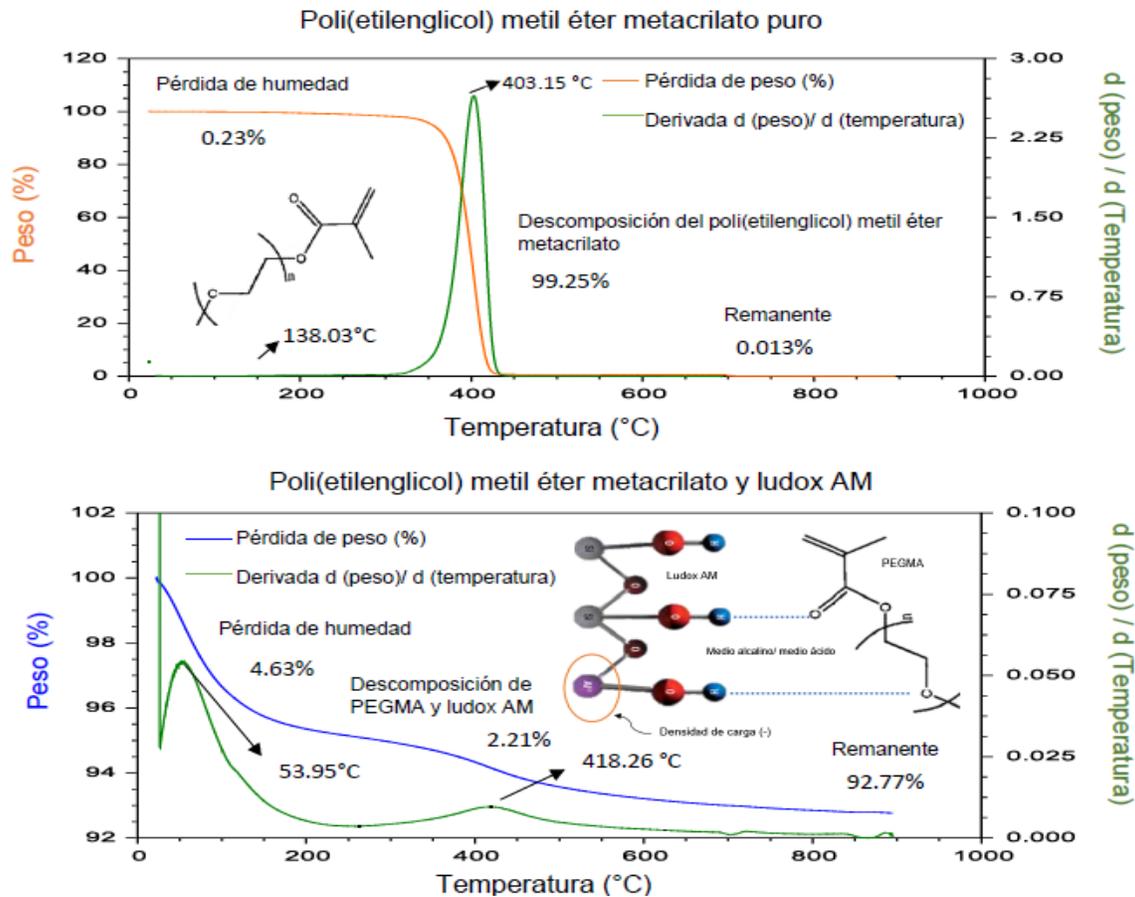


Figura 4.10 Descripción del proceso de descomposición en el TGA de PEGMA y LDX AM con PEGMA.

El PEGMA puro tiene dos picos máximos, uno a 138.03°C, que es prácticamente imperceptible, correspondiente a la humedad presente en el reactivo PEGMA (50% w/w en agua), y otro a 403.15 °C que corresponde a la temperatura de degradación reportada para el polímero PEGMA (Najafi et al., 2013; Huang y Kang, 2004). En el caso de la muestra de PEGMA con LDX AM, el primer pico a 53.95°C corresponde de igual manera a la pérdida de humedad tanto en el polímero PEGMA como de la sílice (30% w/w en agua) y el segundo pico a 418.26 °C, el cual presenta una diferencia de 15.11 °C con respecto al pico de PEGMA puro, así como un leve traslape entre los picos máximos cercano a los 420°C. Este pico máximo es atribuible a la interacción entre las nanopartículas de sílice y PEGMA debido a la diferencia entre las temperaturas máximas de degradación, los diferentes

comportamientos térmicos que presentaron y en gran medida por la relación de altura-anchura de los picos máximos.

Dado que conocemos la cantidad de peso que pierde el LDX AM 5.77% de su peso original y si se considera que la pérdida es la misma para la muestra que contiene LDX AM y PEGMA, se podría calcular la cantidad adsorbida de PEGMA en la superficie de las nanopartículas de sílice. Haciendo un balance de masa, es posible decir que la pérdida total de peso de LDX AM y PEGMA es igual a la fracción en masa por la pérdida de peso de LDX AM y la fracción en masa por la pérdida de peso de PEGMA:

$$\text{Pérdida peso total PEGMA: LDX AM} = \bar{x}_{LDX} W_{LDX} + \bar{x}_{PEGMA} W_{PEGMA}$$

De esta forma, W_{PEGMA} corresponde al porcentaje de pérdida de peso PEGMA adsorbido. A partir de estos datos encontramos que el porcentaje de adsorción no es consistente asociado, a que la pérdida de LDX AM podría no prevalecer constante.

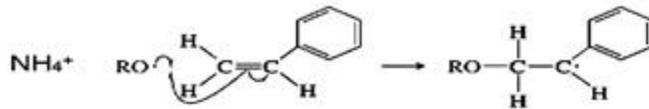
4.2.2 Desempeño y función de los componentes en la formulación de las reacciones de polimerización

Se plantean tres mecanismos de reacción en los siguientes sistemas de emulsión: (i) polimerización de estireno (STY) en las formulaciones SH9.7 y SH9.8, (ii) copolimerización de STY-co-VP-co-VBS en las formulaciones SH9.9, SH9.10 y SH9.11 y (iii) copolimerización de STY-co-VP-co-VBS-co-PEGMA en la formulación SH9.12. Los esquemas de los tres mecanismos de (co)polimerización, se llevan a cabo por radicales libres. Se plantean en la figura 4.11 y 4.12.

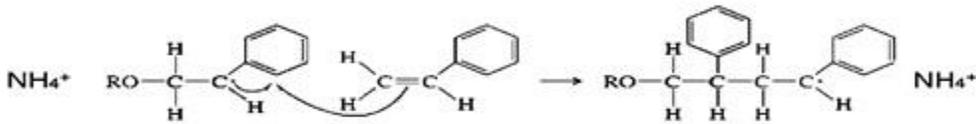
1. Paso de iniciación



Grupo



2. Paso de propagación



3. Terminación

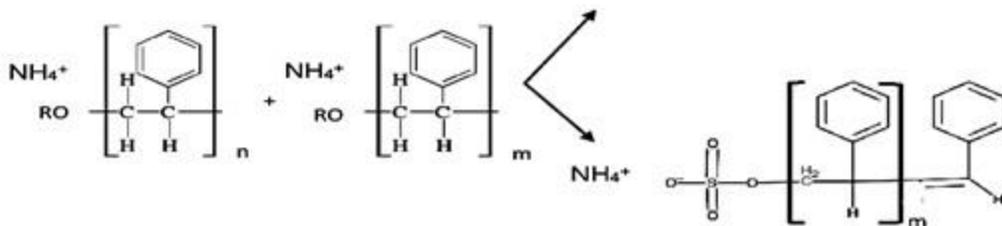
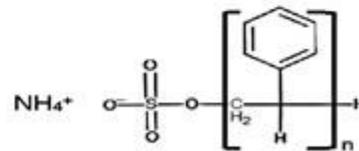
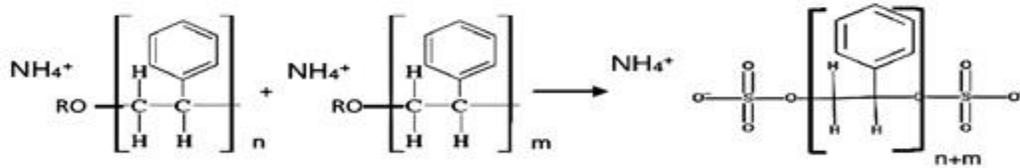


Figura 4.11 Polimerización de STY en presencia de APS; se muestran los pasos que se llevan en la reacción: 1. Iniciación, 2. Propagación y 3. Terminación.

Dada la representación esquemática anterior, se observa en el paso 1. Iniciación: la descomposición homolítica del iniciador persulfato de amonio (APS), que da como resultado dos fragmentos en el que cada uno tiene un electrón desapareado. La segunda reacción es la adición del radical libre a una molécula de monómero (STY)

para producir el radical polimérico. Esta adición se lleva a cabo ya que el monómero, tiene un par electrónico (π) susceptible de ser atacado por un radical libre. En el paso 2. Propagación: consiste en la adición sucesiva de estireno. Cada adición transforma al radical en otro radical, pero con un tamaño mayor por una unidad (radical polimérico). Por último, la etapa 3. Terminación: es la terminación del crecimiento de las cadenas. Esta reacción bimolecular de terminación puede seguir dos caminos: terminación por combinación o por desproporción.

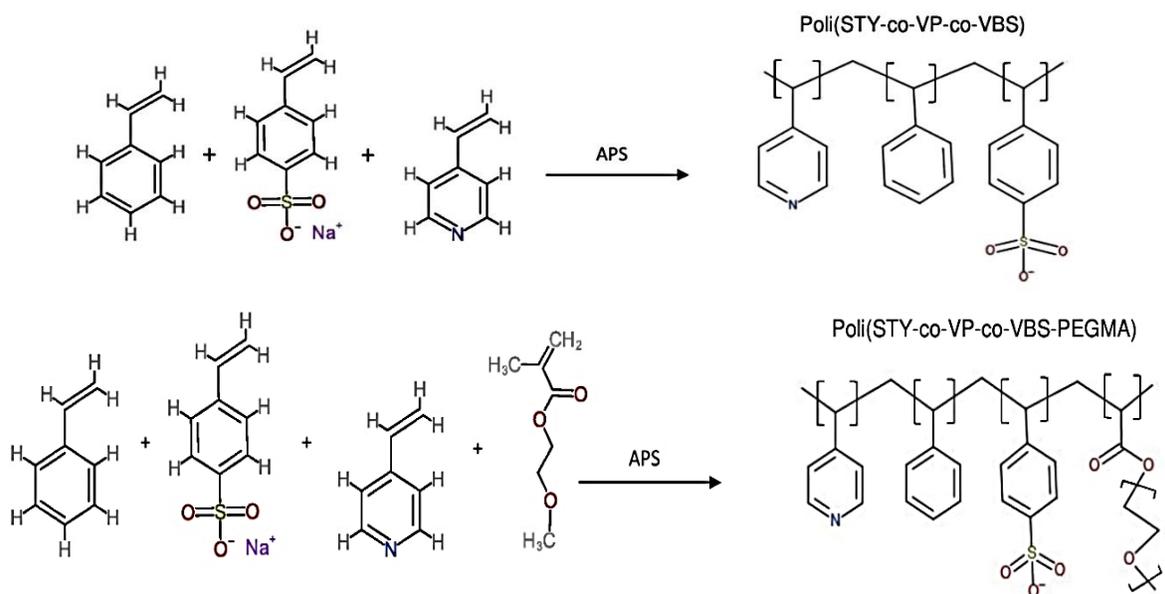


Figura 4.12 Esquema de reacciones de copolimerización.

En el esquema anterior (figura 4.12), se representan los dos casos de copolimerización presentes en las reacciones ya antes mencionadas. Sin embargo, existen cuatro formas posibles (al azar, alternado, injertado y en bloque) en las que pueden adicionarse los monómeros. Es importante señalar que las relaciones de co-monómeros (VBS, VP y PEGMA) se encuentran en una baja composición en relación al monómero de estireno (STY) y en el caso específico del co-monómero PEGMA, su principal función es la modificación de las nanopartículas de sílice.

En la figura 4.13, se presentan las reacciones que conforman a la segunda parte experimental (tabla 3.5) al tiempo cero (antes de añadir el iniciador) y en la etapa

de pre-emulsión donde se someten a un agitador de alto corte a 15000 rpm, durante 5 minutos. Con base en la ilustración del proceso de pre-emulsión, se aprecia un incremento en la uniformidad entre las fases de las reacciones SH9.10,11 y 12 en comparación a las reacciones SH9.7, 8 y 9 que, a diferencia de las anteriores, no contienen tensoactivo o una especie orgánica (PEGMA) que actúan como modificador de sílice. Si analizamos las reacciones de orden consecutivo del SH9.7-SH9.12 se observa una mejora en la homogenización de las fases conforme se adiciona: sílice < co-monomeros < tensoactivo (CTAB) < polímero (PEGMA).

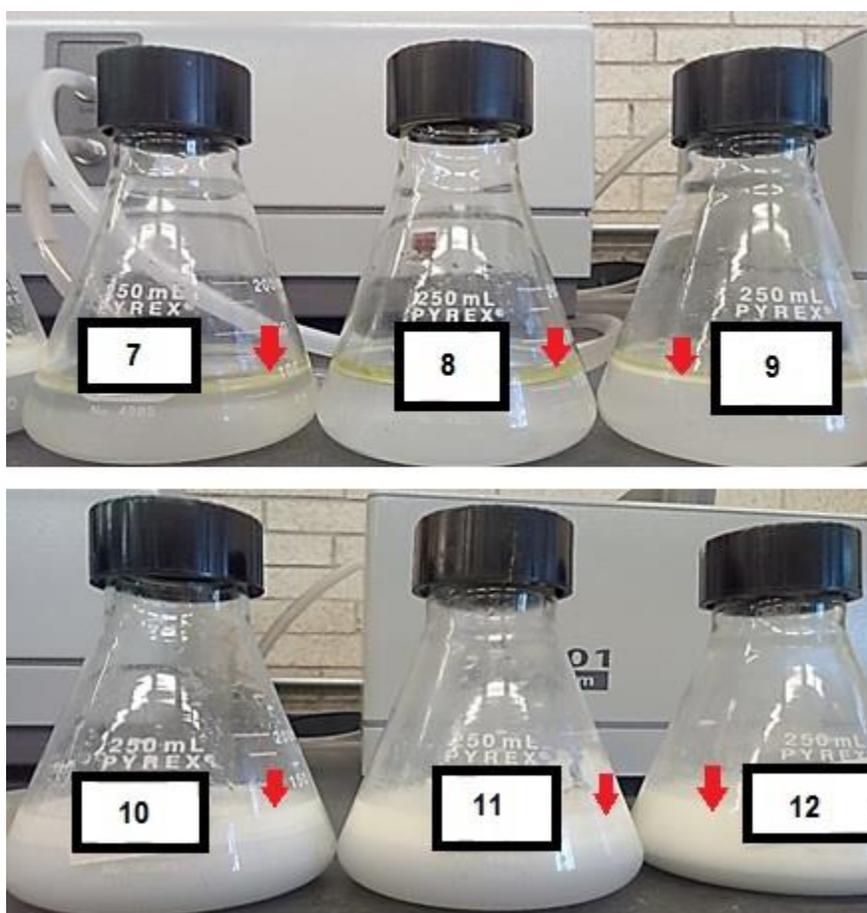


Figura 4.13 Pre-emulsiones de las polimerizaciones de estireno (t=0). Las muestras se encuentran indicadas por el nombre del matraz como se señala en la tabla 3.5.

