

00347-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

" SINTESIS Y CARACTERIZACION
FISICOQUIMICA DE CEMENTOS
POLIELECTROLITICOS "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)
P R E S E N T A :
MARIA ELENA NICH0 DIAZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

DEDICATORIA

A mi esposo

Agustín Quintero Reyes

Por el gran amor, comprensión y apoyo tanto moral como profesional que siempre me brinda sin límite, con lo cual fue posible desarrollar satisfactoriamente mis estudios de maestría.

A mis padres

Humberto Nicho Hernández

y

María Díaz de Nicho

Por el gran amor y apoyo incomparable que siempre he recibido de ellos.

A mis hermanos

Ma. Teresa

Laura

Juan Humberto

Martín Ricardo

Marina

Daniel

Javier y Alfredo

Con mucho cariño.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al asesor de mi tesis Dr. Víctor M. Castaño Menses por el apoyo que me brindó durante el desarrollo de la misma.

Un agradecimiento especial al coasesor de mi tesis Dr. José Saniger Blesa por la dirección de la tesis y apoyo desinteresado en la parte de síntesis y pruebas IR, TGA y RAMAN.

Al M. C. Marco Antonio Ponce por haberme introducido en el tema de polímeros, por el apoyo recibido en el desarrollo de la tesis y sus valiosas ideas.

Un agradecimiento especial al Dr. Alfonso Huanosta por su gran apoyo en la parte de caracterización eléctrica y por su amistad.

Al M.C. Esteban Valle por las ideas sugeridas durante la síntesis de los materiales.

A la Dra. Margarita García por el apoyo desinteresado recibido en la microscopía electrónica de barrido y transmisión y por su valiosa amistad.

Al M.C. José Ocotlán Flores por el apoyo técnico en las pruebas de IR y TGA.

A la Dra. Ma. Antonieta Mondragón Sosa por su apoyo en la obtención de los espectros Raman.

A la M.C. Jaqueline Cañetas Ortega por su apoyo en la microscopía de barrido.

Al Dr. Roberto Hernández y a la M.C. Alicia del Real por su apoyo en microscopía de Transmisión.

A los técnicos Pedro Mexia, Lamberto Quiterio, Edilberto Hernández y Miguel Ángel Canseco, por el apoyo técnico en la caracterización del producto.

Al fotógrafo Alfredo Sánchez.

Un agradecimiento especial a mi amiga Alicia Lara Alvarez por su gran amistad y apoyo.

Al:

PRESIDENTE : Dr. Alfonso Huanosta Tera
PRIMER VOCAL: Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses
SEGUNDO VOCAL : Dr. Jacobo Gómez Lara
TERCER VOCAL : Dr. Guillermo Pulos Cárdenas
SECRETARIO : Dr. Gustavo Adolfo Vásquez Polo
SUPLENTE : Dr. Ricardo Vera Graziano
SUPLENTE : Dr. José Manuel Saniger Blesa

Por haber aceptado fungir como sinodales. Así mismo por sus valiosos consejos y críticas sobre este trabajo.

Agradezco muy especialmente:

Al

**CENTRO DE INSTRUMENTOS, INSTITUTO DE FÍSICA
E INSTITUTO DE MATERIALES DE LA UNAM,**
por haberme permitido la elaboración de la tesis.

Al

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELÉCTRICAS.
Por su apoyo económico recibido tanto para la realización de los estudios de Maestría como para la realización del presente trabajo.

Al

CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT).
Por el respaldo económico recibido.

CONTENIDO

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
CONTENIDO	1
TABLA DE ABREVIACIONES	4
RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN	6
GENERALIDADES	6
PLANTEAMIENTO	6
OBJETIVO	7
RESULTADOS	7
CAPÍTULO I. COMPUESTOS POLICARBOXÍLICOS	
I. 1. INTRODUCCIÓN	9
I. 2. CEMENTOS POLIELECTROLÍTICOS	9
I. 2. 1. POLICARBOXILATOS A PARTIR DEL ÁCIDO POLIACRÍLICO	11
I. 2. 1. 1. REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL CEMENTO	11
I. 2. 1. 2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CEMENTOS POLICARBOXÍLICOS (ESTUDIOS REALIZADOS)	13
I. 3. APLICACIONES ACTUALES	16
I. 4. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE LOS CEMENTOS POLIELECTROLÍTICOS	18
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
II. 1. INTRODUCCIÓN	19
II. 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
II. 2. 1. MATERIALES	19
II. 2. 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS	20
II. 2. 2. 1. MÉTODO DEL GEL	20
II. 2. 2. 2. MÉTODO DE PRECIPITADO	21
II. 2. 3. ESTABLECIMIENTO DE FORMULACIÓN E IMPLANTACIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN	21
II. 2. 3. 1. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO	24
II. 2. 3. 2. RESULTADOS RESPALDADOS POR ESPECTROSCOPIA	

	INFRARROJA Y ABSORCIÓN ATÓMICA	24
II.2.4.	AJUSTE DE FORMULACIÓN Y PROCESO.	25

CAPÍTULO III. REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS

III.1.	INTRODUCCIÓN.	28
III.2.	MÉTODO DEL GEL.	28
III.2.1.	ÁCIDO POLIACRÍLICO CON ACETATO DE ZINC.	28
III.2.2.	ÁCIDO POLIACRÍLICO CON CLORURO DE ZINC.	29
III.3.	MÉTODO DE PRECIPITADO.	29
III.3.1.	ÁCIDO POLIACRÍLICO CON ACETATO DE ZINC.	29
III.3.2.	ÁCIDO POLIACRÍLICO CON CLORURO DE ZINC.	30

CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.

IV.1.	POTENCIOMETRÍA - CURVAS pH	31
IV.1.1.	INTRODUCCIÓN.	31
IV.1.2.	PARTE EXPERIMENTAL.	31
IV.1.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
IV.2.	ABSORCIÓN ATÓMICA.	36
IV.2.1.	INTRODUCCIÓN.	36
IV.2.2.	ANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA	36
IV.3.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	39
IV.3.1.	INTRODUCCIÓN	39
IV.3.2.	POSIBLES PRODUCTOS DE LA REACCIÓN APA- SALES DE ZINC.	41
IV.3.3.	MEDICIONES FTIR	43
IV.3.4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	43
IV.4.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	62
IV.4.1.	INTRODUCCIÓN.	62
IV.4.2.	MEDICIONES RAMAN	62
IV.4.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	63
IV.5.	RAYOS X	70
IV.5.1.	INTRODUCCIÓN	70
IV.5.2.	CONDICIONES DE MEDICIÓN Y APARATOS	70
IV.5.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	70
IV.6.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	75
IV.6.1.	INTRODUCCIÓN.	75
IV.6.2.	CONDICIONES DE MEDICIÓN Y APARATOS	76
IV.6.3.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MATERIAS PRIMAS.	76
IV.6.3.1.	ÁCIDO POLIACRÍLICO.	76
IV.6.3.2.	ACETATO DE ZINC.	77
IV.6.3.3.	CLORURO DE ZINC.	78
IV.6.4.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS PRODUCTOS.	79
IV.6.5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	92
IV.7.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	93
IV.7.1.	INTRODUCCIÓN.	93

IV.7.2.	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.	93
IV.7.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	93
IV.8.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.	101
IV.8.1.	INTRODUCCIÓN.	101
IV.8.2.	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.	101
IV.8.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	101
IV.9.	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	107
IV.9.1.	INTRODUCCIÓN.	107
IV.9.2.	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.	108
IV.9.3.	EXPERIMENTACIÓN.	109
IV.9.3.1.	PRIMER MÉTODO.	109
IV.9.3.2.	MÉTODO DINÁMICO.	110
IV.9.4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	111
IV.9.4.1.	PRIMER MÉTODO.	111
IV.9.4.2.	EXPERIMENTOS DINÁMICOS.	129
CAPÍTULO V	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	
IV.1.	CONCLUSIONES	136
IV.1.1.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	136
IV.1.2.	CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO	137
IV.2.	APORTACIONES	139
IV.3.	TRABAJO FUTURO	139
IV.4.	PERSPECTIVAS DE APLICACIÓN DE LOS COMPUESTOS APA-ION METÁLICO	139
APÉNDICE I.	PREPARACIÓN DE SOLUCIONES VALORADAS	142
REFERENCIAS	146
BIBLIOGRAFÍA	150

TABLA DE ABREVIACIONES

APA	Ácido Poliacrílico
Ac. Zn	Acetato de Zinc
MO	Óxido Metálico
APA-MO	Ácido Poliacrílico con Óxido Metálico
APA-SALES ZINC	Ácido Poliacrílico con Sales de Zinc
IR	Infrarrojo
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
DEA	Analizador dieléctrico
TMA	Analizador Termomecánico

RESUMEN

Los cementos polielectrolíticos son utilizados ampliamente en odontología como cemento dental, en aplicaciones biomédicas, así como en recubrimiento de materiales, entre otras. Estos compuestos se preparan normalmente por una reacción heterogénea entre un óxido metálico (sólido) y un polímero polielectrolítico (en disolución), donde la estructura final contiene siempre una porción de los reactivos sin reaccionar, lo cual disminuye sus propiedades mecánicas [3].

En este trabajo se reporta el uso de una técnica alternativa original, donde la síntesis de este material se realiza ahora a partir de disoluciones acuosas de los dos componentes (polielectrolito y sales inorgánicas), que al ser mezclados presentan posteriormente la precipitación o formación de gel como precursores del cemento polielectrolítico.

Con el empleo de esta técnica, se elimina el problema de tener en la estructura final porciones de los reactivos sin reaccionar, es decir se tiene un material más homogéneo.

Para obtener el cemento polielectrolítico óptimo se hicieron nueve pruebas con diferentes proporciones de sales de zinc y ácido poliacrílico (APA), agregando en seis de los casos un álcali (NaOH). Estas muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y de transmisión, rayos X, termogravimetría, espectroscopía infrarroja y Raman, absorción atómica y pruebas eléctricas. Posteriormente se analizaron los resultados observándose que la formulación óptima corresponde a la mezcla APA + un álcali + las sales de zinc.

Por último, se llevó a cabo un estudio, basado en publicaciones técnicas y en consulta a expertos, para identificar áreas de aplicación del producto obtenido, en especial para la industria eléctrica y electrónica.

INTRODUCCIÓN

GENERALIDADES.

Algunos polímeros ya están reemplazando al aluminio y a otros metales estructurales en aplicaciones que requieren grandes esfuerzos mecánicos y exposición a altas temperaturas. Otros polímeros llegan incluso a sustituir a materiales tradicionales en dispositivos para las comunicaciones ópticas y electrónicas así como en las computadoras. Cada una de estas nuevas aplicaciones constituye una muestra del enorme grado de control que puede ejercerse sobre las propiedades de los materiales poliméricos. Esta ciencia encuentra su fuerza en la infinita versatilidad que presentan los polímeros sintéticos.

El polímero puede diseñarse estructuralmente, como si se tratara de un metal o un material compuesto. Se le puede modificar la microestructura: por ejemplo una disposición orientada de las moléculas o una disposición controlada de regiones que difieran en composición. Los productos "por encargo" de la química de polímeros se conforman luego mediante procesos de transformación, según lo requieran las distintas necesidades. A través de cambios microestructurales se rigen las propiedades del polímero.

Los cementos polielectrolíticos están compuestos de polímeros y cerámicos, formados por un ácido policarboxílico y un componente inorgánico.

Los cementos policarboxilato de zinc obtenidos a partir del ácido poliacrílico con óxido de zinc, consisten de partículas de óxido de zinc embebidas en una matriz de sal poliacrilato de zinc, debido a que el óxido metálico no reacciona completamente, por el tamaño de partícula relativamente alto. Así, estos materiales presentan partes cristalinas debido al ZnO sin reaccionar y partes amorfas del cemento, por lo cual son polímeros semicristalinos, es decir una matriz continua de un polímero amorfo en el cual las propiedades son modificadas por las regiones cristalinas que actúan como sitios para reforzar la matriz amorfa [1-4].

PLANTEAMIENTO.

Para poder identificar más áreas de aplicación de los compuestos policarboxilato de zinc, así como para tener un mejor conocimiento y dominio de los mismos, es conveniente hacer una evaluación más profunda de los compuestos policarboxilato de zinc, realizando su caracterización eléctrica, fisicoquímica y cristalográfica. Los problemas que se presentan hasta el momento, son que se ha obtenido un material muy poroso y que el tiempo de endurecimiento en la reacción es muy corto.

La aplicación de los cementos polielectrolíticos hasta el momento se ha restringido a biomateriales, por lo que su potencial de aplicación aún permanece en estudio.

Hasta recientemente, poco se ha conocido acerca de las propiedades eléctricas de los compuestos APA-Zn. Las propiedades de conductividad de estos compuestos son de interés porque se puede obtener buena información acerca de la reacción de solidificación [6,7], del comportamiento de conducción del cemento, así como de las posibles aplicaciones que puedan tener en el sector eléctrico. Como un revestimiento de cavidad, este compuesto puede funcionar como un aislante eléctrico así como un aislante térmico. [7]

OBJETIVO.

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar la tecnología de fabricación de cementos polielectrolíticos (poliacrilato de zinc) a partir del método de gel y precipitación, mediante la combinación del ácido poliacrílico con dos sales solubles (acetato de zinc y cloruro de zinc).

Para la realización de este trabajo se propuso y se obtuvo lo siguiente:

1. Aumentar el tiempo de endurecimiento con el fin de poder manejar mejor estos materiales.
2. Obtener el cemento polielectrolítico sin presentar fases de los reactivos sin reaccionar.
3. Tener un conocimiento más profundo de las propiedades de estos materiales con el fin de que se amplíe la aplicación de los cementos polielectrolíticos.

RESULTADOS.

En este trabajo se reportan los resultados sobre la preparación y caracterización de compuestos policarboxilato de zinc, por el método de precipitación y gel, es decir la mezcla de ácido poliacrílico (APA) y sales solubles de zinc (cloruro de zinc y acetato de zinc).

A través del seguimiento de cada una de las etapas del proceso se determinó la influencia que tienen los diferentes parámetros experimentales (composición, condiciones de reacción, temperatura, etc.) sobre las propiedades finales del producto. Además, se caracterizó el producto mediante: FTIR, RAMAN, microscopía electrónica de barrido y transmisión, pruebas eléctricas en función

de la temperatura y de la técnica de preparación, TGA, Rayos-X y por absorción atómica.

El presente trabajo se llevó a cabo con el fin de encontrar un método alternativo de fabricación para la obtención de compuestos APA-Zn y dar solución a la problemática que presenta el método de fabricación a base de óxidos metálicos.

En el capítulo I se describen los cementos polielectrolíticos, específicamente los policarboxilatos obtenidos a partir del ácido poliacrílico. Así mismo se da un panorama general de la revisión del sistema ZnO/APA en los últimos años, además de las aplicaciones principales de estos compuestos hasta la fecha.

En el capítulo II se presenta el desarrollo experimental para la síntesis del poliacrilato de zinc a partir del ácido poliacrílico y dos sales de zinc (acetato y cloruro de zinc). Se presentan las características de las materias primas y los métodos experimentales para la preparación de las muestras; además, se describen las formulaciones preparadas, así como las condiciones de proceso empleadas en cada una de ellas.

En el capítulo III se dan las reacciones que se llevaron a cabo durante la preparación de los cementos polielectrolíticos a partir de las sales de zinc, mediante los dos métodos de preparación, el de gel y el de precipitado.

En el capítulo IV se presenta un estudio potenciométrico de las reacciones, así como la caracterización fisicoquímica que se realizó al producto, presentando los resultados obtenidos, y se analizan estos resultados en las diferentes formulaciones, considerando los parámetros de proceso involucrados.

La caracterización comprende: análisis químico por absorción atómica, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico, rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión y finalmente la caracterización eléctrica.

En el capítulo V se presentan las conclusiones obtenidas del análisis y evaluación de la información que se obtuvo durante el desarrollo experimental y caracterización. Así mismo, se presenta un estudio, basado en publicaciones técnicas y en consulta a expertos, para identificar posibles aplicaciones del producto obtenido.

CAPÍTULO I.

COMPUESTOS POLICARBOXÍLICOS

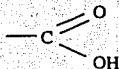
I.1. INTRODUCCIÓN.

La ciencia e ingeniería de materiales modernos han llegado a ser un campo complejo y de demanda tanto como para científicos y gente de la industria. El grado de sofisticación de muchas aplicaciones prácticas de materiales exige un gran esfuerzo en la aplicación conveniente del conocimiento básico para el diseño y fabricación de materiales. Así, el uso combinado de disciplinas básicas, especialmente física y química, representan un reto en la ciencia de materiales de hoy. Un ejemplo claro, entre otros de este trabajo, es el caso de los cementos polielectrolíticos.

Una de las tendencias de hoy en síntesis de materiales es el uso del procesamiento a baja temperatura. Entre muchas ventajas están la mayor pureza de los productos finales, mejor control de la química involucrada, etc. En particular, la combinación de materiales con diferentes naturalezas físicas y/o químicas, tales como metales y polímeros parece ser un área relativamente inexplorada de investigación que ofrece grandes posibilidades del desarrollo de nuevos materiales. Un ejemplo de tales materiales son los así llamados cementos polielectrolíticos. Además del interés científico en estos materiales hay un interés tecnológico, ya que algunos de ellos han sido exitosamente usados como biomateriales, especialmente en odontología.

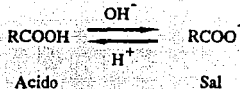
I.2. CEMENTOS POLIELECTROLÍTICOS.

Los compuestos carboxílicos contienen el grupo carboxilo unido, ya sea a un grupo alquilo (RCOOH) o a un grupo arilo (ArCOOH).



Los ácidos carboxílicos, aunque son mucho más débiles que los ácidos minerales fuertes (sulfúrico, clorhídrico, nítrico), son substancialmente más ácidos que los alcoholes, acetileno. Por ello, los hidróxidos acuosos los convierten en sus sales con facilidad y

los ácidos minerales acuosos reconvierten las sales en los ácidos carboxílicos correspondientes.



Las sales están constituidas por iones positivos y negativos. Las fuerzas electrostáticas considerables que mantienen los iones en el retículo cristalino solo pueden separarse por un calentamiento a temperatura elevada o por medio de un solvente muy polar. La temperatura requerida es tan alta que antes de lograrla, se rompen enlaces carbono-carbono y se descompone la molécula, lo que sucede generalmente entre 300 - 400 °C.

Las sales de los metales alcalinos de los ácidos carboxílicos (sodio, potasio, amonio) son solubles en agua, pero no en solventes no polares; la mayoría de las sales de metales pesados (hierro, zinc, plata, cobre, etc.) son insolubles en agua, este es el caso del cemento policarboxilato de zinc.

El comportamiento químico característico de los ácidos carboxílicos queda determinado, evidentemente, por su grupo funcional; el carboxilo, -COOH. Esta función consta de un grupo carbonilo (C=O) y de un hidroxilo (-OH). Es el -OH el que sufre casi todas las reacciones como pérdida de H⁺ o reemplazo por otro grupo, pero lo hace de un modo que solamente es posible por el efecto de C=O.

La propiedad más característica de los ácidos carboxílicos es la que les da su nombre, la acidez. Su tendencia a entregar un protón es tal que en una solución acuosa se establece un equilibrio entre el ácido y los iones

Los cementos policarboxilato fueron desarrollados por D.C. Smith [8] y ahora están disponibles bajo varias marcas comerciales. Un cemento policarboxilato consiste de un polvo que contiene óxido metálico y un líquido que es una solución acuosa de ácido poliacrílico ó un copolímero de ácido poliacrílico. La reacción de solidificación es compleja e involucra neutralización del ácido poliacrílico por los iones de zinc divalentes [9].

El uso de un ácido polimérico débil puede, a parte de tener un pH mayor, ser menos irritante a causa de la movilidad restringida de los iones hidrógeno. Esta movilidad restringida se debe a la inmovilidad relativa de los aniones poliméricos asociados [9].

LOS CEMENTOS POLIELECTROLÍTICOS describen una clase relativamente nueva de material, la mayoría de los artículos en este campo fueron publicados a fines de los años 70. Estos materiales están

compuestos de polímeros y cerámicos, formados por un ácido policarboxílico (ácido poliacrílico, ácido maleico, etc.) y un componente inorgánico (óxidos metálicos, vidrios iónicos, silicatos minerales, etc.). Generalmente estos materiales se caracterizan por exhibir una velocidad muy alta de endurecimiento, buen comportamiento mecánico y buena adhesión; propiedades que los hacen adecuados para varias aplicaciones, tales como implantes óseos y más específicamente reemplazos dentales [10,11]

Se cree que en este tipo de materiales la combinación del ácido poliacrílico y el óxido metálico, ocurre mediante una reacción de cationes metálicos con los aniones carboxilato del ácido poliacrílico. Los cationes polivalentes puede reaccionar con varios grupos carboxílicos de cadenas adyacentes del ácido y formar una estructura de cadena cruzada entre los iones. Así el cemento endurecido se compone de partículas del óxido metálico dispersas en una matriz polimérica [3].

Como resultado de la interacción química entre los componentes orgánico e inorgánico del cemento, toma lugar un proceso de reticulación para producir un material fuerte y vítreo. Un ejemplo de tales materiales son los cementos dentales [2,13].

Estos cementos pueden ser clasificados como cementos de reacción ácido-base, pues el producto de la reacción es como una sal y actúa como una matriz aglutinante o de ligadura. La primera etapa para describir la formación de los cementos, es que el polvo se descompone parcialmente por el poliácido y se liberan cationes multivalentes. Durante la formación del cemento se liberan cationes multivalentes por la migración del polvo dentro de la fase polielectrolítica donde ellos llegan a enlazarse a las cadenas polianiónicas. Como una consecuencia del enlace del ion resulta la gelación, o también a causa del puente catiónico, entre las cadenas polianiónicas. El hidrogel formado es duro como el vidrio. Estos cementos se aplican en campos quirúrgicos y dentales [11].

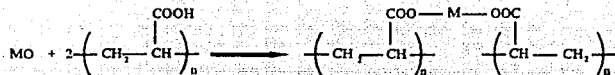
1.2.1. POLICARBOXILATOS A PARTIR DEL ÁCIDO POLIACRÍLICO.

1.2.1.1. REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL CEMENTO.

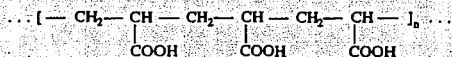
En 1968 Smith [8] reportó un cemento formado al reaccionar óxido de zinc con una solución concentrada de ácido poliacrílico. La reacción de formación del cemento puede ser representada por las ecuaciones siguientes:



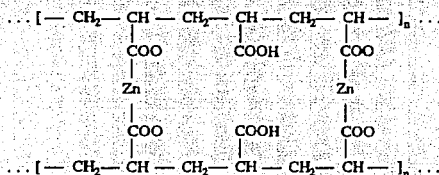
Reacción estequiométrica MO - ÁCIDO POLIACRÍLICO



FÓRMULA ESTRUCTURAL SIMPLIFICADA DEL ÁCIDO POLIACRÍLICO:



FORMULA ESTRUCTURAL SIMPLIFICADA DEL ÁCIDO POLIACRÍLICO MOSTRANDO ENLACES CRUZADOS CON IONES DE ZINC



Los grupos R-COOH que no participan en la reacción química podrían estar ligados a la superficie de un óxido, como la superficie de un diente.

La reacción toma lugar a través de varias etapas superpuestas; descomposición del polvo, transporte de iones liberados, formación de un hidrogel (polisal metálica) insoluble, su hidratación y subsecuente reacción. En esta reacción, los iones metálicos del polvo migran a la fase polielectrolítica, donde entrecruzan cadenas polianiónicas para formar una sal insoluble la cual se hidrata para formar una matriz gel. El papel del polvo es suministrar cationes para este propósito [11].

Wall y Drenan consideran que la gelación de las disoluciones de ácido poliacrílico por iones multivalentes se origina por la formación de entrecruzamientos iónicos. La gelación da lugar a una extensión de la cadena (el APA originalmente está ligeramente enrollado por enlaces de hidrógeno intramoleculares), enlaces entre iones y desolvatación de ligaduras iónicas. La expansión de la cadena ocurre debido a que los grupos de carboxílicos se cargan

durante la neutralización originando un incremento de la viscosidad de la solución y facilitando el enlace entre iones. La ligadura del ion se manifiesta particularmente en los polielectrolitos; la alta densidad de los grupos COO⁻ cargados en las cadenas ejercen una fuerte atracción sobre los cationes, particularmente los multivalentes. La gelación sólo ocurre cuando los puentes salinos se desolvatan; esto sugiere que la condición necesaria para la formación de estos cementos es la formación de pares iónicos en contacto más que la presencia de pares iónicos separados por el solvente [11].

1.2.1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CEMENTOS POLICARBOXÍLICOS (ESTUDIOS REALIZADOS).

Los polímeros son compuestos de macromoléculas formadas por unidades repetitivas. Dependiendo de éstas y el medio ambiente, las energías de la unión entre las unidades monoméricas son aproximadamente 50 - 125 Kcal/mol, mientras que las máximas energías de la interacción secundaria entre cualesquiera dos unidades repetitivas de diferentes cadenas moleculares son, en general, uno o dos órdenes de magnitud menor. Esta gran diferencia entre las energías de enlaces primarios (cadena) y secundarios (intercadena) tienen importantes implicaciones en las propiedades y la microestructura de los polímeros.

Las propiedades de estos cementos dependen del grado de polimerización del ácido, del tamaño de partícula del óxido de zinc y la presencia de otros iones tales como el magnesio o calcio en el óxido de zinc o en el compuesto como la segunda fase sólida [3].

Los compuestos del ácido poliacrílico-óxido metálico tienen la estructura de la red entrecruzada tridimensionalmente. Esta red está formada por los grupos laterales del polímero del ácido acrílico ionizados como consecuencia de su reacción con los óxidos metálicos, siendo los puntos de intersección de la red las uniones entre el APA y los óxidos. Cuando el polímero se neutraliza parcialmente o totalmente con los óxidos metálicos, sus grupos laterales carboxílicos de las cadenas establecen una repulsión electrostática que tiende a expandir la red entrecruzada. Por otro lado, existen inevitablemente otros iones, por ejemplo los cationes de los óxidos metálicos y aquellos de otros electrolitos que pueden estar presentes (incluyendo los iones del solvente, H⁺ OH⁻ para el agua). La presencia de estos iones reduce significativamente la repulsión electrostática dentro de la red entrecruzada. Por lo tanto, el equilibrio de estas dos fuerzas electrostáticas conduce al hinchamiento de los polímeros entrecruzados con grupos laterales ionizables [3].

En soluciones acuosas los ácidos poliacrílicos se ionizan y adoptan

una configuración extendida. La formación de la sal causa que los ácidos lleguen a estar completamente ionizados, y el polímero contiene muchas cargas negativas. Las fuerzas electrostáticas repulsivas mutuamente extienden el polímero más, entonces se observa el efecto del incremento de la viscosidad de la solución polimérica [11].

Los estudios de espectroscopía infrarroja de las reacciones entre óxidos metálicos y ácido poliacrílico han proporcionado información de la naturaleza del enlace de cationes a los polianiones [5,14,24]. Las reacciones del enlace causan cambios de fase tales como gelación y precipitación de los cementos. En los cementos polielectrolíticos, el enlace del ion resulta en la formación de una matriz gel la cual une vidrios no reaccionados, partículas de óxido o minerales [11].

Se ha considerado la naturaleza del cemento, aunque hay alguna controversia acerca de las conclusiones alcanzadas. Wilson y Mesley [16] concluyeron que los cementos policarboxilato son una sal simple y el enlace COO-Zn es puramente iónico con carácter no covalente. Posteriormente en 1986 Moharran y Abdel-Hakeem [16] y en 1990 Rabie y Sawaby [17], también concluyeron que el enlace entre los grupos ácidos y los metales es puramente iónico.

Por el contrario en 1991 usando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) otros autores concluyeron que la estructura de los compuestos APA-MO es la monodentada [2,14].

El FTIR tiene una mejor resolución que la espectroscopía infrarroja dispersiva, lo que permitió obtener una fuerte evidencia de que los cementos involucran un arreglo complejo de interacciones zinc-carboxilato [12].

La reacción de solidificación de los cementos de óxido metálico ha sido poco estudiada. La espectroscopía infrarroja da evidencia directa de la reacción ácido-base, este análisis muestra que los grupos COOH son progresivamente convertidos a grupos COO⁻ cuando el cemento se prepara y endurece [26]. Concluyen que el zinc parece formar un enlace iónico con el ácido poliacrílico aunque hay evidencia de una contribución pequeña de carácter covalente [11].

Otro resultado apoyado por el FTIR es la estequiometría de la reacción. Hailin Hu y sus colaboradores determinaron que para las muestras preparadas con una razón molar de casi 2.5 en el sistema MO/APA, la banda de alargamiento del grupo carbonilo siempre desapareció. Llevaron a cabo experimentos con diferentes razones molares y la razón molar mínima para consumir todos los grupos carbonilos disponibles fue uno. Por otro lado la reacción descrita en la figura 1 tiene una estequiometría esperada de $(MO)_{mol}/(APA)_{mol} = 0.5$, la mitad de lo que, experimentalmente, se determinó. Esto sugirió que el óxido metálico no reacciona completamente, debido al

tamaño de partícula relativamente alto. Así, la estructura probable de estos materiales es un núcleo de óxido sin reaccionar y una concha (revestimiento) de cemento. Esto es soportado por estudios de Rayos-X de las muestras, las cuales mostraron picos para los óxidos metálicos más un halo correspondiente a una fase amorfa. Esto también prueba que el compuesto formado es completamente amorfo, ya que no hay evidencia de nuevas fases por difracción de Rayos-X. [14]

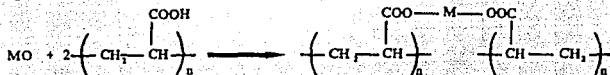


Figura 1. Reacción estequiométrica MO-APA.

Se piensa comúnmente que los cementos policarboxilato de zinc descritos primero por Smith en 1968, son sistemas de partículas de óxido de zinc embebidas en una matriz de sal poliacrilato de zinc. [18]

Por análisis termogravimétrico se determinó en la referencia [3], que la temperatura de descomposición del compuesto APA-ZnO es de 420 °C.

De los resultados de la difracción de Rayos X para los compuestos de APA-MO se observa que estos son amorfos con partes cristalinas de MO sin reaccionar [3,4,20].

La morfología de los compuestos de APA-MO no varía con el tipo de óxido metálico. Estos materiales son estables térmicamente hasta 400 °C. [3]

De los resultados obtenidos para la caracterización de la estructura de los materiales APA-MO, se supone que las cadenas poliméricas del ácido poliacrílico están unidos con la superficie de los granos del óxido metálico por medio de los enlaces químicos entre el ion metálico del óxido y el grupo carbonilo de APA. [3]

Saadalah et al. hacen un estudio de algunos de los factores que afectan las propiedades mecánicas del cemento policarboxilato de zinc y concluyen que las resistencias de tensión y compresión aumentan con el incremento de la razón polvo/líquido. También la resistencia del cemento incrementa con la temperatura de recocido hasta un cierto límite, detectan que las propiedades mecánicas dependen del grado de reacción del ZnO y del ácido poliacrílico, cuando se incrementa la temperatura hasta 115 °C, el exceso de ZnO reacciona con los grupos carboxílicos y se incrementa el entrecruzamiento en el sistema, produciendo un incremento en las propiedades de resistencia. Así mismo encuentran que la resistencia depende de la temperatura de mezclado y muestra su valor máximo a temperatura ambiente [4].