Se ha reportado en la literatura que la homogenización y la reducción de tamaño de partícula se han logrado empleando una pre-emulsión, siguiendo una tendencia en la cual, mientras es mayor el tiempo de pre-emulsión, disminuye el tamaño de

partícula en el paso de pre-emulsión con una leve diferencia con el tamaño de partícula final en el proceso de polimerización (Shanmugam et al., 2014). Con la intención de asegurar un tamaño de partícula reducido o la misma obtención de nanopartículas híbridas, se consideró el uso de ultraturrax con base en la experimentación preliminar (E₂) reportada en la sección 3.2.1.

Una hipótesis del comportamiento del sistema de emulsión al llevar a cabo la pre-emulsión es impulsar una pre-estabilización de las gotas de monómero a partir de su dispersión en el medio, sí, los componentes son los adecuados en el sistema, se fomentará la formación de núcleos donde se lleve a cabo el crecimiento de las partículas poliméricas. Además, la dispersión de las nanopartículas de sílice en el medio provee una barrera entre las gotas de monómero evitando la coalescencia e induciendo una distribución de tamaño de partícula reducido. A continuación, se ilustra tal comportamiento en la figura 4.14.

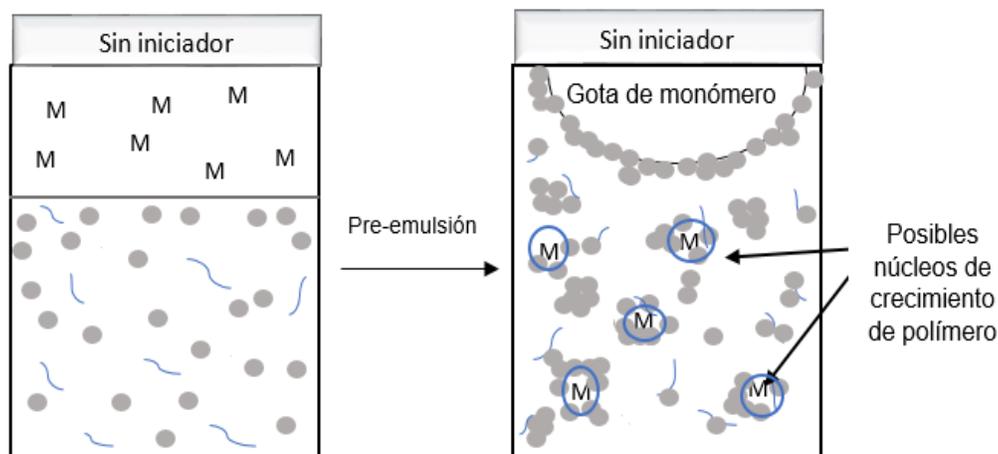


Figura 4.14 Ilustración del uso de pre-emulsión en la formación de una emulsión Pickering. La representación esquemática hace referencia a la reacción SH9.12 donde M es el monómero, (●) las nanopartículas de sílice y (⋈) a la molécula correspondiente al PEGMA.

De forma conjunta al análisis de formación de nanopartículas híbridas, se examina valores de conversión por gravimetría, porcentaje de grumo y pH final que caracteriza a cada polimerización. En la tabla 4.1, se presentan los valores obtenidos. A sí mismo en la tabla 4.2 se reportan las distribuciones de tamaño de partícula.

Tabla 4.1 Datos obtenidos de conversión, porcentaje de grumo y registro de pH final de las reacciones SH9.7-SH9.12.

Matraz	pH final	Conversión final (%) (t=120min.)	Porcentaje de grumo (%)
SH9.7	2.84	94.46	0.006
SH9.8	3.41	92.44	0.061
SH9.9	3.67	90.82	0.074
SH9.10	3.80	94.08	0.082
SH9.11	3.77	56.76	0.079
SH9.12	3.86	80.29	5.739

Tabla 4.2 Distribuciones de tamaño para las reacciones SH9.7-SH9.12.

Matraz	D (0.5) nm	D (0.9) nm	Número de distribuciones	Intervalo de distribuciones (nm)
SH9.7	978	1150	2	138-182 955-1,096
SH9.8	571	757	2	209-275 631-724
SH9.9	170	186	1	158-182
SH9.10	193	247	1	158-240
SH9.11	191	223	1	182-209
SH9.12	281	362	1	233-316

Nota: D (0.5) y D (0.9) representa a los percentiles estadísticos.

La idea central de las reacciones SH9.7-SH9.12, es el entendimiento de la obtención de una emulsión Pickering, siguiendo las rutas de síntesis reportadas en la literatura, así como la previa experimentación que se resumen en la sección 4.1. Por lo tanto, el primer análisis, es un sistema de emulsión convencional que únicamente contempla monómero (STY), buffer e iniciador (APS) con la finalidad de llevar a cabo una comparación en el progreso de estabilidad. La micrografía correspondiente a la reacción (SH9.7) se muestra en la figura 4.15. Su caracterización nos permite observar dos circunstancias: el tamaño de partícula del polímero (tabla 4.2) no presenta una homogenización de tamaño, conduciendo a dos distribuciones de tamaño, en un intervalo (138-182 y 955-1,096) superior al obtenido en las demás reacciones presentadas (SH9.8-SH9.12) y el mayor valor de

conversión (94.46%), lo cual puede ser a causa de la ausencia de sílice que a diferencia de la reacción (SH9.8), la presencia de sílice en el medio (el cual no presenta recubrimiento) obtuvo una menor conversión (92.44%), asociado a que la presencia de sílice en el medio aumenta la viscosidad de la fase continua, que ocasionan una resistencia en la difusión de las gotas de monómero al núcleo donde se llevó a cabo el crecimiento de partículas de polímero y a su vez permitió el control de tamaño de partícula. También se presenta un mayor porcentaje de grumo de la reacción SH9.8 con respecto a la reacción SH9.7, ya que el sistema es propenso a la inestabilidad, porque aún con la presencia de sílice no se obtiene una estabilización debido a la falta de recubrimiento. Tal resultado, se aprecia en la micrografía TEM en la figura 4.15.

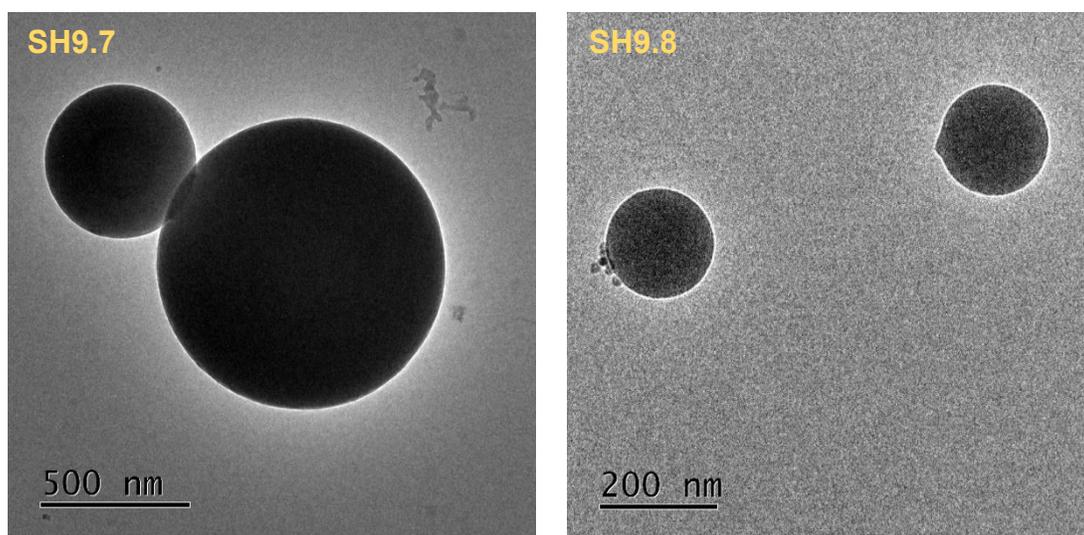


Figura 4.15 Micrografías de TEM de las polimerizaciones en emulsión SH9.7 y SH9.8.

Adicionalmente, a la presencia de sílice (LDX AM), se ha propuesto el uso de co-monómeros (VBS y VP) en la reacción (SH9.9), para promover la formación de nanopartículas híbridas y evitar el uso de algún tipo de tensoactivo. A causa de que se ha entrado en discusión con la posibilidad de que el uso de tensoactivo en emulsiones Pickering pueda llegar a influir no solamente en la modificación de las nanopartículas de sílice, si no en la estabilización de la interfase agua/aceite de las gotas. Por lo anterior se contemplan dos co-monómeros, los cuales se emplean en

una proporción de 0.5 partes de base seca de cada uno con respecto al monómero (STY).

La función del co-monómero vinil bencén sulfonato de sodio (VBS) con sílice (LDX CL) es más clara, debido a que poseen cargas contrarias y su interacción se lleva a cabo por efecto de atracción electrostática, que a diferencia de la sílice aniónica (LDX AM) sufriría una repulsión electrostática, lo que explica que el recubrimiento de sílice sólo se da en presencia de algún modificador en su densidad de carga, como el tensoactivo (CTAB), que como se describió anteriormente (sección 4.2.1), provee una modificación superficial en las nanopartículas de sílice por su adsorción, mejorando su hidrofobicidad y provocando un cambio en su carga, lo cual explicaría la interacción entre VBS y sílice (LDX AM). Sin embargo, la presencia únicamente de VBS con CTAB genera una aglomeración altísima (reacción SH7.3), posiblemente por la atracción entre VBS y sílice (LDX AM) modificada debido a la adsorción de CTAB, así como la floculación que genera este entre las nanopartículas de sílice, aunado con esto la relación VP y VBS sólo presenta una cobertura de sílice en presencia de CTAB e iniciador (AIBN) sin homogenización en la distribución tamaño de partícula y de gran tamaño (sección 4.1).

Por esa razón, la reacción SH9.9, tiene como objetivo, identificar el efecto que tiene únicamente la relación de co-monómeros en el sistema de emulsión. Y se encuentra que el mayor impacto es la disminución del tamaño de partícula. De dos distribuciones que se presentan en las reacciones SH9.7 y SH9.8, en la reacción SH9.9 se presenta únicamente una distribución en el intervalo de (158-182 nm). No presenta recubrimiento de sílice, como se visualiza en la figura 4.16 a causa de que no hay una interacción entre co-monómeros y sílice. En la literatura (Agarwal et al., 2003) reportan que una proporción mínima del co-monómero VP es esencial para asegurar una interacción suficientemente fuerte entre las fases orgánica e inorgánica. No obstante, puede ser el caso de que tal interacción no se haya presentado por la repulsión entre VBS y las nanopartículas de sílice.

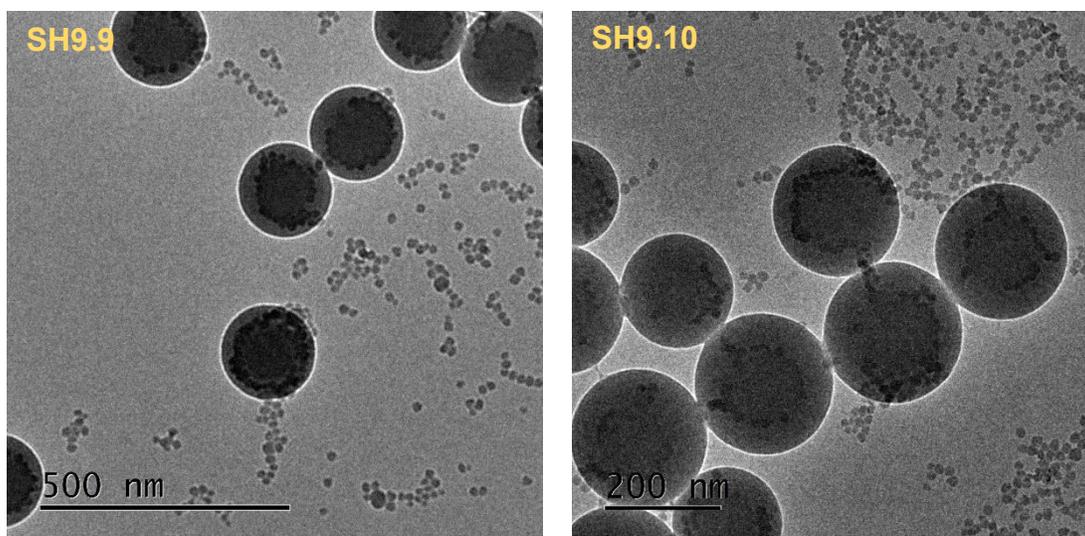


Figura 4.16 Micrografías de TEM de las polimerizaciones en emulsión SH9.9 y SH9.10.

Si se compara la polimerización SH9.9 con respecto a SH7.7 y SH7.3, se encuentra que la presencia de VP o VBS como co-monómeros individuales, en presencia de APS, presentan un sistema polidisperso.

La presencia de CTAB en las reacciones SH9.10 y SH9.11, no presentaron recubrimiento de sílice, ni un cambio significativo en la distribución de tamaño de partícula con respecto a la reacción SH9.9. A diferencia de la reacción SH7.5, se obtienen con un tamaño de partícula alrededor de 158-240 nm. Un tamaño de partícula adecuado (reducido y homogéneo), que se puede apreciar en la figura 4.16. Cabe destacar que la polimerización SH9.10 y SH7.5, sólo se distinguen por el tipo de iniciador. Lo que implica que la relación APS-VP-VBS, confiere un tamaño de partícula reducido y no únicamente por efecto del iniciador empleado (APS) o la relación (VP-VBS), sino ambas. Ya que tal efecto (tamaño de partícula reducido), no se presentó en presencia únicamente de APS (SH9.7), APS-VP (SH7.7) y APS-VBS (SH7.3).

Con base en lo anterior, es necesario señalar, que la presencia de iniciador aniónico (APS) afecta al medio, ya que su descomposición da lugar a iones (figura 4.11), provocando una disminución de pH en el medio de reacción. Los valores de pH ácidos se presentan en todas las polimerizaciones (SH9.7-SH9.12), aún con la

presencia de buffer, el valor de pH inicial de 8 disminuye a valores de hasta 3. Los valores correspondientes de pH se encuentran en la tabla 4.1. Este cambio de pH, en el medio, puede impactar en la estabilización de la gota del monómero/polímero por los sólidos (nanopartículas de sílice), ya que la estabilización de LUDOX AM, a pesar de mantener su densidad de carga negativa en un amplio intervalo de pH, su estabilización de carga se ve más favorecida a pH básico (8.5-9) que corresponde a un valor de -40 mV que en comparación a pH ácidos (4-1) que va desde -30mV a -15 mV (Kammona et al., 2009) donde se observa una notable diferencia entre cargas. Por lo tanto, se espera que la interacción del tensoactivo CTAB y las nanopartículas se debilite por efecto del pH, dando como resultado la incompatibilidad entre la fase orgánica e inorgánica por la repulsión entre el comonómero VBS y las nanopartículas de sílice, como fue el caso de la experimentación SH9.9.

La variación de la densidad de carga de LUDOX AM con el pH, se muestra en la figura 4.17.

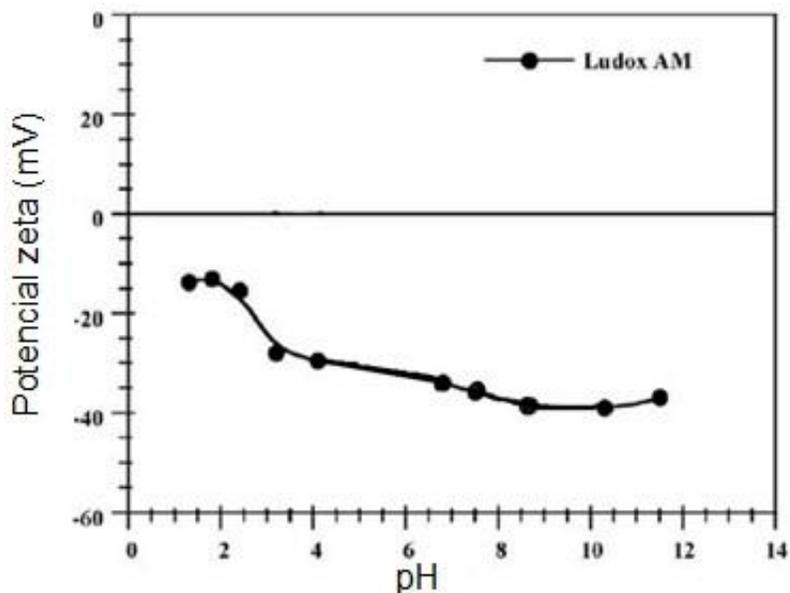


Figura 4.17 Variación del potencial zeta con relación al pH para ludox AM (Kammona et al., 2009).

Es importante recalcar que, si la interacción entre CTAB y LDX AM hubiese sido la adecuada, los efectos mencionados en la sección 4.2.1 fomentarían la

estabilización del sistema en emulsión. Sin embargo, los cambios externos en el medio no fueron los adecuados para que permaneciera una interacción constante.

La micrografía TEM de la copolimerización SH9.11 (figura 4.18), no provee la suficiente información en cuanto a su formación, los datos de conversión (56.76%) y grumo (0.079%), indican que no se completó la copolimerización. Por lo tanto, la falta de recubrimiento tampoco se completó. Si bien la cantidad añadida de CTAB es la mitad de la cantidad empleada en la reacción SH9.10, lo cual podría significar que con 0.05 partes, la presencia de CTAB no presenta ningún impacto importante en la estabilización de la emulsión.

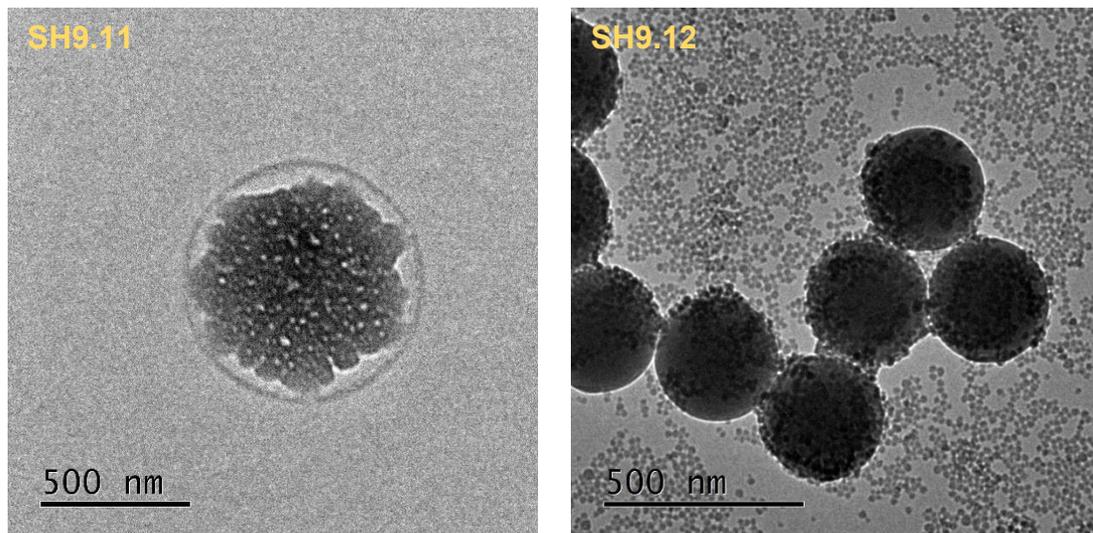


Figura 4.18 Micrografías de TEM de las polimerizaciones en emulsión SH9.11 y SH9.12.

La copolimerización SH9.12, presenta no solamente un tamaño de partícula reducido (233-316 nm), sino un recubrimiento de las nanopartículas de sílice, este fenómeno de adsorción se da a partir de enlaces o puentes de hidrógeno como se discutió en la sección 4.2.1. Sin tal interacción, no se lograría la compatibilidad entre la fase orgánica e inorgánica y por lo tanto el recubrimiento de las nanopartículas de sílice (LDX AM), como se presentó en la polimerización SH9.9 en donde la presencia únicamente de co-monómeros no proporciona la estabilización de sólidos

(sílice) en la interfase agua/aceite. Se sabe que el tamaño de partícula es atribuido a la relación de co-monómeros e iniciador.

En cuanto a los valores reportados de conversión (80.29%) y grumo (5.739%) reportados en la tabla 4.1 para la polimerización SH9.12 con respecto a las demás (SH9.7.SH9.10), se obtuvo la menor conversión y el mayor porcentaje de grumo. Sin embargo, la presencia de grumo y el incremento de conversión se mejoran en el apartado 4.3 por efecto de la velocidad de agitación.

Los resultados anteriores, han permitido observar que el tipo de interacción por el que el tensoactivo (CTAB) y el co-monómero (PEGMA) se adsorben, con el objetivo de afectar la mojabilidad, pueden verse alterados por el tipo de iniciador para el caso del tensoactivo CTAB, debilitando su interacción entre CTAB y nanopartículas de sílice, al disminuir la fuerza de atracción electrostática en medios ácidos, que a diferencia del uso del co-monómero (PEGMA), el fenómeno de adsorción se presenta por puentes de hidrógeno, lo que permite la interacción no sólo entre el polímero y las nanopartículas, sino la posible interacción con la relación de co-monómeros (VP y VBS), confiriendo una interacción aún más fuerte y favorecida en medios ácidos, aunque el sistema también presente una estabilidad en medios alcalinos.

4.2.3 Análisis térmico de las polimerizaciones en emulsión

En la figura 4.19 están superpuestas las gráficas de porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura de las polimerizaciones SH9.10-SH9.12, sintetizadas bajo el diseño de experimentos de la tabla 3.5. Todas estas muestras presentan un perfil de caída de porcentaje de peso similar y típico en una polimerización, aunque las temperaturas en las que se presentan estas caídas se observan recorridas unas respecto a otras. Esta primera observación nos está dando indicio de que existe una modificación en la estabilidad térmica.

Se observa que la reacción SH9.7 es la polimerización que más peso pierde en un intervalo de temperatura de 431.40°C, ya que es la única muestra que no está

constituida por sílice. A esta temperatura ha perdido 98.89% de su peso, comparado con menos del 90% de pérdida de peso presente de las muestras SH9.10 y SH9.11 que contienen sílice.

m-5 sh9.7 monomero iniciador

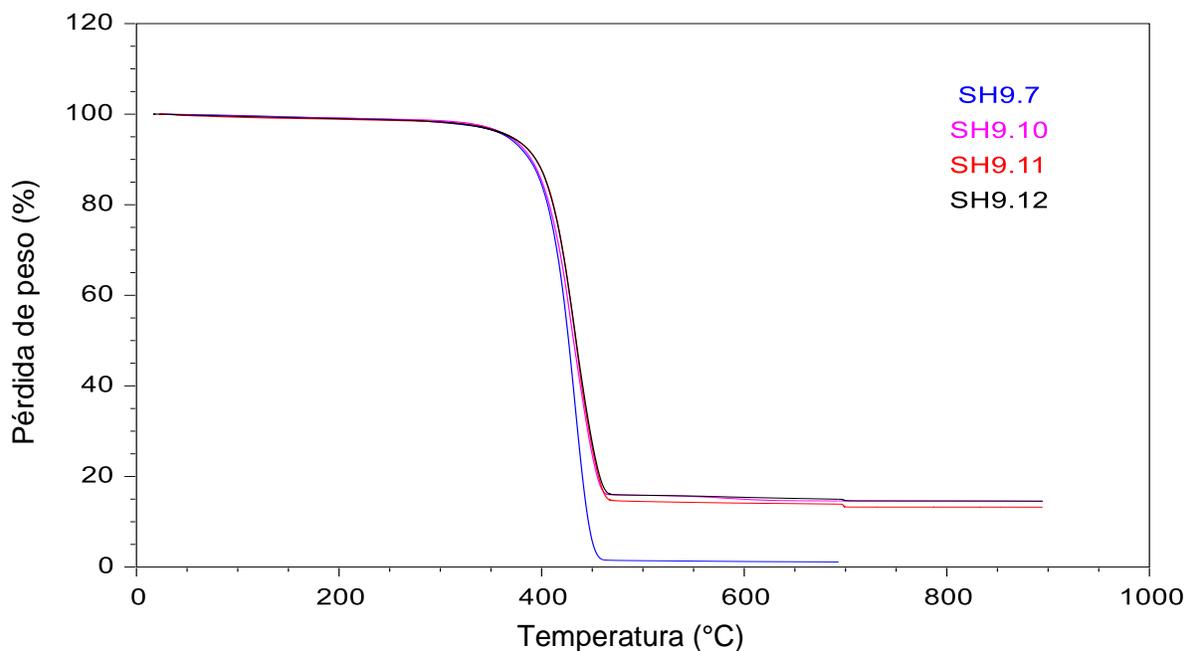


Figura 4.19 Curvas de TGA para las reacciones SH9.10-SH9.12 reportadas en la tabla 3.5.

También se puede observar que las muestras SH9.10, SH9.11 y SH9.12, mantienen un remanente relativamente pequeño (debajo del 20%) en peso, atribuible a las nanopartículas inorgánicas de sílice empleadas en la síntesis, lo que coincide con la proporción de 15 partes de base seca de LDX AM en la composición de las síntesis. Las temperaturas correspondientes a los puntos máximos de rapidez de degradación de las reacciones SH9.10, SH9.11 y SH9.12 son de 431.40°C, 428.56°C con un 85.46%, 430.16°C con el 86.07% y 432.65°C con un 85.02%, en pérdida de peso respectivamente. Es de explicarse, que las reacciones tengan un valor similar en la temperatura de descomposición debido a que la única reacción que estabilizó al sistema de emulsión con partículas inorgánicas (LDX AM) fue la copolimerización SH9.12. La cual presenta una temperatura mayor de descomposición, así como un porcentaje ligeramente menor respecto al SH9.10 y SH9.11. Se considera importante mencionar que, el tiempo para que se hiciera el

análisis termogravimetría fue de aproximadamente de 6 meses después de su síntesis lo cual también podría explicar la poca diferencia entre las temperaturas de descomposición de las muestras.

4.3 Tercera parte: seguimiento de la cinética de la copolimerización en emulsión Pickering por espectroscopia Raman y gravimetría

4.3.1 Poli(STY-co-4VP-co-VBS) con modificador de sílice (PEGMA)

Como se ha establecido en la parte inicial de este trabajo, resulta de interés fundamental, el análisis de datos cinéticos de la copolimerización en emulsión Pickering SH9.12, estabilizada por la modificación de superficie en las nanopartículas de sílice (LDX AM) por el polímero PEGMA, como co-monómero, obtenida en la sección anterior (4.2.2). Por ello, para una mayor comprensión del mecanismo de copolimerización e identificación de la función y/o desempeño de las nanopartículas de sílice, se realizaron tres repeticiones de la síntesis de la reacción SH9.12 en un reactor por lotes a temperatura controlada, con los nombres R₁SH9.12, R₂SH9.12 y R₃SH9.12, manteniendo constante su formulación y composición, presentada en la tabla 3.5. Se consideró únicamente la correlación de la reacción R₃SH9.12 para el seguimiento simultaneo por espectroscopia Raman.

Los espectros correspondientes a los monómeros, 4-vinilpiridina (VP), vinil bencén sulfonato de sodio (VBS), poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA) y estireno (STY), se muestran en la figura 14.20. Donde se señalan las longitudes de onda detectadas para cada componente. De los cuales, se observa que las longitudes de onda que pertenecen al monómero de estireno son las que mayormente predominan, tanto en su comparación entre componentes puros como durante el proceso de copolimerización. Los espectros de Raman de los monómeros, 4-vinil bencén sulfonato de sodio, 4-vinilpiridina y estireno correspondiente a la síntesis R₃SH9.12 presentan una detección de longitud de onda de 1619.5 cm⁻¹ que se asigna al grupo vinilo como se expone en la figura 14.20. Caso contrario sucede con la presencia de poli(etilenglicol) metil éter metacrilato en donde la detección del

grupo metileno se encuentra en un intervalo de 3095-3075 cm^{-1} de acuerdo con la literatura (Pretsch et al., 2000), lo cual resulta imposible de detectar, ya que la longitud máxima perceptible por el equipo es a 3000 cm^{-1} . Sin embargo, es importante señalar que cantidad de PEGMA añadida en 0.1 partes en relación con el monómero estireno tiene un mayor impacto en la estabilización de las nanopartículas de sílice (LDX AM) que en la conversión debido a que una parte de PEGMA no polimeriza debido a su adsorción en la superficie de las nanopartículas de sílice.

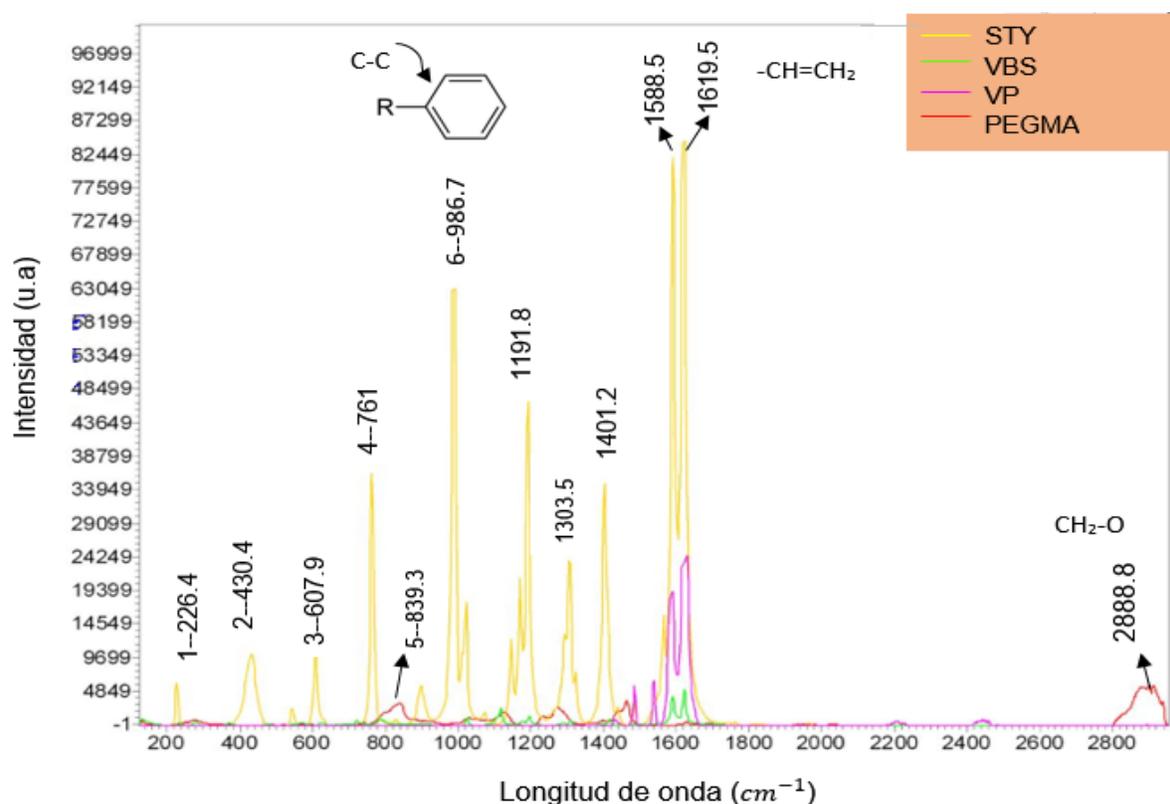


Figura 4.20 Espectros de monómeros correspondientes a la síntesis Poli (STY-co-4VP-co-VBS-co-PEGMA). Nota: u.a representa unidad arbitraria.