Recientemente Nicholson et al. [12] concluyeron que los cementos envejecidos en agua alcanzan fuerzas de compresión más bajas que los cementos almacenados bajo condiciones altamente desecantes sobre ácido sulfúrico concentrado los cuales alcanzan fuerzas de compresión muy altas.

Hill y Labok [1] investigaron la influencia del peso molecular del ácido poliacrílico sobre la fractura de los cementos policarboxilato de zinc y concluyeron que estos materiales se comportan como compuestos poliméricos termoplásticos, lo cual no concuerda con las conclusiones de los estudios de espectroscopía infrarroja que mostraron que los entrecruzamientos son grandemente covalentes en cementos policarboxilato de zinc. Además concluyeron que la resistencia a la fractura incrementa con la longitud de la cadena del ácido poliacrílico.

Hailin Hu et al. [23] hacen un estudio sobre la caracterización de las propiedades mecánicas de concretos APA-MO donde $M=Ca, Mg$ y Zn , donde los compuestos APA-MO exhiben comportamiento elástico similar antes de la falla, pero el tiempo de curado influye en los valores de resistencia mayores. Además, de una hidratación adicional de las muestras, después de ser curadas en aire, resulta un decremento del funcionamiento mecánico.

Las mejores propiedades mecánicas se encontraron para composiciones en un intervalo muy angosto de composición, entre 0.5 y 0.7 g/ml (razón ZnO/APA g/ml).

Sin embargo, las propiedades eléctricas hay sido muy poco estudiadas. Sawaby y Moharam [21,26] hacen un estudio sobre la conductividad eléctrica del cemento poliacrilato de zinc dental de temperatura ambiente hasta $160^{\circ}C$ y concluyen que la conductividad eléctrica incrementa con la temperatura mostrando un pico a $130^{\circ}C$; arriba de esta temperatura la conductividad decrece. Abajo de $130^{\circ}C$ se encuentra una energía de activación de 1.78 eV. Concluyen que el decremento en la conductividad se debe a que hubo reacción adicional del APA y ZnO sin reaccionar. También encuentran que la conductividad decrece con el incremento de la razón polvo/líquido y con el decrecimiento de la temperatura de mezclado.

1.3. APLICACIONES ACTUALES.

El uso de estos cementos se ha restringido a odontología y otras aplicaciones biomédicas [27].

El endurecimiento rápido de los cementos polielectrolíticos es una gran ventaja en odontología donde se requiere completar el trabajo en pocos minutos.

Los cementos polielectrolíticos, a diferencia de la mayoría de los

cementos, tienen la propiedad valiosa de adhesión a ciertos sustratos polares y reactivos incluyendo enamel (apatita), dentina, acero inoxidable, estaño, cobre y cemento portland. Estos cementos no se adhieren a superficies no reactivas químicamente tales como aquellas de metales nobles y porcelana. La adhesión es un factor muy importante en odontología. La resistencia de los enlaces adhesivos varía, dependiendo del sustrato, pero en algunos casos se han registrado valores tan altos como 8 MPa. La naturaleza adhesiva de los cementos polielectrolíticos sugiere que se puedan utilizar en otras aplicaciones no dentales, tales como revestimiento de superficie o materiales estructurales.

Los cementos polielectrolíticos son adhesivos. Esto facilita en odontología que una lesión de caries sea restaurada con el mínimo de preparación de cavidad; el trauma causado por taladrar se reduce y esto es particularmente importante en odontología de niños. Los cementos polielectrolíticos pueden también usarse para restaurar lesiones de erosión pequeña causada, no por caries, sino por abrasión y erosión. Estas lesiones son demasiado pequeñas para requerir una cavidad de corte sesgado lo cual sería necesario con los materiales convencionales de relleno. También se usan en odontología preventiva para obturación o relleno de hoyos que ocurren naturalmente y fisuras encontradas en dientes molares los cuales actúan como sitios para el desarrollo de caries [11].

Los grupos ácidos en moléculas de cadena grande también tienen la capacidad para gelar al calcio y otros metales de reactividad química adecuada. Así, si el cemento no endurecido se coloca sobre una superficie metálica adecuada ó sobre una superficie calcificada limpia, este endurecerá a través del entrecruzamiento y el enlace a la superficie fundamental a través de gelación. El potencial para formar estos dos tipos de enlace es considerable ya que cada molécula tiene muchos cientos de grupos carboxílicos. El ácido poliacrílico también se enlazará con protefnas, esto puede realzar o disminuir su capacidad para enlazarse a una superficie, dependiendo de las condiciones particulares [28].

Los parámetros de reacción de los componentes de óxido metálico y APA pueden variarse para producir cementos con propiedades ampliamente diferentes. Se pueden incorporar aditivos para aumentar las características manipulativas del material. Puede variarse el peso molecular y la concentración del APA para alterar su viscosidad en solución y producir productos de diferentes resistencias. [28]

El factor principal en la popularidad de este tipo de cemento como cemento dental es su excelente compatibilidad biológica con la pulpa y buena adhesión a la estructura del diente. Debido a sus características adhesivas se emplean asimismo, en cierta medida, para la cementación de ganchos ortodónticos, por lo cual se elimina la necesidad de ablandar el diente [3].

Los asbestos han sido usados como un material de construcción por muchos años a causa de sus buenas propiedades de aislamiento y alta estabilidad térmica. Sin embargo, se sabe que el polvo de los asbestos puede constituir un potencial peligro para la salud. Esto se puede resolver sellando las superficies de los materiales que contienen asbestos con un cemento o formando un cemento in situ con los minerales de los asbestos. Se da el enlace entre el APA en el cemento y los iones metálicos en los asbestos minerales [11].

Estos materiales son usados como implantes óseos [10]. También tienen uso en microelectrónica como un material de empaquetamiento [2].

I.4. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE LOS CEMENTOS POLIELECTROLÍTICOS.

Estos materiales presentan varias características atractivas que son dignas de estudio. Primero, no son completamente orgánicos ni completamente inorgánicos en naturaleza, sino que están entre ambos. Segundo, por manipulación conveniente de la química de la reacción, es posible diseñar las propiedades finales del producto. Tercero, debido a que estos cementos son resistentes y altamente adhesivos, el rango de las aplicaciones posibles se expande de usos quirúrgicos y dentales hasta usos en microelectrónica, como un material de empaquetamiento [2].

Además de su importancia práctica, los cementos polielectrolíticos abren un campo interesante en la investigación en ciencia de materiales por ser compuestos formados por enlaces químicos entre sus constituyentes. Por ejemplo, la interacción de los grupos carboxílicos del APA con las superficies de las partículas de óxido de zinc forman una unión química entre los dos componentes del compuesto de APA-ZnO. El resultado de esta reacción es la creación de una red infinita tridimensional altamente entrecruzada que determina el comportamiento macroscópico de dicho compuesto [3,27].

Debido a que estos materiales consisten de una interacción química entre un compuesto inorgánico y una cadena de polímero, las propiedades finales pueden ser controladas no solo por medios físicos sino también combinando varios parámetros químicos. Esto último llega a ser extremadamente relevante para el diseño de nuevos materiales con propiedades específicas. Por ejemplo, la resistencia y las propiedades de estos polielectrolitos son un resultado de enlace químico en contraste con la interacción física débil que ha sido utilizada industrialmente para producir algunos compuestos metal-polímero [27].

Los cementos policarboxilato poseen resistencia a la tensión más alta y solubilidad más baja que muchos otros cementos. Ellos ganan resistencia rápidamente al solidificarse y mejoran esta calidad en almacenamiento en agua. Poseen propiedades adhesivas importantes tales como son habilidad para gelar en una superficie calcificada limpia y su habilidad para enlazarse a proteínas [28].

CAPÍTULO II.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se dan a conocer las características de la materia prima, las formulaciones, métodos de obtención, así como las condiciones de proceso que se emplearon para la obtención de los compuestos APA-Sales de Zinc.

II.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para obtener el demento polielectrolítico se hicieron nueve pruebas con diferentes proporciones de APA y sales de zinc.

II.2.1. MATERIALES.

Ácido Poliacrílico Peso Molecular = 90,000 en solución acuosa al 25% en peso

La temperatura de transición vítrea del APA es aproximadamente 127 °C [17].

Sales Metálicas: $ZnCl_2$ y $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

Las muestras usadas en este estudio se prepararon a partir de ácido poliacrílico comercial (Aldrich) con un peso molecular de 90,000 en solución acuosa al 25% en peso. Las sales de zinc empleadas fueron cloruro de zinc y acetato de zinc grado reactivo, ambas de J. T. Baker S. A., con la siguiente pureza:

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ P.M. 219.504	
Ensayo ($(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$) (por Tit. con EDA)	100.0%
pH de la solución al 5% a 25 °C	6.4
Subs. no precipitadas por $(NH_4)_2S$ (como SO_4)	0.08%
Materia insoluble	< 0.003%
Sulfato (SO_4)	< 0.002%
Plomo (Pb)	< 0.0005%
Cloruro (Cl)	< 5 ppm
Arsénico (As)	< 0.5 ppm
Hierro (Fe)	< 5 ppm

ZnCl₂ P.M. 136.294
SEGÚN ESPECIFICACIONES A.C.S.

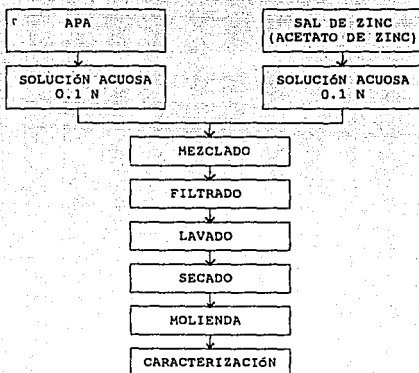
Ensayo (ZnCl ₂) (por tit. con Ag)	99.1%
pH de la solución al 5% a 25°C	5.8
Oxícloruro	p.p.
Materia insoluble	0.001%
Subs. no precip. por (NH ₄) ₂ S (como SO ₄)	0.1%
Nitrato (NO ₃)	0.2%
Sulfato (SO ₄)	0.005%
Amonio (NH ₄)	< 0.003%
Plomo (Pb)	< 0.0005%
Hierro (Fe)	< 0.0005%

II.2.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

II.2.2.1. MÉTODO DEL GEL

Las muestras fueron preparadas haciendo reaccionar una solución acuosa de ácido poliacrílico con la correspondiente solución acuosa de la sal de zinc. Las reacciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente agitando constantemente con un agitador magnético la mezcla hasta concluir con la reacción, el producto fue un gel el cual se decantó de la solución, posteriormente el producto final se lavó con agua destilada y se secó.

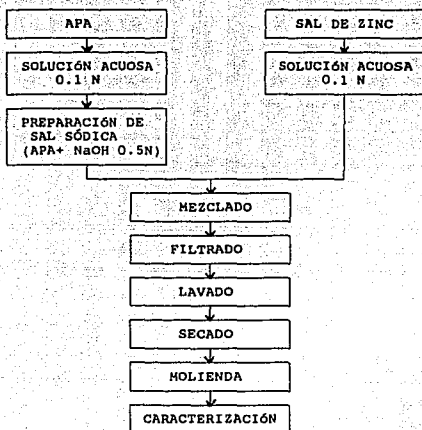
MÉTODO DE GEL.



II.2.2.2. MÉTODO DE PRECIPITADO.

A causa de que con la sal $ZnCl_2$, no se obtuvo una fase sólida por el método del gel, se procedió a preparar la sal sódica del APA a través de un álcali ($NaOH$ al 0.5 N) antes de hacer reaccionar el APA con la sal de zinc. El método de preparación fue el mismo que el anterior, el producto de estas reacciones fue un precipitado. El precipitado y la solución fueron separados por filtración, el precipitado se lavó varias veces con agua destilada, posteriormente se secó el producto a $75\text{ }^{\circ}C$ por 24 hrs.

MÉTODO DE PRECIPITADO.



II.2.3. ESTABLECIMIENTO DE FORMULACIÓN E IMPLANTACIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN.

Con el objeto de obtener las condiciones adecuadas para la preparación de los cementos polielectrolíticos a partir del APA y sales de zinc, se prepararon 12 formulaciones preliminares diferentes, en las que se varió la composición y proceso de fabricación; las variaciones fueron las siguientes:

- Composición y concentración de los reactivos (ácido poliacrílico (APA) y sales de zinc).
- Temperatura de secado.
- Método de preparación:
A causa de que con el cloruro de zinc no se presentó reacción, se procedió a preparar la sal sódica del APA y por lo tanto se emplearon dos métodos de preparación:
 - 1) Método del gel
 - 2) Método del precipitado

Las formulaciones preparadas fueron las siguientes:

MUESTRA	FORMULACIÓN	OBSERVACIONES
1	reacción estequiométrica APA + acetato de zinc concentración acuosa: APA al 25% Ac. Zn 1.22 M	Se observó en el espectro infrarrojo una gran cantidad de ácido poliacrílico sin reaccionar
2	reacción estequiométrica APA + acetato de zinc concentración acuosa: APA al 25% Ac. Zn 0.45M se secó a 135 y 200 °C	Por espectroscopia infrarroja se observa que disminuyó el APA sin reaccionar, es decir se incrementó la reacción. Se obtuvo el mismo espectro en las muestras secadas a 135 y 200 °C.
3	reacción estequiométrica APA + acetato de zinc concentración acuosa: APA al 5% Ac. Zn 0.34M	Se obtuvo mayor reacción que las anteriores.
4	reacción estequiométrica APA + acetato de zinc concentración acuosa: APA 0.04M Ac. Zn 0.02 M	Hubo menos reacción que en la anterior. En la preparación si se formó el gel pero la solución fue muy turbia.
5	igual que la muestra 4 pero se formó la sal sódica con pH= 7 antes de hacer la reacción	Se obtuvo un precipitado en lugar de gel. En el espectro IR se observa casi la reacción total, solo se ve un pequeño hombro en la banda del grupo ácido sin reaccionar. Mediante el análisis de absorción atómica se obtuvo un 31.18% de Zn en el producto (el valor teórico para el Zn(APA), es 31.51%).

MUESTRA	FORMULACIÓN	OBSERVACIONES
6	reacción estequiométrica APA + acetato de zinc concentración acuosa: APA al 1.5% Ac. Zn 0.10 M se secó a 150°C	En el espectro IR se observa que hubo más reacción que en la muestra 3
7	se preparó igual que la muestra 6 solo que se dejó el gel en la solución por 2 días.	Se observa que hubo menos reacción que la muestra 6 por lo tanto hay reversibilidad de reacción. La muestra que se secó a 150 y 200°C presentaron el mismo espectro IR.
8	la muestra 6 se contaminó con acetato de zinc en una relación 1 a 10.	A la hora de mezclar la muestra con acetato de zinc o lió a ácido acético (se mezcló en un mortero de ágata), lo cual indica que efectivamente hay grupos carboxilo sin reaccionar. En el espectro IR se observó que la banda del grupo ácido sin reaccionar disminuyó por lo tanto se promovió la reacción entre el APA y Ac. Zn, además se observaron otros picos que no deben aparecer en el cemento, los cuales se deben al acetato de zinc sin reaccionar.
9	reacción estequiométrica APA + Acetato de zinc concentración acuosa: APA 0.13 M Ac. Zn 0.14 M se secó a 150 °C	Por análisis de absorción atómica se determinó que el contenido de Zn fue de 27.32 %. Se formó un gel blanco. De acuerdo al espectro IR hubo mayor reacción que la muestra 6.
10	Reacción no estequiométrica, formulación igual a la 6 con 5% en exceso de Ac.Zn. concentración acuosa: APA al 1.5% Ac. Zn 0.1 M secado a 150°C	En el espectro IR se observa la banda del ácido que reaccionó más ancha (como si fueran 2 bandas), lo cual puede deberse al acetato de zinc en exceso, las demás bandas son idénticas a las del cemento.
11	Para ver el efecto de llevar la solución de APA a un pH=10 : Reacción estequiométrica APA + Ac. Zn concentración acuosa: APA 0.1 M Ac. Zn 0.1 M	Se formó un precipitado. El espectro IR salió más definido que la muestra 5 (pH=7).

MUESTRA	FORMULACIÓN	OBSERVACIONES
12	Reacción con exceso de APA $\text{APA} + \text{ZnCl}_2$ exceso de APA: 1.62% concentración acuosa: APA 3% ZnCl_2 : 2.6 N	Al hacer la mezcla del APA y del ZnCl_2 , no se presentó ningún precipitado. Se separó poco de la mezcla y se le adicionaron unas gotas de trietilamina. Al ir agregando la trietilamina se formó un precipitado. En el espectro IR se observaron además de las bandas del cemento otros picos diferentes, probablemente debidos a la trietilamina, pero la banda del ácido reaccionado quedó bien definida, observándose que hubo reacción total.
13	Reacción estequiométrica $\text{APA} + \text{ZnCl}_2$ La solución del APA se llevó a un pH=7 con NaOH concentración acuosa: APA 3% ZnCl_2 : 0.4 N	Por análisis de absorción atómica se determinó que el contenido de zinc fue 28.89%. El producto fue precipitado. El espectro IR fue idéntico al del cemento, se presentó un hombro pequeño del ácido sin reaccionar.

II.2.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.

El objetivo de usar la espectroscopía infrarroja fue conocer cual era el producto que se estaba obteniendo, concluyéndose que se obtiene el cemento polielectrolítico (que el zinc si reacciona con el APA).

La absorción atómica se empleo para cuantificar el zinc que había entrado a la estructura del APA.

II.2.3.2. RESULTADOS RESPALDADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y ABSORCIÓN ATÓMICA

Al disminuir la concentración de los reactivos se presentó más reacción, esto se corroboró con la espectroscopia infrarroja, donde a menor concentración de los reactivos va desapareciendo la banda del grupo ácido sin reaccionar.

A mayor concentración la molécula del polímero permanece más enrollada y esto impide la reacción total.

Si en el producto se presenta materia prima sin reaccionar, al aumentar la temperatura (mayor de 80°C) se promueve más la reacción.

Se concluyó que las condiciones óptimas de los reactivos para el mayor rendimiento de los productos es una concentración de las

materias primas de 0.1 N y una temperatura de secado para el método de gel mayor de 100°C.

Por el método del precipitado se obtuvo mayor rendimiento, esto se respalda por los resultados de absorción atómica y espectroscopia infrarroja.

La formulación que tuvo exceso de acetato de zinc por el método del gel, en el espectro IR se presentaron nuevas bandas que se debieron al acetato de zinc que permaneció en el gel sin reaccionar.

Se establecieron las principales etapas para la preparación de los compuestos APA-Zn a partir de sales de Zn, así como los diferentes parámetros de proceso.

II.2.4. AJUSTE DE FORMULACIÓN Y PROCESO.

De acuerdo a los resultados que se obtuvieron en las formulaciones preliminares se ajustaron y optimizaron las condiciones del proceso y formulación variando la razón molar del APA y sales de zinc, con el objeto de ver la influencia en las propiedades.

Para esto se prepararon 9 formulaciones con diferentes proporciones de APA y sales de zinc.

MÉTODO DEL GEL

La razón de moles de la sal metálica y del APA se variaron de 0.25 a 0.75, esto se especifica en la tabla 1, para las formulaciones I, II y III. Se prepararon soluciones acuosas 0.1 N de APA y de la sal de zinc respectiva. Posteriormente se adicionó poco a poco la solución acuosa de APA a la solución acuosa de la sal respectiva, esto se hizo agitando constantemente con un agitador magnético, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente. Después de que la reacción finalizó, se obtuvo un pH final de 4 y el producto fue un gel duro, que se decantó de la solución. El gel se lavó varias veces con agua destilada y posteriormente se secó el producto a 75 °C por 24 hrs.

Después de haberse caracterizado las muestras por FTIR y analizado por absorción atómica, las muestras se secaron a 150 °C por 6.5 hrs., observándose por FTIR que en las formulaciones I, II y III (preparadas por el método del gel) se siguió promoviendo la reacción entre el acetato de zinc y el APA.

MÉTODO DE PRECIPITADO:

La razón de moles de la sal metálica y del APA se variaron de 0.25 a 0.75, esto se especifica en la tabla 1, para las formulaciones

IV, V, VI, VII, VIII y IX. El método de preparación fue el mismo que el anterior, después de que la reacción finalizó, se obtuvo un pH final de 5.5 a 7 en las formulaciones preparadas, en estas reacciones se formó un precipitado. El precipitado y la solución fueron separados por filtración, el precipitado se lavó varias veces con agua destilada, posteriormente se secó el producto a 75 °C por 24 hrs.

Después de haberse caracterizado por FTIR y analizado por absorción atómica, las muestras se secaron a 150 °C por 6.5 hrs., observándose por FTIR que en las formulaciones IV, V, VI, VII, VIII y IX (preparadas por el método de precipitado) los espectros permanecieron iguales.

TABLA 1. VARIACIÓN DE LA RAZÓN MOLAR EN LAS FORMULACIONES PREPARADAS.

SISTEMA	MUESTRA	RAZÓN MOLAR SAL/APA
Zn(CH ₃ COO) ₂ /APA	I	0.5 (relación estequiométrica)
	II	0.75
	III	0.25
Zn(CH ₃ COO) ₂ /(APA+NaOH)	IV	0.5 (relación estequiométrica)
	V	0.75
	VI	0.4
ZnCl ₂ /(APA+NaOH)	VII	0.5 (relación estequiométrica)
	VIII	0.75
	IX	0.4

En las reacciones donde se preparó la sal sódica del APA para posteriormente formar los compuestos APA-Zn con una razón molar de 0.25, no hubo reacción, por lo cual se procedió a preparar la razón molar de 0.4, más adelante se explica la causa.

En la Tabla 2 se resume la composición de las muestras preparadas. Para comparar la estequiometría de las muestras, se reporta el número de moles de cada sal y el número de moles de las unidades monómero de ácido poliácrico en el polímero que es (-CH₂-CH(COOH)-) con un peso molecular de 72 gr/mol.

TABLA 2. NUMERO DE MOLES DE LOS REACTIVOS PARA LAS FORMULACIONES.

SISTEMA	MUESTRA	SAL METÁLICA moles	APA moles
Zn(CH ₃ COO) ₂ /APA	I	1	2
	II	1.5	2
	III	0.5	2
Zn(CH ₃ COO) ₂ / (APA+NaOH)	IV	1	2
	V	1.5	2
	VI	0.5	2
		0.8	2
ZnCl ₂ / (APA+NaOH)	VII	1	2
	VIII	1.5	2
	IX	0.5	2
0.8		2	

CAPÍTULO III.

REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS

III.1. INTRODUCCIÓN.

Las fuerzas intermoleculares más intensas se presentan cuando las cadenas se diseñan para entrecruzarse, es decir, para establecer enlaces químicos entre sí. Gracias a ese entrecruzamiento, las cadenas del polímero se traban a una red tridimensional, lo que impide que tales polímeros se moldeen de nuevo mediante calentamiento. Estos materiales muestran alta resistencia mecánica y térmica. Esta estructura entrecruzada les permite soportar altas temperaturas y repetidos esfuerzos mecánicos sin acabar deformándose irreversiblemente.

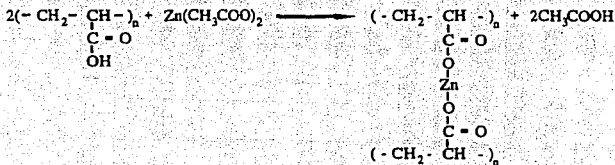
La presencia de atracciones fuertes entre las moléculas aumenta la tenacidad y la resistencia a los disolventes (esto se presenta en los compuestos APA-Sales Zinc).

Tanto la forma de la molécula del polímero como su composición química condicionan las propiedades del material. En muchos polímeros existen grupos laterales que cuelgan de los átomos de carbono que integran la cadena principal. En el ácido poliacrílico se encuentran colgando los grupos COOH de uno de cada dos átomos de la cadena.

III.2. MÉTODO DEL GEL.

III.2.1. ÁCIDO POLIACRÍLICO CON ACETATO DE ZINC.

Al hacer reaccionar el ácido poliacrílico en solución acuosa con el acetato de zinc también en solución acuosa se da la siguiente reacción:

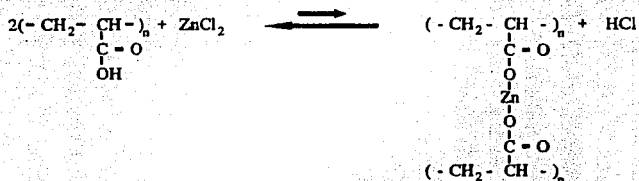


Como producto secundario se forma ácido acético que es más débil que el APA, por lo tanto no disuelve el gel.

III.2.2. ÁCIDO POLIACRÍLICO CON CLORURO DE ZINC.

No hubo producto cuando el ácido poliacrílico en solución acuosa se hizo reaccionar con el cloruro de zinc también en solución acuosa.

La reacción que se llevaría a cabo en este caso es la siguiente:

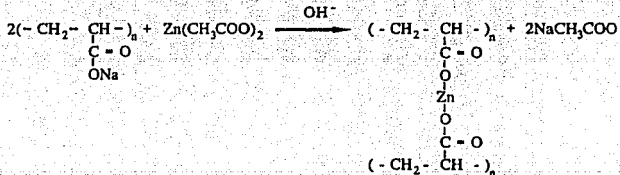


Pero como el ácido clorhídrico es un ácido muy fuerte (más que el APA), entonces la reacción es reversible con más tendencia a pasar a los reactivos, esta es la razón por la cual no se forma el gel. El ácido clorhídrico disuelve al gel. Por lo tanto se procedió a preparar la sal sódica porque el producto es menos soluble en ese medio alcalino, y se facilita la formación de la sal.

III.3. MÉTODO DE PRECIPITADO.

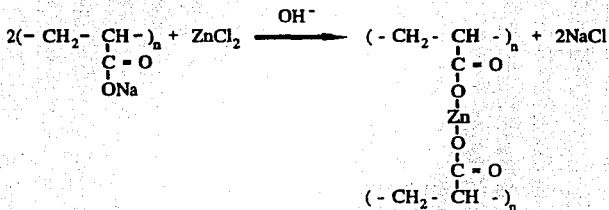
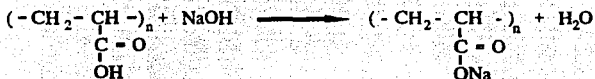
III.3.1. ÁCIDO POLIACRÍLICO CON ACETATO DE ZINC.

Al hacer reaccionar el ácido poliacrílico con NaOH y posteriormente la reacción con el acetato de zinc se dan las siguientes reacciones:



III.3.2. ÁCIDO POLIACRÍLICO CON CLORURO DE ZINC.

Al hacer reaccionar el ácido poliacrílico con NaOH y posteriormente con el cloruro de zinc se da lo siguiente:



Al preparar la sal sódica del APA antes de hacerlo reaccionar con el cloruro de zinc si se formó el precipitado (cemento polielectrolítico).

CAPÍTULO IV.

CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.

En este capítulo se presentan los resultados de un estudio potenciométrico y de la caracterización que se realizó a los productos de la reacciones APA con sales de zinc, así mismo, se incluye la discusión de los resultados obtenidos.

IV.1. POTENCIOMETRÍA - CURVAS pH.

IV.1.1. INTRODUCCIÓN.

Se obtuvieron las curvas de pH para obtener información de lo que se estaba presentando en las reacciones de los compuestos de SALES DE ZINC-APA, este estudio nos sirve para caracterizar sistemas de reacción, para tener una reacción más eficiente, controlada y reproducible.

IV.1.2. PARTE EXPERIMENTAL.

Con el propósito de conocer la curva de valoración del APA empleado se hizo una titulación potenciométrica de una disolución de ácido poliacrílico (0.086 N) con NaOH 0.099 N. El método seguido para valorar la disolución de NaOH se presenta en el apéndice I [22].

Una vez valorada la solución de NaOH, se obtuvo la curva pH al ir agregando porciones de 1 ml. de la disolución de NaOH 0.099 N a 20 ml de solución de APA (0.086 N). Como resultado se obtuvo que el pH en el punto final (donde todos los grupos COOH del polimero se encuentran neutralizados) es de aproximadamente 10 unidades (ver figura 2)

Posteriormente a causa de que al hacer la reacción (2 mol APA + 0.5 mol acetato de zinc) no se presentó ningún precipitado, con el fin de ver hasta que pH hay disolución del producto ó predominancia de la reacción reversible, se obtuvieron las siguientes curvas de pH:

MÉTODO DE PRECIPITADO:

- 1) Curva pH al ir agregando la solución de Na-APA con pH=10 a 40 ml de la solución de acetato de zinc (ver figura 3).
- 2) Curva pH al ir agregando la solución de acetato de zinc a la solución de Na-APA con pH=10 (ver Figura 4).

MÉTODO DEL GEL:

3) Curva de pH al agregar la solución APA con $\text{pH}=2.38$ a la solución de acetato de zinc (ver figura 5).

IV.1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La neutralización total de la solución de APA se da a un pH aproximadamente de 10, ver la figura 2.

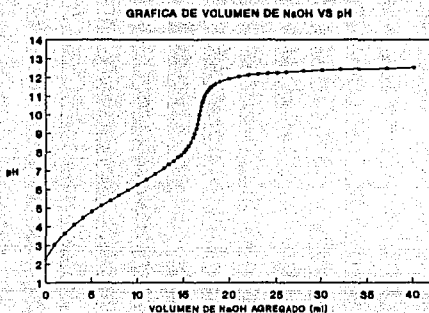


Figura 2. Curva pH obtenida al agregar NaOH a la solución de APA. Se observa que a un pH de aproximadamente 10 es cuando se da la neutralización total.

MÉTODO DE PRECIPITADO AGREGANDO SOLUCIÓN DE Na-APA

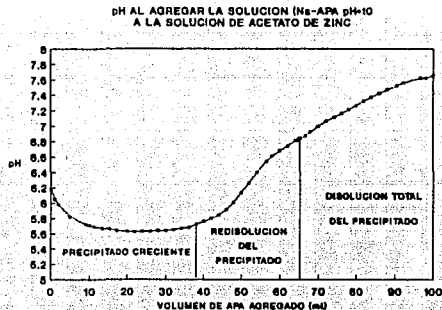
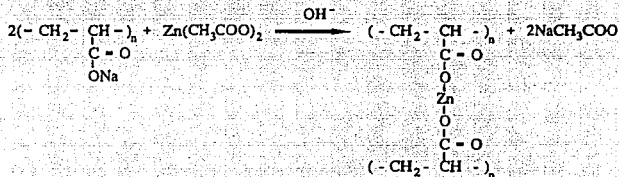


Figura 3. Curva pH al agregar la solución de APA con pH=10 a la solución de acetato de zinc.