La relación de las bandas de intensidades analizadas es de 1619.5/986.7. Como se mencionó antes, la banda de 1619.5 cm^{-1} se asignan al doble enlace (grupo vinilo) de los monómeros en relación con la detección de (C-C) en el anillo aromático correspondiente a la banda de 986.7 cm^{-1} de los monómeros de estireno, 4-vinilpiridina y 4-vinil bencén sulfonato de sodio.

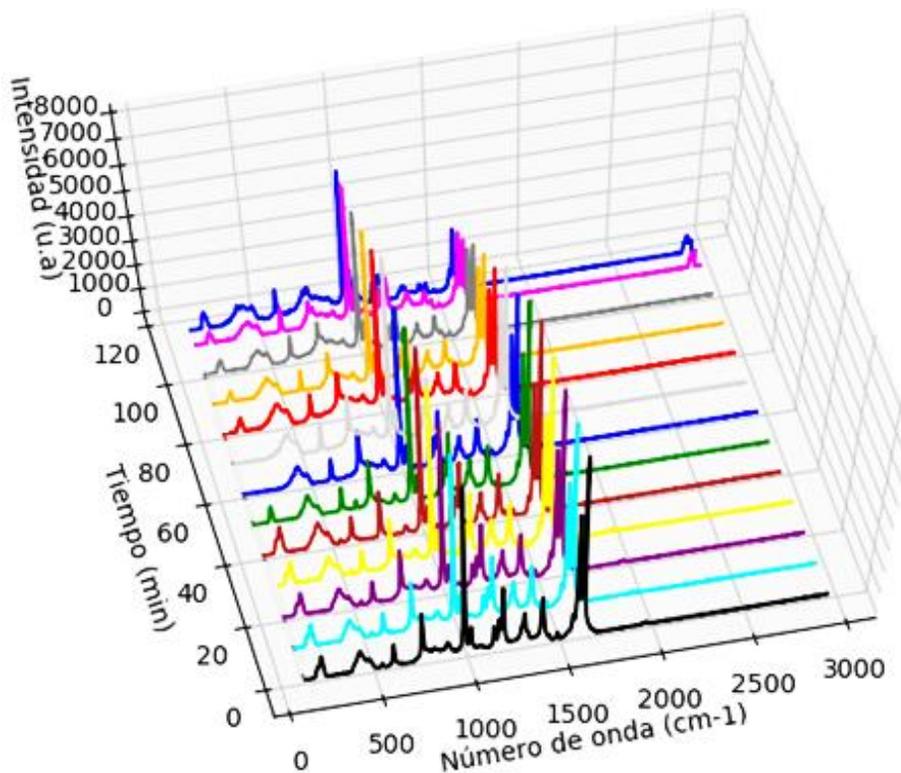


Figura 4.21 Espectros Raman de la copolimerización en emulsión Pickering. Las muestras corresponden a nanopartículas de SiO₂ modificadas con PEGMA (SH9.12). Nota: u.a representa unidad arbitraria.

En la figura 4.21, se observa que la banda de 1619.5 cm⁻¹, disminuye progresivamente como la reacción procede y su disminución es más drástica después de los 115 minutos. También se observa una frecuencia de longitud de onda de 2888.8 cm⁻¹ a partir de los 110 minutos que se explicará más adelante.

El registro de la banda 1619.5 cm⁻¹, se dejó de monitorear a partir de este tiempo, debido a que ya no se detectaba. Se atribuye a la presencia de grumo que se genera a partir 110 minutos, lo que puede ocasionar ruido en la detección de frecuencias. En la tabla 4.3, se muestran los porcentajes de grumos obtenidos en las tres repeticiones de la copolimerización SH9.12.

Tabla 4.3 Porcentajes de grumo de las tres repeticiones de la polimerización en emulsión Pickering (SH9.12).

Copolimerización	R₁SH9.12	R₂SH9.12	R₃SH9.12
% grumo	1.17	0.98	1.20

Con la finalidad de mejorar las condiciones de reacción, en esta tercera parte experimental, la velocidad de agitación fue de 200 rpm para la copolimerización SH9.12 en un reactor por lotes. Una adecuada selección en la agitación durante el proceso de polimerización garantiza un transporte de monómero eficiente, manteniendo una estabilidad en el sistema de emulsión y evitando la coagulación de las partículas de látex (Sheibat-Othman, 2009). En la tabla 4.1, se reportó el porcentaje de 5.739 % de grumo para la reacción SH9.12, el cual para las copolimerizaciones R₁SH9.12, R₂SH9.12 y R₃SH9.12, fue de ~ 1% de grumo. Se concluye que el aumento en la velocidad de agitación mejoró la síntesis de copolimerización, reduciendo el porcentaje de grumo, así como el aumento en el porcentaje de conversión al tiempo de 120 minutos.

Tabla 4.4 Porcentaje de conversión final de las tres repeticiones de la copolimerización en emulsión Pickering (SH9.12).

Polimerización	R₁SH9.12	R₂SH9.12	R₃SH9.12
	t=123 min.	t=120 min	t=120 min
%Conversión	87.34	86.99	87.10

De la tabla 4.4, se puede apreciar que los valores de conversión superan la conversión de 80.27%, obtenida con 150 rpm, en un baño de temperatura controlada, al tiempo de 120 minutos. Sin embargo, la optimización en la velocidad de agitación implicaría un estudio más detallado debido a que autores como Song and Poehlein, (1990) demostraron que el drástico e inadecuado aumento en la velocidad de agitación condujo a un aumento en el diámetro de partícula.

Es importante señalar que en la reacción SH9.12, no solamente presentó un porcentaje de grumo más alto, sino que su conversión final fue al tiempo de 120

minutos, el cual no corresponde al tiempo en el que se obtiene la conversión máxima de la copolimerización. El porcentaje de conversión máxima obtenida por gravimetría es de 91.5% al tiempo de 190 minutos en un reactor por lotes, el cual se puede visualizar en la figura 4.22, en donde se muestran los tres seguimientos de conversión repetidos por gravimetría de la copolimerización de poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

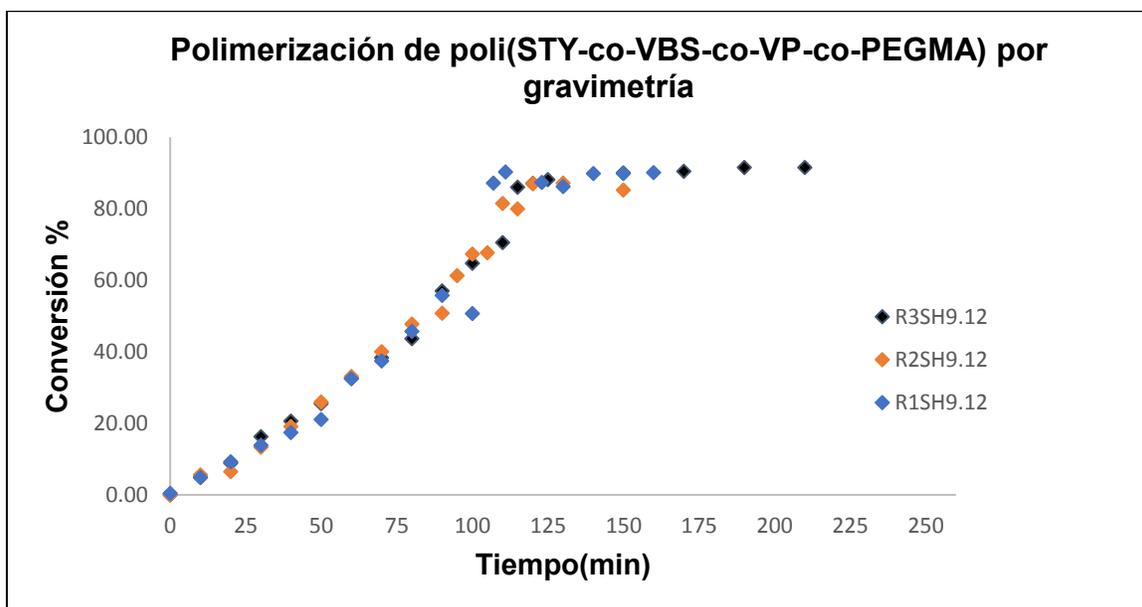


Figura 4.22 Cinética de la polimerización en emulsión Pickering.

De la figura 4.22, se puede concluir que las tres repeticiones por análisis gravimétrico muestran un similar comportamiento, lo que demuestra que la emulsión Pickering es reproducible manteniendo el control de las condiciones de reacción.

Una vez que se obtiene la conversión por gravimetría, representada en la figura 4.22 de la polimerización R₃SH9.12, es posible correlacionar las relaciones de intensidad Raman. La Figura 4.23 muestra la intensidad relativa de picos normalizados y la conversión por gravimetría.

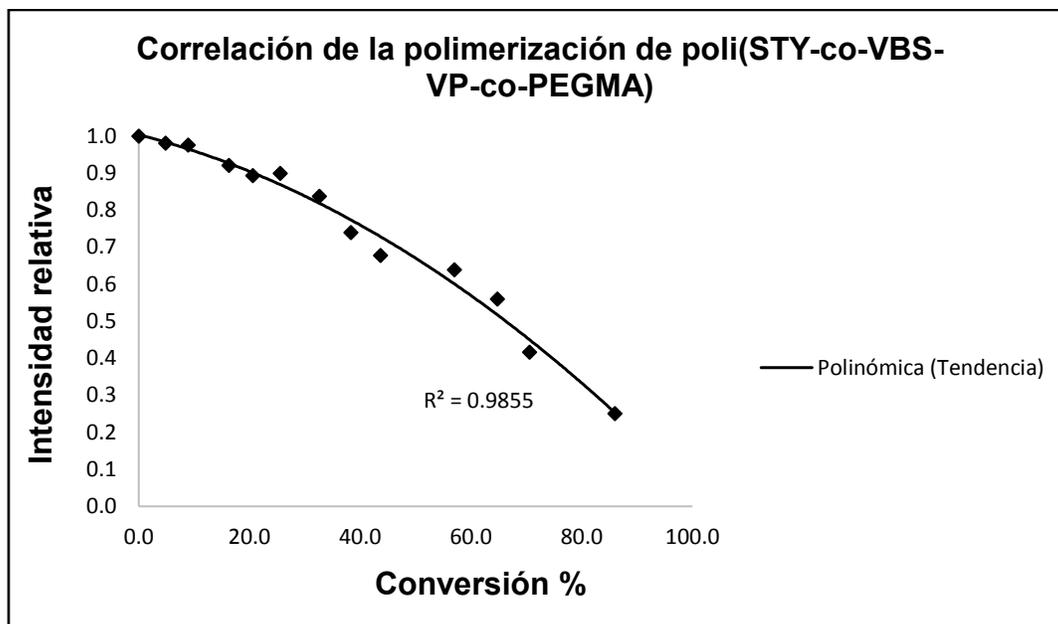


Figura 4.23 Seguimiento por espectrometría. Intensidad relativa 1619.5/986.7: los valores de conversión son por gravimetría.

Los valores graficados en la figura 4.23 presentan una tendencia cuadrática, por consiguiente, la conversión por Raman está determinada por la ecuación [4] expresada en la sección 3.4. Tal tendencia (cuadrática), no es común en un seguimiento de polimerización convencional (Brun et al., 2013; McCaffery y Durant, 2002). Esta desviación en la linealidad se puede atribuir a la presencia de nanopartículas de sílice en el medio de reacción, ya que posiblemente interactúen con los monómeros de estireno y vinil bencén sulfonato a través de interacciones de enlace de hidrógeno- π o enlaces de hidrogeno con el grupo amina del vinil-piridina y/o con los átomos de oxígeno del VBS/ poli(etilenglicol) metil éter metacrilato. Con base en las secciones anteriores y experimentaciones reportadas (Ringwald y Pemberton, 2000, Agarwal et.al, 2003 y Fouconnier et al., 2007) se propone que la copolimerización en emulsión Pickering sólo se puede obtener en presencia de PEGMA, ya que por sí solos o en relación de 0.5 de VP-VBS, los comónmeros, no interactúan o no lo suficiente por interacciones del tipo puentes de hidrogeno con las nanopartículas de sílice (LDX AM) (SH9.9) y al añadir el polímero PEGMA podría impulsar o mejorar la interacción entre los demás co-monómeros (VP-VBS) y las nanopartículas de sílice. Ya que tal interacción (por puentes de

hidrogéno) entre LDX AM y PEGMA no se ve afectada por cambios de pH en el medio, en este sistema en concreto por la estructura de las nanopartículas de sílice, que no sufren alteración en su enlace Si-O-H, permiten que el sistema de emulsión sea lo suficientemente estable en pH básico y ácido. Cabe destacar que la fuerza de interacción entre la amina del co-monómero VP es menor a la que se forma con un ácido carboxílico debido a su electronegatividad, lo que explica que la relación de VP-VBS en este sistema no funcionan para lograr la estabilización por dos motivos: por la fuerza en la interacción entre VP y la repulsión de VBS con las nanopartículas de sílice. En la figura 4.24, se representa los posibles modos de interacción entre el polímero y las nanopartículas de sílice (LDX AM).

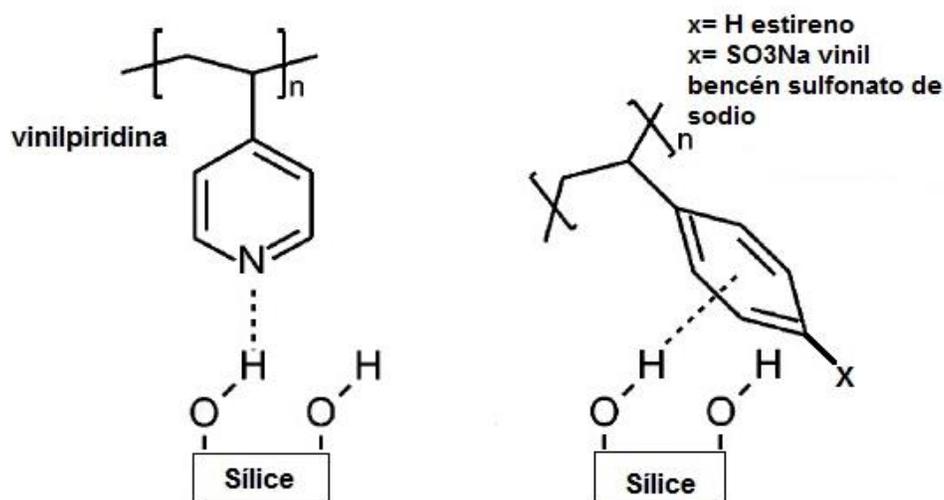


Figura 4.24 Interacciones del tipo puentes de hidrógeno entre polímero y nanopartículas de sílice (LDX AM).

En la figura 4.25, se presenta la conversión obtenida por Raman y por gravimetría a lo largo de la reacción. El monitoreo de la conversión de estireno y co-monómeros mediante espectrometría Raman concuerda bien con la técnica de gravimetría hasta al tiempo de 115 minutos, ya que a partir de este punto ya no se detecta la señal del pico correspondiente a 1619.5 cm^{-1} .

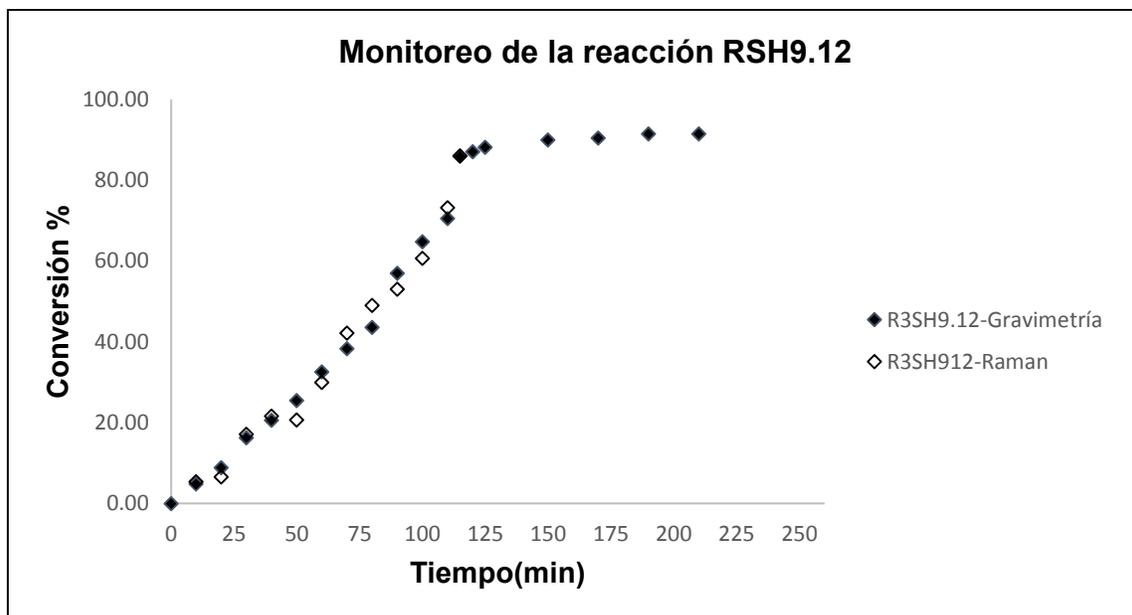


Figura 4.25 Monitoreo de la polimerización del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA) en emulsión Pickering.

Las micrografías por TEM durante la polimerización de poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA) en emulsión Pickering (R₃SH912) a diferentes tiempos, es mostrado de forma agrupada en la figura 4.27. Aquí se puede observar que al tiempo cero, se encuentra sílice disperso en la fase acuosa, así como puntos más densos entre las nanopartículas que podrían indicar las gotas de monómero recubiertas de sílice. A este tiempo aún no se añade el iniciador, por lo que únicamente se presentan las gotas de monómero que suministren por difusión, monómero a los núcleos donde se lleve a cabo la copolimerización, al añadir el iniciador (APS). A su vez, la medición del tamaño de partícula aún es incierta, ya que la cercanía entre las nanopartículas de sílice, así como de las gotas de monómero resulta en una sola distribución multimodal, sesgada a la derecha, del intervalo de hasta 2,340-849,600 nm. Las mediciones de tamaño de partícula se reportan en la tabla 4.5.

En cuanto la síntesis es iniciada a los 80°C, la descomposición del iniciador APS, se lleva a cabo en el medio acuoso al ser de naturaleza hidrofílica, la representación esquemática se presentó en la figura 4.11. Posteriormente, los radicales generados por la descomposición del iniciador, crecen de tamaño, vía la reacción de propagación con las moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa.

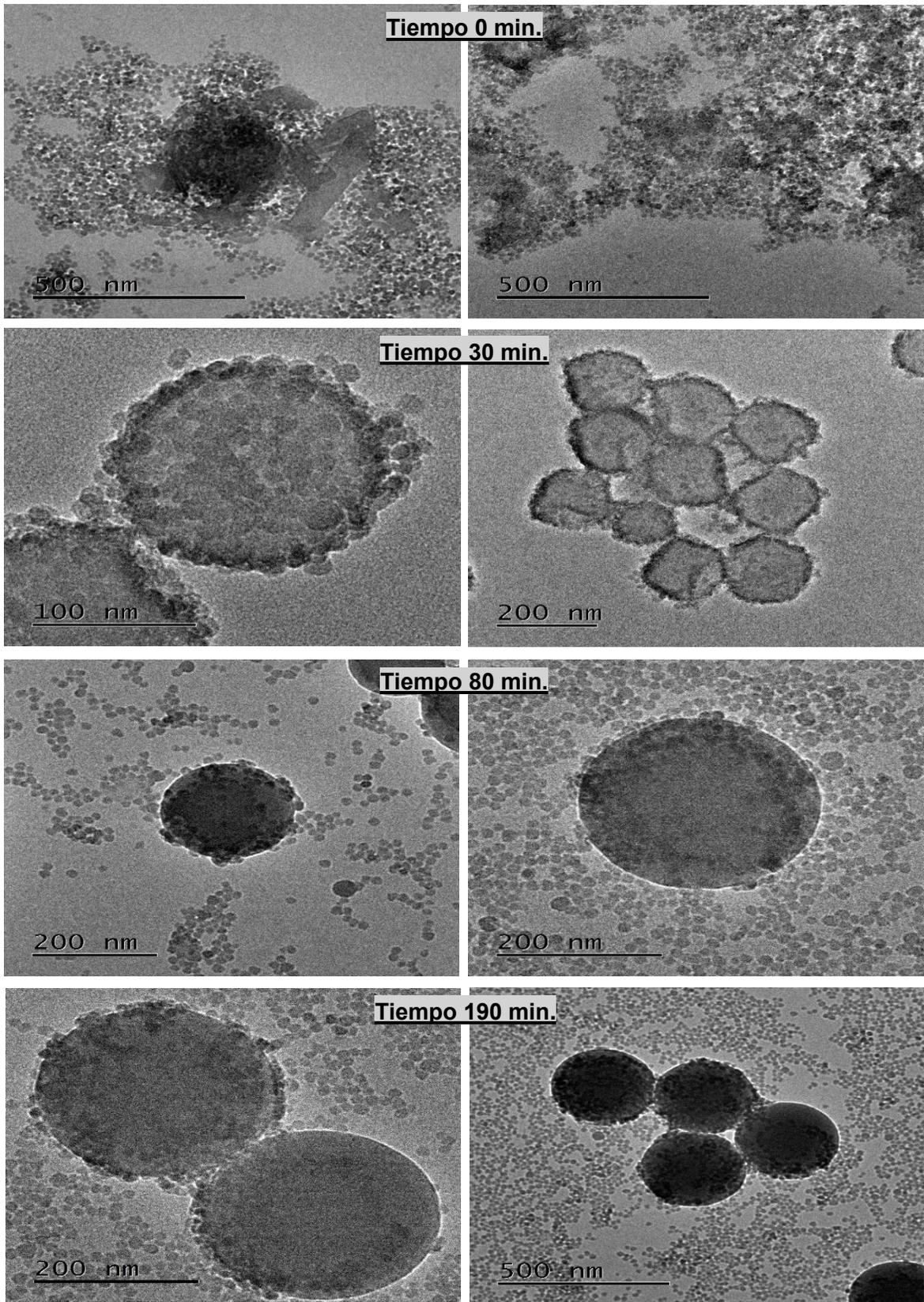


Figura 4.26 Micrografías TEM de la copolimerización poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA) en emulsión Pickering.

Los oligómeros se vuelven insolubles en agua cuando se alcanza una longitud de cadena crítica. El oligómero hidrofóbico puede así enrollarse y formar un núcleo de partículas en la fase acuosa, seguido en la formación de partículas primarias estables por el recubrimiento de sílice en la interfase agua-aceite. El mecanismo de nucleación analizado es del tipo homogénea-coagulativa.

Conforme transcurre el tiempo de reacción, el tamaño de partícula se reduce en un intervalo de 245-308 nm y presenta una homogeneidad a partir de los 120 minutos. También se puede apreciar el recubrimiento de sílice en las partículas de polímero durante toda la copolimerización. Cabe señalar que, a partir de los 110 minutos, las mediciones por espectroscopia Raman, detectan una frecuencia de 2888.8 cm^{-1} , frecuencia que antes de este tiempo no se presentaba y se mantiene hasta finalizar la copolimerización. Una posible explicación es el hecho de que, al disminuir el pH del medio, el polímero (PEGMA) pudo haber presentado alguna interacción que no se haya detectado a un pH de 8, correspondiente al pH inicial de la reacción, para colaborar si la frecuencia se debía por efecto del pH del medio, se realizaron pruebas por espectroscopia Raman donde se mezclaron nanopartículas de sílice LDX AM y PEGMA a diferentes valores de pH en proporciones iguales en la que se encuentran en el proceso de la síntesis y reportadas en la tabla 3.5.

En la figura 4.27, se confirma que la señal de 2888.8 cm^{-1} no sufre un cambio por efecto del pH, se mantiene constante en un pH de 1,5,8 y 10. Esta frecuencia detectada durante la síntesis coincide con la frecuencia detectada en el polímero PEGMA puro que corresponde al grupo $\text{CH}_2\text{-O}$ (Pretsch et al., 2010). Por lo que se concluye que la frecuencia 2888.8 cm^{-1} no se debe a una interacción entre PEGMA-LDX AM por cambios en el medio (pH), ya que la detección de la frecuencia se mantiene constante y de acuerdo con la literatura (Pretsch et al., 2010) el intervalo de frecuencias cercano a $3550\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ corresponde a una interacción de puentes de hidrogeno. Lo cual no se puede visualizar porque la longitud de onda límite es de 3000 cm^{-1} . Confirmando que la señal de 2888.8 cm^{-1} sólo es atribuible a la presencia de PEGMA.

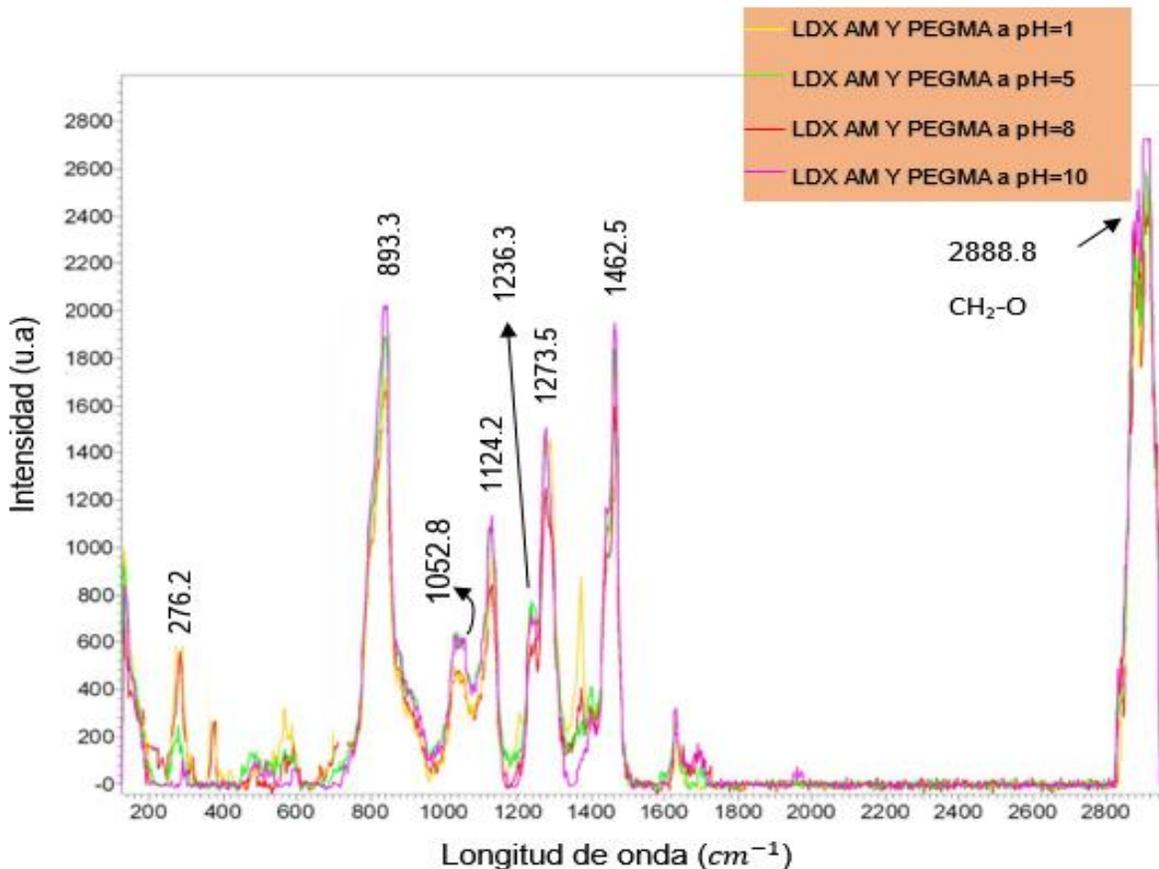


Figura 4.27 Espectro del cambio de pH entre PEGMA-LDX AM. Nota: u.a representa unidad arbitraria.