Vemos que inicialmente hay disminución del pH (por la coprecipitación del OH⁻) hasta que se estabiliza, esto es porque se está dando la reacción deseada:



El pH de los productos disminuye hasta aproximadamente un valor de 5.7, para un volumen agregado de APA de 38 ml. En este intervalo siempre se fue formando un precipitado cada vez mayor. Posteriormente el pH sube y ya no hay formación de precipitado sino que va habiendo una disolución del mismo hasta que, a un pH de 6.83 y un volumen agregado de APA de 65 ml, la solución es completamente transparente.

Por lo tanto después de un pH de 5.8 empieza a haber redisolución del cemento la cual se va incrementando cada vez más. Al aumentar la concentración relativa de APA sobre el Zn, éste se va diluyendo

en la matriz del APA, con lo que disminuye el grado de entrecruzamiento del polímero y se va disolviendo paulatinamente. El incremento de pH en esta zona se debería al exceso de grupos OH en la sal Na-APA.

Finalmente sigue subiendo el pH pero con una pendiente menor, por lo que suponemos que parte de los OH libres de la solución del Na-APA van reaccionando con el Zn^{2+} [30] según:



MÉTODO DE PRECIPITADO AGREGANDO SOLUCIÓN DE ACETATO DE ZINC

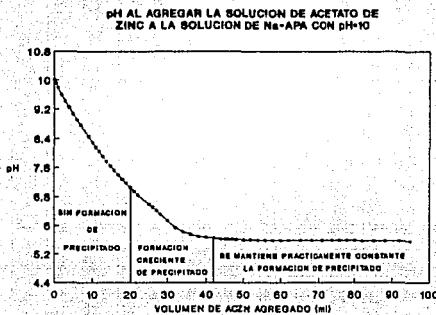


Figura 4. Curva pH al agregar la solución de acetato de zinc a la solución de APA con pH=10.

Inicialmente al momento de caer la gota se forma un precipitado que inmediatamente, con la agitación del líquido, desaparece quedando la solución transparente. En el intervalo de volumen agregado de acetato de zinc de 0 - 20 ml y un pH de 10.02 - 7.28, la concentración relativa de zinc es tan baja que no se da el entrecruzamiento entre las moléculas de APA para formar un precipitado (corresponde a la primer parte bien definida en la curva).

Pasado el punto anteriormente mencionado se presenta un precipitado que ya no desaparece. Este precipitado inicialmente se forma en la superficie; posteriormente la solución se va haciendo cada vez más turbia y con más precipitado. Aproximadamente al agregar 42 ml de la solución de acetato de zinc (0.1 N) termina de formarse el

precipitado. En este intervalo se lleva a cabo la reacción total de formación del cemento:



Posteriormente ya no hay formación de precipitado. Esto indica que se han consumido todos los grupos COO' donde se efectúa la reacción y permanece a un pH de 5.59; el precipitado se mantiene ya que se llevó a cabo el entrecruzamiento entre moléculas de APA y por lo tanto es un producto estable a pH=5.59.

MÉTODO DEL GEL:

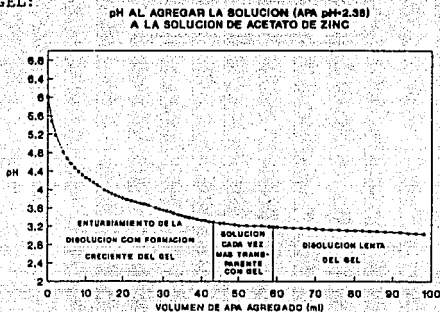
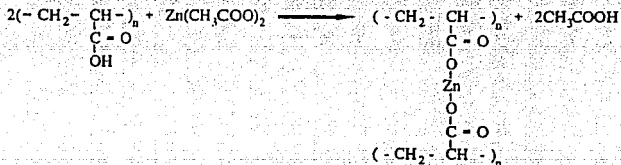


Figura 5. Curva pH al agregar la solución de APA con pH=2.38 a la solución de acetato de zinc.

Desde la primera adición la solución (40 ml de solución de acetato de zinc 0.1N) se hizo turbia con formación de precipitado, cada vez se fue haciendo más turbia y con más precipitado que se fue aglomerando hasta formar un gel. Esto se dio en el siguiente intervalo: volumen de APA agregado en ml: 1 - 43.1 ml y un pH de 6.01 - 3.29.

En este intervalo se lleva a cabo la reacción para la formación del cemento:



A un pH de 3.51 se aglomeró todo el precipitado con la solución muy turbia. Posteriormente desaparece la turbiedad. A un pH = 3.18 y un volumen agregado de 59 ml, se tiene solución transparente pero con el gel.

Posteriormente el pH descendió más lentamente, debido a la solución de APA que se siguió agregando y cuyo pH era menor al de la mezcla.

Después de varios días el gel desapareció, posiblemente debido al medio en que se encontraba (pH = 2.9), y el exceso de APA. Por lo tanto en estas condiciones se puede dar la reacción inversa aunque más lenta.

Con esto se tiene otra prueba de la disolución del producto o reacción inversa.

En medio ácido el cemento es soluble o se da la reacción reversible.

IV.2. ABSORCIÓN ATÓMICA.

IV.2.1. INTRODUCCIÓN.

EFFECTO DE COMPOSICIÓN

La composición química elemental, es uno de los parámetros más importantes para considerarse en la determinación de las propiedades de estos materiales. Este parámetro nos cuantifica la extensión de la reacción.

Los resultados de las propiedades tienen explicación en términos de la reacción que ocurre entre las sales metálicas y el ácido poliacrílico, ya que de acuerdo a esa debe de haber un valor óptimo de concentraciones, dependiendo de las reactividades específicas para las cuales la reacción puede tomar lugar para formar una matriz de cemento resistente. Esta concentración particular, obviamente depende de la sal metálica y del ácido poliacrílico escogido, de la temperatura, condiciones pH así como de la solubilidad de los reactivos [2].

IV.2.2. ANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

Se determinó la concentración de zinc y de sodio en los cementos polielectrolíticos en polvo, tratados a 75 y 150 °C. El análisis se efectuó con un tratamiento inicial de ataque vía ácida de acuerdo con las instrucciones del manual del Espectrómetro de Absorción Atómica Varian serie AA-175 titulado "Analytical Methods for Flame Spectroscopy", utilizándose para la cuantificación de dicho elemento el espectrofotómetro anterior con flama de aire/acetileno.

Los resultados se reportan en base seca y se indican a continuación, en la tabla 3:

TABLA 3. TABLAS DEL ANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA:

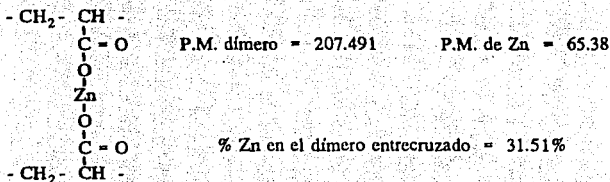
SISTEMA	MUESTRA	TEMPERATURA °C	RAZÓN MOLAR SAL/APA	%ZINC
Zn(CH ₃ COO) ₂ /APA	I	75	0.5	20.97
	II	75	0.75	24.07
	III	75	0.25	22.05
Zn(CH ₃ COO) ₂ / (APA + NaOH)	IV	75	0.5	25.93
	V	75	0.75	26.73
	VI	75	0.4	22.94
ZnCl ₂ / (APA + NaOH)	VII	75	0.5	25.51
	VIII	75	0.75	28.31
	IX	75	0.4	24.83
Zn(CH ₃ COO) ₂ /APA	I	150	0.5	28.68
	II	150	0.75	28.26
	III	150	0.25	25.43
Zn(CH ₃ COO) ₂ / (APA + NaOH)	IV	150	0.5	30.29
	V	150	0.75	32.48
	VI	150	0.4	28.47
ZnCl ₂ / (APA + NaOH)	VII	150	0.5	31.32
	VIII	150	0.75	31.54
	IX	150	0.4	29.07

MUESTRA	TEMPERATURA °C	% Na
I	150	0.20
V	150	0.44
VIII	150	0.56

NOTA: Las muestras que se secaron a 150°C obtenidas por el método de precipitación presentaron mayor contenido de zinc.

Se comprueba con este análisis que las formulaciones que se secaron a 75 °C contenían materia prima sin reaccionar ya que al ser sometidas a 150 °C por 6.5 hrs. el porcentaje de zinc en las muestras aumenta. Esta conclusión es respaldada por los análisis FTIR donde en las muestras secadas a 75 °C se presenta la banda del grupo COO libre mucho más grande que en las muestras tratadas a 150 °C por 6.5 hrs. (muestras del método del gel).

El porcentaje de zinc teórico en la reacción es 31.51% para el cemento reticulado:

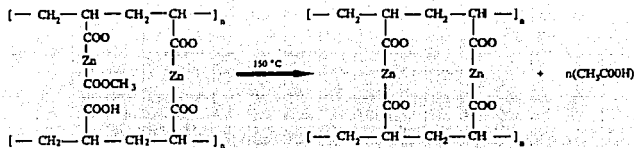


Por lo tanto las formulaciones que se acercan más a esta estructura son las preparadas a partir de la sal sódica (método del precipitado).

Por lo cual puede concluirse que se está dando la reacción de entrecruzamiento entre la sal de zinc y el APA ya que en el espectro infrarrojo no se presenta la banda del grupo COO libre.

El porcentaje de zinc cuando se forma el gel es menor al calculado teóricamente, esto está de acuerdo a los resultados de FTIR que nos indican que se tienen grupos COO- sin reaccionar. A pesar de que con temperatura se promueve la reacción pero en algunos casos están tan distantes los puntos de reacción que no se da dicha reacción, quedando grupos COOH sin reaccionar después de haber sido tratados a 150 °C ó que en el gel no quedó el suficiente acetato de zinc para concluir con la reacción.

Una vez que los compuestos APA-SALES Zn se someten a temperatura de 150°C, se sigue promoviendo la reacción y se produce el entrecruzamiento si los puntos de reacción están cercanos, liberándose CH_3COOH , CH_3COONa ó NaCl en su caso.



Las formulaciones preparadas con exceso de APA secadas a 150 °C presentaron menos contenido de zinc, porque en esas condiciones se da una disolución del producto, es decir se da la reacción inversa, como se concluyó en las curvas pH.

Como se ve de los resultados el porcentaje de sodio en las muestras es mínimo. Además, dado que en las formulaciones preparadas por el método del gel se hizo reaccionar directamente el APA con el acetato de zinc sin sodio y sin embargo se presentó un porcentaje de sodio de 0.20%, puede deducirse que la materia prima traía como impureza al Na. Por otro lado, en las formulaciones preparadas por el método de precipitado se hizo la reacción APA + NaOH antes de hacer la reacción con la sal de zinc, dando un porcentaje del contenido de sodio un poco mayor, el cual comparado con el porcentaje del contenido de zinc se considera despreciable. Por lo tanto, se confirma que el producto de reacción es el entrecruzamiento de cadenas de APA a través de iones zinc. El porcentaje de sodio en el producto final puede deberse a impurezas de acetato de sodio ó cloruro de sodio en su caso, ya que al seguirse promoviendo al reacción son productos que se están formando a causa del entrecruzamiento del cemento por iones zinc.

IV.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

IV.3.1. INTRODUCCIÓN

Se estudiaron los productos de reacción entre el ácido poliacrílico y dos sales de zinc por espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR). Mediante este estudio se pudo determinar la estructura molecular posible de los productos formados.

El espectro infrarrojo es un registro de intensidad de luz infrarroja transmitida contra longitud de onda.

El espectro infrarrojo se considera como una de las propiedades más características de un compuesto. La región infrarroja de espectro abarca radiación de longitudes de onda de 0.75 a 200 μm. Sin

embargo la mayoría de las aplicaciones de mediciones de absorción infrarroja se han limitado a la región que se extiende de 4000 a 400 cm^{-1} (2.5 a 25 μm). Esta radiación provoca en una molécula estados vibracionales, que hacen que los enlaces entre los átomos se comporten como resortes, en cuyas puntas se encuentran sendas masas [29].

Todas las especies moleculares orgánicas e inorgánicas absorben en la región infrarroja. El espectro infrarrojo determina un número extraordinariamente grande de sustancias. La espectroscopia infrarroja se usa más frecuentemente para la identificación de compuestos orgánicos, porque sus espectros son generalmente complejos y proporcionan numerosos máximos y mínimos que pueden emplearse para fines de comparación.

Todas las moléculas están formadas por átomos ligados mediante enlaces químicos. El movimiento de átomos y enlaces químicos pueden compararse con un sistema comprendido de resortes y esferas en constante movimiento. Su movimiento puede considerarse formado por dos componentes, las vibraciones de alargamiento y flexión.

Las posibles vibraciones del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) se muestran como ejemplo en la figura 6:

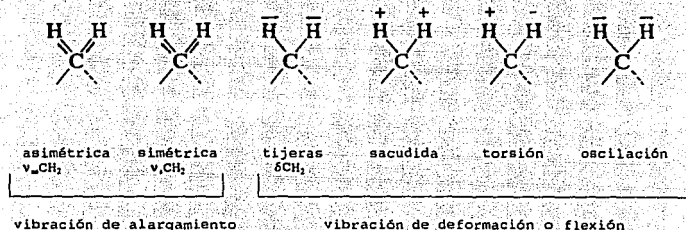


Figura 6. Vibraciones del grupo metilo.

Los signos + y - denotan vibraciones en la dirección perpendicular al plano (+ movimiento del plano de la página al lector y - movimiento del plano de la hoja alejándose del lector).

La frecuencia de estas vibraciones no sólo depende de la naturaleza de los enlaces de las partículas, tales como enlaces C-H y C-O sino que también están afectadas por la molécula entera y su medio ambiente.

Solo el haz infrarrojo con una frecuencia exactamente correspondiente a aquella que se requiere para aumentar el nivel de

energía de un enlace será absorbido, es decir, la amplitud de la vibración particular es incrementada repentinamente por una cierta cantidad y no gradualmente. Cuando la muestra es irradiada por un haz infrarrojo cuya frecuencia cambia continuamente, la molécula absorberá ciertas frecuencias a medida que la energía se consume en enlaces diferentes de alargamiento o flexión. El haz transmitido, correspondiente a la región de absorción quedará debilitado, y así un registro de la intensidad del haz infrarrojo transmitido contra número de onda o longitud de onda darán una curva mostrando bandas de absorción. Este es el espectro infrarrojo.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que es una variante de la técnica que se acaba de describir, se utilizó en este trabajo para estudiar las reacciones químicas entre el ácido poliacrílico y dos sales de óxido de zinc.

La espectroscopía infrarroja ofrece un medio útil para el estudio de las interacciones entre cationes y grupos carboxilato en líquidos, sólidos y geles. Las vibraciones debidas al grupo ácido carboxílico (COOH) pueden distinguirse de las de los iones carboxilatos (CO₂). Las vibraciones de alargamiento C-O del ion carboxilato están influenciadas marcadamente por el catión; el modo de alargamiento asimétrico es más sensible que el modo simétrico y las frecuencias del primero varían de 1500 a 1650 cm⁻¹ [24].

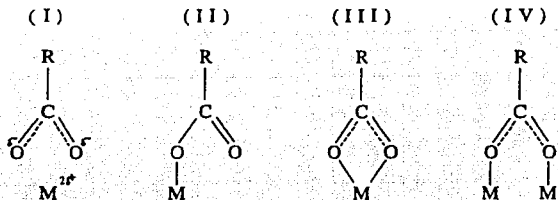
En esta sección de capítulo se presenta la caracterización por espectroscopía infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) de las reacciones entre el ácido poliacrílico y sales de zinc. Los pasos seguidos fueron, primero caracterizar las reacciones de los sistemas polímero/sal metálica, segundo encontrar el comportamiento común en las reacciones y finalmente determinar la naturaleza del enlace.

IV.3.2. POSIBLES PRODUCTOS DE LA REACCIÓN APA-SALES DE ZINC.

Los estudios de espectroscopía infrarroja de las reacciones entre óxidos metálicos y ácido poliacrílico, proporcionan información sobre la naturaleza del enlace de los cationes a los polianiones.

La posición exacta de los modos de alargamiento simétricos y asimétricos del grupo CO₂ pueden usarse para obtener información estructural.

Nakomoto, Morimoto y Martell sugirieron que existen 4 tipos de estructura carboxilato metal, para M un metal divalente. Estas estructuras se muestran en la figura 7. La estructura (I) es puramente iónica, mientras que las estructuras (II)-(IV) son parcialmente covalentes [11].



frecuencia del
espectro IR

Alargamiento asim.	-	incrementa	decrece	incrementa
Alargamiento sim.	-	decrece	decrece	incrementa

Figura 7. Posibles estructuras para las formas de coordinación carboxilato metal. Basadas en S. Crisp et al., J. Mater. Sci., 11 (1976) 36.

Estas estructuras pueden considerarse como diferentes caminos en que los cationes pueden enlazarse a las cadenas de poliacrilato en cementos poliméricos.

La introducción de la covalencia en la estructura causa el desplazamiento de los enlaces policarboxilato. En la estructura II la frecuencia de alargamiento asimétrica se incrementa y la frecuencia de alargamiento simétrica decrece con la fuerza del enlace M-O. En la estructura de puente IV ambas frecuencias de alargamiento, simétrica y asimétrica, cambian en la misma dirección probablemente a incrementar [11]. La situación en la estructura III es compleja, y los modos de alargamiento CO₂ pueden acoplarse con los modos de flexión y de alargamiento del M-O. Nakamoto [5] sugiere que ambos modos de alargamiento cambian en la misma dirección, mientras que Warner y Krishnan [33], consideran que la frecuencia de alargamiento asimétrica decrece.

Otro criterio que se puede considerar es el que se sugiere en [5]:

Deacon y Phillips hicieron estudios cuidadosos de espectros infrarrojos de muchos acetatos y trifluoroacetatos, conociendo su estructura cristalina por rayos X, llegando a las siguientes conclusiones:

1. Definen como parámetro sensible a la conformación carboxilato-ion metálico, la diferencia entre las frecuencias de alargamiento simétrica y asimétrica $\Delta = \nu_s - \nu_a$, (se sabe que para una estructura iónica el valor de Δ es de 164).

2. Los complejos unidentados (estructura II) exhiben valores $\Delta = [\nu_s(\text{CO}_2) - \nu_a(\text{CO}_2)]$ mucho más grandes que los compuestos iónicos (generalmente $\geq 200 \text{ cm}^{-1}$).

3. Los complejos quelato (bidentado) (estructura III) exhiben valores de Δ que son significativamente menores que los valores iónicos (generalmente $\leq 105 \text{ cm}^{-1}$).

4. Los complejos puente (estructura IV), los valores Δ son próximos a los valores iónicos.

IV.3.3. MEDICIONES FTIR

La caracterización de la reacción se llevó a cabo comparando el espectro FTIR del APA sin reaccionar con muestras preparadas como antes se explicó.

Para las mediciones FTIR se usan diferentes tipos de preparación de muestra, dependiendo de la muestra a caracterizar. En este caso, las muestras sólidas se dispersaron en un medio transparente apropiado formando una mezcla de dos fases. Para esto se empleó la siguiente técnica:

El ácido poliacrílico en solución al 25% se secó completamente. Las muestras secas (APA y compuestos sal metálica/APA) se molieron en un molino, posteriormente para obtener el espectro se molieron finamente en un mortero de ágata y se mezclaron íntimamente con polvo de KBr desecado (en una relación 1:100); enseguida la muestra se comprimió a 5500 lb/plg^2 para obtener una transparencia adecuada en la pastilla. Una vez obtenidas las pastillas transparentes, se mantuvieron en el haz IR del instrumento para su examen espectroscópico. Los espectros fueron registrados entre 4000 y 300 cm^{-1} en un Espectrómetro FTIR Nicolet, modelo 5PC, bajo condiciones estándar: detector TGS, colección de datos a 4 cm^{-1} , 32 barridos y ganancia de 1. El análisis de los datos se realizó en una estación de trabajo espectral Nicolet modelo 680.

IV.3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El resultado de la reacción entre el ácido poliacrílico y una sal metálica es la formación de la correspondiente sal metálica del APA. La formación de estas sales involucra un cambio en el arreglo de la banda del grupo carbonilo (1719 cm^{-1}), la cual va de una estructura con un enlace C=O localizado a una estructura ionizada simétrica. Este cambio de estructuras resulta en la aparición de un

doblete (a 1550 cm^{-1} y 1405 cm^{-1}) cerca de la banda de vibración de alargamiento del grupo carbonilo, lo cual se debe a las vibraciones de alargamiento asimétrica y simétrica del anión carboxilato, como se aprecia en los espectros IR de los compuestos sal metálica/APA.

Los espectros del APA, acetato de zinc y de los compuestos sal metálica/APA se muestran en las figuras 8 a 18, y las asignaciones de las bandas en las tablas 4 a 6. El espectro que también se usó como referencia, el del NaAPA se presenta en la figura 19 y en la tabla 7 se dan las asignaciones de las bandas.

La figura 8 muestra el espectro infrarrojo del APA. La banda de alargamiento característica de los grupos carbonilo se encuentra a 1719 cm^{-1} , el pico débil a 1452 puede estar asociado con vibraciones de tijera del grupo $-\text{CH}_2-$. Las bandas a 1401 y 1256 cm^{-1} pueden estar relacionadas al acoplamiento entre la flexión O-H en el plano y alargamiento de grupos carboxilos vecinos (CO) según referencia [29] y según referencia [2] la banda a 1401 cm^{-1} puede asociarse a la flexión del grupo $-\text{CH}-\text{CO}$. La banda a 1169 cm^{-1} está asociada a la flexión OH.

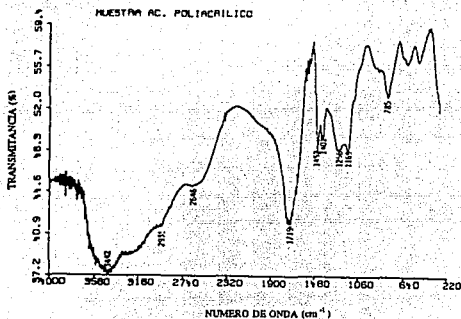
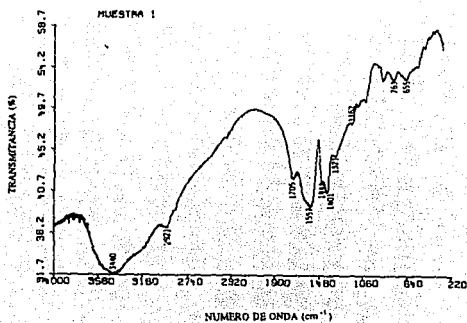
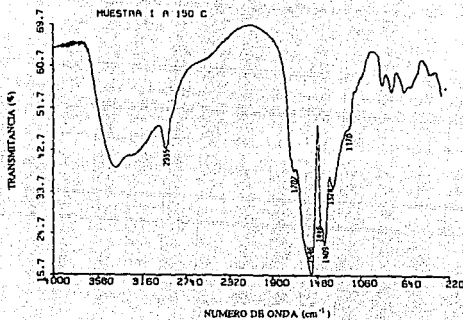


Figura 8. Espectro IR del ácido poliacrílico.

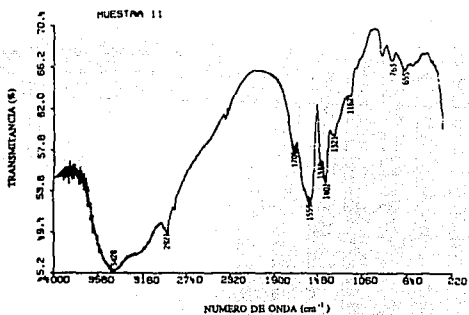


a)

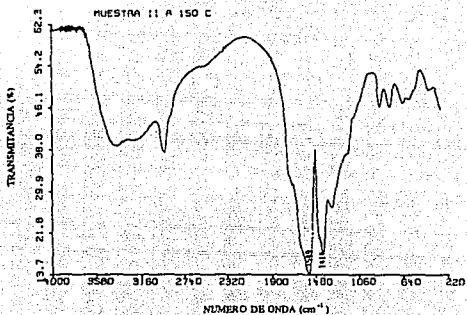


b)

Figura 9. Espectro IR del compuesto I (APA-acetato de zinc) obtenido por el método de gel. a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C. Muestra restos de la banda característica del ácido poliacrílico sin reaccionar (siendo mayor en la muestra secada a 75 °C) y el corrimiento de la banda del carbonilo hacia números de onda menores, lo que es indicativo de la reacción del APA con la sal metálica.

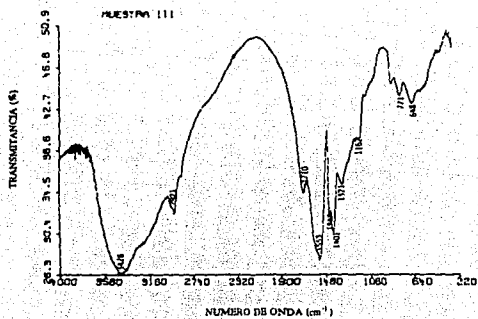


a)

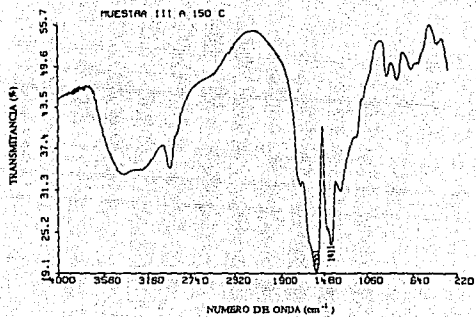


b)

Figura 10. Espectro IR del compuesto II (APA-acetato de zinc) preparado por el método de gel. a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C. Se observan restos de la banda del grupo ácido sin reaccionar y son mayores en la muestra secada a 75 °C.

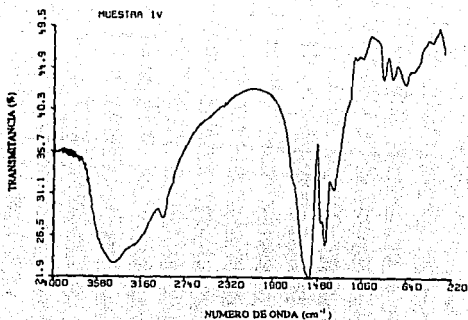


a)

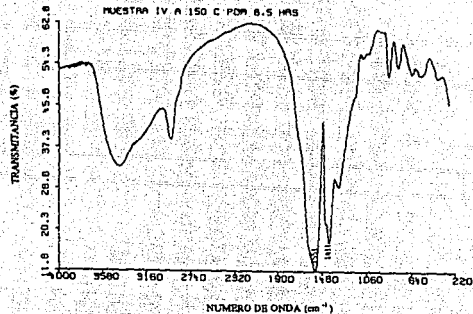


b)

Figura 11. Espectro IR del compuesto III (APA-acetato de zinc) preparado por el método de gel. a) Secada a 75 °C y b) Secada a 150 °C. Se observan restos de la banda del grupo ácido sin reaccionar siendo mayores en el caso a).

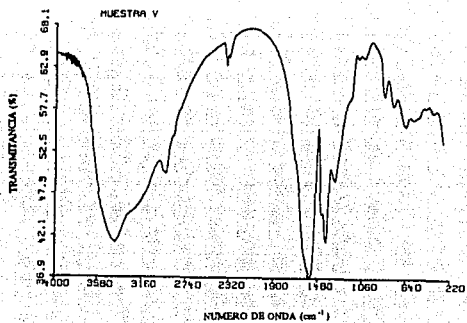


a)

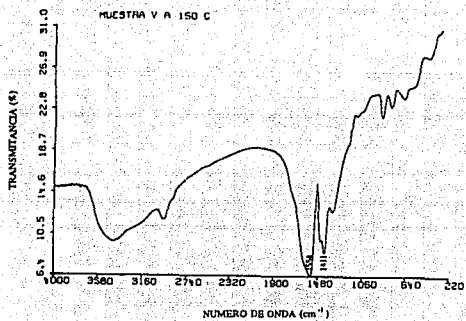


b)

Figura 12. Espectro IR del compuesto IV (APA-acetato de zinc) preparado por el método de precipitado. a) Muestra secada a 75 °C. y b) Muestra secada a 150 °C. Desapareció la banda del grupo ácido (1719 cm⁻¹), lo cual implica que la reacción fue casi completada. El corrimiento de la banda del carbonilo es similar al de los casos anteriores. Entre las gráficas a) y b) no se observa ningún cambio.

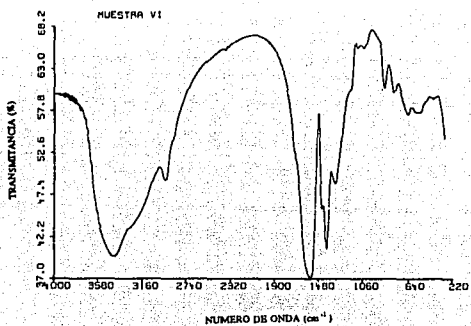


a)

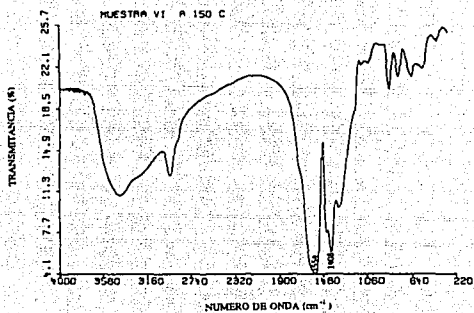


b)

Figura 13. Espectro IR del compuesto V (APA-acetato de zinc) preparado por el método de precipitado. a) Secada a 75 °C. y b) Secada a 150 °C. Se observa como el grado de reacción es mayor que en las muestras preparadas por gel. Entre las gráficas a) y b) no hay ningún cambio.

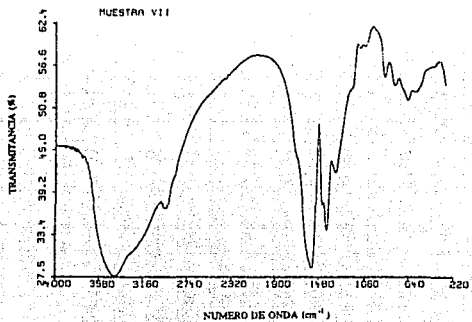


a)

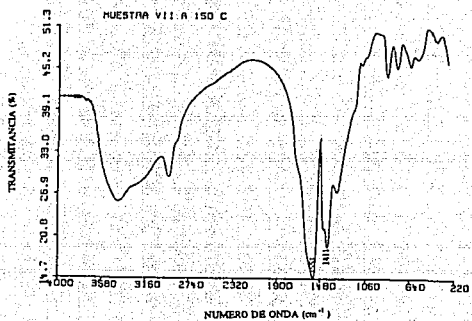


b)

Figura 14. Espectro IR del compuesto VI (APA-acetato de zinc) preparado por el método de precipitado. a) Secada a 75 °C y b) Secada a 150 °C.



a)



b)

Figura 15. Espectro IR del compuesto VII (APA-cloruro de zinc) preparado por el método de precipitado. a) Secada a 75 °C y b) Secada a 150 °C.

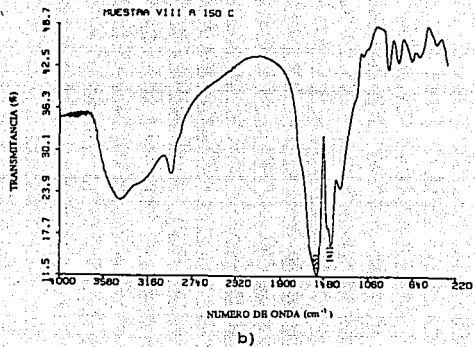
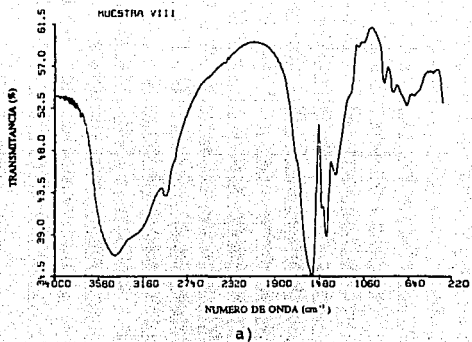
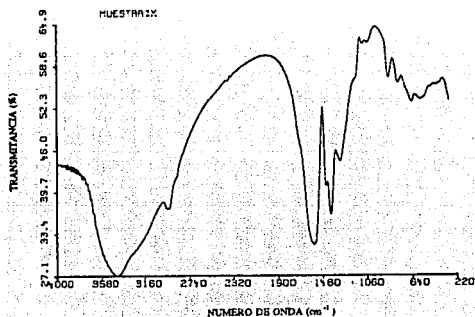
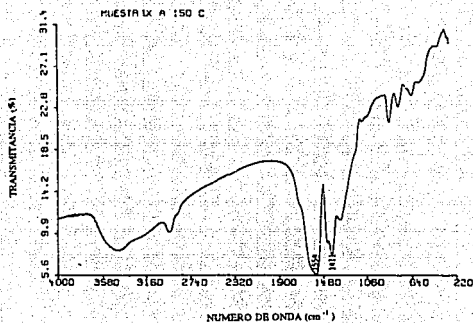


Figura 16. Espectro IR del compuesto VIII (APA-cloruro de zinc) preparado por el método de precipitado. a) Secada a 75 °C y b) Secada a 150 °C.



a)



b)

Figura 17. Espectro IR del compuesto IX (APA-cloruro de zinc) preparado por el método de precipitado. a) Secada a 75 °C y b) Secada a 150 °C.

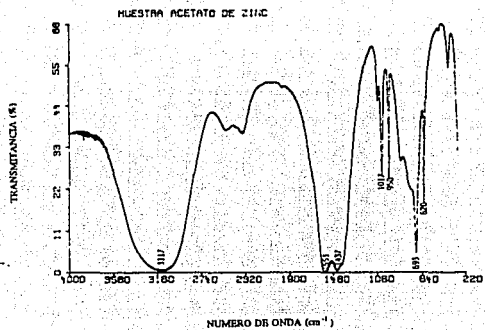


Figura 18. Espectro IR del acetato de zinc.

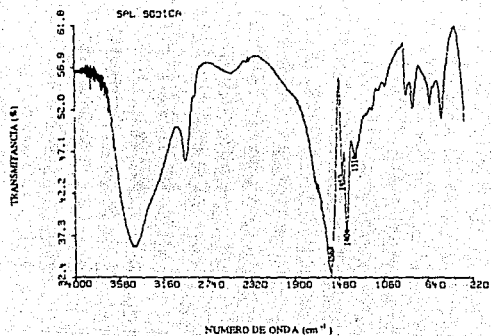


Figura 19. Espectro IR de la sal sódica del APA.

El patrón general del comportamiento de los compuestos SAL ZINC-APA fue que la banda de alargamiento C=O (a 1719 cm^{-1}) del grupo carbonilo del carboxílico se corre a menores números de onda y se separa en dos bandas, una correspondiente a la vibración asimétrica del COO^- y la otra a su vibración simétrica. Las bandas de alargamiento del CO_2 de los carboxilatos de zinc, aparecen en las regiones de 1546 a 1554 cm^{-1} (alargamiento asimétrico) y 1401 a 1414 cm^{-1} (alargamiento simétrico). Estos resultados muestran que se llevó a cabo la reacción.

En las muestras preparadas por el método del gel (figuras 9-11) se presentan restos de la banda característica del grupo carbonilo del ácido (COOH) a aproximadamente 1710 cm^{-1} . Esto se da por la presencia de APA sin reaccionar, debido a que durante la preparación de la muestra el gel que se forma endurece muy rápido y no da tiempo a completar la reacción, quedando como consecuencia materia prima sin reaccionar dentro del gel.

Por otro lado al secar el cemento a $150\text{ }^\circ\text{C}$ la intensidad de la banda del grupo carbonilo del ácido sin reaccionar disminuye (figuras 9b, 10b y 11b), lo cual indica que en el gel se tenía materia prima sin reaccionar y que con la temperatura se promovió dicha reacción hasta reducir la materia prima disponible, pero no fue la suficiente para completarse la reacción.

En la muestra I (figura 9) donde se tenía materia prima sin reaccionar se presenta una señal débil a 1024.6 cm^{-1} , la cual desaparece con la temperatura. La banda a aprox. 1444 cm^{-1} también disminuyó con la temperatura, esto se presentó solamente donde se empleó el método de gel, por lo tanto puede deberse al APA sin reaccionar.

Las reacciones llevadas a cabo por el método de precipitado son mucho más lentas y pueden controlarse mejor. La banda del grupo carbonilo del ácido carboxílico casi desaparece para estas muestras (figuras 12-17).

Comparando los espectros IR del APA (figura 8) con los de los compuestos APA-Sales de Zinc (figuras 9-17) se tiene:

- Hay un cambio de la banda del carbonilo al pasar el grupo carboxilo de estar unido al hidrógeno a enlazarse con el metal, ya que en este último caso la banda se presenta a aprox. 1546 a 1554 cm^{-1} . Las bandas a 1256 y 1169 cm^{-1} del APA sin reaccionar, desaparecen, así como la banda a 785 cm^{-1} . Sin embargo aparecen nuevas bandas a 1325 y 861 cm^{-1} . Estos resultados indican que existe una reacción química entre el ácido poliacrílico y las sales de zinc).

- Hay un corrimiento de la banda $\delta(\text{CH}_2)$ de 1452 para el APA a 1444

cm¹ en los compuestos APA-Zn.

- La banda que se presenta a 1444 cm¹ disminuyó de intensidad con respecto a la banda a 1401 cm¹.

- La ausencia de las bandas a 1256 y 1169 cm¹ en los compuestos APA-Sales de Zinc, se debe a la pérdida de enlaces por puente de hidrógeno entre grupos O-H y C=O de distintos grupos carboxílicos, como un resultado de la formación de las sales.

- Las bandas a 1452 y 1401 cm¹ permanecen sin cambio debido a que los grupos -CH₂- y =CH- no están involucrados en la reacción.

En relación con el espectro de los compuestos sal metálica/APA (figuras 9-17), es importante notar los cambios en la intensidad relativa de la banda $\delta(-CH-CO-)$ a 1401 cm¹, cuando se compara con el del APA (figura 8) sin reaccionar. Estos cambios pueden explicarse si la banda $\nu(COO)$ coincidiera con la banda de absorción $\delta(-CH_2-CO)$, la cual es precisamente lo que se propone al asignar dicha banda. Si esta banda se debiera de acuerdo a la ref. [29] a $\delta(OH) + \nu(CO)$, no desaparece debido a que coincide con el alargamiento simétrico COO⁻.

Comparando los espectros IR de los compuestos obtenidos a partir de las sales de zinc con los de los compuestos obtenidos a partir del óxido de zinc, se presentaron las mismas bandas características exceptuando la debida al ZnO. Por lo cual se concluye que el material obtenido en este trabajo efectivamente es en ambos casos un policarboxilato de zinc.

A continuación se presenta una comparación del espectro IR del compuesto preparado por el método de gel (figuras 9-11) con el preparado por el método de precipitado (figuras 12-17):

- En las muestras preparadas por el método de precipitado, casi desaparece el hombro que se debe al ácido sin reaccionar, lo cual nos indica que se obtiene mayor rendimiento del compuesto (mayor grado de reacción). Las demás bandas son idénticas, esto indica que se obtuvo el mismo producto (policarboxilato de zinc).

- Por el método de precipitado, con las dos sales de zinc empleadas se obtiene el mismo espectro.

- No se presentan las bandas de las sales de zinc.

- Las bandas que se presentan a aproximadamente 1162 cm¹ desaparece en el precipitado, ya que se debe al $\delta(OH)$ y al reaccionar completamente el ácido debe desaparecer.

- La ausencia de las bandas a 1256 y 1169 cm¹, se explican debido a la pérdida de enlaces por puente hidrógeno entre grupos OH y CO

como un resultado de la reacción entre el APA y las sales de zinc.

Los resultados muestran una clara evidencia de unión química entre el polímero y el zinc como consecuencia de su interacción.

Como consecuencia de lo anterior se supone que para la formación del compuesto, los cationes en solución migran hacia la fase polielectrolítica donde se enlazan con las cadenas polianiónicas.

Cuando el APA reacciona con el NaOH, se forma la sal sódica donde los grupos carboxilato [COO] se enlazan al catión Na⁺ a través de enlaces iónicos [5]. Por lo tanto la banda del grupo carbonilo presente a 1719 cm⁻¹ se desplaza y divide en dos bandas una a 1564 cm⁻¹ y la otra a 1404 cm⁻¹ debido a las vibraciones de alargamiento asimétrica y simétrica respectivamente del anión carboxilato formado (figura 19).

TABLAS DE ASIGNACIONES:

TABLA 4. BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN EL APA:

# ONDA cm ⁻¹	ASIGNACIÓN
3442	alargamiento simétrico y asimétrico del agua [3,29]
2935	ν (CH) (alargamiento CH) [16,5]
2646	ν (OH) del grupo COOH [3,29]
1719	alargamiento del grupo carbonilo ν (CO) [5,18,29]
1452	δ (CH ₂), deformación CH ₂ [3,29]
1401	δ (OH) + ν (CO) del COOH [29] δ (CH-CO-) [2]
1256	δ (OH) + ν (CO) del COOH [29]
1169	δ (OH) [3]
785	δ (COOH) [3]

1401 y 1256 modo de doblamiento OH y alargamiento del grupo CO (del COOH).

ν = alargamiento

δ = deformación

TABLA 5. BANDAS CARACTERÍSTICAS DEL ACETATO DE ZINC:

# ONDA cm ⁻¹	ASIGNACIÓN
3117	H ₂ O [29]
1553	ν (COO ⁻) asimétrico [5,18,29,32]
1437	ν (COO ⁻) simétrico [5,18,29,32]
1017	ρ (CH ₃) [5]
950	ν (CC) [5]
693	δ (OCO) [5]
620	π (CH) ó π (COO) [5]

TABLA 6. BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN LOS COMPUESTOS APA-SAL Zn.

# ONDA cm ⁻¹	ASIGNACIÓN
3427 - 3440	Alargamiento simétrico y asimétrico de agua [29]
2921 - 2935	ν (CH) [5,16]
1705 - 1710	δ (COO ⁻) (alargamiento CO del ácido) [5,18,29]
1546 - 1554	ν (COO ⁻) (alargamiento asimétrico C-O de la sal) [5,18,29,32]
1444 - 1451	δ (CH ₃) [3,29]
1401 - 1414	ν (COO ⁻) (alargamiento simétrico C-O de la sal) [5,18,29,32]
1328 - 1321	δ (CH ₃) ó δ (CH) (deformación CH ₃ ó CH (sacudida) [29]
1162 - 1170	δ (OH) [3]
771 - 764	OCO (sacudida) en la sal [5]
655 - 648	δ (OCO) [5]

TABLA 7. BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN LA SAL SÓDICA DEL APA.

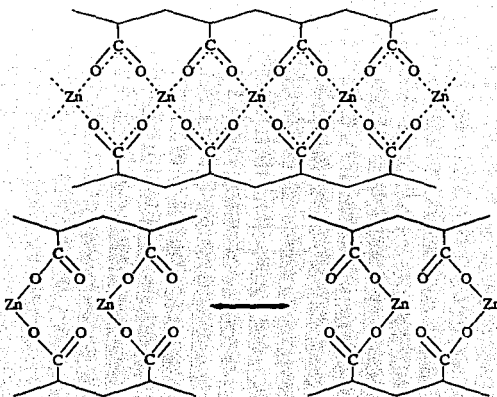
# ONDA cm ⁻¹	ASIGNACIÓN
1564	$\nu_s(\text{COO})$ [5,18,29,32] alargamiento asimétrico C-O
1452	$\delta(\text{CH}_2)$ deformación CH ₂ [3,29]
1404	$\nu_s(\text{COO})$ [5,18,29,32] alargamiento simétrico C-O
1314	CH ₂ (sacudida) [29]

Por todo lo anterior, se deduce que las bandas de importancia particular para este trabajo fueron los modos de alargamiento simétricos y asimétricos de los grupos carboxilato CO₂, los cuales se especifican en la Tabla 8 para todas las formulaciones preparadas, junto con los valores correspondientes de $\Delta\nu$. Estos datos nos sirven para la determinación de la posible estructura de los compuestos obtenidos.

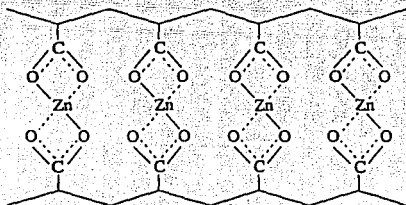
TABLA 8. FRECUENCIAS DE ALARGAMIENTO SIMÉTRICA Y ASIMÉTRICA DEL CO₂

MUESTRA	$\nu_s(\text{CO}_2)$ cm ⁻¹	$\nu_a(\text{CO}_2)$ cm ⁻¹	$\Delta\nu = \nu_s - \nu_a$ cm ⁻¹
I	1546	1409	137
II	1549	1414	135
III	1551	1411	140
IV	1551	1411	140
V	1554	1411	143
VI	1554	1408	146
VII	1551	1411	140
VIII	1551	1411	140
IX	1554	1411	143

De los valores obtenidos en la tabla 8 para $\Delta\nu$, se puede concluir, según el criterio propuesto por Deacon y Phillips, que los arreglos Zn-carboxilato tienen la estructura complejo puente IV (dada en la sección IV.3.2.), ya que los valores de $\Delta\nu$ son cercanos a los de la sal sódica. Enseguida se proponen los modelos posibles:



Por otro lado, los compuestos APA-SAL ZINC preparados tienen modos de alargamiento asimétricos CO_2 de frecuencias más bajas que aquellas de la sal NaAPA (-23 a -15 cm^{-1}) y los modos de alargamiento simétricos de los compuestos ZnAPA son de mayor frecuencia comparados con los de NaAPA ($+3.5$ a $+10.11$ cm^{-1}). De acuerdo a Warrier y Krishnan [31] un cambio del modo asimétrico a frecuencias más bajas ocurre cuando el metal se enlaza a ambos oxígenos del grupo carboxilato. Por lo tanto la estructura complejo quelato bidentada III (dada en la sección IV.3.2.) puede ser tentativamente asignada a las sales de zinc:



Por lo tanto las estructuras más probables en los compuestos APA-SAL ZINC son la complejo puente y/o la complejo quelato bidentada. En ambos casos el enlace del ion Zn al APA tiene un cierto carácter covalente.

Al comparar los resultados que se acaban de presentar con los compuestos APA-ZnO, de acuerdo a la referencia [33], se observa que el $\Delta\nu$ para los compuestos APA-ZnO es de 160, mientras que en el presente trabajo el $\Delta\nu$ para APA-SAL Zn es de 140, según se muestra en el siguiente cuadro.

COMPUESTO	ν_{as}	ν_{c}	$\Delta\nu$ cm ⁻¹
APA-ZnO	1570	1410	160
APA-SAL Zn	1550	1410	140

La vibración asimétrica del (COO) se da a un número de onda más bajo en los compuestos APA-SAL Zn, es decir a energías más bajas. Esto podría indicar un debilitamiento del enlace C-O en estos compuestos, que sería consecuencia de una interacción más fuerte Zn-O. Se presenta así un indicio de que en estos compuestos las interacciones Zn-Carboxilato sean más fuertes que en los compuestos APA-ZnO.

IV.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

IV.4.1. INTRODUCCIÓN.

El efecto Raman se debe a un proceso de dispersión luminosa que resulta de la colisión de fotones de energía $h\nu$, con una molécula. De las varias vibraciones moleculares, aquellas que absorben fuertemente la luz infrarroja, y por lo tanto dan lugar a bandas infrarrojas fuertes, dan bandas de Raman débiles; en contraste, vibraciones moleculares que producen bandas Raman intensas se presentan como bandas débiles en infrarrojo. Así, los dos métodos son complementarios, y una ilustración completa de frecuencias vibracionales se puede obtener sólo usando ambos métodos espectroscópicos.

IV.4.2. MEDICIONES RAMAN

Las mediciones de espectroscopía Raman se llevaron en un equipo FT RAMAN modelo 910 de Nicolet, el cual opera con un rayo láser de infrarrojo (vanadato de itrio y neodimio) y a una longitud de onda de 1064 nm.

Para el análisis las muestras se molieron finamente en un mortero de ágata. Se analizaron los compuestos APA-SALES Zn preparados así como el ácido poliacrílico.

IV.4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los espectros del APA y de los compuestos sal metálica/APA se muestran en las figuras 20 a 29.

Las asignaciones de las bandas para el APA se presentan en la tabla 9 y para los compuestos APA-SAL METÁLICA en la tabla 10. Estas asignaciones se hicieron de acuerdo a la literatura general de tablas Raman [Practical Handbook of Spectroscopy], y a continuación se discute su significado.

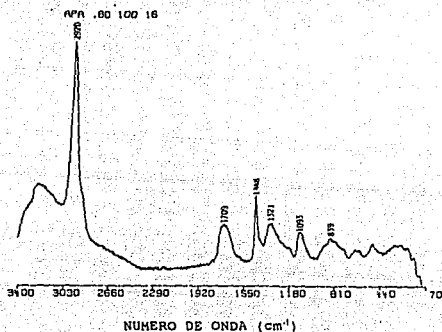


Figura 20. Espectro Raman del ácido poliacrílico.

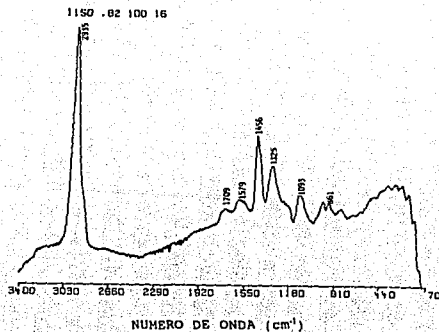


Figura 21. Espectro Raman del compuesto APA-ACETATO DE Zn I preparado por el método de gel; muestra la banda característica del ácido poliacrílico sin reaccionar a 1709 cm^{-1} .

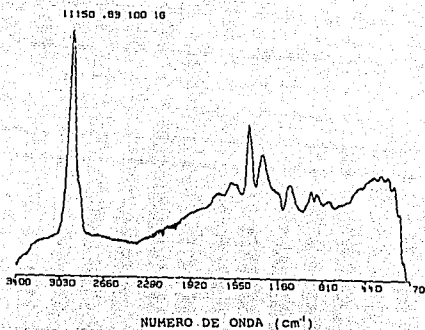


Figura 22. Espectro Raman del compuesto APA-ACETATO DE Zn II preparado por el método de gel. Se observa la banda del grupo ácido sin reaccionar.

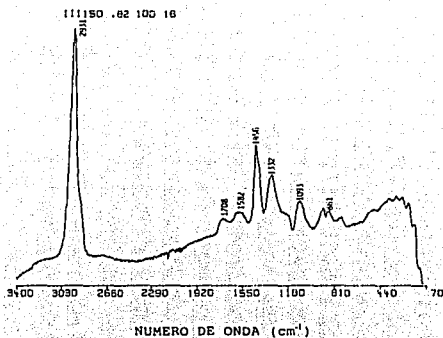


Figura 23. Espectro Raman del compuesto APA-ACETATO DE Zn III preparado por el método de gel. Se observa la banda del grupo ácido sin reaccionar.

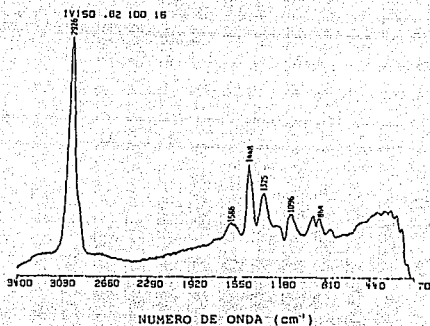


Figura 24. Espectro Raman del compuesto APANA-ACETATO DE Zn IV preparado por el método de precipitado. Casi desapareció la banda del grupo ácido, lo cual implica que la reacción fue casi completada.

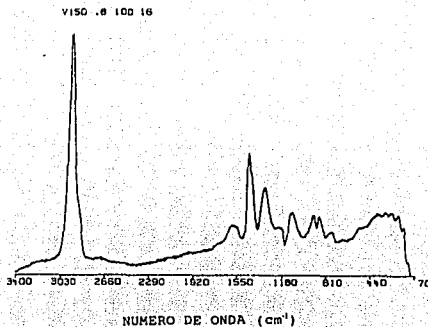


Figura 25. Espectro Raman del compuesto APANA-ACETATO DE Zn V preparado por el método de precipitado. La reacción fue casi completa.

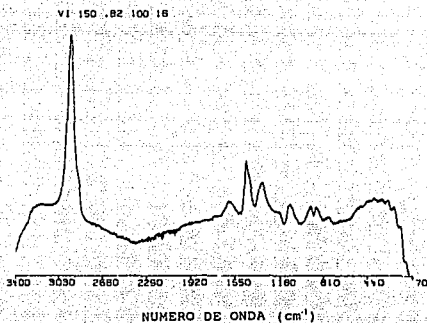


Figura 26. Espectro Raman del compuesto APANA-ACETATO DE Zn VI preparado por el método de precipitado.

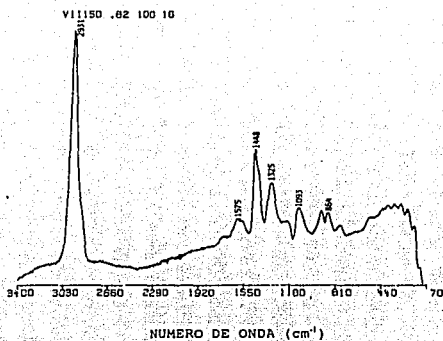


Figura 27. Espectro Raman del compuesto APANA-CLORURO DE Zn VII preparado por el método de precipitado.

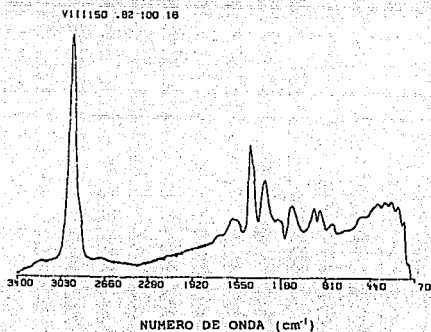


Figura 28. Espectro Raman del compuesto APANA-CLORURO DE Zn VIII preparado por el método de precipitado.

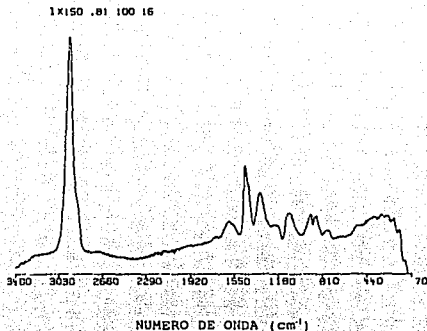


Figura 29. Espectro Raman del compuesto APANA-CLORURO DE Zn IX preparado por el método de precipitado.

TABLAS DE ASIGNACIÓN PARA LOS ESPECTROS RAMAN:

TABLA 9. BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN EL APA:

NUMERO DE ONDA cm ⁻¹	ASIGNACIÓN
2920	alargamiento asimétrico CH ₂
1709	alargamiento C=O del COOH
1448	deformación CH ₂
1321	torsión y oscilación de CH ₂ (CH ₂ twist and rock)
1093	alargamiento C-C
839	alargamiento de la cadena principal C-C

TABLA 10. BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS EN LOS COMPUESTOS APA-SAL ZINC:

NUMERO DE ONDA (cm^{-1})	ASIGNACIÓN
2926 - 2935	alargamiento asimétrico CH_2
1708 - 1709	alargamiento $\text{C}=\text{O}$ del COOH
1575 - 1586	alargamiento asimétrico $(\text{COO})\text{Zn}$
1448 - 1456	deformación CH_2
1325 - 1332	torsión y oscilación del CH_2 (CH_2 twist and rock)
1093 - 1096	alargamiento C-C
861 - 864	alargamiento de la cadena principal C-C

El hombro que se observa en la banda más intensa (2926 cm^{-1}) que se encuentra a aproximadamente 2866 cm^{-1} puede deberse al alargamiento simétrico CH_2 .

Como puede observarse en los espectros hay una clara evidencia de la unión del catión zinc con el grupo carboxilo del ácido lo cual está indicado por el cambio de la banda a 1709 cm^{-1} debida al grupo $\text{C}=\text{O}$ del COOH a una longitud de onda menor 1580 cm^{-1} debida al grupo $\text{C}=\text{O}$ del $(\text{COO})\text{Zn}$ [Practical Handbook of Spectroscopy]. Ya que en el espectro del APA no aparece esta segunda banda mientras que en los compuestos APA-SAL ZINC aparecen las dos bandas.

En las muestras preparadas por el método de gel (figuras 21-23) la banda a 1709 cm^{-1} es más pronunciada que en los cementos preparados por el método de precipitado (figuras 24-29), lo cual nos indica que por el segundo método la reacción es más completa, esto está de acuerdo con los resultados de espectroscopía infrarroja y análisis por absorción atómica. Con las dos sales de zinc (acetato y cloruro) se obtiene el mismo espectro por el método de precipitado.

También se observa, como en los espectros infrarrojo, que en las muestras preparadas por el método de gel secadas a 75°C la banda del grupo $\text{C}=\text{O}$ del COOH es más pronunciada que en los cementos secados a 150°C . Esto vuelve a confirmar lo que se ha dicho anteriormente que se siguió promoviendo la reacción de la materia prima presente en el producto.

La figura 20 muestra el espectro Raman del APA. La banda de alargamiento característica del grupo $\text{C}=\text{O}$ del COOH se encuentra a 1709 cm^{-1} , el pico a 1448 puede deberse a deformaciones de los grupos CH_2 , mientras que la banda a 1321 cm^{-1} se debe a la oscilación y torsión de los grupos CH_2 .

En conclusión, puede decirse que los análisis de las muestras por FT-Raman ratifican los obtenidos por FT-IR.

IV.5. RAYOS X

IV.5.1. INTRODUCCIÓN

El método de la difracción de Rayos X en polvo es una aplicación de la ley de Bragg en la cristalografía para determinar las fases cristalinas de un material en forma de polvos. La ventaja de este método es la identificación rápida y confiable de las fases cristalinas de los materiales sólidos.

IV.5.2. CONDICIONES DE MEDICIÓN Y APARATOS

ANÁLISIS DE RAYOS-X.

Se usó el difractor de Rayos X para polvos marca SIEMENS modelo D5000.

Condiciones de medición: Voltaje 30 kV
Corriente 20 miliampers

Para llevar a cabo el análisis las muestras fueron molidas finamente en un mortero de ágata, y el polvo se depositó y se compactó en un portamuestras.

IV.5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

De los resultados de la difracción de Rayos X para los compuestos de ácido poliacrílico con sales de zinc se observa que no aparecen fases cristalinas bien definidas en estos materiales, lo cual implica que los productos de la reacción química son básicamente amorfos.

Los productos de la reacción química entre el ácido poliacrílico y las sales de zinc son básicamente amorfos a nivel microscópico esto se observa tanto por la difracción de Rayos X en polvo como por el microscopio electrónico de barrido y transmisión.

La morfología de los compuestos de APA-SALES DE ZINC no varía con el tipo de sal de zinc.

A continuación en las figuras 30 a 38, se muestran los espectros de Rayos X obtenidos de las diferentes formulaciones preparadas.

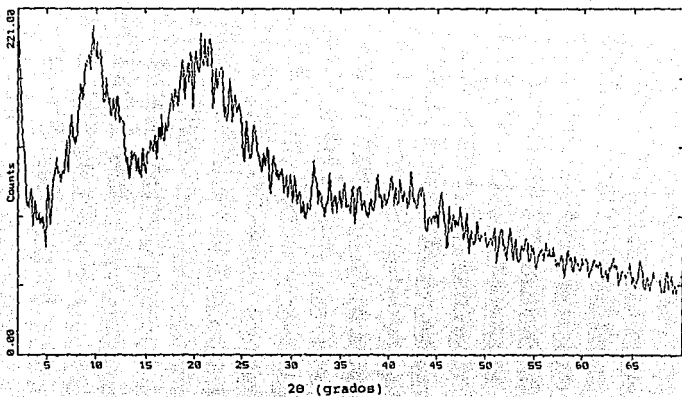


Figura 30. Espectro de Rayos X para la muestra I

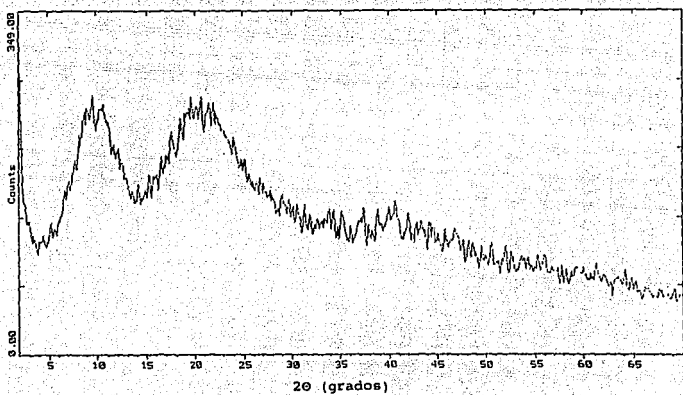


Figura 31. Espectro de Rayos X para la muestra II.

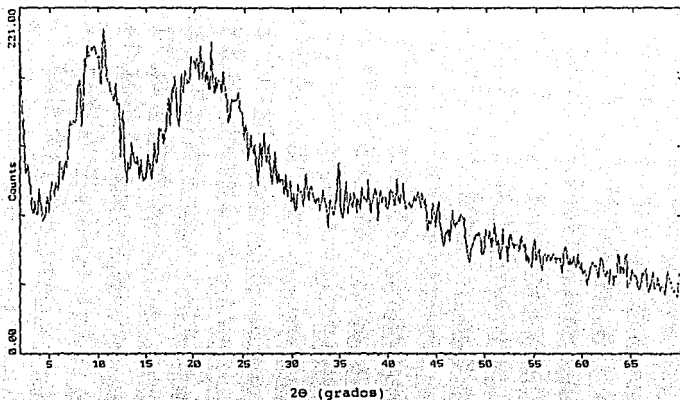


Figura 32. Espectro de Rayos X para la muestra III.