Los datos de conversión, tamaño de partícula y tiempo correspondientes al seguimiento de la síntesis en emulsión Pickering (R₃SH9.12), son expuestos en la tabla 4.5. En la mencionada tabla puede observarse el comportamiento del tamaño de partícula durante el proceso de copolimerización con la finalidad de dar explicación a la frecuencia detectada de 2888.8 cm⁻¹ a los 110 minutos. Donde se encuentra que cercano a los 100 minutos, se registra un porcentaje del 90% del total de partículas presentes en el sistema de emulsión en un intervalo de 525 nm, lo que indica que el tamaño de partícula de las distribuciones de grande tamaño (1,841-2,501 y 22,381-30,400) que prevalecen desde los 10 hasta los 100 minutos, disminuyen conforme transcurre el tiempo y colateralmente a los 30 minutos, se detectan partículas en un intervalo 159-216 nm en un menor porcentaje, cercano al 10% de las partículas totales. El incremento en el número de partículas que

pertenecen a este intervalo aumenta hasta un porcentaje de alrededor del 50% de las partículas totales en el sistema de emulsión al minuto 80. Este comportamiento es atribuible a las partículas híbridas que prevalecen y se forman durante el proceso de emulsión, conforme al mecanismo homogénea-coagulativa. Lo que lleva a concluir que si a los 120 minutos en el proceso de emulsión, se registra una sola distribución en el intervalo de 251-341 nm, implica que a este tiempo solo existen en el medio las nanopartículas híbridas, ya que las nanopartículas de sílice dispersas en el medio no se detectan debido a que el equipo Malvern sólo detecta tamaños de partícula en un intervalo de $100-1 \times 10^6$ nm y las nanopartículas de LDX AM son de 12 nm. Por lo tanto, la desaparición de las distribuciones más grandes se atribuye a las partículas de monómero que suministraban de manera constante monómero a las nanopartículas híbridas antes de los 110 minutos en donde a partir de este tiempo se da inicio al intervalo III, referido a los intervalos en cualquier proceso de polimerización. Que de acuerdo con la hipótesis de que las gotas de monómero se encuentran recubiertas de nanopartículas de LDX AM por la adsorción de PEGMA desde el paso de pre-emulsión y siguiendo el comportamiento descrito para un mecanismo coagulativo-homogéneo. La detección de 2888.8 cm^{-1} a los 110 minutos es debido a que una parte del co-monómero PEGMA, que se encontraba estabilizando a las gotas de monómero deja de interactuar, ya que las gotas de monómero desaparecen y es apreciable su detección en el por el grupo $\text{CH}_2\text{-O}$ que a su vez tampoco polimerizo por que se encontraba adsorbido. La intensidad con la que se detecta la señal de 2888.8 cm^{-1} como monómero puro (5520 u.a), se presenta al doble de la intensidad que en la mezcla PEGMA-LDX AM (2500 u.a) con cambios de pH de 1,5,8 y 10 que en comparación a la señal detectada a los 110 minutos durante la copolimerización, la intensidad es menor a las dos anteriores mediciones (843.74 u.a). La disminución en la intensidad se ve afecta por la dilución, lo cual coincide con la muestra de monómero puro y la de LDX AM-PEGMA debido a que esta relación se encuentra en la proporción de acuerdo con la tabla 3.5, lo que significa que tanto las nanopartículas de sílice y la macromolécula PEGMA están altamente diluidos como se encuentra al inicio de la síntesis y la intensidad disminuye. Este comportamiento en la disminución de

intensidad a los 110 minutos del proceso se atribuye a que la cantidad de PEGMA es detectable en una concentración menor que al inicio de la reacción porque una proporción de la cantidad inicial se encuentra adsorbida. También se puede discernir con lo anterior que la mayor proporción de PEGMA se podría encontrar adsorbido por lo que la mínima cantidad en el medio es indetectable hasta que la desorción de una parte adsorbida en las gotas de monómero se encuentra de nuevo en el medio. Sin embargo, para sustentar dicha aseveración debe profundizarse aún más en el fenómeno de adsorción de estos sistemas de emulsión Pickering.

Tabla 4.5 Distribución de tamaño en el proceso de polimerización del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

Muestra al (min)	D (0.5) nm	D (0.9) nm	Número de distribuciones	Intervalo de distribuciones (nm)	%X
0	146,825	870,836	1 asimétrica, sesgada a la derecha y multimodal	2,340-3,301 15,329-20,822 99,165-134,697 625,500-849,600	0
10	71,264	201,748	1 asimétrica, sesgada a la derecha y multimodal	1,259-2,512 34,674-69,183 81,040-110,077	4.85
30	18,258	86,408	3	159-216 23,539-31,974 473,400-643,700	16.26
80	218	20,090	3	172-233 1,841-2,501 22,381-30,400	43.64
100	155	525	3	251-341 1,841-2,501 22,381-30,400	64.77
120	260	365	1	251-341	87.10
145	262	367	1	251-341	--
170	243	423	1	233-316	90.50
190	262	408	1	245-308	91.49

Nota: %x representa el porcentaje de conversión, D (0.5) y D (0.9) representa a los percentiles estadísticos.

El recubrimiento de sílice proporciona la estabilidad a las partículas primarias en sustitución al uso de tensoactivos en el crecimiento de partículas látex. Este

fenómeno de estabilización permite no solamente que se lleve a cabo la copolimerización, sino la estabilización del sistema de emulsión y se logró a partir de la mejora en la compatibilidad (adecuada mojabilidad) de las nanopartículas de sílice en la interfase de la gota monómero/ polímero durante la síntesis debido a la presencia de PEGMA, ya que puede distribuirse en la fase acuosa, en la superficie de las gotas de monómero y en la superficie de las nanopartículas de sílice (Sheibat-Othman y Bourgeat-Lami, 2009). Por lo tanto, la modificación en la superficie de las nanopartículas de sílice (LDX AM) es ocasionado por la adsorción de la macromolécula PEGMA, debida a una interacción por puentes de hidrogeno, que ya se ha analizado. Lo cual resulta en una emulsión Pickering estable por la presencia de PEGMA y la relación APS-VBS-VP que como se analizó anteriormente, confiere un tamaño de partícula reducido al sistema reaccionante evitando los posibles tipos de desestabilización en una polimerización por emulsión.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Se consiguió obtener, una nueva síntesis en emulsión Pickering de poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA), con nanopartículas de sílice (LDX AM) con un tamaño de partícula de 14 nm, un porcentaje de conversión final del 91.45% y con 1.20% de grumo, generado a partir de los 110 minutos durante la copolimerización de un tiempo total de 190 minutos. El tamaño de partícula final de las nanopartículas híbridas fue 245-308 nm.

Los factores determinantes en la síntesis se enuncian a continuación:

- » Particularmente, el uso de PEGMA como agente modificador, produce una importante modificación en la hidrofiliidad de las nanopartículas de sílice a partir de la adsorción de la macromolécula. El fenómeno de adsorción depende de la interacción por enlaces de hidrógeno entre la superficie de la sílice y PEGMA. La conservación y presencia de la interacción se comprueba experimentalmente por el análisis termogravimétrico con base en la distinción entre los comportamientos térmicos de la mezcla PEGMA-LDX AM y PEGMA puro y las micrografías por TEM, tanto de la reacción SH9.12 como de su seguimiento por gravimetría y espectroscopia Raman donde se observa el recubrimiento de sílice. Ya que la presencia únicamente de VP-VBS, no con lleva al recubrimiento.
- » En términos estructurales, las nanopartículas de sílice (LDX AM) son un factor determinante en la estabilización. Permitiendo la interacción entre PEGMA-sílice durante toda la síntesis. Este comportamiento está asociado a que la estructura de las nanopartículas de sílice (SiO-H) no cambia durante los cambios de pH en un medio alcalino o ácido debido a la descomposición

del iniciador durante la copolimerización. Este análisis se sostiene de acuerdo con el reporte experimental de potencial zeta en donde no se presenta un cambio de densidad de carga negativa a positiva durante el cambio de pH en un intervalo de 1-11.8.

- » El comportamiento observado de VP-VBS-APS confiere un tamaño de partícula de (245-308 nm) a la emulsión Pickering que complementariamente permite que la emulsión no se desestabilice por procesos de desestabilización como sedimentación o maduración de Ostwald.
- » De manera concreta, los componentes y la relación correcta en el sistema de emulsión se lograron con 15 partes de sílice ludox AM con carga negativa e hidrofílica, 2 partes de iniciador aniónico e hidrofílico de persulfato de amonio, 0.5 partes de 4-vinilpiridina y 4-vinil bencén sulfonato de sodio, 0.15 partes de buffer (bifosfato de sodio-fosfato disódico) de pH=7 y 0.1 partes de poli(etilenglicol) metil éter metacrilato. Con base en las reacciones preliminares, la composición y la proporción de componentes del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA) es una formula especifica que podría no responde a cambios en su formación.
- » Las reacciones que se contemplan en la segunda parte (SH9.9-SH9.12) nos permitieron discernir entre los diferentes componentes para la obtención en emulsión Pickering: el primer caso contempla el uso de 0.5 partes de VP y VBS, respectivamente, que no permitió el recubrimiento por la repulsión de cargas entre VBS y las nanopartículas que a diferencia del caso de VP-VBS-PEGMA, esta repulsión no podría ser causa de la desestabilización debido a la adsorción de PEGMA, dado que no impacta solamente en la hidrofobización de las nanopartículas sino, en la neutralización de carga por el recubrimiento y presencia de PEGMA en la superficie de las nanopartículas de sílice. En el caso del uso de tensoactivos y específicamente del tensoactivo catiónico CTAB, el factor de mayor importancia es la fuerza de atracción electrostática entre adsorbente y adsorbato, lo cual fue el factor que

determinó el recubrimiento de sílice debido a que el cambio de pH aun, sin cambiar a una densidad de carga positiva, la fuerza en la interacción se fue debilitando debido a que su densidad negativa disminuye y su interacción se debilita. Por lo que el uso de un agente que modifique la hidrofiliidad de las nanopartículas de sílice involucra 3 puntos clave: cantidad añadida, el tipo de interacción entre partícula inorgánica y agente y propiedades químicas del agente. En el caso del uso de tensoactivo (CTAB), la cantidad se limitada por la CMC (0.92 mM) y por encima de una concentración de 0.29 mM que equivale a 0.05 partes en relación del monómero debido a que no se obtuvo ni la estabilización, ni la copolimerización.

- » El proceso de la síntesis es un factor en menor medida importante, pero clave para su obtención. La etapa de pre-emulsión ayuda a la estabilización si los componentes son los adecuados en el sistema, se fomentará la formación de núcleos donde se lleve a cabo el crecimiento de las partículas poliméricas. Además, la dispersión de las nanopartículas de sílice en el medio provee una barrera entre las gotas de monómero evitando la coalescencia e induciendo una distribución de tamaño de partícula reducido. El control de las condiciones de reacción (velocidad de agitación y temperatura) son fundamentales para cualquier tipo de polimerización. Esto podría implicar problemas de: descomposición del iniciador, de difusión y de desestabilización por generación de grumo o agregación por la falta de estabilización. Las condiciones para la síntesis fueron de 5 minutos de pre-emulsión, temperatura constante de 80°C y velocidad de agitación de 200 rpm.

Finalmente, en este trabajo se buscó justificar como sustentar los eventos que se presentaban en la obtención de una emulsión Pickering para una futura aplicación, un mayor entendimiento para posteriores investigaciones o una optimización de la formulación planteada. Es importante destacar que parte del trabajo futuro que se recomienda para el poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA) en emulsión, es llevar a

cabo un estudio a profundidad sobre los factores que determinan la adsorción de la macromolécula PEGMA y la determinación de los parámetros que rigen la copolimerización por medio de la simulación del proceso con base en los datos cinéticos experimentales.

La síntesis en emulsión Pickering de poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA), con nanopartículas de sílice (LDX AM) podría aplicarse en dos posibles campos: la farmacéutica o en la recuperación de aceite crudo. La primera, contemplaría el transporte de medicamentos por encapsulamiento de las nanopartículas híbridas con la principal ventaja del sistema de emulsión libre de tensoactivo, estabilidad a cambios de temperatura y pH. La segunda aplicación, implicaría el uso simultáneo de tensoactivo y nanopartículas. Con el objetivo de abarcar los mecanismos involucrados en la recuperación de aceite: aumento de viscosidad para un buen control de movilidad, la aplicación de métodos térmicos y la reducción de la tensión superficial aceite-agua, bajo diferentes condiciones ambientales.

REFERENCIAS

- Agarwal, G. K., Titman, J. J., Percy, M. J., y Armes, S. P. (2003). *Characterization of Vinyl Polymer/Silica Colloidal Nanocomposites Using Solid State NMR Spectroscopy: Probing the Interaction between the Inorganic and Organic Phases on the Molecular Level*. U.K: *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 12497-12502.
- Aguilera, B. M., Delgado, J. G., y Cárdenas, A. L. (2010). *Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Asphaltenes Obtained from Venezuelan Crude Oils*. Venezuela: *Journal of Dispersion Science and Technology* 31:3, 359-363.
- Augustin, M. A., y Hemar, Y. *Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation*. Australia: *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 902–912.
- Binks, B. P. *Particles as surfactants-similarities and differences*. UK: ELSEVIER 7(2002). 21-41.
- Binks, B. P., y Lumsdon, S. O. (1999). *Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles*. UK: *Physical Chemistry Chemical Physics*. UK: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 3007-3016.
- Binks, B. P., y Rodrigues, A. J. (2007). *Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant*. UK: *Langmuir*. 23 (7), pp 3626–3636.
- Binks, B., y Whitby, C. (2004). *Silica Particle-Stabilized Emulsions of Silicone Oil and Water: Aspects of Emulsification*. U.K.: *Langmuir*. 20,1130-1137.
- Boussu, K., Belpaire, A., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Van der Meeren, P., Vandecasteele, C., y Van der Bruggen, B. (2007). *Influence of membrane and colloid characteristics on fouling of nanofiltration membranes*. Bélgica: *Journal of Membrane Science* 289 (2007) 220–230.
- Brun, N., Chevre, M.-C., Falk, L., Hoppe, S., Durand, A., Chapron, D., y Bourson, P. (2014). *Contribution of Raman Spectroscopy to In Situ Monitoring of a High-*

- Impact Polystyrene Process*. Francia: *Chem. Eng. Technol.* 2014, 37, No. 2, 275–282.
- C., Llinás M. y Sánchez-García D. (2014). *Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina*. España: AFINIDAD LXXI, 565, Enero - Marzo 2014.
- Chen, M., Wu, L., Zhou, S., y You, B. (2004). *Synthesis of Raspberry-like PMMA/SiO₂ Nanocomposite Particles via a Surfactant-Free Method*. R. China: *Macromolecules* 2004, 37, 9613-9619.
- Chen, M., Zhou, S., You, B., y Wu, L. (2005). *A Novel Preparation Method of Raspberry-like PMMA/SiO₂ Hybrid Microspheres*. R. China: *Macromolecules* 2005, 38, 6411-6417.
- Chevalier, Y., y Bolzinger, M.-A. (2013). *Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions*. Francia: ELSEVIER. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 439, 23–34.
- Chu, B., Fytas, G., y Zalczer, G. *Study of Thermal Polymerization of Styrene by Raman Scattering*. Nueva York: *Macromolecules* 1981, 14, 397-404.
- Derosa, R., & Trapasso, J. (2002). *Poly(ethylene glycol) interactions with alumina and silica powders determined via DRIFT*. USA: *Journal of Materials Science* 37 (2002) 1079 – 1082.
- Dorobantu, L. S., Yeung, A. K. C., Foght, J. M. y Gray, M. R. *Stabilization of Oil-Water Emulsions by Hydrophobic Bacteria*. Canadá: *Applied and Environmental Microbiology*, Oct. 2004, p. 6333–6336.
- Fouconnier, B., Román-Guerrero, A., y López-Serrano, F. (2016). *Pickering emulsion polymerization kinetics of styrene: Comparison of bare and surface modified SiO₂ nanoparticles*. *Journal of Macromolecular Science, Part A.* 53 (7),403-412.
- Frelichowska, J., Bolzinger, M.-A., & Chevalier, Y. (2010). *Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions*. Francia: ELSEVIER, *Journal of Colloid and Interface Science* 351 (2010) 348–356.