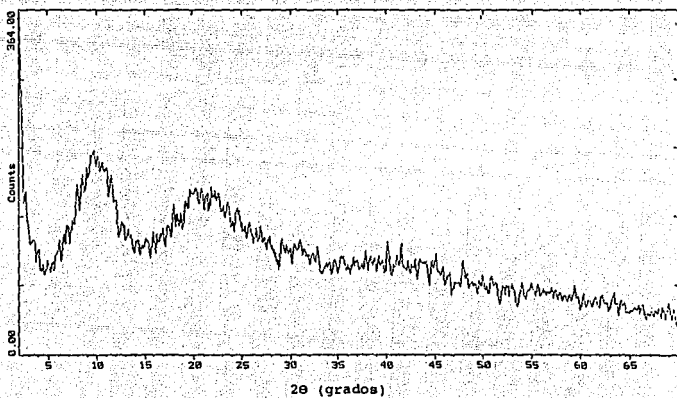


Figura 33. Espectro de Rayos X para la muestra IV

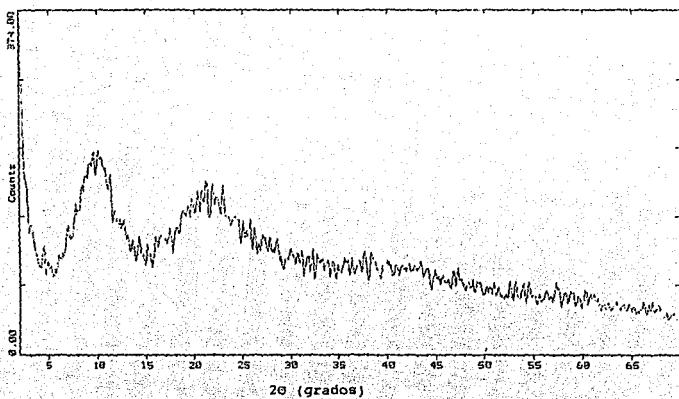


Figura 34. Espectro de Rayos X para la muestra V.

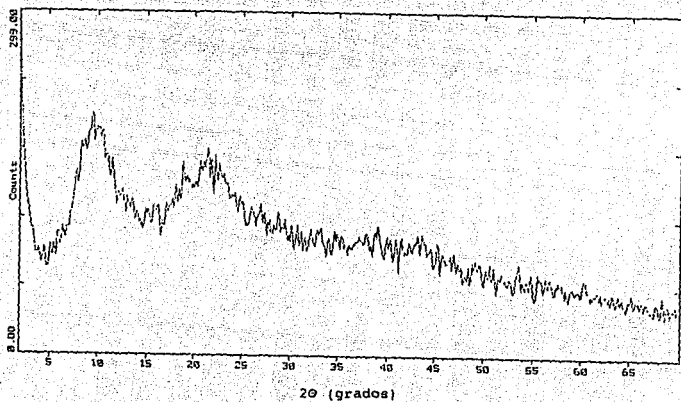


Figura 35. Espectro de Rayos X para la muestra VI.

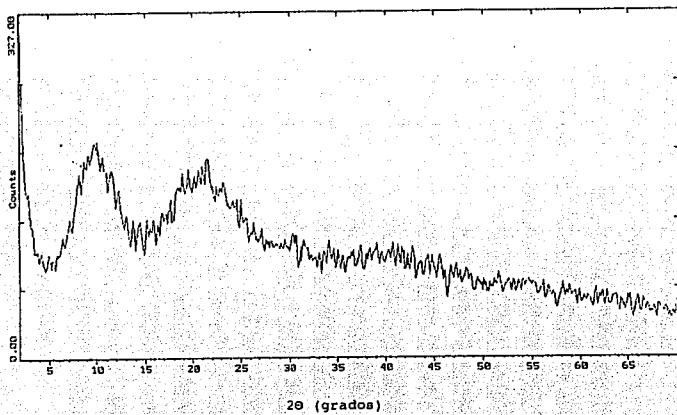


Figura 36. Espectro de Rayos X para la muestra VII.

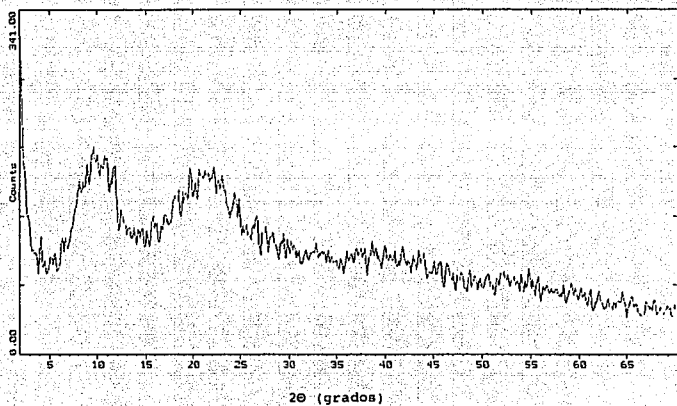


Figura 37. Espectro de Rayos X para la muestra VIII

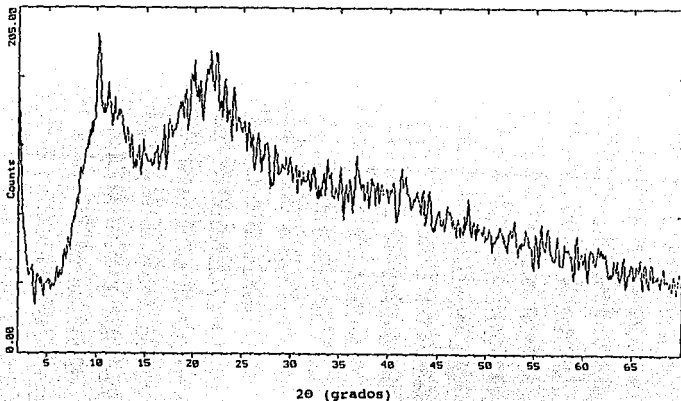


Figura 38. Espectro de Rayos X para la muestra IX.

IV.6. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

IV.6.1. INTRODUCCIÓN.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que mide la cantidad y velocidad de cambio de peso en un material como una función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Las mediciones de TGA se usan para predecir la estabilidad térmica y para determinar la composición del material. En materiales "ideales", los cambios de peso que se observan en TGA se pueden atribuir directamente a productos de descomposición específicos y verificados por cálculos estequiométricos.

Sin embargo, la mayoría de los materiales, incluyendo los polímeros, exhiben perfiles TGA más complejos en los cuales resultan productos de descomposición múltiples en un único cambio de peso. Por lo tanto, la termogravimetría se considera generalmente ser una excelente técnica cuantitativa (cuánto material se pierde) pero no se considera una buena técnica cualitativa (qué material se pierde). Acoplando TGA a otra técnica analítica la cual proporciona más información cualitativa específica de los gases desprendidos se supera esta última limitación. Como un resultado, los sistemas TGA-(IR, cromatografía de gases, espectroscopía de masas) combinados llegan a ser más adecuados como un medio para evaluar materiales complejos multicomponentes.

IV.6.2. CONDICIONES DE MEDICIÓN Y APARATOS

ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TGA) se llevaron a cabo usando el analizador Termogravimétrico Dupont Instruments, modelo 951.

Condiciones de medición:

Peso de la muestra: 18-21 mg
Velocidad de calentamiento: 10°C/min
Atmósfera: nitrógeno
Flujo de gas: 50 ml/min
Soporte de las muestras: canastilla de platino.
Intervalo del tratamiento térmico: Ambiente - 650 °C.

El equipo se calibró en temperatura antes de efectuar la medición. El análisis de datos se llevó a cabo con el programa General Analysis Utility, versión 4.1, este es un programa del TA Instrument Thermal Analyst 2000 System.

IV.6.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MATERIAS PRIMAS.

El análisis termogravimétrico de las materias primas se llevó a cabo para comparar la estabilidad de los cementos obtenidos con las materias primas.

IV.6.3.1. ÁCIDO POLIACRÍLICO.

En la figura 39 se muestra el termograma del ácido poliacrílico.

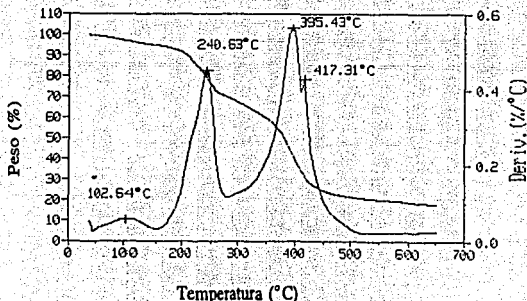


Figura 39. Termograma del ácido poliacrílico.

De él se deduce que aproximadamente a 240 °C (primer pico de la derivada en el termograma) se da la pérdida del agua de cristalización.

El segundo pico de la derivada (aproximadamente a 395 °C) puede representar el proceso de descarboxilación del grupo -COOH con la formación de CO₂. Alrededor de 417 °C aparece un nuevo pico que podría representar la degradación del polímero (las cadenas poliméricas de hidrocarburo se descomponen por pirólisis)

IV.6.3.2. ACETATO DE ZINC.

En la figura 40 se presenta el termograma del acetato de zinc.

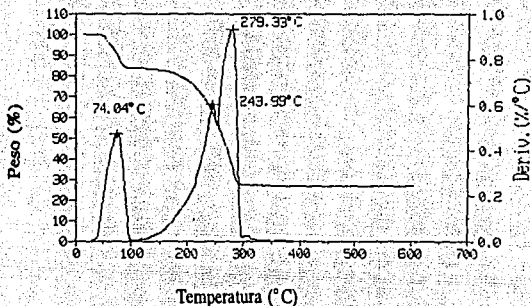


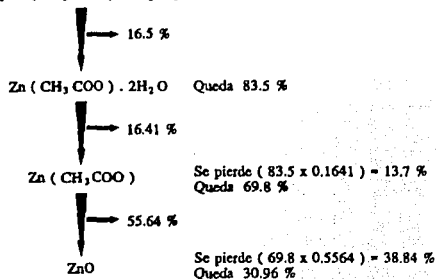
Figura 40. Termograma del acetato de zinc.

El primer pico de la derivada que se obtiene a 74 °C, representa la pérdida de humedad que tenía el acetato de zinc.

El segundo pico de la derivada (aproximadamente a 243 °C) puede asignarse a la pérdida del agua de hidratación del acetato de zinc, lo cual concuerda con los datos estequiométricos.

En el tercer pico de la derivada (279 °C) se descarboxilaría el acetato, pudiendo formarse óxido de zinc.

$[Zn(CH_3COO) \cdot 2H_2O] + \text{Humedad} = 100\%$



IV.6.3.3. CLORURO DE ZINC.

En la figura 41 se muestra el termograma del cloruro de zinc obtenido a partir de la temperatura ambiente hasta 650 °C.

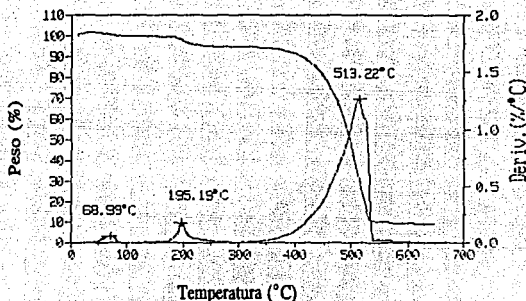


Figura 41. Termograma del cloruro de zinc.

Como el cloruro de zinc es muy higroscópico, inicialmente la curva del termograma sube en porcentaje debido al agua adquirida en ese intervalo de temperatura y aproximadamente a 69 °C la pierde.

Aproximadamente a 195 °C pierde agua de cristalización e impurezas como sulfatos y nitratos, quedando un 95.5 %.

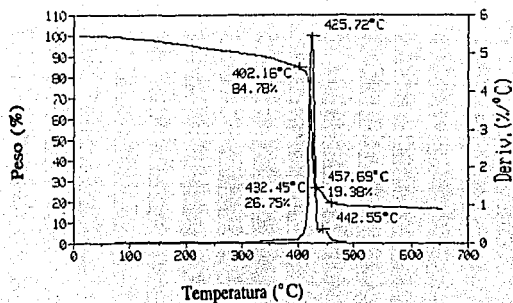
Entre 400 y 550 °C se da una descomposición compleja y muy intensa del cloruro de zinc. El peso del residuo es aproximadamente el 9% del peso inicial de la muestra, lo que no concuerda con una descomposición del cloruro al elemento metálico:



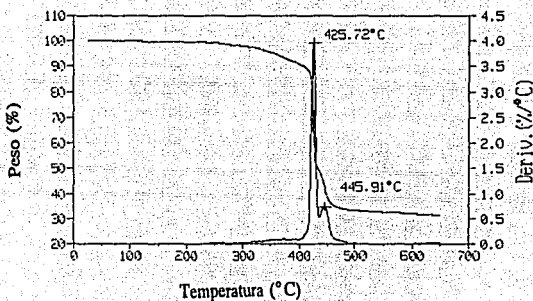
ya que este cambio involucraría una pérdida de peso del 45.8%, mucho menor que la observada. En este caso no cabe una interpretación clara del proceso de descomposición, únicamente podría postularse como hipótesis la formación de un compuesto intermedio volátil tal como un oxiclорuro de zinc, para explicar esta excesiva pérdida de peso. El oxiclорuro de zinc podría formarse por reacción del cloruro de zinc con el agua en las primeras etapas del calentamiento.

IV.6.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS PRODUCTOS.

En las figuras 42 a 50 se muestran los termogramas de los compuestos SAL DE ZINC-APA.

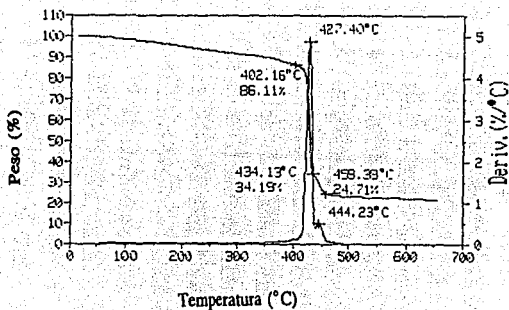


a)

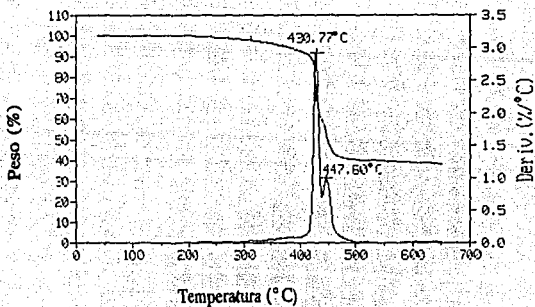


b)

Figura 42. Termograma del compuesto I. a) Secado a 75 °C; b) Secado a 150 °C.

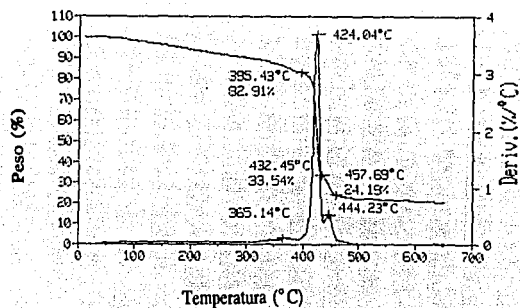


a)

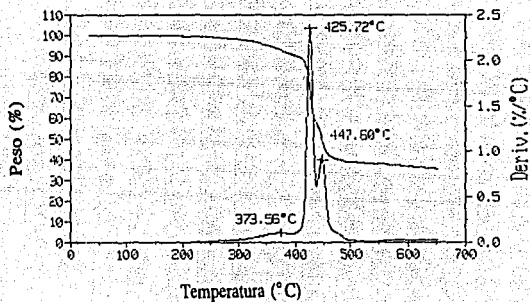


b)

Figura 43. Termograma del compuesto II. a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C.



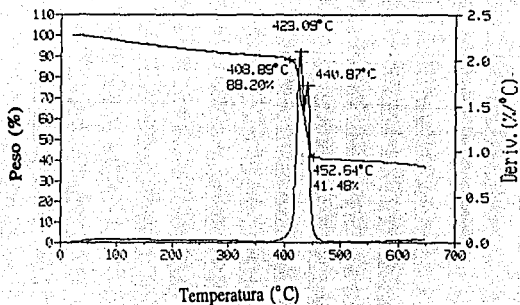
a)



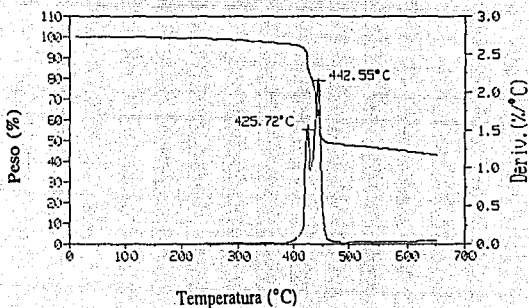
b)

Figura 44. Termograma del compuesto III. a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C.

FALLA DE ORIGEN

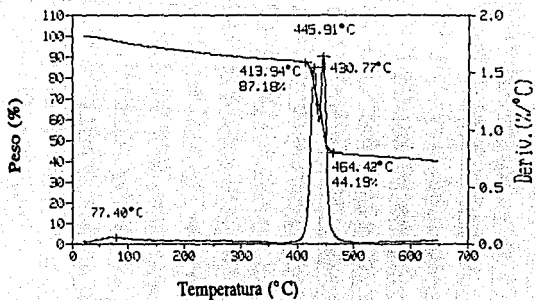


a)

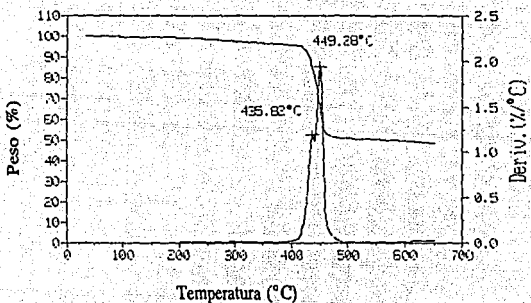


b)

Figura 45. Termograma del compuesto IV. a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C.



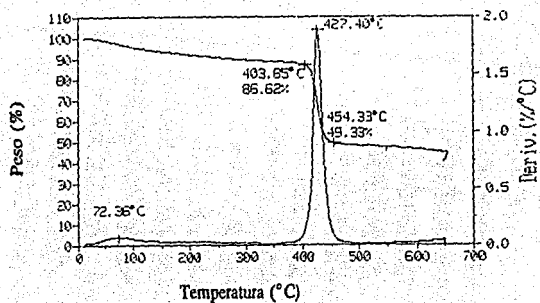
a)



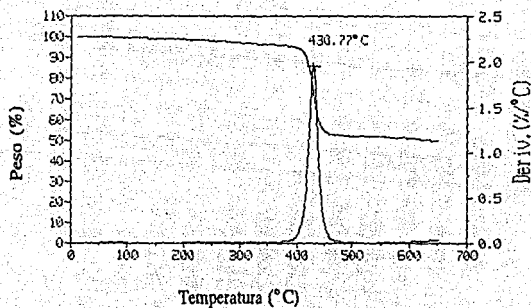
b)

Figura 46. Termograma del compuesto V. a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C.

FALLA DE ORIGEN



a)



b)

Figura 47. Termograma del compuesto VI. a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C.

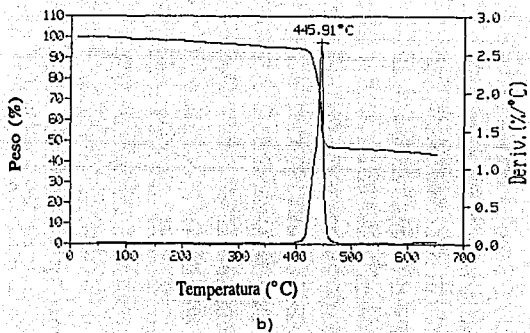
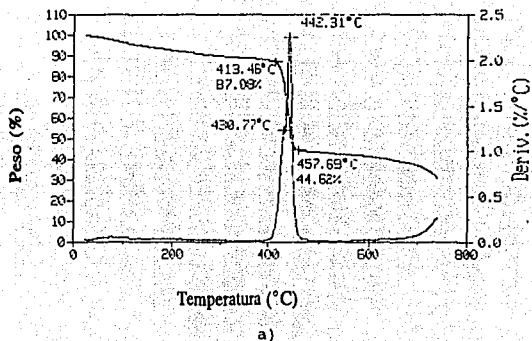
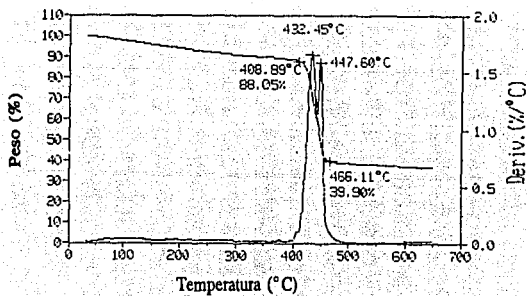
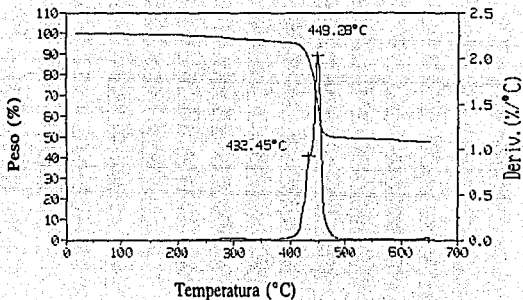


Figura 48. Termograma del compuesto VII. a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C.

FALLA DE ORIGEN

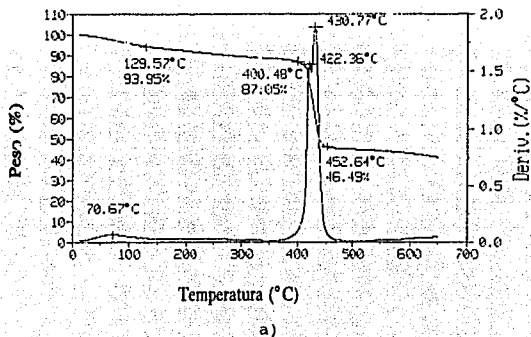


a)

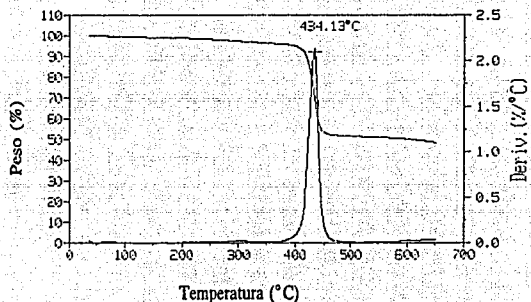


b)

Figura 49. Termograma del compuesto VIII. a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C.



a)



b)

Figura 50. Termograma del compuesto IX: a) Secado a 75 °C y b) Secado a 150 °C.

En las tablas 11, 12, 13 y 14 se muestran los resultados de los termogramas de los compuestos APA-SALES DE Zn.

TABLA 11. COMPUESTOS APA-SALES Zn SECADOS A 75°C

FORMULACIÓN	TEMP. PRIMER PICO DE LA DERIVADA °C	TEMP. SEGUNDO PICO DE LA DERIVADA °C	RANGO DE TEMP. PARA LA DESC. °C
I	426	443	402 - 458 85 % - 19 %
II	427	444	402 - 459 86 % - 25 %
III	424	444	395 - 458 83 % - 24 %
IV	429	441	409 - 453 88 % - 41 %
V	431	446	414 - 464 87 % - 44 %
VI	427	---	404 - 454 87 % - 49 %
VII	---	442	413 - 458 87 % - 45 %
VIII	432	448	409 - 466 88 % - 40 %
IX	422	431	400 - 453 87 % - 46 %

TABLA 12. COMPUESTOS APA-SALES Zn SECADOS A 150 °C

FORMULACIÓN	TEMP. PRIMER PICO DE LA DERIVADA °C	TEMP. SEGUNDO PICO DE LA DERIVADA °C	RANGO DE TEMP. PARA LA DESC. °C
I	426	446	409 - 469 90 % - 35 %
II	431	448	414 - 469 91 % - 42 %
III	426	448	412 - 469 89 % - 41 %
IV	426	443	409 - 458 96 % - 49 %

FORMULACIÓN	TEMP. PRIMER PICO DE LA DERIVADA °C	TEMP. SEGUNDO PICO DE LA DERIVADA °C	RANGO DE TEMP. PARA LA DESC. °C
V	436	449	417 - 468 94 % - 52 %
VI	431	---	400 - 458 95 % - 54 %
VII	---	446	416 - 459 93 % - 48 %
VIII	432	449	416 - 468 94 % - 51 %
IX	434	---	400 - 456 95 % - 53 %

TABLA 13. % DE PESO RESIDUAL A 400 Y 600 °C DE LOS COMPUESTOS SECADOS A 75 °C.

MUESTRA	% PESO RESIDUAL	
	400 °C	600 °C
I	85	18
II	86	23
III	83	22
IV	88	39
V	87	41
VI	87	46
VII	87	42
VIII	88	38
IX	87	44

TABLA 14. % DE PESO RESIDUAL A 400 Y 600 °C DE LOS COMPUESTOS SECADOS A 150 °C.

MUESTRA	% PESO RESIDUAL	
	400 °C	600 °C
I	90	33
II	91	41

MUESTRA	PESO RESIDUAL	
	400 °C	600 °C
III	89	37
IV	96	46
V	94	50
VI	95	51
VII	93	46
VIII	94	49
IX	95	50

Como las muestras se secaron a 150 °C (figuras 42b - 50b) no hay pérdida de agua, por lo tanto, estos materiales son estables térmicamente en el rango de 400 - 417 °C, dependiendo de la formulación, (ver la tabla 12).

La pendiente en el inicio de la curva en los termogramas de los compuestos preparados por gel (muestras I, II y III), se debe a la liberación de agua, ya que cuando las muestras se secaron a 150°C, ya no se obtuvo el decremento de 25 - 150 °C (figura 42, 43 y 44).

La pendiente pronunciada antes del primer pico de la derivada de descomposición (aprox. 395 °C) de las muestras preparadas por gel (figuras 42-44), posiblemente se deba al mayor contenido de agua residual en el gel y al APA sin reaccionar, ya que esta pérdida no se presenta en los compuestos preparados por el método de precipitado (figuras 45-50).

La descomposición del policarboxilato de zinc se da en el intervalo de temperatura de 400 - 470 °C, dependiendo de la formulación.

La temperatura a la cual la velocidad de pérdida de masa es máxima (el primer pico de la derivada de la curva termogravimétrica) es 427 °C y el segundo pico de la derivada se da aprox. a 444 °C. Durante la descomposición puede formarse Zn. El hecho de que durante la descomposición se tengan dos derivadas indica que el proceso se lleva a cabo mediante dos cinéticas distintas.

El porcentaje de peso del residuo después de la descomposición fue mayor en la muestra secada a 150 °C (figuras 42b-50b), lo cual indicaría que la muestra inicial tiene un mayor contenido de zinc que las muestras preparadas por el método de gel.

De las muestras preparadas por el método de gel (figuras 42-44), la muestra III (figura 44) tiene más APA sin reaccionar; esto es debido a la mayor pendiente de pérdida de peso antes de llegar a la

temperatura de descomposición del material. Esto concuerda con los resultados de absorción atómica y análisis infrarrojo. La muestra II (figura 43) es más estable, siendo además la que tiene menos APA sin reaccionar y una mayor proporción de zinc.

Dentro de las muestras preparadas por el método de precipitado a partir del acetato de zinc (figuras 45-47), la muestra V fue la más estable, y es también la de mayor contenido de zinc (figura 46). Por otro lado la muestra VIII (figura 49) fue la más estable dentro de las muestras preparadas por el método de precipitado a partir del cloruro de zinc. Por lo tanto las muestras preparadas con exceso de zinc fueron las más estables térmicamente.

IV.6.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Al comparar los termogramas de las materias primas con los de los cementos preparados se encuentra lo siguiente:

Los termogramas de los compuestos SAL Zn-APA (figuras 42-50) son completamente diferentes a los termogramas de las materias primas (figuras 39, 40 y 41), por lo tanto se deduce que no existen en el compuesto cantidades importantes de la materia prima sin reaccionar, debido a que no se observan fuertes pérdidas de peso a las temperaturas correspondientes (excepto en las muestras preparadas por gel (figuras 42-44) donde aparece APA sin reaccionar).

La caída del APA sin reaccionar (250-400 °C) es más pronunciada en la muestra III (figura 44) que en la II y I (figuras 43 y 42), esto está de acuerdo a los análisis de absorción atómica donde se reporta menos contenido de zinc en la muestra III y por infrarrojo donde se tiene más APA sin reaccionar.

En los termogramas de los cementos preparados por el método de precipitado (figuras 45-50), no se presenta la caída de la descomposición del APA, sin embargo los cementos preparados por el método de gel (figuras 42-44) sí presentan una pequeña caída (máximo de la derivada a 373 °C) debida al APA presente sin reaccionar.

La mayor estabilidad térmica de los compuestos APA-Zn en relación con el APA, es evidencia de como el efecto del entrecruzamiento estabiliza al polímero.

La descomposición térmica del producto (figuras 42-50) se da a una temperatura mucho mejor definida que en el APA (figura 39), lo que nos indica una buena homogeneidad del compuesto obtenido.

IV.7. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

IV.7.1. INTRODUCCIÓN.

Los microscopios electrónicos de barrido (SEMs), son los más comunes y están diseñados para proporcionar imágenes de alta resolución espacial, usualmente usando la señal electrónica secundaria. La imagen desplegada sobre un rayo catódico (CRT) se crea por barrer el haz electrónico enfocado en un patrón de exploración a través de alguna área de la muestra mientras se barre sincrónicamente un patrón análogo sobre el CRT. El brillo del CRT es modulado sobre la base de la intensidad de la señal de interés. Los SEMs típicamente usan voltajes de aceleración entre 5 y 30 KeV. La preparación de la muestra es mínima, y son alcanzables resoluciones espaciales del orden de décimas de angstroms.

Como un resultado de la interacción química entre los componentes orgánico e inorgánico del cemento, toma lugar un proceso de reticulación para producir un material fuerte y vítreo, lo cual puede apreciarse en las fotos de microscopía electrónica de barrido.

El objetivo del análisis por microscopía de barrido fue conocer la morfología de los compuestos APA-Sales de zinc.

IV.7.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Sobre un portamuestra completamente limpio y pulido, se colocó en una de sus caras pintura de plata para fijar las muestras a analizar, una vez colocada la pintura se colocaron encima trocitos de muestra y se recubrieron de oro para posteriormente observarse al Microscopio de Barrido JEOL Modelo JSM-5200.

IV.7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los productos de la reacción química entre el ácido poliacrílico y las sales de zinc son amorfos a nivel microscópico

En las figuras 51 a 62 se presentan la morfología de los compuestos APA-Sales de Zinc y en la figura 63 la morfología del APA, observadas en el microscopio electrónico de barrido a diferentes ampliificaciones.