- Gudarzi, M. M. y Sharif, F. (2011). *Self-assembly of graphene oxide at the liquid–liquid interface: A new route to the fabrication of graphene based composites*. Irán: *Soft Matter* 2011, 7, 3432.
- Gudarzi, M. M., y Sharif, F. (2011). *Self assembly of graphene oxide at the liquid–liquid interface: A new route to the fabrication of graphene based composites*. *Soft Matter*, 2011, 7, 3432.
- Huang, J-W., Kang y Ch-Ch. (2004). *Unusual Thermal Degradation Behavior of PEGMA in Air at Different Heating Rates*. Taiwán: *Polymer Journal*, Vol. 36, No. 7, pp. 574—576 (2004).
- Kammona, O., Kotti, K., Kiparissides, C., Celis, J. P., y Fransaer, J. (2009). *Synthesis of polymeric and hybrid nanoparticles for electroplating applications*. ELSEVIER, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2450–2457.
- Koksal, E., Ramachandran, R., Somasundaran, P., & Maltesh, C. (1990). *Flocculation of Oxides using Polyethylene Oxide*. USA: *Powder Technology*, 62 (1990) 253 - 259.
- Kricheldorf, H. (1992). *Handbook of polymer synthesis Part A*. Alemania: Marcel Dekker.
- Lan, Q., Yang, F., Zhang, S., Liu, S., Xu, J., & Sun, D. (2007). *Synergistic effect of silica nanoparticle and cetyltrimethyl ammonium bromide on the stabilization of O/W emulsions*. China: ELSEVIER, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 126–135.
- Lebdioua, K., Aimable, A., Cerbelaud, M., Videcoq, A., & Peyratout, C. (2018). *Influence of different surfactants on Pickering emulsions stabilized by submicronic silica particles*. Francia: ELSEVIER. *Journal of Colloid and Interface Science* 520 (2018) 127–133.
- Liu, Y., Tourbin, M., Lachaize, S., & Guiraud, P. (2013). *Silica nanoparticles separation from water: Aggregation by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)*. Francia: *Chemosphere* 92 (2013) 681–687.

- Levine, S., y Sanford, E. (1985). *Stabilisation of Emulsion Droplets by Fine Powders*. Canadá: The Canadian Journal of Chemical Engineering 63 (2): 258-268.
- López-Serrano Ramos, F., Mendizábal Mijares, E., y Ortega Gudiño, P. (2016). *Introducción a la ciencia de polímeros*. México: Universidad de Guadalajara.
- Lovell, A. P., y S.El-Aasser, M. (1997). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. UK: Wiley.
- Lucassen-Reynders, E. H., y Van DenTempe, M. (1962). *STABILIZATION OF WATER-IN-OIL EMULSIONS BY SOLID PARTICLES*. Países Bajos: J. Phys. Chem., 1963, 67 (4), pp 731–734.
- Ma, G., y Li, J. (2004). *Compromise between dominant polymerization mechanisms in preparation of polymer microspheres*. China: ELSEVIER, Chemical Engineering Science 59 (2004) 1711 – 1721.
- McCaffery, T. R. y Durant, Y.G. (2002). *Application of Low-Resolution Raman Spectroscopy to Online Monitoring of Miniemulsion Polymerization*. Inglaterra: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, 1507–1515 (2002).
- Midmore, B. (2001). *Interaction between colloidal silica and a nonionic surfactant hexagonal liquid crystalline phase*. UK: ELSEVIER. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 182 (2001) 83–92.
- Monégier du Sorbier, Q., Aimable, A., y Pagnoux, C. (2015). *Influence of the electrostatic interactions in a Pickering emulsion polymerization for the synthesis of silica-polystyrene hybrid*. Francia: ELSEVIER. Journal of Colloid and Interface Science 448, 306–314.
- Najafi, V., Kabiri, k. y Ziaee, F. (2013). *Preparation and Characterization of Alkogels Based on (Poly Ethylene Glycol Methyl Ether Methacrylate-Acrylic Acid) Copolymers*. Irán: Polymer-Plastics Technology and Engineering, 52: 667–673, 2013.

- Ning, Y., Yang, Y., Wang, C., Ngai, T., y Tonga, Z. (2013). *Hierarchical porous polymeric microspheres as efficient*. China: RSC Publishing. 49, 8761.
- Ngai, T., y Bon, S. A. F.(2015). *Particle-Stabilized Emulsions and Colloids Formation and Applications*. Johnson Matthey Technol. Rev., 2015, 59, (4), 298–302.
- Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M., & Nicole, L. (2011). *Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market*. Francia: Chem Soc Rev. 2011 Feb;40(2):696-753.
- Sanyal, S., Huang, H.-C., Rege, K., y Dai, L. L. *Thermo-Responsive Core-Shell Composite Nanoparticles Synthesized via One-Step Pickering Emulsion Polymerization for Controlled Drug Delivery*. USA: Nanomedicine & Technology. J Nanomedic Nanotechnol 2011, 2:7.
- Shanmugam, A., y Ashokkumar, M. (2014). *Ultrasonic preparation of stable flax seed oil emulsions in dairy systems e Physicochemical characterization*. ELSEVIER, Food Hydrocolloids 39 (2014) 151e162.
- Sharma, T., Suresh Kumar, G., Hyun Chon, B., & S. Sangwai, J. (2015). *Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer*. India: Journal of Industrial and Engineering Chemistry 22 (2015) 324–334.
- Sheibat-Othman, N., y Bourgeat-Lami, E. (2009). *Use of silica particles for the formation of organic-inorganic particles by surfactant-free emulsion polimerization*. Francia: Langmuir 2009, 25(17), 10121–10133.
- Shin, Y., Lee, D., Lee, K., Hyun Ahn, K., & Kim, B. (2008). *Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications*. República de Corea: Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14 (2008) 515–519.
- Tadros , T. (2016). *Emulsions Formation, Stability, Industrial Application*. UK: De Gruyter.

- Tae Park, J., Ah Seo, J., Hoon Ahn, S., Hak Kim, J., & Wook Kang, S. (2010). *Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers*. Korea del Sur: Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14 (2008) 515–519.
- Tambe, D. E., y Sharma, M. M. (1993). *Factors Controlling the Stability of Colloid-Estabilized Emulsions*. Texas: Journal of Colloid and Interface Science, 157.244-253 (1993).
- Teixeira, Roberto F. A., McKenzie, Holly S., Boyd, Ashton A., y Bon, Stefan A. F. (2011). *Pickering Emulsion Polymerization Using Laponite Clay as Stabilizer To Prepare Armored “Soft” Polymer Latexes*. U.K: Macromolecules. 44, 7415–7422.
- Tushar, S., Kumar, G. S., Chon, B. H., y Sangwai, J. S. (2015). *Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 22 (2015) 324–334.
- Odian, G. (2004). *Principles of Polimerization (4a.ed.)*. NY: Wiley-Interscience.
- Percy, M., Barthet, C., Lobb, J., Khan, M., Lascelles, S., Vamvakaki, M., Armes, S. (2000). *Synthesis and Characterization of Vinyl Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites*. U.K.: Langmuir. 16, 6913-6920.
- Pickering, S. U. (1907). *Emulsions*. Chemical Society.
- Pretsch, E., Bühlmann, P. y Affolter, C. (2000). *Structure Determination of Organic Compounds*. Spriger.
- Reclusa, S., Poncet-Legrand, C., Ravaine, S., Mingotaud, C., Duguet, E., & Bourgeat-Lami, E. (2001). *Syntheses of Raspberry-like Silica/Polystyrene Materials*. Francia: Chem. Mater. 2002, 14, 2354-2359.
- Ringwald, Steven C. And Pemberton, Jeanne E. (2000). *Adsorption Interactions of Aromatics and Heteroaromatics with Hydrated and Dehydrated Silica Surfaces*

- by Raman and FTIR Spectroscopies. Arizona: Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 259-265.
- Rubio, J., & Kitchenerl, J. (1976). *The Mechanism of Adsorption of Poly(Ethylene Oxide) Flocculant on Silica*. Londres: *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 57, No. 1, October 1976.
- Van Herk, A. (2005). *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*. Blackwell.
- Vignati, E., y Piazza, R. (2003). *Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion*. Italia: *Langmuir* 2003, 19, 6650-6656.
- Weiss, J., Herrmann, N., y McClements, D. J. (1999). Ostwald Ripening of Hydrocarbon Emulsion Droplets in Surfactant Solutions. EE. UU: *Langmuir* 1999, 15, 6652-6657.
- Williams, M. A., y Ladbury, J. E. (2008). *Protein-Ligand Interactions: From Molecular Recognition to Drug Design*. Wiley-VCH Verlag GmbH y Co. KGaA Weinheim.
- Zeng, X., & Osseo-Asare, K. (2003). *Partitioning behavior of silica in the PEG/dextran/H₂O aqueous biphasic system*. USA: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 226 (2003) 45–54.
- Zhang, W., Fan, X., Tian, W., y Fan, W. *Polystyrene/nano-SiO₂ composite microspheres fabricated by Pickering emulsion polymerization: Preparation, mechanisms and thermal properties*. Republica de China: *eXPRESS Polymer Letters* Vol.6, No.7 (2012) 532–542.
- Zhou, Y., Zhao, Y., Wang, H., y Du, Q. (2012). *Effect of Initiation Site Location on Morphology of Polymer Microspheres via Pickering Polymerization*. República de China: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2012, 000, 000–000.

Las siguientes figuras muestran los resultados dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés; Dinamic Light S cattering) para las reacciones SH9.7-SH9.12 y el seguimiento de la síntesis SH9.12 para cada uno de los tiempos registrados.

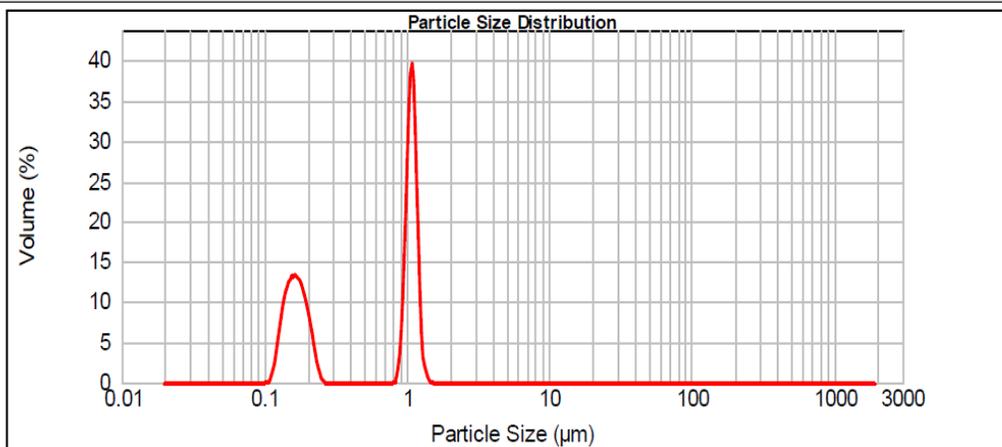


Figura 7.1 Tamaño de partícula de la síntesis SH9.7, segunda parte del trabajo.

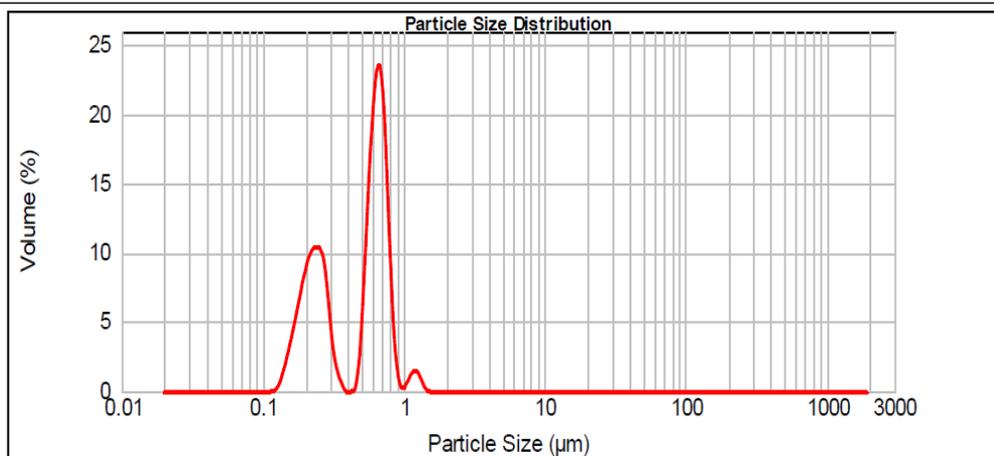


Figura 7.2 Tamaño de partícula de la síntesis SH9.8, segunda parte del trabajo.

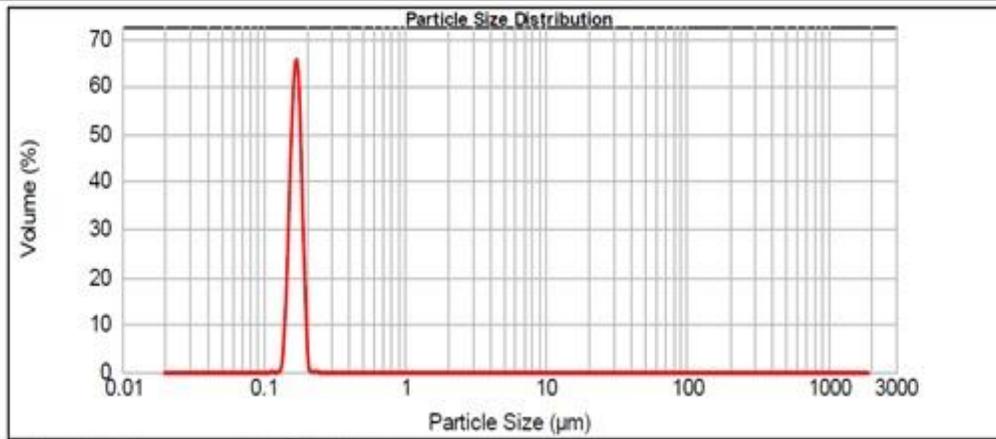


Figura 7.3 Tamaño de partícula de la síntesis SH9.9, segunda parte del trabajo.

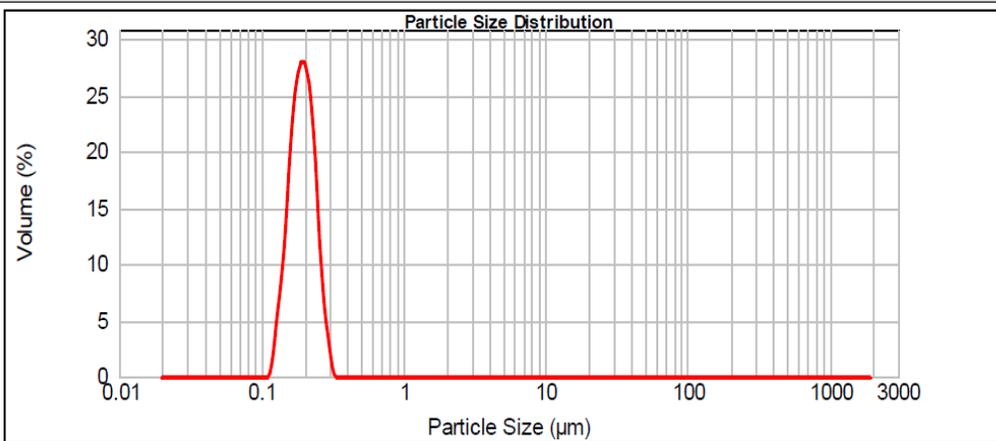


Figura 7.4 Tamaño de partícula de la síntesis SH9.10, segunda parte del trabajo.