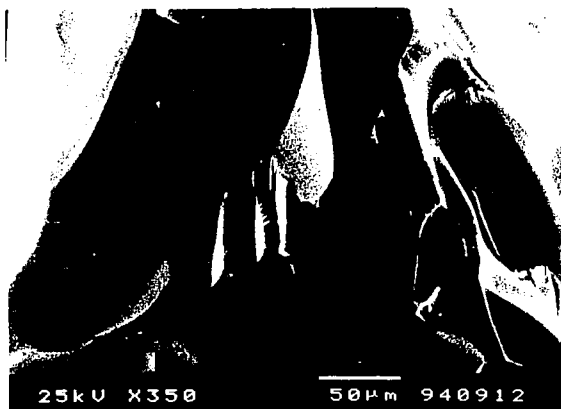


Figura 51. Micrografía de barrido, muestra la superficie libre formada por franjas del cemento polielectrolítico obtenido por el método de gel; se forma un material con cáscara quebradiza típica de un gel pero muy homogénea. Amplificación de 350 X.

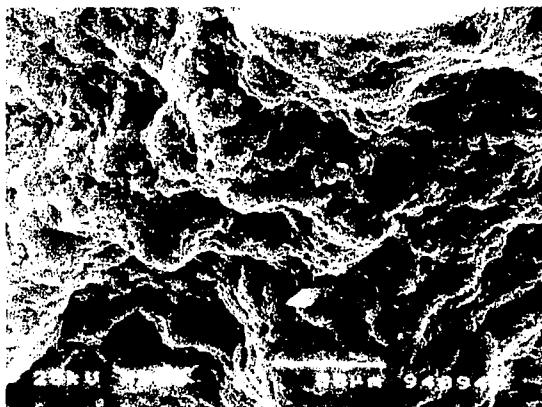


Figura 52. Micrografía de barrido de la superficie libre del cemento polielectrolítico obtenido por el método de precipitado; se observan estrías y fisuras que implican material precipitado. Amplificación de 3000 X.



Figura 53. Micrografías de barrido de la superficie de fractura del cemento polielectrolítico preparado por ambos métodos; se observa una superficie de fractura de un material vítreo frágil. Amplificación de 500 X.

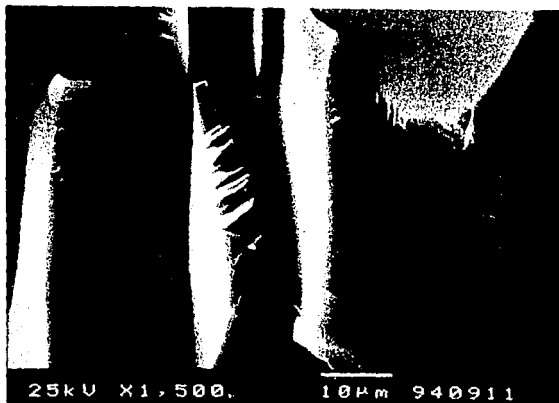


Figura 54. Micrografía de barrido de la muestra I obtenida por el método del gel. Amplificación 1500 X.



Figura 55. Micrografía de barrido de la muestra II obtenida por el método de gel. Amplificación 5,000 X.



Figura 56. Micrografía de barrido de la muestra III obtenida por el método de gel. Amplificación 1000 X.

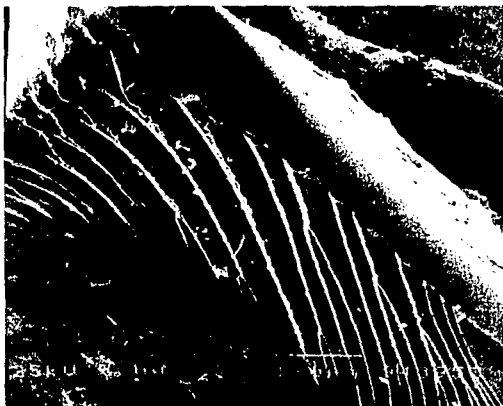


Figura 57. Micrografía de barrido de la muestra IV obtenida por el método de precipitado. Amplificación 200 X.

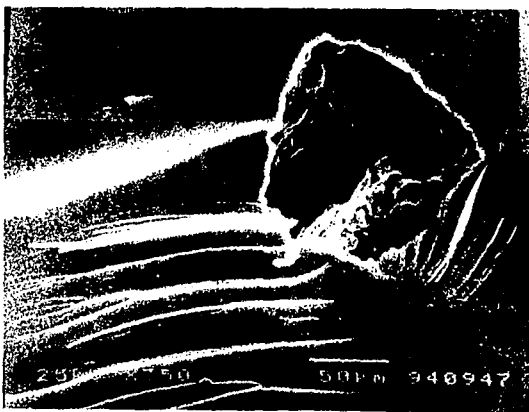


Figura 58. Micrografía de barrido de la muestra V obtenida por el método de precipitado. Amplificación 350 X.

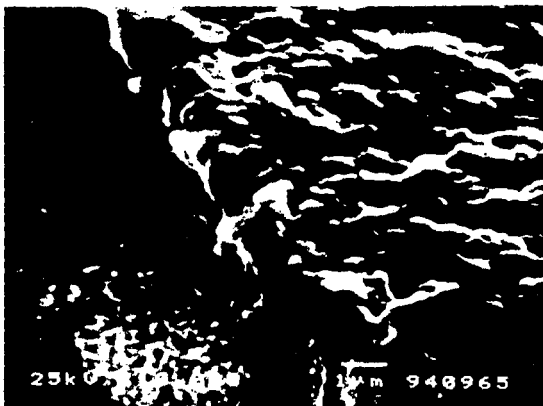


Figura 59. Micrografía de barrido de la muestra VI obtenida por el método de precipitado. Amplificación 10,000 X.



Figura 60. Micrografía de barrido de la muestra VII obtenida por el método de precipitado. Amplificación 1000 X.



Figura 61. Micrografía de barrido de la muestra VIII obtenida por el método de precipitado. Amplificación 1000 X.

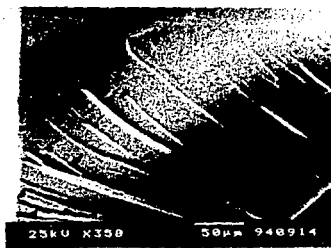


Figura 62. Micrografía de barrido de la muestra IX obtenida por el método de precipitado. Amplificación 350 X.

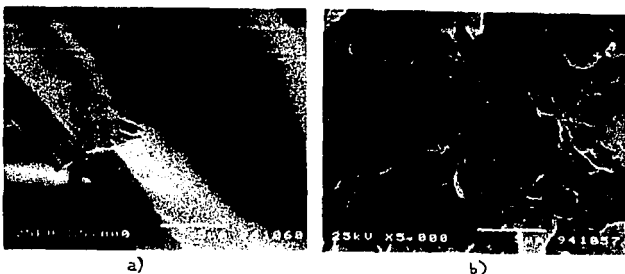


Figura 63. Micrografía de barrido del ácido poliacrílico. a) Se observa que se forma una película muy homogénea. Amplificación de 5000 X y b) Cuando el material se muele finamente se observa el material con mucha porosidad y rugosidad. Amplificación 5000 X.

Los productos de reacción química entre el ácido poliacrílico y las sales de zinc son amorfas a nivel microscópico (se comprobó vía Rayos X y TEM).

En la micrografía del APA (figura 63) se observa la formación de una película con una morfología muy homogénea, completamente lisa. Pero al ser molido se observa el material con mucha porosidad y rugosidad.

En la morfología de la superficie libre del cemento polielectrolítico obtenido por el método de gel (figura 51), se observa que se forma un material con cáscara quebradiza típica de un gel pero muy homogénea.

En la morfología de la superficie libre del cemento obtenido por el método de precipitado (figura 52) se observan estructuras globulares que implican material precipitado.

En la morfología de la superficie de fractura del cemento (figura 53) se observa una superficie de un material vítreo.

Se concluye que la morfología del material obtenido es vítrea.

IV.8. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

IV.8.1. INTRODUCCIÓN.

En el microscopio electrónico de barrido (TEM), la muestra debe ser suficientemente fina para transmitir electrones de alta energía. La muestra se somete a un flujo de electrones ampliamente dispersados y homogéneos, más bien que a una señal con precisión enfocada y barrida. Las interacciones con los átomos de la muestra causan disturbios en este haz, lo cual es entonces enfocado en un camino análogo al enfoque de los rayos de luz en un microscopio óptico. La imagen se presenta sobre una placa luminiscente abajo de la muestra, del cual esto puede ser fotografiado. Los TEMs son caracterizados por voltajes de aceleración entre 100 y 300 KeV y pueden proporcionar resoluciones espaciales típicas de unos pocos angstroms. La preparación de las muestras puede ser extensa.

El objetivo del análisis por microscopía electrónica de transmisión fue para conocer la estructura interna de los compuestos obtenidos.

IV.8.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Para el análisis en el microscopio electrónico de transmisión las muestras se molieron finamente en un mortero de ágata y se espolvorearon sobre rejillas de cobre previamente cubiertas de carbón por una evaporadora.

IV.8.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados del análisis por el microscopio electrónico de transmisión se muestran en las figuras 64 a 72.

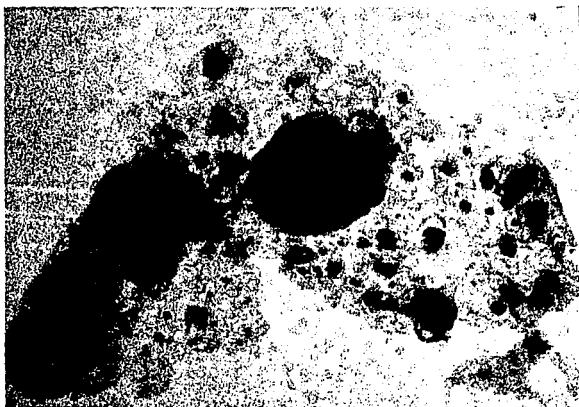


Figura 64. Micrografía de transmisión, muestra el cemento polielectrolítico a base de APA con acetato de zinc, mediante la formación de gel; se aprecia la fase amorfa con estructura de plateletas que es el cemento polielectrolítico, con APA sin reaccionar dentro de la fase amorfa. Amplificación 100 X.



Figura 65. Micrografía de transmisión del cemento polielectrolítico a base de APA + un álcali + sales de zinc, mediante el método de precipitado; la estructura del cemento polielectrolítico presenta plateletas con aspecto homogéneo, por este método no se observa el APA sin reaccionar. Amplificación 130 X.



Figura 66. Micrografía de transmisión de campo claro del APA.
Amplificación 33 X.



Figura 67. Micrografía de transmisión del patrón de difracción del
APA. Se observa que el APA tiene un orden ligero. Amplificación 76X



Figura 68. Micrografía de transmisión de campo claro de las muestras preparadas por el método de gel. Amplificación 100 X.



Figura 69. Micrografía de transmisión de campo oscuro representativa de las muestras preparadas por el método de gel. Se observa que existen aglomerados de material que no se dispersan correctamente en el material. Amplificación 100 X.

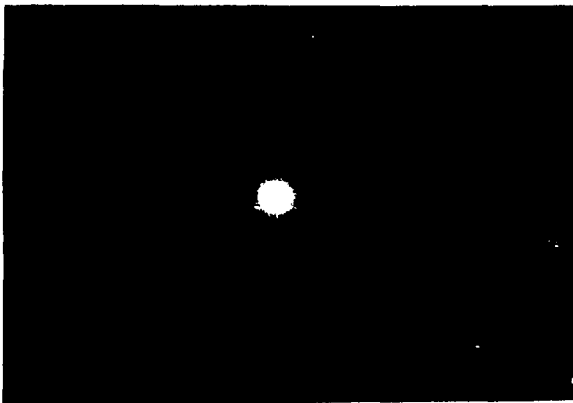


Figura 70. Patrón de difracción representativa de las muestras preparadas por el método de gel. Se observa la presencia de pequeños cristalitas. Amplificación 76 X.



Figura 71. Micrografía de transmisión de campo claro representativa de las muestras preparadas por el método de precipitado. Amplificación 100 X.

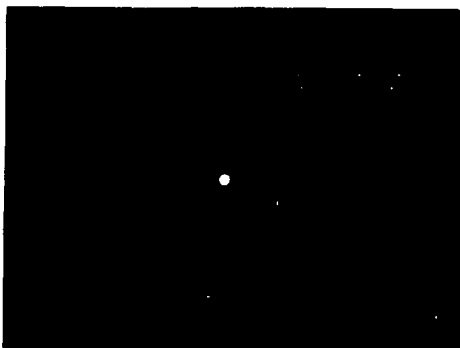


Figura 72. Patrón de difracción representativo de las muestras preparadas por el método de precipitado. Donde no se observa cristalinidad, es un material muy homogéneo. Amplificación 76 X.

Del patrón de difracción del APA (figura 67) vemos que tiene un orden ligero.

En los materiales obtenidos por el método de gel se observa la fase amorfa del producto deseado (cemento) con estructura de plateletas, presentando porciones de APA sin reaccionar dentro de esta (figura 64). De las fotos de campo oscuro (figura 69) y del patrón de difracción (figura 70), se aprecia que existen aglomerados de aproximadamente 60.6 \AA del material que no se disperso correctamente en el material por la cinética de reacción muy rápida que se presenta al formar el gel.

En los materiales obtenidos por el método de precipitado (figura 65) se observa una estructura de plateletas con aspecto homogéneo. En los patrones de difracción (figura 72) no se presenta cristalinidad, es un material muy homogéneo.

IV.9. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

IV.9.1. INTRODUCCIÓN.

La conductividad eléctrica de un material es una propiedad fundamental que puede reflejar su estructura electrónica. Los electrones que rodean a un átomo ocupan orbitales específicos, caracterizados por niveles discretos de energía. Cuando los orbitales de muchos átomos se solapan en un sólido, los electrones se deslocalizan y dejan de pertenecer a un átomo en particular. Al mismo tiempo, los niveles discretos de energía se ensanchan en bandas permitidas de energía, cada una de las cuales es capaz de acomodar un número específico de electrones. Si la banda ocupada de mayor energía del sólido sólo está parcialmente llena, el material será conductor, pero si está completamente ocupada será un semiconductor o un aislante.

Una de las técnicas más frecuentemente usadas por su sencillez, en la última década, para caracterizar el comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos es el conocido método AC [35]. Esta técnica ha llegado a ser una herramienta muy usada en la investigación de materiales no metálicos.

Es posible conocer las propiedades eléctricas analizando la respuesta del material a una corriente alterna. El análisis puede hacerse, en principio, en términos de circuitos equivalentes que contengan elementos dependientes de la frecuencia. Estos elementos estarán relacionados al fenómeno de migración cooperativa de portadores de carga en los electrolitos sólidos [34,35].

En esta técnica se hace una conexión directa entre el comportamiento de un sistema real y el de un modelo idealizado. El modelo se construye de componentes eléctricos discretos. Para esto se comparan los datos experimentales en términos de impedancias, con las curvas generadas por el ó los circuitos equivalentes que se eligen para representar los procesos físicos que tengan lugar en el sistema que se está estudiando. El modelo no intenta una descripción exacta del movimiento individual de los portadores de carga, sin embargo los parámetros que se manejan en el modelo se pueden considerar como promedios de los parámetros que se manejan en un modelo microscópico.

En general los defectos puntuales en los materiales sólidos son los primeros responsables de la conducción eléctrica.

La presencia de defectos iónicos da origen a la conductividad iónica. En tanto que los defectos electrónicos darán origen a la conductividad electrónica.

Muchos sólidos iónicos contienen muy pocos defectos electrónicos y tienen una amplia brecha de energía prohibida, usualmente mayor que 3 eV. Sin embargo a temperatura elevada, los electrones en la banda

de valencia podrían ser térmicamente excitados a una banda de conducción de energía mayor, produciéndose un electrón libre en la banda de conducción y un hoyo en la banda de valencia, favoreciéndose así la conducción electrónica.

Para que los iones móviles puedan ir a través del sólido deben, al menos parcialmente, ocupar un conjunto de sitios energéticamente equivalentes en el sólido, los cuales deberán estar interconectados formando 'canales' de transporte para los iones. Así, si un ion gana suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red, por ejemplo, como para salvar la barrera de energía entre los sitios de la red, entonces se establecerá un movimiento a 'saltos' del ion. Este modelo es ampliamente utilizado para describir la migración de iones.

Se analizaron las propiedades eléctricas de los compuestos APA-SALES ZINC en un amplio rango de temperaturas. En nuestro conocimiento no se han realizado trabajos sobre las propiedades dieléctricas de estos materiales, por esta razón no se tenía una idea previa del tipo de respuesta eléctrica que se podría esperar de los compuestos preparados. Así, para tener una caracterización completa fue necesario utilizar dos métodos ligeramente diferentes, pero que descansan en el mismo principio de análisis: la técnica de espectroscopía de corriente alterna.

En el primer método se realizaron los experimentos de caracterización manteniendo las muestras a temperatura fija mientras se obtenía la respuesta eléctrica de las muestras. En el segundo método se calentaron las muestras a una cierta rapidez y la respuesta eléctrica se obtenía paralelamente. A este procedimiento le denominaremos dinámico.

En el caso del primer método no se pudo obtener respuesta dieléctrica a temperaturas abajo de 370 °C, las pruebas se realizaron hasta una temperatura de 530 °C. Por tanto se realizaron los experimentos paralelos usando el método dinámico para medir las propiedades dieléctricas en función de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 350 °C, con el fin de completar la información experimental.

IV.9.2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

En la determinación de las propiedades eléctricas de los materiales en general, se mide comúnmente la conductividad de los materiales como una función de la temperatura. La conductividad viene dada por

$$\sigma = cq\mu,$$

donde c es la concentración de los portadores de carga (electrones ó iones móviles), q la carga de los portadores de carga y μ la movilidad de los portadores de carga. La movilidad de los portadores de carga caracteriza la facilidad con la cual las

especies cargadas se moverán bajo la influencia del campo eléctrico aplicado. Con materiales poliméricos, cada parámetro c ó μ puede ser sensible al ambiente, al potencial y puede ser influenciado por las condiciones precisas de fabricación.

Sensible al ambiente significa que, en adición a ser sensible a la temperatura, tanto el número y la movilidad pueden ser sensibles a las condiciones experimentales precisas. Esto puede significar sensibilidad al espaciado de red, preparación de muestra, y atmósfera ambiental (tal como humedad o las propiedades donadoras o aceptadoras de electrones del gas circundante).

Estudios sobre conductividad deben dirigirse para entender el origen de las especies portadoras de carga, su número y el camino en el cual ellos se mueven a través del volumen del material. Estos parámetros deben estar relacionados a la composición química, la microestructura, y la morfología del material particular. Solamente cuando tales relaciones son conocidas y entendidas será posible predecir las propiedades eléctricas en una manera racional y ponerse a sintetizar materiales bien definidos con propiedades que se quieran.

Frecuentemente se encuentra que la conductividad eléctrica varía exponencialmente con temperatura, es una función de tiempo y puede variar con el campo eléctrico aplicado; es decir

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/KT) = f(\text{tiempo}) = A f(E)$$

Cambios en E_a , la energía de activación para conducción, son a menudo observados en la vecindad de temperaturas de transición vítrea [36]. Este hecho fue utilizado para la interpretación de nuestros resultados.

IV.9.3. EXPERIMENTACIÓN.

IV.9.3.1. PRIMER MÉTODO.

Para llevar a cabo los experimentos, los compuestos APA-SALES Zn en forma de polvo se molieron finamente en un mortero de ágata. Los materiales en polvo se prensaron a 7 ton/cm^2 , la carga se mantuvo por 20 minutos, para obtener pastillas en forma de disco de 12 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor. Se depositaron electrodos de oro sobre las caras opuestas de la pastilla por medio de la técnica sputtering. El arreglo resultante tuvo la estructura oro/cemento/oro. La muestra se mantuvo a vacío hasta antes de llevar a cabo el experimento, a fin de evitar que la muestra absorbiera humedad del medio ambiente. Para el experimento la muestra se puso en contacto con tiras delgadas de oro conectadas a un alambre de platino y esto se colocó dentro de un horno común, como se ilustra en el diagrama de la figura 73. Se colocó un

termopar cerca de la muestra para medir su temperatura. La precisión de las temperaturas medidas fue de ± 3 °C. En los experimentos las muestras se conservaron a temperaturas fijas por 25-30 minutos, para permitirles estabilizarse térmicamente. Las mediciones se hicieron en el intervalo de temperatura 370 - 530 °C en una atmósfera del aire normal del laboratorio. La información experimental se registró sobre el intervalo de frecuencia 5 Hz - 13 MHz, usando un analizador de Impedancias Hewlett-Packard HP4192A, controlado por medio de una microcomputadora HP85. El voltaje ac aplicado fue 1 V en cualquier caso.

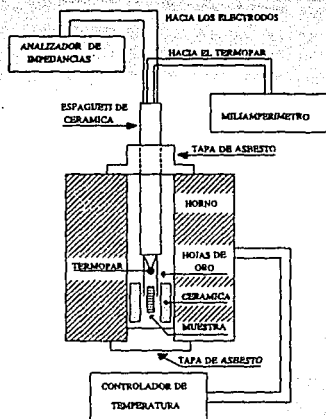


Figura 73. Esquema del arreglo experimental para la caracterización eléctrica a través de mediciones AC.

IV.9.3.2. MÉTODO DINÁMICO.

Los experimentos dinámicos complementarios se hicieron usando un analizador Dieléctrico de TA-Instruments DEA 2970 bajo las siguientes condiciones: El polvo finamente molido se depositó sobre un sensor de superficie única, de material cerámico, con electrodos de oro, alcanzándose un espesor de aproximadamente 0.5 mm. Durante todas las mediciones se aplicó una fuerza constante de 400 N. Se registró la respuesta de los materiales a 28 frecuencias diferentes de un rango total de 0.1 Hz a 300 KHz. Los experimentos se llevaron

a cabo a una velocidad de calentamiento de 3.12 °C/min y bajo una atmósfera de nitrógeno controlada. Esto se hizo en el rango de temperatura ambiente hasta 350 °C. El voltaje aplicado fue 1 V.

IV.9.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.9.4.1. PRIMER MÉTODO.

MODELO.

En este apartado, como ya se ha descrito brevemente se hace el análisis de la respuesta eléctrica del material en el sistema electrodo/cemento/electrodo.

En principio, el análisis de datos experimentales puede hacerse siguiendo diferentes formalismos, tales como el de impedancias, admittancias, permitividad o módulo complejo. La elección, en todo caso, vendrá determinada por la facilidad de interpretación que pueda ofrecer uno u otro formalismo. En el caso que nos ocupa consideramos conveniente comenzar el análisis utilizando el formalismo de impedancias.

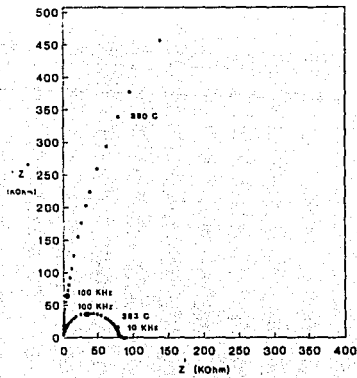
Los datos de impedancia pueden ser analizados convencionalmente en términos de circuitos equivalentes [37], comprendido de redes de elementos de resistencias y capacitancias conectados en diferentes formas. El circuito equivalente apropiado será seleccionado de acuerdo a la hipótesis de trabajo propuesta relacionada al comportamiento físico esperado en el sistema, como en cualquier situación de modelado. Los espectros de impedancias AC de los compuestos APA-SALES Zn se presentaron en forma de un semicírculo grande único seguido, a bajas frecuencias, por un arco pequeño, como se muestra en las figuras 74 y 75. Este esquema se observó sobre el rango completo de temperaturas considerado. De esta manera la situación experimental se puede simular por un circuito equivalente comprendido por dos elementos RC en paralelo conectados en serie, cada uno descrito por una impedancia dada por

$$Z = (1/R - jwC)^{-1} \text{ ----- (1)}$$

siendo R y C elementos resistivo y capacitivo comunes, w es la frecuencia angular.

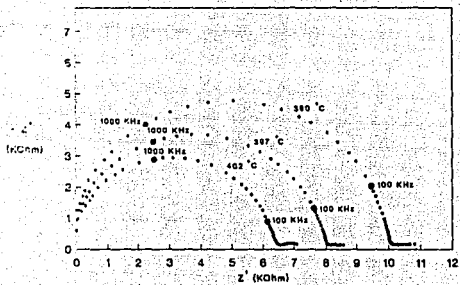
En la figura 74 se presenta tres series de curvas de muestras seleccionadas (I, IV y VII), en el plano de impedancias, escogidas a diferentes temperaturas. Para los tres sistemas, la forma de las curvas es la misma en el intervalo de temperatura experimental. Por lo tanto, el circuito equivalente propuesto para describir el comportamiento eléctrico de estos materiales debe tener las mismas características en todo el intervalo de temperaturas.

GRAFICA DE Z' VS Z
MUESTRA I



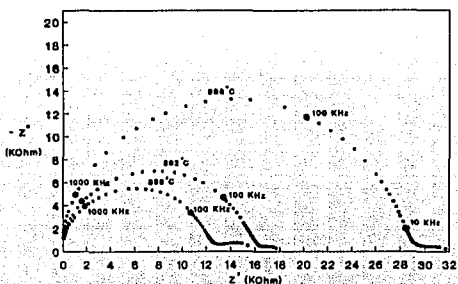
a). Muestra I.

GRAFICA DE Z' VS Z
MUESTRA IV



b) Muestra IV.

GRAFICA DE Z'' VS Z'
MUESTRA VII



c) Muestra VII.

Figura 74. Espectros de series de curvas seleccionadas a diferentes temperaturas en el plano de impedancias complejas. a) Muestra I; b) Muestra IV; c) Muestra VII.

Como se observa de la serie de curva a), a temperatura cada vez menor la resistencia se vuelve sumamente grande, esto se observó en todas las muestras experimentales.

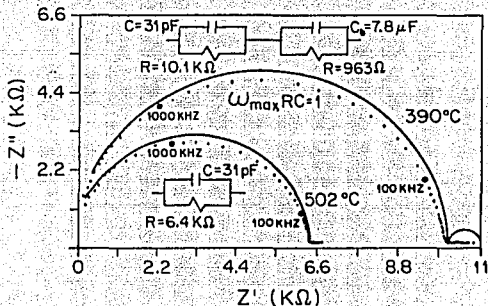


Figura 75. Espectros de impedancia AC experimentales en el plano de impedancias complejas.

El semicírculo grande describe las propiedades dieléctricas del volumen, mientras que el pequeño corresponde a los fenómenos electrodo. La asignación se hace en base a la magnitud de las capacitancias asociadas y será justificada más adelante.

Utilizando la figura 75 se puede describir rápidamente el mecanismo de cálculo para los parámetros R y C involucrados. Así, el diámetro del semicírculo produce el valor de R y, puesto que las partes real e imaginaria de la ecuación (1) pueden ponerse como

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{y} \quad Z'' = \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}$$

es posible, concluir de aquí que en el máximo del semicírculo se cumple la condición

$$\omega_{\text{máx}} RC = 1$$

Entonces resultará fácil calcular los valores de C adecuados para el circuito equivalente.

Una forma sencilla de comprobar si el circuito equivalente seleccionado se ajusta a la curva experimental, es, generando la curva teórica en el plano de impedancias. Esto se hizo con todas las muestras estudiadas, para lo cual se utilizó un pequeño programa diseñado para generar circuitos equivalentes formados por elementos RC conectados en diversas formas. Este mecanismo también proporciona una idea de la desviación de las curvas experimentales respecto al comportamiento ideal, el cual sería aquel en que el centro del semicírculo estuviera sobre el eje real Z.

RESISTENCIA Y CAPACITANCIA.

Los parámetros eléctricos de los compuestos estudiados se han determinado del semicírculo más grande.

El valor de R puede obtenerse de la intercepción del eje real, Z', con la curva experimental, en la región de bajas frecuencias. C puede obtenerse a través de la condición $\omega_{\text{máx}} RC = 1$, $\omega_{\text{máx}}$ corresponde al máximo sobre el semicírculo.

Los valores C se calcularon para todas las temperaturas y todas las muestras, se encontró que están en el orden de pF. En las tablas 15, 16 y 17 se presentan los valores de R y C calculados.

TABLA 15. Resistencia, capacitancia, constante dieléctrica y frecuencia máxima a temperaturas seleccionadas de la muestra I.

T (°C)	R (K Ω)	C (pF)	ϵ'	$f_{\text{máx}}$ (KHz)
380	2293			
383	82	26	40	76
386	14	25	39	470
389	5	24	38	1350
392	4	24	38	1700
394	5	25	40	1220
397	13	25	40	490
401	35	28	44	160
406	48	28	44	118
408	55	28	44	104
410	59	28	44	96
415	58	29	45	96
417	61	28	44	93
421	60	29	45	93
426	58	29	46	94
430	56	29	46	99
439	47	29	47	115
453	35	30	48	153
473	27	31	48	195
497	25	32	51	196
528	26	31	49	200

TABLA 16. Resistencia, capacitancia, constante dieléctrica y frecuencia máxima a temperaturas seleccionadas de la muestra IV.

T (°C)	R (K Ω)	C (pF)	ϵ'	$f_{\text{máx}}$ (KHz)
372	≈ 6400			

T (°C)	R (KΩ)	C (pF)	ϵ'	$f_{máx}$ (KHZ)
384	539	56	63	5
390	10	31	35	500
397	8	31	35	640
402	7	32	36	755
409	12	33	37	410
414	21	32	36	236
422	20	32	37	248
428	19	32	36	266
436	16	32	36	312
444	14	32	36	350
454	12	31	35	435
466	10	32	36	500
484	8	31	35	638
502	6	31	35	800
521	5	31	35	950
546	4	29	33	1270

TABLA 17. Resistencia, capacitancia, constante dieléctrica y frecuencia máxima a temperaturas seleccionadas de la muestra VII.

T (°C)	R (KΩ)	C (pF)	ϵ'	$f_{máx}$ (KHZ)
385	301	35	50	15
388	29	33	48	163
392	16	35	51	274
394	14	37	52	320
398	13	37	53	340
400	15	37	53	287
404	20	38	55	210
410	33	39	56	124

T (°C)	R (KΩ)	C (pF)	ϵ'	$f_{\text{máx}}$ (KHz)
412	52	40	57	78
417	50	39	56	82
421	46	39	55	90
428	38	37	53	113
439	29	39	57	140
462	17	40	57	234
486	10	39	57	420
513	5	38	55	860
537	3	37	53	1630

Como vemos de los datos a temperaturas menores se presenta una resistencia muy alta, lo cual está indicando que el material no cuenta con portadores de carga disponibles, a bajas temperaturas, para que la conductividad eléctrica sea considerable.

La técnica de espectroscopía de impedancias ofrece la ventaja de que la respuesta eléctrica de las diferentes regiones de un sistema físico tales como granos, fronteras de grano, fases secundarias, ... pueden exhibir diferente dependencia de la frecuencia. Este hecho permite separar las propiedades de conducción de las distintas zonas de un material, pues es de esperar, cada zona producirá su propio semicírculo y, naturalmente, cada semicírculo tendrá un valor de C asociado. Esto es porque la respuesta de relajación asociada con cada región es fuertemente dependientes de la frecuencia [38]. Según estos autores los valores de C del orden de pF indican que la respuesta experimental corresponde al volumen de la muestra. Si C es del orden de nF la curva estará describiendo el comportamiento de las fronteras de grano, pero si C produce valores de μF , la dispersión corresponde al comportamiento de la región de los electrodos.

Se concluyó que el semicírculo grande en los datos está describiendo el proceso dieléctrico en los compuestos estudiados.

COMPORTAMIENTO DE LA CONDUCTIVIDAD COMO FUNCIÓN DE TEMPERATURA.

A partir de los valores de R experimentales se calculó la conductividad σ . La conductividad se obtiene por medir la corriente que fluye a través de una pieza del material y usando las dimensiones de la muestra por medio de

$$\sigma = fg/R$$

donde fg es el factor geométrico y viene dado por dividir el grosor de la muestra entre el área cubierta de oro de una de las caras (los factores geométricos vienen dados en la tabla 18). Estos valores se graficaron como $\log \sigma$ VS $1000/T$, lo cual se muestra en la figura 76. La gráfica de Arrhenius revela varias etapas del comportamiento de la conductividad, σ , en función de la temperatura. Comenzando de la región de bajas temperaturas, el comportamiento es de tipo lineal hasta la temperatura T_g (temperatura de transición vítrea), con un pequeño cambio de pendiente a $T < T_g$. A la temperatura T_g se observa un cambio brusco en el comportamiento de $\sigma(T)$, este comportamiento se mantiene hasta la temperatura T_h , donde se da la descomposición de los materiales estudiados. En el intervalo T_g - T_h la conductividad disminuye casi linealmente respecto a T. Después de T_h el comportamiento de $\sigma(T)$ vuelve a ser creciente en función de la temperatura.

TABLA 18. Factores geométricos de las muestras APA-SALES Zn.

MUESTRA	FACTOR GEOMÉTRICO (cm ⁻¹)
I	0.14
IV	0.1
VII	0.127

Como ya se ha mencionado antes, no existen antecedentes de estudio realizados en torno a las propiedades físicas de estos materiales. No se tiene conocimiento, por ejemplo, de la temperatura de transición vítrea, T_g , de estos materiales, sólo se menciona en la referencia [21] que los compuestos APA-ZnO no tienen una temperatura vítrea abajo de 300 °C. Ahora dadas las características microestructurales (material vítreo) y propiedades químicas descritas en este trabajo se puede esperar que la T_g tenga un valor relativamente alto. En base a estos estudios hemos llegado a la conclusión de que la temperatura T_g , justo en el máximo de la curva de Arrhenius, corresponde a la temperatura de transición vítrea.

GRAFICA DE Log σ VS $1000/T$

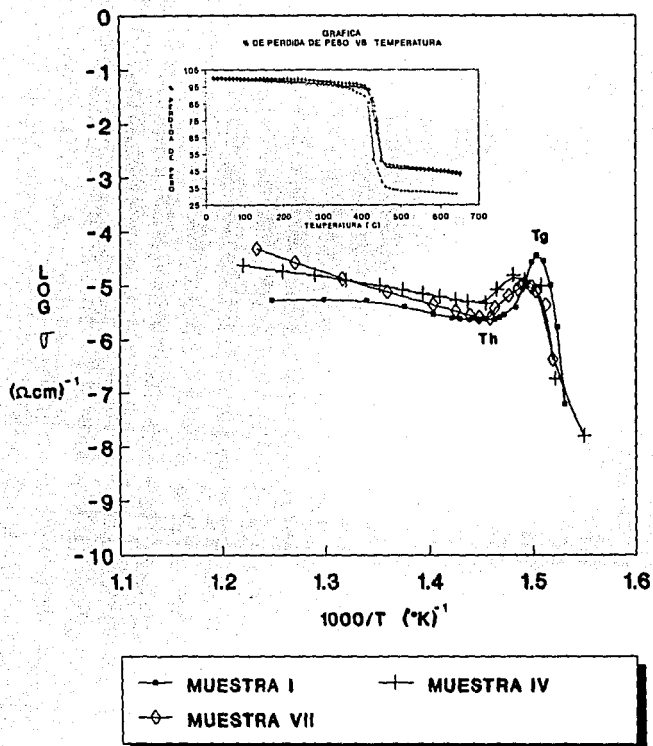


Figura 76. Gráficas de Arrhenius de las muestras I, IV y VII. En la gráfica insertada se presentan los termogramas de las mismas muestras.

En la tabla 19 se muestran los valores de los máximos y mínimos en la gráfica de Arrhenius.

TABLA 19. VALORES DE LAS TEMPERATURAS MÍNIMA Y MÁXIMA PRESENTES EN LA GRÁFICA LOG σ CONTRA $1000/T$ PARA LAS MUESTRA APA-SALES Zn

MUESTRA	TEMPERATURA DEL MÁXIMO (°C) Tg	TEMPERATURA DEL MÍNIMO (°C) Th
I	392	410
IV	404	413
VII	396	411

Se sabe que la Tg es fuertemente dependiente de la velocidad de calentamiento. Para determinar este parámetro se realizó una serie de experimentos mediante en el analizador termomecánico TMA 2940 de TA Instruments a diferentes velocidades de calentamiento de 40 °C/min a 0.5 °C/min en atmósfera de aire. Las muestras en polvo se molieron finamente y se prensaron a 7 ton/cm² durante 20 minutos, obteniéndose pastillas de 12 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor.

Los resultados obtenidos indican que, efectivamente, la Tg depende de la rapidez de calentamiento. Los valores obtenidos para las muestras preparadas por los dos tipos de métodos (gel y precipitado) están en el intervalo 470 - 390 °C. Esto corrobora el resultado obtenido en el cálculo de Tg a través de las curvas de Arrhenius.

En la figura 76 se muestra una superposición de los datos experimentales para 3 muestras representativas. La superposición abajo de la Tg es muy clara, por lo tanto esto se usó para hacer un cálculo aproximado con el fin de tener alguna idea acerca de la energía necesaria para mover portadores de carga ó dipolos dentro del sistema. La energía de activación asociada, Ea, fue alrededor de 7 eV. Si suponemos un comportamiento lineal abajo de las temperaturas registradas experimentales más bajas, entonces podemos suponer que esta energía de activación debe controlar los procesos de conducción en todo el intervalo de bajas temperaturas en los compuestos APA-SALES Zn. Esta suposición puede ser apoyada por el comportamiento térmico, el cual se muestra en la figura insertada en la figura 76, donde las pérdidas de peso experimentales como función de temperatura muestra una pérdida de peso muy pequeña a lo largo del comportamiento lineal abajo de 390 °C.

El valor muy alto de Ea puede estar reflejando la rigidez de los grupos moleculares en el sistema. Los procesos que se exhiben

arriba de T_h corresponden a la descomposición del cemento. Esto esta nuevamente en acuerdo con los resultados que se muestran en el termograma. Las pérdidas de peso llegan a ser importantes justo cuando se está dando la descomposición. Arriba de T_h el incremento de energía térmica puede estar dando lugar a un componente electrónico adicional que contribuye a la conductividad total. Para nuestro propósito esta etapa se puede ignorar en el análisis.

Como se puede observar de la gráfica de Arrhenius, la temperatura a la cual ocurre el cambio brusco que corresponde a la T_g se da a temperaturas ligeramente menores en las muestras preparadas por el método de gel que para las preparadas por el método de precipitado, esto corrobora la conclusión que se mencionó en el análisis IR y Raman, en el sentido de que por el método de gel en los compuestos APA-SALES Zn se tienen grupos ácidos sin reaccionar, es decir han quedado integrados a la cadena menor número de entrecruzamientos de Zn, lo cual hace que la molécula no adquiera la rigidez que se alcanzó con las muestras preparadas por precipitado. Esto explica el pequeño corrimiento de T_g hacia menores temperaturas.

Por lo tanto las muestras preparadas por el método de precipitado son ligeramente más rígidas y más estables térmicamente que las preparadas por gel.

CONSTANTE DIELECTRICA.

La constante dieléctrica se puede calcular por:

$$\epsilon' = fgC/e_0$$

donde fg es un factor geométrico dado por d/A , siendo d el espesor de la muestra y A el área esputerada de oro sobre la muestra, e_0 es la permitividad del espacio libre 8.854×10^{-14} F/cm.

Se calcularon valores de ϵ' para cada temperatura experimental a la frecuencia máxima y se encontró que la constante dieléctrica no cambia mucho con el método de preparación. ϵ' está en el rango de 35 - 62 para todas las muestras estudiadas (ver tablas 15, 16 y 17).

Por otro lado se graficó la constante dieléctrica como función de la temperatura y frecuencia y se encontró que la constante dieléctrica cambia con el método de preparación. ϵ' está en el rango 35 - 90 para las muestras preparadas por gel y en el rango de 45 - 800 para las muestras preparadas por precipitado.

En la figura 77 se muestran tres casos representativos seleccionados de los compuestos APA-SALES Zn donde se presenta la constante dieléctrica como función de la frecuencia y de la temperatura, $\epsilon'(f,T)$. En estas gráficas se observa un pico pronunciado a bajas frecuencias en todos los casos. Al incrementar la frecuencia la curva se vuelve plana. $\epsilon'(f,T)$ tiene un valor máximo de 800 a bajas frecuencias para los compuestos APA-SALES Zn preparados por el método de precipitado (IV y VII) y los valores correspondientes para los compuestos APA-SALES Zn preparados por el método de gel, se considera pequeño, ya que están alrededor de 90. A altas frecuencias sin embargo $\epsilon'(f,T)$ alcanza un valor casi constante alrededor de 60.

Estos resultados nos indican que los compuestos preparados por el método de precipitado son relativamente más aislantes eléctricos, es decir tienen menor movilidad de portadores de carga que los compuestos preparados por el método de gel sobre todo a altas frecuencias. Lo cual puede indicar que es más rígida la molécula en los primeros compuestos, que como se ha concluido anteriormente, se presentó un mayor grado de reacción.

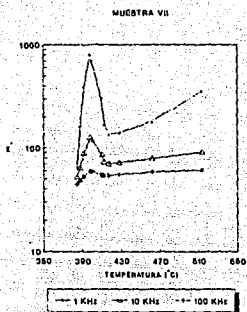
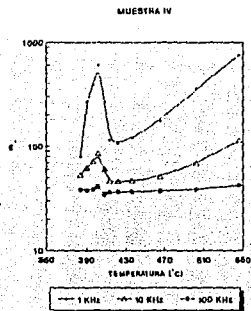
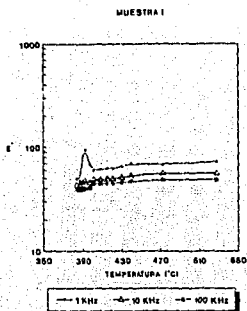


Figura 77. Gráficas de la constante dieléctrica ϵ' en función de la temperatura y frecuencia. a) Muestra I; b) Muestra IV; c) Muestra VII.

El valor máximo de las curvas es la Tg de las muestras. En la tabla 20 se muestran los valores de los máximos para cada muestra.

TABLA 20. Temperatura del máximo que se presenta en las curvas ϵ' (T, f).

MUESTRA	TEMPERATURA DEL MAX.
I	391.3 °C
IV	401.1 °C
VII	398.65 °C

CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

La conductividad iónica se presenta con mucha frecuencia en materiales tipo vítreo, también es normal que la conductividad en estos materiales se dé en un proceso térmicamente activado.

Hay sistemas poliméricos en donde se ha observado la conductividad iónica. Estos casos se relacionan primeramente a polímeros que contienen iones susceptibles de ser removidos térmicamente activados, contienen grupos capaces de ionizar, o en los cuales se han agregado materiales iónicos.

Cuando los portadores de carga iónica se están moviendo dentro de un material el espectro de impedancia correspondiente tiene en adición líneas inclinadas de arcos circulares en la región de baja frecuencia [39]. En este caso, circuitos equivalentes apropiados serán comprendidos por una red en serie de elementos RC paralelos y una capacitancia C_b que describirá los efectos de bloqueo en la interfase muestra/electrodo. Los valores característicos esperados de C_b serán $10^7 - 10^8$ F [38]. Los datos experimentales no muestran una línea bien definida en el plano Z'' vs Z' , a pesar de esto la capacitancia en el segundo semicírculo, μ F, es típico del fenómeno de capa doble eléctrico. Puesto que los datos toman la forma de un arco pequeño, más bien que una línea vertical, la respuesta a los electrodos no es de bloqueo pero tuvo una resistencia de transferencia de carga relativamente pequeña. Esta resistencia pequeña se debe probablemente a la presencia de una cantidad relativamente pequeña de portadores de carga electrónicos activados térmicamente. Sin embargo, los valores C_b calculados confirman la existencia de movimiento iónico.

TIEMPO DE RELAJACIÓN.

Varios procesos de relajación dieléctrica distintos son usualmente presentes en un material sólido polimérico. Lo cual puede observarse fácilmente en un barrido de pérdidas dieléctricas a frecuencia constante como una función de la temperatura (se observan máximos en la curva). Conforme la temperatura se

incrementa, varios tipos de movilidades moleculares llegan a ser energizadas y disponibles para la orientación dipolar. Por convención los procesos de relajación dieléctrica son etiquetados como α , β ... y así sucesivamente., iniciando en la región de alta temperatura [40].

Los movimientos de iones se han asociado con el proceso de polarización los cuales son térmicamente activados. En este sentido, una clase de movimientos dipolares deben estar ocurriendo y el proceso dieléctrico tiene un tiempo constante τ dado por el producto RC. Este tiempo de relajación, τ , es una propiedad fundamental del proceso de reorientación que tiene lugar en la muestra y también su dependencia respecto a la temperatura. Esto puede ser representado en general por una distribución exponencial de energías de activación:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/KT)$$

El parámetro τ puede estar describiendo el tiempo que un ion toma para difundirse sobre una separación media de sitios favorecidos dentro del volumen del compuesto. Alternativamente τ estará asociado con el tiempo gastado en una reorientación dipolar en el proceso de relajación. Los valores de τ calculados se graficaron en la figura 78 como función de la temperatura mostrando una dependencia lineal aproximada abajo de T_g , lo cual es típico de un proceso de Arrhenius activado térmicamente. Los valores calculados de T_g son consistentes con los que se encontraron en la figura 76, como antes, a T menores que la T_g se estimó una energía de activación para el proceso involucrado que toma lugar. Ea fue tan grande como 20 eV. (probablemente se está reflejando una etapa de no equilibrio, ó movimientos cooperativos de partes grandes de la cadena principal, en el material como un precursor de la transición vítrea). Elevando la temperatura se produce un fenómeno activado térmicamente arriba de T_g , esto está en correspondencia con aquel observado en la figura 76.

GRAFICA DE Log τ VS 1000/T

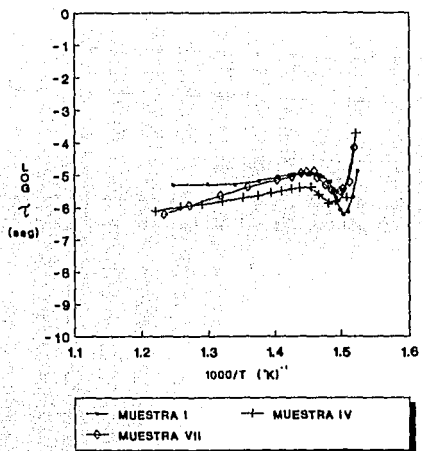


Figura 78. Gráfica de $\log \tau$ VS $1000/T$. Muestra un comportamiento lineal abajo de la T_g .

En la tabla 21 se muestra el valor de la temperatura del mínimo y máximo presentes en la gráfica $\tan \delta$ contra $1000/T$ para los compuestos APA-SALES Zn.

TABLA 21. VALORES DE LAS TEMPERATURAS MÍNIMA Y MÁXIMA PRESENTES EN LA GRÁFICA $\log \tau$ CONTRA $1000/T$ PARA LAS MUESTRA APA-SALES Zn

MUESTRA	TEMPERATURA DEL MÁXIMO (°C)	TEMPERATURA DEL MÍNIMO (°C)
I	410.00	391.12
IV	414.75	401.20
VII	412.91	396.78

PERDIDA DIELECTRICA.

La tan δ viene dada por la ecuación:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} = \frac{\text{energía disipada por radian}}{\text{energía almacenada por radian}}$$

ϵ'' se llama el factor de pérdida dieléctrico y tan δ usualmente se llama la tangente de pérdidas dieléctricas. ϵ' , y ϵ'' son cantidades observables experimentalmente, las cuales pueden ser usadas para caracterizar la dispersión dieléctrica sobre un rango de frecuencias.

El comportamiento en el factor de disipación se procesó como Tan δ considerando que este representa la razón de la energía disipada por radian en el sistema a la energía almacenada en el pico de la polarización (ϵ'/ϵ''). En la figuras 79, 80 y 81 se graficó el valor absoluto de Tan δ contra temperatura a frecuencias seleccionadas. Estos son resultados representativos de todas las respuestas Tan δ obtenidas. La temperatura calculada en el máximo de estas gráficas está en acuerdo con aquellos valores que se calcularon para Tg en el esquema de Arrhenius (en la tabla 22 se presenta el valor de los máximos para las muestras), esto está de acuerdo a la referencia [41], donde se especifica que en la Tg, en la curva Tan δ VS. T se presenta un gran máximo (transición α) la cual se distingue de otras transiciones (β , etc) por ser la más dominante y ocurre a una temperatura más alta.

La dependencia de la frecuencia de Tan δ evidentemente incrementa su valor cuando la frecuencia decrece. Los valores relativamente altos de Tan δ a bajas frecuencias deben estar ligados al fenómeno de la migración de los iones como una fuente de pérdida de energía.

TABLA 22. Temperatura del máximo que se presenta en las curvas de tan δ en función de temperatura y frecuencia.

MUESTRA	TEMPERATURA DEL MAX.
I	390 °C
IV	398 °C
VII	396 °C

Para las muestras preparadas por el método de precipitado los valores de tan δ se encuentran en el rango de 0.06 a 100, mientras que en las muestras preparadas por el método de gel el rango es de 0.06 a 6000 en el rango de frecuencias de 0.1 a 1000 KHz. La

desviación entre las dos muestras se presenta cada vez mayor al ir bajando la frecuencia. Por lo tanto se presenta una mayor pérdida de energía en las muestras preparadas por el método de gel probablemente debido a que hay más movimiento de iones, es decir la estructura es menos rígida, ya que $\tan \delta$ es la energía que se necesita para reacomodar el sistema.

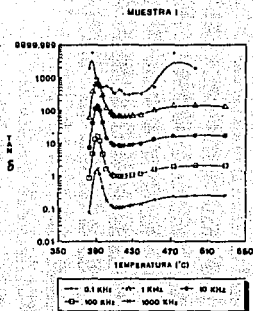


Figura 79. Gráfica de la dependencia de $\tan \delta$ con temperatura a frecuencias seleccionadas de la muestra I (método de gel a partir del acetato de zinc). Se observa que a menor frecuencia $\tan \delta$ es mayor, es decir se tienen mayores pérdidas de energía.

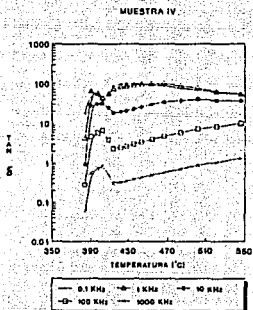


Figura 80. Gráfica de $\tan \delta$ contra temperatura a frecuencias seleccionadas de la muestra IV representativa del método de precipitado a partir del acetato de zinc.

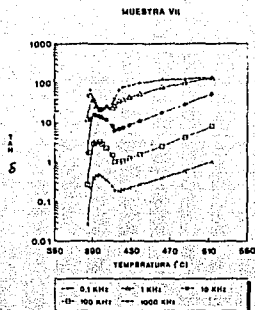


Figura 81. Gráficas de $\tan \delta$ contra Temperatura a frecuencias seleccionadas de la muestra VII representativa del método de precipitado a partir del cloruro de zinc.

IV.9.4.2. EXPERIMENTOS DINÁMICOS.

CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN FUNCIÓN DE TEMPERATURA Y FRECUENCIA.

Se muestran gráficas de conductividad iónica contra temperatura en las gráficas 82, 83 y 84. Los compuestos APA-SALES DE ZINC exhiben dos intervalos de temperatura donde los movimientos de iones están presentes. Estos resultados experimentales confirman la afirmación sobre la existencia de iones como portadores de carga. Se presenta un máximo alrededor de 50-75 °C, y un segundo aparece alrededor de 275 en adelante °C.

Parecen existir dos procesos de relajación abajo de 400 °C. El primero a aproximadamente 75 °C pueden deberse a cambios de posición del zinc que se vería como un giro de la molécula, o al movimiento de los iones OH del agua. O podría haber un cambio de estructura de la molécula.

El segundo máximo presente en las gráficas de conductividad iónica contra temperatura, en las muestras preparadas por el método de gel se presenta a aproximadamente 260 - 300 °C, sin embargo en las muestras preparadas por el método de precipitado se presenta a temperaturas mayores, podría decirse que a aproximadamente 350-400 °C. Esto está de acuerdo con lo que se ha concluido en las técnicas de caracterización anteriores (IR y RAMAN) donde las muestras preparadas por gel presentan material sin reaccionar lo que beneficia al aporte iónico para la conducción. Podría darse un cambio de estructura de la molécula.

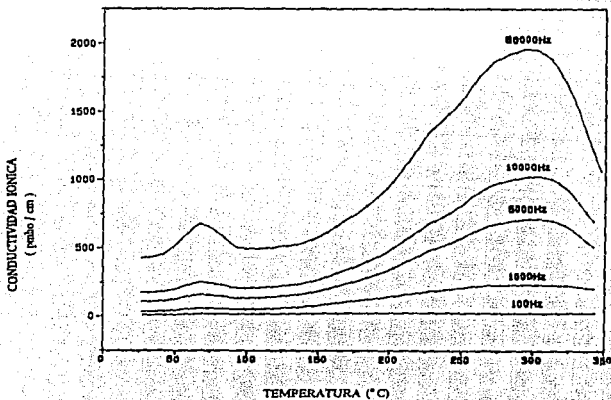


Fig 82. Gráfica que muestra la dependencia de la conductividad iónica con la temperatura característica de las muestras preparadas por el método de gel a partir del acetato de zinc.

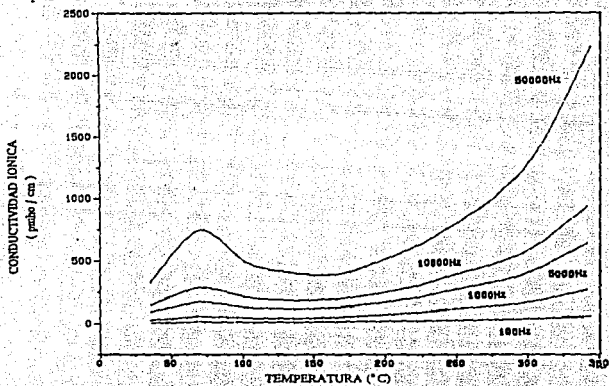


Figura 83. Gráfica característica de conductividad eléctrica contra temperatura de las muestras preparadas por el método de precipitado a partir del acetato de zinc

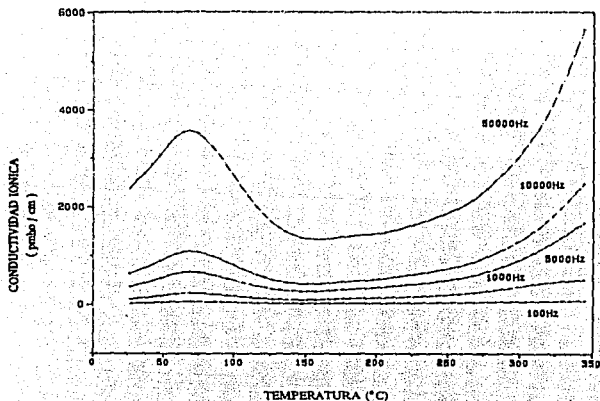


Figura 84. Gráfica característica de conductividad eléctrica contra temperatura de las muestras preparadas por el método de precipitado a partir del cloruro de zinc.

PERMITIVIDAD EN FUNCIÓN DE TEMPERATURA Y FRECUENCIA.

La dependencia de la permitividad como función de temperatura a 4 frecuencias para los compuestos APA-SALES Zn se muestra en las figuras 85, 86 y 87. Las curvas mostraron un máximo relativamente pequeño entre 50 - 100 °C lo cual refleja la existencia de una polarización interna no despreciable de acuerdo con los resultados en las gráficas de la figura conductividad iónica contra temperatura. Se observó un segundo máximo a la temperatura alrededor de 250-300 °C para las muestras preparadas por el método de gel, lo cual puede atribuirse a un mecanismo de relajación, llamémosle α , este se da por el movimiento de iones lejos de las cadenas moleculares grandes. En las muestras preparadas por el método de precipitado se ve el inicio de un segundo máximo, que corresponde al que se presentó en el método 1 alrededor de 400 °C. Por lo tanto las muestras preparadas por el método de gel el segundo máximo presente sería el que aparece en el método 1 solo que se activa a temperaturas menores. Lo cual probablemente indica que la molécula es más estable cuando se prepara por método de precipitado.

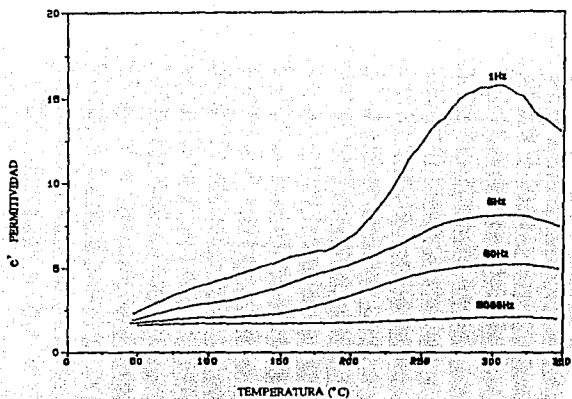


Figura 85. Gráfica de la dependencia de permitividad con la temperatura para las muestras preparadas por el método de gel.

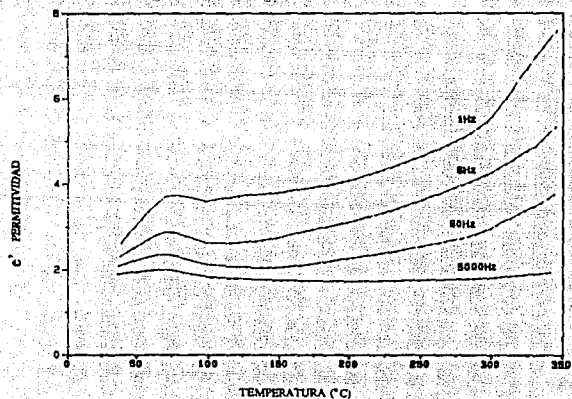


Figura 86. Gráfica de la dependencia de permitividad con la temperatura para las muestras preparadas por el método de precipitado a partir del acetato de zinc.

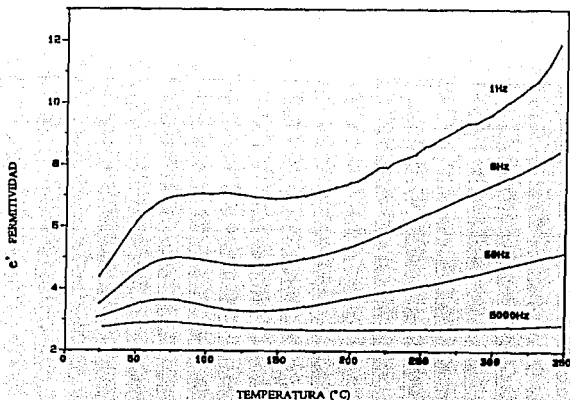


Figura 87. Gráfica de la dependencia de permitividad con la temperatura para las muestras preparadas por el método de precipitado a partir del cloruro de zinc.

TAN δ EN FUNCIÓN DE TEMPERATURA Y FRECUENCIA.

En las gráficas 88, 89 y 90 se presentan las gráficas de $\tan \delta$ en función de temperatura para 6 frecuencias seleccionadas para los compuestos APA-SALES ZINC, el comportamiento a frecuencias mayores es idéntico que el obtenido a 50000 Hz, haciéndose cada vez más planas.

Se hace la misma observación (considerando los dos métodos de medición complementarios), que en la sección anterior donde para las muestras preparadas por el método de gel el segundo máximo se activa a temperaturas menores que en las muestras preparadas por el método de precipitado, donde el segundo por el método dinámico solo se ve el inicio de la existencia del máximo que se presentó por las mediciones AC.

La dependencia de $\tan \delta$ con la frecuencia incrementa su valor cuando la frecuencia decrece, esto está de acuerdo con lo encontrado por el método 1.

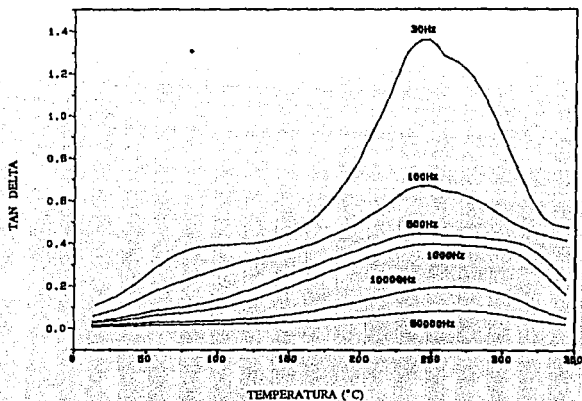


Figura 88. Gráfica de la dependencia de $\tan \delta$ con la temperatura y frecuencia para las muestras preparadas por el método de gel.

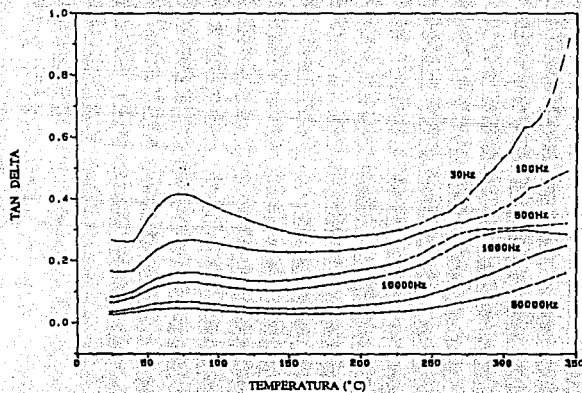


Figura 89. Gráfica de la dependencia de $\tan \delta$ con la temperatura y frecuencia para las muestras preparadas por el método de precipitado a partir del acetato de zinc.

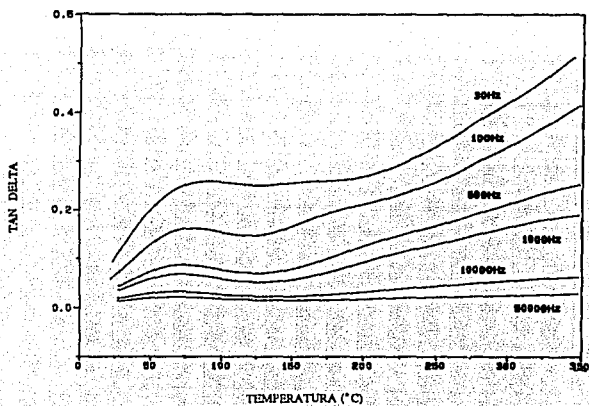


Figura 90. Gráfica de la dependencia de $\tan \delta$ con la temperatura y frecuencia para las muestras preparadas por el método de precipitado a partir del cloruro de zinc.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

Se obtuvo un compuesto APA-Zn a partir de las sales de zinc con mayor estabilidad térmica, rigidez y homogeneidad que los obtenidos a partir del óxido de zinc (método tradicionalmente empleado en la obtención de los compuestos APA-Zn).