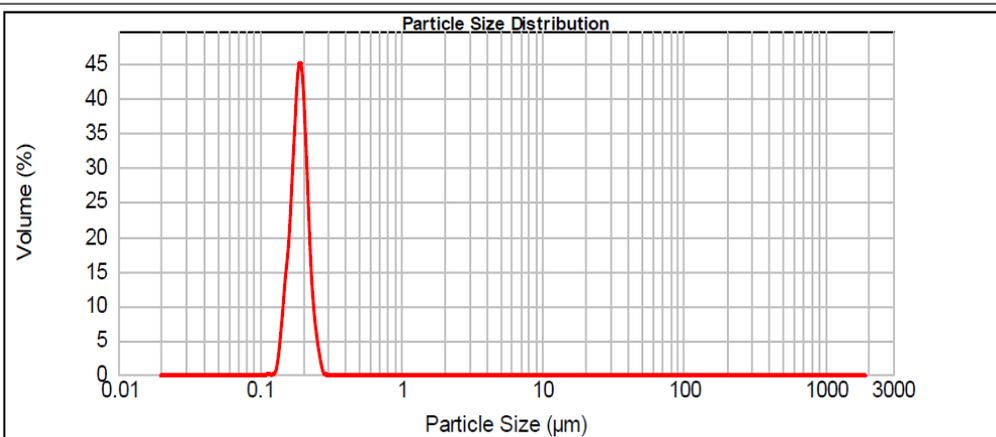


Figura 7.5 Tamaño de partícula de la síntesis SH9.11, segunda parte del trabajo.

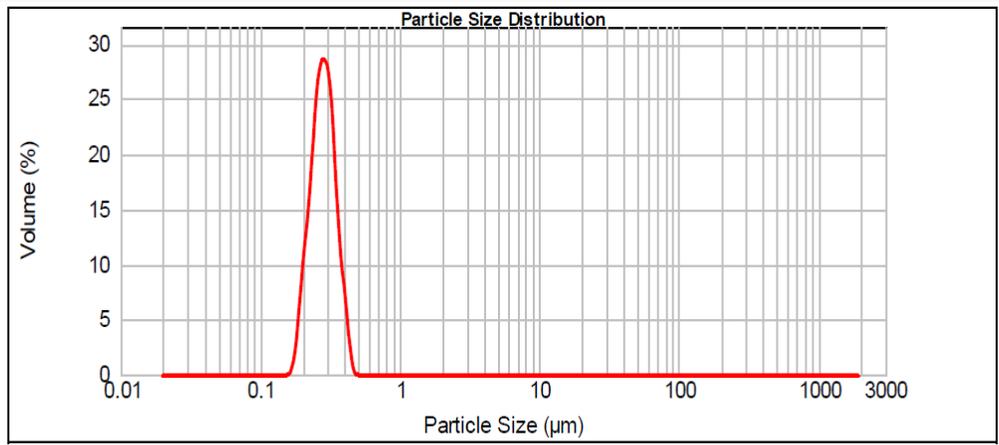


Figura 7.6 Tamaño de partícula de la síntesis de SH9.12, segunda parte del trabajo.

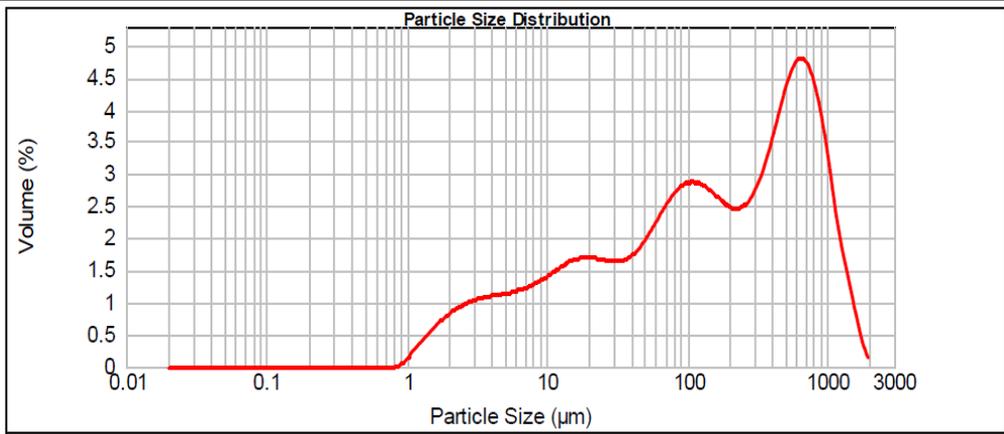


Figura 7.7 Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo 0 min del del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

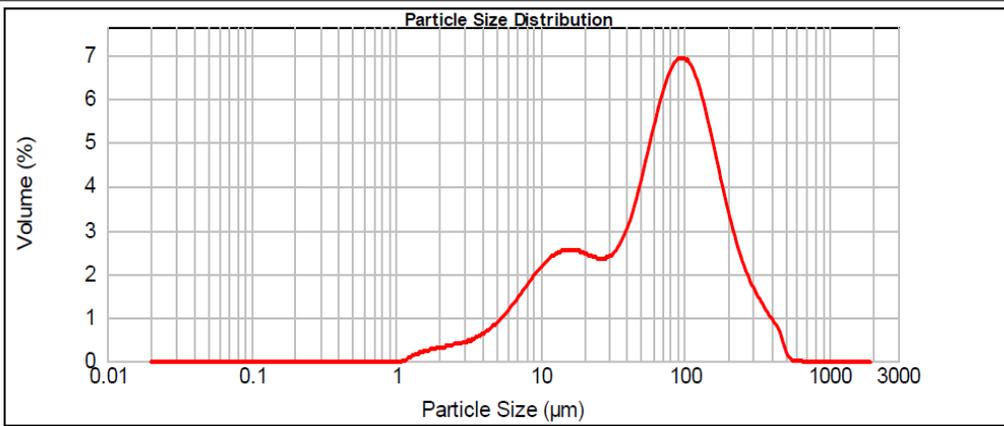


Figura 7.8 Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 10 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

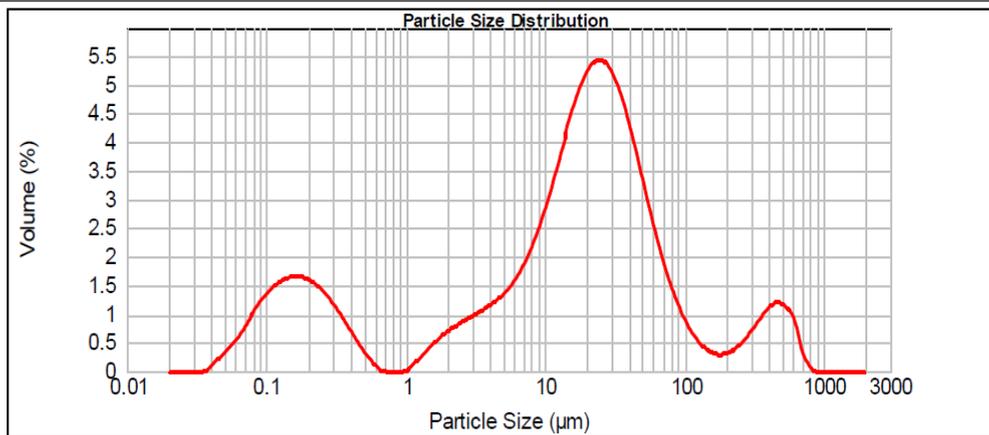


Figura 7.9 Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 30 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

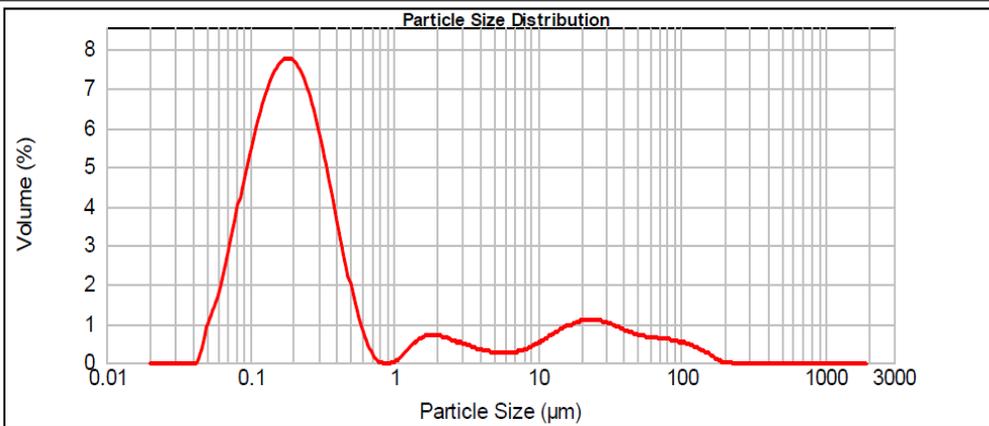


Figura 7.10 Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 80 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

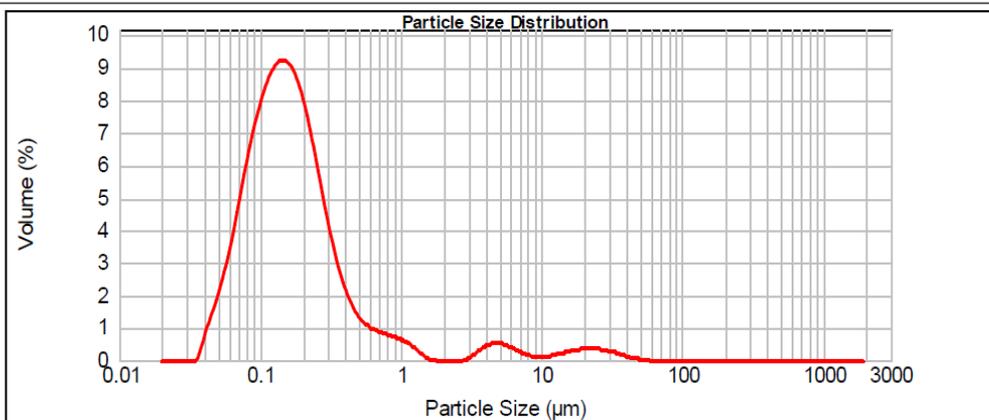


Figura 7.11 Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 100 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

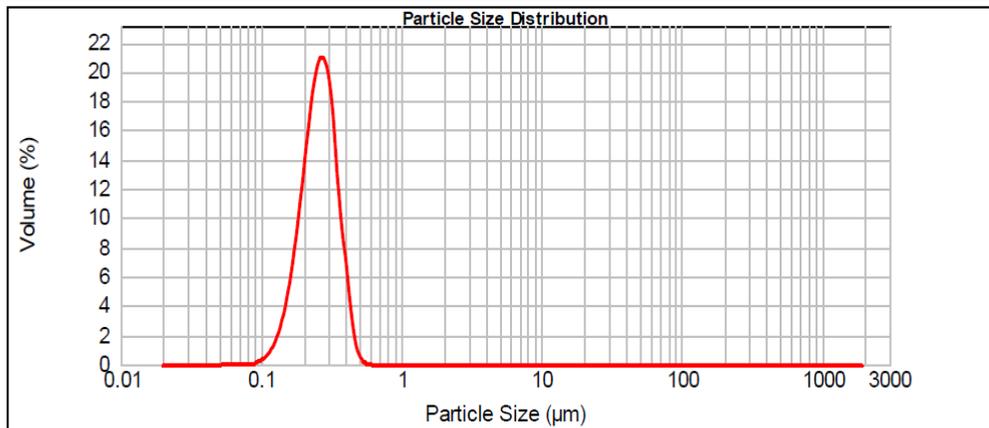


Figura 7.12 Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 120 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

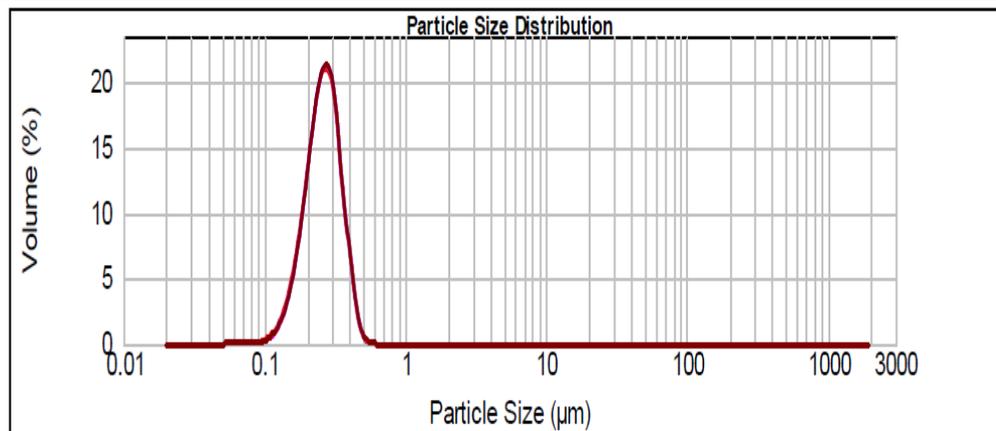


Figura 7.13 Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 145 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

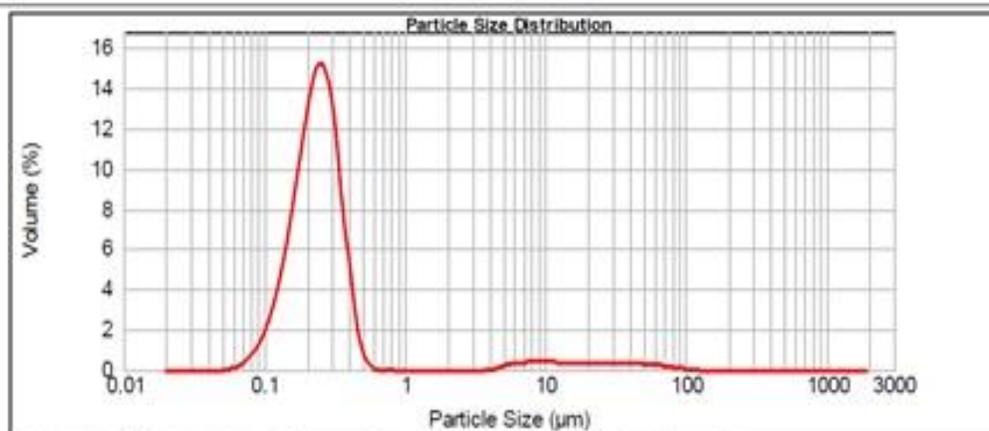


Figura 7.14 Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 170 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).

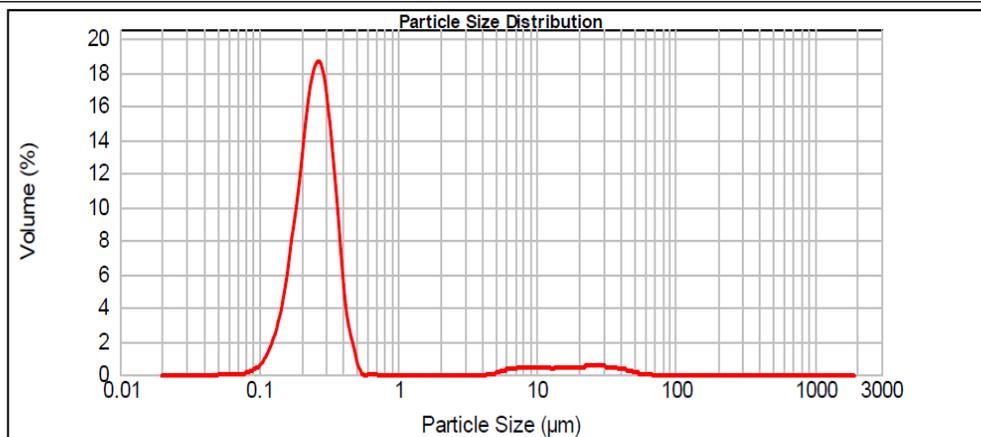


Figura 7.15 Tamaño de partícula del proceso de emulsión Pickering al tiempo de 190 min del poli (STY-co-VBS-co-VP-co-PEGMA).