IV.1. CONCLUSIONES

IV.1.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Mediante el desarrollo experimental llevado a cabo en el presente trabajo de investigación se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se encontró que el método de preparación por precipitación fue el que dio mejores resultados para llevar a cabo la reacción completa entre el ácido poliacrílico y las sales de zinc (acetato y cloruro de zinc), debido a que el producto presenta un mayor grado de reacción y es más homogéneo.

- El Acetato de Zinc es más económico, no tóxico y menos higroscópico que el Cloruro de Zinc, por lo cual, como resultado de este desarrollo, se concluye que el acetato de Zinc es el más adecuado para la preparación de estos compuestos, ya que con ambas sales se obtuvo un producto con características idénticas.

- El producto APA-Zn es menos soluble en solución alcalina y facilita la formación de la sal.

- Se determinó que la concentración de las disoluciones de los reactivos juega un papel importante en el grado de reacción, a mayor dilución se obtuvo más reacción (en el intervalo estudiado).

- Se determinó que el valor de pH presente en la solución de reacción es un factor importante que determina también el grado de la reacción, a pH mayores de 5.8 se empieza a presentar la disolución del producto.

- Se determinó que a mayor temperatura de secado se sigue promoviendo más la reacción (solo en el caso del gel).

- Cuando en la reacción directa entre el APA y la sal de zinc se forma como producto un ácido más fuerte que el APA, no se presenta reacción debido a que disuelve al gel.

- La reacción del ácido poliacrílico con las sales de zinc se lleva a cabo a temperatura ambiente, lo cual representa menor gasto de energía, menor contaminación, mejor control de la química involucrada para la obtención de los compuestos APA-Zn.

IV.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO

La caracterización llevada a cabo a los compuestos APA-Zn obtenidos, arrojó los siguientes resultados:

- El producto de la reacción de las sales de zinc con el ácido poliacrílico son geles o precipitados del carboxilato APA-Zn. La solidificación se debe a una reacción química en la cual los iones zinc se entrecruzan con moléculas de ácido poliacrílico adyacentes produciendo una gran estructura reticulada.

- Hay evidencia por FTIR y RAMAN de que tiene lugar un enlace químico entre el polímero y las sales de zinc. Una segunda conclusión se relaciona al hecho de que, a pesar de las diferentes sales de zinc usadas, hay un patrón constante en lo referente al tipo de reacción.

Por FTIR se encontró que las sales de Zn-APA obtenidas es probable que tengan las estructuras complejo puente ó complejo quelato bidentado. Esto quiere decir que, la formación de estos compuestos produce la reticulación de grupos carbonilos a través de un metal.

- Se determinó a través del microscopio electrónico de barrido y de transmisión así como por el análisis de rayos X en polvo que los productos de la reacción química entre el ácido poliacrílico y las sales de zinc son básicamente amorfos.

La estructura que se observa de los compuestos APA-SALES DE Zn en el TEM son plateletas con aspecto homogéneo.

La morfología del cemento es vítrea.

- Por TGA se determinó que la temperatura de descomposición de los materiales APA-SALES Zn obtenida por TGA fue aproximadamente 430 °C.

Se observa por TGA como el efecto del entrecruzamiento estabiliza al polímero, esto indica que hay un buen orden de estructura y es muy homogéneo. Esto está de acuerdo al análisis por absorción atómica, donde por el contenido de zinc podemos decir que casi todo el ácido poliacrílico reacciona para el método de precipitado y en cantidad menor para el método gel.

- La temperatura de transición vítrea del APA es aproximadamente a 127 °C [21], la cual es afectada por la reacción del APA con las sales de zinc, donde alcanza un valor de Tg de 400 °C.

- Se llevó a cabo un estudio del comportamiento dieléctrico de estos compuestos, que mostró que son aislantes y altamente rígidos en su estructura molecular. La conductividad de estos materiales satisfacen el comportamiento de Arrhenius y presentaron valores de energía de activación muy altos del orden de 7 eV lo cual refleja la rigidez de los grupos moleculares en el sistema.

Se presentó una mayor pérdida de energía (tan δ) en las muestras preparadas por el método de gel que en las preparadas por precipitado, debido a que en el gel hay más movimiento de iones, es decir la estructura es menos rígida.

En la curva de Arrhenius la conductividad eléctrica se incrementa con la temperatura, mostrando un pico alrededor de 400 °C (Tg). Arriba de esta temperatura la conductividad decrece alcanzando un mínimo a aproximadamente 415 °C (Temperatura de descomposición del material). Abajo de 400 °C el comportamiento de la conductividad es reproducible y sigue la relación $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/KT)$ donde $\Delta E = 7$ eV.

El incremento de la conductividad de Temperatura ambiente hasta aproximadamente 400 °C se puede atribuir a un incremento en la movilidad de los portadores de carga. El mecanismo de la conducción en este rango se piensa que está asociado con la migración del ion metálico entre cadenas micromoleculares.

- La estructura molecular obtenida en el producto por FTIR (complejo puente ó complejo quelato bidentado, contribuye a reforzar el material debido a las restricciones grandes en rotación. Desde el punto de vista de la fuerza de enlace, los enlaces (O-Zn-O) son muy fuertes y contribuyen a la rigidez del compuesto debido al entrecruzamiento formado por enlaces con carácter covalente. La Tg se incrementó hasta un 317 % cuando se formó la sal APA-Zn (reacción total), donde la Tg aumentó hasta 400 °C. De acuerdo a las referencias [20,21] cuando se alcanza la Tg ocurre una reacción adicional, lo cual está en concordancia con las pruebas eléctricas donde, una vez que se alcanzó la Tg, la conductividad disminuyó, probablemente a causa de un entrecruzamiento adicional en el material.

- Las muestras preparadas por el método de precipitado son ligeramente más rígidas y más estables térmicamente que las preparadas por gel.

- A partir de las dos sales de zinc empleadas (acetato y cloruro de zinc), se obtiene el compuesto APA-Zn con el mismo rendimiento y propiedades.

IV.2. APORTACIONES

Las principales aportaciones del presente proyecto de tesis son:

- El método de fabricación para la obtención de los compuestos APA-Zn a partir de sales de zinc con velocidad de reacción controlada y con mayor grado de reacción.
- Obtención del producto APA-Zn con características de mayor rigidez, mejor estabilidad térmica y homogeneidad del producto, que lo que se había logrado con el método conocido de fabricación a partir de óxidos metálicos (ver referencia [3]).
- Se cuenta con la caracterización eléctrica del producto, lo cual es de mucha importancia para llevar a cabo las aplicaciones.

IV.3. TRABAJO FUTURO

Por el alcance que tuvo el presente trabajo, no se llevó a cabo toda la gama de caracterizaciones necesarias, por lo que recomendamos como un trabajo futuro las siguientes actividades:

a) Caracterización del producto:

- Pruebas mecánicas en función de la temperatura. Lo cual permitirá comparar las propiedades mecánicas de estos compuestos respecto a los cementos polielelectrolíticos obtenidos a partir de óxidos metálicos.
- Comportamiento eléctrico del material a alto voltaje, para identificar aplicaciones de este producto en aislamientos eléctricos.

b) Experimentar con otros sistemas APA-Sal metálica, variando los iones metálicos, ya que la reacción involucrada es similar.

IV.4. PERSPECTIVAS DE APLICACIÓN DE LOS COMPUESTOS APA-ION METÁLICO

Los compuestos APA-ion metálico, a diferencia de la mayoría de los cementos, tienen la propiedad valiosa de adhesión a ciertos sustratos polares y reactivos incluyendo enamel (apatita), dentina, acero inoxidable, estaño y cobre y cemento portland. Estos compuestos no se adhieren a superficies no reactivas químicamente tales como aquellas de metales nobles y porcelana. La resistencia de los enlaces adhesivos varía, dependiendo del sustrato, pero se han registrado valores tan altos como 8 MPa. La naturaleza adhesiva de los compuestos APA sugiere que se puedan utilizar en

aplicaciones tales como revestimiento de superficie o materiales estructurales [11].

- Los asbestos han sido usados como un material de construcción por muchos años a causa de sus buenas propiedades aislantes y alta estabilidad térmica. Sin embargo, se ha conocido en años recientes que el polvo de los asbestos puede constituir un potencial de peligro para la salud. Esto se puede resolver por el sellado de las superficies de los materiales que contienen asbestos con un cemento o por formar un cemento in situ con los minerales de los asbestos. Crisp y Wilson encontraron que con el uso del cemento ionómero-vítreo como un material de recubrimiento, se obtuvieron asbestos con un sellado estable frente a impactos, debido al enlace entre el APA del cemento y los iones metálicos de los asbestos minerales [11].

- Las propiedades térmicas de estos compuestos indican estabilidad hasta cerca de 400 °C, lo cual abre posibilidades para aplicaciones en ambientes adversos (alta temperatura) como son aplicaciones industriales (hornos, entre otras) y militares, donde se requiera mantener sus propiedades, en amplios rangos de la temperatura de operación.

- También tienen uso en microelectrónica como un material de empaquetamiento [2].

- Una aplicación de estos compuestos es que a partir del método de precipitación para la obtención de compuestos APA-SALES METÁLICAS se puede tener un polvo precursor cerámico de óxido metálico sinterizable [42].

Muchos artículos de uso comercial se hacen mediante la compresión de polvos apropiados y su posterior sinterización del cuerpo prensado para formar artículos densos y fuertes. En esta práctica es necesario empezar con partículas que puedan prensarse y sinterizarse en un cuerpo relativamente de alta densidad y grano fino. La buena sinterabilidad de polvos cerámicos requiere de un tamaño de partícula fino y de una forma de partícula bastante uniforme. Sin embargo, después de compactar tales polvos el cuerpo crudo contiene partículas de tamaño uniforme pero además pequeños vacíos y una densidad cruda relativamente alta. Estos polvos compactados sinterizan bien.

Tradicionalmente, se pulverizan mezclas de materiales precursores como óxidos metálicos adecuados para obtener un tamaño de partícula fino (menor de 1 μm), fracturando partículas grandes en pequeñas, lo cual produce una distribución amplia de tamaño de partícula y partículas de forma irregular que compactan con vacíos irregulares grandes. Tales materiales tienen que ser sinterizados a temperaturas relativamente altas para consolidar el cuerpo y alcanzar la densidad adecuada.

Se ha practicado también la precipitación química de materiales precursores cerámicos. Aquí las sales solubles en agua del metal o metales de interés se tratan con una base para precipitar los hidróxidos respectivos. Los hidróxidos precipitados, usualmente contienen partículas con altas áreas de superficie, pero la microscopía electrónica muestra que consisten de partículas de forma irregular que no sinterizan bien.

Por lo tanto permanece una necesidad para encontrar un método eficiente de producir fácilmente polvos precursores cerámicos compactibles y sinterizables.

Este trabajo de tesis provee un método mejorado de precipitación de materiales conteniendo metal y oxígeno que puede ser procesado en polvos precursores capaces de ser fácilmente compactados y sinterizados en cuerpos cerámicos fuertes y densos. En este trabajo se da la precipitación del ion metálico divalente zinc, lo cual se puede extender a otros metales divalentes o de valencia mayor de soluciones acuosas con un ácido polimérico (APA). Para esta aplicación los precipitados deben calentarse hasta quemar el material orgánico y dejar cenizas del óxido metálico u otros compuestos que contengan metal y oxígeno. Posteriormente la ceniza se calcina, si es necesario, a una temperatura elevada adecuada para formar el material precursor óxido metálico deseado ó el producto de reacción de dos o más óxidos metálicos. El material calcinado está constituido de una aglomeración frágil de partículas de tamaño fino relativamente uniformes. El producto calcinado puede ser molido para producir una mezcla de partículas muy finas uniformes en tamaño y pueden ser prensadas y sinterizadas en un cuerpo cerámico denso y resistente. Con estos productos se alcanzan densidades mayores del 95%.

APÉNDICE I. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES VALORADAS.

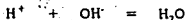
En el análisis volumétrico se aprovechan las reacciones cuantitativas que se verifican entre la sustancia por determinar y un reactivo cuya concentración se conoce exactamente, del volumen empleado de este último para la realización de la reacción precisamente hasta su punto final, se calcula la cantidad de la sustancia que se pretende valorar. Las reacciones que se aplican al análisis volumétrico deben ser conocidas con exactitud, para así poder relacionar el peso de las sustancias reaccionantes con el peso de los productos de la reacción; pues aún cuando en este tipo de análisis lo inmediato es la medición de volúmenes, directamente están relacionados éstos con el peso de sustancias a que son equivalentes. Este sistema analítico, debido a que sus cálculos se basan en los volúmenes de soluciones requeridas en cada reacción, recibe el nombre de Análisis Volumétrico o Volumetría. La reacción debe ser definida y siempre la misma dentro de las variaciones normales de las condiciones analíticas. Otra de las limitaciones que tiene el desarrollo de los métodos volumétricos está en el conocimiento exacto del final de las reacciones; para ello se emplea en la mayor parte de los casos sustancias especiales llamadas "indicadores", cuya misión es advertir cuando la reacción se ha completado.

SOLUCIONES VALORADAS

Las soluciones empleadas en volumetría y cuya concentración debe ser conocida con tanta mayor exactitud cuanto mejores resultados analíticos se desee obtener, reciben el nombre de soluciones valoradas ó soluciones tituladas; su concentración está referida por regla general, al "peso equivalente" de la sustancia activa que tenga disuelto, entendiéndose por peso equivalente, la cantidad en gramos de la sustancia que corresponde a un átomo gramo de hidrógeno. Una solución que contiene por litro el peso equivalente gramo de cualquier compuesto o el elemento recibe la designación de solución normal.

TEORÍA GENERAL DE ACIDIMETRÍA Y ALCALIMETRÍA.

Los métodos volumétricos de alcalimetría y acidimetría tienen como fundamento la acción mutua entre el ácidos y bases, es decir, reacciones de neutralización; mediante soluciones alcalinas de concentración conocida, al hacerlas actuar cuantitativamente sobre soluciones de ácidos, se determina la cantidad de estos (acidimetría), e inversamente, disponiendo de soluciones valoradas de ácidos, se determina la cantidad de sustancias alcalinas (alcalimetría). Estas reacciones de neutralización están basadas en la unión de iones H^+ con iones OH^- , para dar lugar a la formación de agua según la ecuación:



de acuerdo con lo cual, cuando una solución alcalina ha sido neutralizada por una solución ácida, conociendo la cantidad de ácido empleada en la reacción es fácil calcular la cantidad de base que neutralizó, si se tienen en cuenta los pesos equivalentes de uno y de otro compuestos.

El peso equivalente de un ácido es la parte de su peso molecular que corresponde a un átomo de hidrógeno reemplazable. Si el ácido solo tiene un hidrógeno sustituible, o sea cuando se trata de un ácido monobásico, su peso equivalente es su peso molecular (como el HCl)

HCl peso molecular y equivalente = 36.47

Cuando los hidrógenos reemplazables son 2 ó 3, sus pesos equivalentes serán igual a la mitad o a la tercera parte de sus pesos moleculares, respectivamente.

Tratándose de bases, sus pesos equivalentes se obtienen en forma análoga, teniendo en cuenta el número de hidrógenos reemplazables. En el NaOH como solo tiene uno de esos hidroxilos su peso equivalente es igual a su peso molecular.

NaOH peso molecular y peso equivalente = 40.01

Para valorar la solución de NaOH - 0.1N se ocupó una solución de HCl la cual a su vez fue valorada con carbonato de sodio anhidro. Finalmente se vio la cantidad de NaOH para neutralizar el APA.

Un litro de una solución normal de ácido clorhídrico ó cualquier ácido es capaz de neutralizar exactamente el peso equivalente de cualquier base, la cual puede encontrarse en forma ácida o en solución.

Solución 0.1 normal de ácido clorhídrico:

Una solución normal de ácido clorhídrico contiene 36.46 g de HCl por litro; una solución decinormal contendrá por lo tanto 3.646 g por litro. Ahora bien el ácido clorhídrico del comercio es una solución del gas HCl en agua, por lo que no es posible pesar la citada cantidad directamente para diluirla y obtener una solución de normalidad deseada. En este caso se procede a preparar una solución que tenga aproximadamente la concentración que se desea, y después se determina con exactitud su normalidad por titulación con una base. Para saber la cantidad del ácido clorhídrico concentrado del comercio que debe diluirse a fin de obtener una solución decinormal, es necesario conocer su peso específico, y calcular de éste el porcentaje de HCl que contiene. Hay una tabla que indica las concentraciones de ácido clorhídrico en relación con el peso específico de sus soluciones.

El ácido clorhídrico concentrado disponible fue de peso específico 1.185. De tablas: cien partes en peso contienen 36.31 g de HCl y cien partes en volumen corresponden a 43.0 g de HCl. Para preparar un litro de solución decinormal se requieren 3.646 g de HCl, por lo que es necesario calcular el volumen de ácido concentrado que contendrá esa cantidad:

$$X = \frac{3.646 \times 100}{43} = 8.479 \text{ ml.}$$

Es conveniente preparar la solución de manera de que su concentración sea ligeramente superior a la deseada, entonces se medirán 8.7 ml de HCl/ litro de sol.

Posteriormente se titulan las soluciones de HCl - 0.1 N, mediante el siguiente procedimiento:

TITULACIÓN DE SOLUCIONES DE HCl

Con carbonato de sodio anhidro:

1. Secar el carbonato de sodio anhidro a 240 °C por 1/2 hora.
2. Se colocó en un desecador durante 2 hrs, para que adquiriera la temperatura del laboratorio.
3. Pesar porciones de 0.15 a 0.25 g con toda exactitud, colocando cada pesada en un matraz erlenmeyer de 250 ml y disolviéndolas en 50 ml. de agua destilada.
4. Agregar a cada matraz 2 gotas de indicador anaranjado de metilo.
5. Titular dejando caer poco a poco de una bureta la solución ácida cuya normalidad se desea conocer.

Cada gota del ácido al caer en la solución de carbonato, produce una mancha rosada que desaparece por agitación del líquido, en tanto no se ha llegado al final de la reacción, es decir, cuando aún existe carbonato por neutralizar, cerca del punto final la coloración rosada tarda unos instantes en desaparecer, siendo entonces cuando la adición del ácido debe hacerse más lenta y cuidadosa; se procura lavar con el chorro de la pipeta las paredes del matraz, a fin de incorporar a la solución las pequeñas porciones de solución que estén adheridas y que éstas no se substraigan a la titulación. El líquido, que durante la titulación ha permanecido de color amarillo adquiere un tinte naranja ligeramente rosado cuando se ha llegado al final de la titulación.

6. Después de uno a dos minutos se hace la lectura del nivel del líquido en la bureta y se anota el volumen empleado. Este procedimiento se repitió 4 veces. Posteriormente haciendo los cálculos correspondientes resultó que la normalidad del HCl fue de 0.1018 N.

TITULACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE NaOH

El método más común para titular las soluciones de hidróxido de sodio, es el que utiliza una solución valorada de ácido clorhídrico. Para ello se sigue el siguiente procedimiento:

1. Se miden con pipeta volúmenes de 25 ml de la solución alcalina, y se ponen en matraces Erlenmeyer de 250 ml. Cada porción se diluye con 50 ml de agua destilada, hervida y fría.

2. Se emplea el anaranjado de metilo como indicador (2 gotas en cada matraz).

3. Titular con la solución valorada de ácido, puesta en una bureta. Se repite la titulación hasta que la diferencia entre dos operaciones no sea mayor de 0.1 ml.

La normalidad de la solución alcalina se calcula mediante la fórmula conocida:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

en la que N_1 y V_1 representan la normalidad y el volumen respectivamente de la solución de ácido clorhídrico, N_2 es la normalidad buscada de la solución de NaOH y V_2 es el volumen de esa solución empleado en la titulación.

La normalidad del NaOH fue de 0.099 N.

REFERENCIAS

- [1]. HILL R. G., S. A. LABOK, "The influence of polyacrylic acid molecular weight on the fracture of zinc polycarboxylate cements", *Journal of Materials Science*, 26 (1991) 67-64.
- [2]. CASTAÑO V. M., IRENE H. ARITA, JOSÉ SANIGER and HAILIN HO, "Engineering Materials: the Case of Polyelectrolyte Cement", *Advanced Topics in Materials Science and Engineering*; Plenum Press, 1993, pgs. 103-116.
- [3]. HU HAILIN. TESIS: "Estructura y Comportamiento Mecánico de los Compuestos del Acido Poliacrílico con Oxidos Metálicos", 1992.
- [4]. SAADALAH F. A., MOHARRAM M. A. and KH. TAHON, " Study of some of the Factors Affecting de Mechanical Properties of Zinc Polycarboxylate Cement ", *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 32 (5), (1993), 491-499.
- [5]. NAKAMOTO KAZUO, " Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds ", Fourth Edition, John Wiley and Sons, 1986.
- [6]. SAWABY A., M. A. MOHARAM and K. H. TAHON, "Study of the Factors Affecting the Electrical Conductivity of Zinc-Polycarboxylate Cement", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 39, (1990) 1983-1992.
- [7]. BRADEN M. and CLARKE R. L., " Dielectric Properties of Zinc Oxide-Eugenol Type Cements", *J. Dent. Res.*, Vol. 53, (1974), 1263-1267.
- [8]. SMITH, D. C.; " A New Dental Cement ", *Br. Dent. J.*, 125, (1968), 381-384.
- [9]. BRADEN M. and R. L. CLARKE, " Dielectric Properties of Polycarboxylate Cements", *J. Dent. Res.*, Vol. 54, No. 1, (1975), pp. 7-9.
- [10]. PADILLA A., J. L. MARTÍNEZ, A. SÁNCHEZ and V. M. CASTAÑO, " The Effect of Curing Environment upon the Mechanical Properties of Zn-Polyacrylic Acid Cements", *Materials Letters* 12 (1992) 445-447.
- [11]. PROSSER HAVARD J. and ALAN D. WILSON, " Polyelectrolyte Cements", *Dev. Ionic Polym.*, Vol. 1, (1983) 217-267.
- [12]. NICHOLSON J. W., HAWKINS S. J., WASSON E. A., " A Study of the Structure of Zinc Polycarboxylate Dental Cements ", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 4, (1993) 32 - 35.

[13]. SANIGER JOSÉ M., HAILIN HU and V. M. CASTAÑO, " Kinetic Studies of the Dehydration Process for Polyacrylic Acid-Metal Oxide Compounds", *Materials Letters* 15 (1992) 113-117.

[14]. HU HAILIN, SANIGER J., GARCIA-ALEJANDRE J. and CASTAÑO V. M.: " Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies of the Reaction between Polyacrylic Acid and Metal Oxides ", *Materials Letters*, Vol. 12, (1991), pags. 281-285.

[15]. ANZAI MISAKI, KAORU SAITO, TAKAHIKO IMAMURA, HIDEHARU HIROSE, ASAJIRO OHASHI, MASAYOSHI OHASHI and HIROHIKO SEKIMURA. " Studies on the Reactivity of Polyacrylic Acid with Metal Oxides", *J. Nihon Univ. Sch. Dent.*, Vol. 25, No. 1, (1983) 1-10.

[16]. MOHARRAN M. A., ABDEL-HAKEEM NAGWA, SHAHEEN H. and IBRAHIM R. M.; "Infrared Study of the Interaction of Dental Polycarboxylate Cements with Tooth Structure and some Metals"; *Journal of Materials Science*; Vol. 21; (1986); pags. 1681-1687.

[17]. RABIE S. M., A. SAWABY, M.A. MOHARAM, A. M. NASSAR, and K. H. TAHON, "Temperature Dependence of the Reaction between Some Metals Oxides and Polyacrylic Acid", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 41, (1990) 445-453.

[18]. WILSON D. ALAN, " The Nature of the Zinc Polycarboxylate Cement Matrix", *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 16, No. 5, (1982), 549-557.

[19]. NICHOLSON JOHN W. and WILSON ALAN D.; "Thermal Behaviour of Films of Partially Neutralized Poly(acrylic acid). 1: Influence of Metal Ions"; *British Polymer Journal*; Vol. 19; (1987); pags. 67-72.

[20]. FIELDS J. E. and NIELSEN L. E., "Dynamic Mechanical Properties of Some Polymeric Acid Zinc Salts", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 12, (1968), 1041-1051.

[21]. SAWABY A., M. A. MOHARAM and K. H. TAHON, "On the Electrical Conductivity of Dental Zinc Polycarboxylate Cement", *Journal of Materials Science Letters* 7 (1988) 1166-1168.

[22]. OROZCO FERNANDO, "Análisis Químico Cuantitativo", duodécima edición, Editorial Porrúa S. A., 1981.

[23]. HU HAILIN, JOSÉ SANIGER and VÍCTOR M. CASTAÑO, " Characterization of the Mechanical Properties of Polyacrylic Acid-Metal Oxide Concretes"

[24]. CRISP S., PROSSER H. J. and WILSON A. D., " An infra-red spectroscopic study of cement formation between metal oxides and aqueous solutions of poly(acrylic acid)", *J. Mater. Sci.*, Vol. 11, (1976), 36-48.

- [25]. CRISP STEPHEN, PRINGUER MARTIN A., WARDLEWORTH DION and WILSON ALAN D.; "Reactions in Glass Ionomer Cements: II. An Infrared Spectroscopic Study", *J. Dent. Res.*, Vol. 53, No. 6, (1974) 1414-1419.
- [26]. CRISP STEPHEN, BRIANG G. LEWIS and ALAN D. WILSON, "Zinc Polycarboxylate Cements: A Chemical Study of Erosion and Its Relationship to Molecular Structure", *J. Dent. Res.*, Vol. 55, No. 2, (1976) 299-308.
- [27]. PADILLA A., A. VÁZQUEZ and V. M. CASTAÑO, "Synthesis and Characterization of Polyacrylic Acid-Zinc Oxide Composites", *J. Mater. Res.*, Vol. 6, No. 11, Nov 1991, 2452-2456.
- [28]. SMITH D. C., "A review of the zinc polycarboxylate cements", *J. Canad. Dent. Assoc.*, Vol. 37, No. 1, (1971), 22-29.
- [29]. NAKANISHI KOJI and SOLOMON PHILIPPA H., "Infrared Absorption Spectroscopy", Second Edition; Holden-Day, Inc. Tokyo (1969).
- [30]. CHARLES F. BAES, JR. ROBERT E. MESMER, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, 1976.
- [31]. WARRIER A. V. R. and KRISHNAN R. S., *Spectrochim. Acta*, 27 A (1971), 1243.
- [32]. McCLUSKEY, SNYDER R. L. and CONDRAE R. A., "Infrared Spectral Studies of Various Metal Polyacrylates". *Journal of Solid State Chemistry*, 83, (1989) 332-339.
- [33]. SANIGER JOSÉ M., HU H., CASTAÑO VÍCTOR M. and GARCÍA-ALEJANDRE J., "Characterization of the Metal Oxide-Polyacrylic Acid Compounds by Fourier Transform Infrared Spectroscopy" En "Characterization Techniques for the Solid-Solution Interface", (Edt. J.H. Adair, J.A. Casey), American Ceramic Society Inc. (1994) 169-76. Proc. 94th Annual Meeting of the American Ceramic Society. Minneapolis, MN.
- [34]. SUBBARAO E. C., "Solid Electrolytes and their Applications", Plenum Press, New York, EUA (1980).
- [35]. HUANOSTA A., "Mediciones AC en Electrolitos Sólidos Policristalinos", *Revista Mexicana de Física*, Vol. 34, No. 2, (1988), 279-295.
- [36]. SEANOR A. DONALD., "Electrical Properties of Polymers"; Academic Press, Inc; 1982.
- [37]. ROOS MACDONALD J., "Impedance Spectroscopy", Wiley, Chichester, (1987).

- [38]. IRVINE JOHN T. S., SINCLAIR DERECK and WEST ANTHONY R.,
Advanced Materials, 2 (1990) 132-138.
- [39]. JONSCHEER A. K., "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea
Dielectric Press, London 1983.
- [40]. BLYTHE A. R., "Electrical Properties of Polymers";
Cambridge University, Press.
- [41]. BRANDRUP J. and IMMERGUT E. H.; "Polymer Handbook"; Third
Edition; John Wiley & Sons; pgs. VI/210 - VI/211.
- [42]. MICHELI A. L., "Formation of Fine Particles Sinterable
Ceramics Powders; Forming Metals Salt of Polyacrylic Acid,
Calcining, Yttrium and Zirconium Oxides", Patent Number US
4,627,966, Dec. 9, (1986).

BIBLIOGRAFIA

[43]. BARTON J. A., G. M. BRAUER, J. M. ANTONUCCI and M. J. RANEY, "Reinforced Polycarboxylate Cements", *J. Dent. Res.*, Vol. 54, No. 2, (1975) 310-323.

[44]. BRANCO ROGERIO and TROND HEGDAHL, "Physical Properties of Some Zinc Phosphate and Polycarboxylate Cements", *Acta. Odontol. Scand.*, Vol. 41, No. 6, (1983) 349-353.

[45]. CAUSTON B. E. and JOHNSON N. W.; "The Role of Diffusible Ionic Species in the Bonding of Polycarboxylate Cements to Dentine: An in vitro Study"; *J. Dent. Res.*; Vol. 58; (1979); pags. 1383-1393.

[46]. CRISP STEPHEN, JENNINGS MICHAEL A. and WILSON ALAN D.; "A study of temperature changes occurring in setting dental cements"; *Journal of Oral Rehabilitation*; Vol. 5; (1978); pags. 139-144.

[47]. GENES P. G., "Entangled Polymers"; *Physics Today*; (1983); pags. 33-39.

[48]. HILL R. G.; "Relaxation Spectroscopy of Polyalkenoate Cements"; *Journal of Materials Science Letters*; Vol. 8; (1989); pags. 1043-1047.

[49]. MOHARRAM M. A., F. A. SAADALAH, NAGWA ABDEL-HAKEEM and O. M. IBRAHIM, "Effect of certain Additives on the Physical Properties of a Polycarboxylate Cement", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 27, No. 1, (1992), pp. 67-73.

[50]. OSBORNE J. W. and M. S. WOLFF, "The Effect of Powder/Liquid Ratio on the in Vivo Solubility of Polycarboxylate Cement", *J. Prosthet Dent.*, Vol. 66, No. 1, (1991) 49-51.

[51]. STEPHEN CRISP, WILSON ALAN DONALD, "Polycarbonate Cements", UK Patent Application GB 2 012 773 A, (1979).

[52]. TADZHIEV F. Hh., R. ISMATOVA and T. T. ABDIKHODZHAEV, "Using Wollastonite in Electrical Porcelain Bodies", *Glass and Ceramics*, Vol. 44, No. 9-10, (1987), 376-397.

[53]. WILSON A. D. and H. J. PROSSER, "Polyelectrolyte Cements", *Proc. Br. Ceram. Soc.*, No. 31, (1981) 209-220.

[54]. WILSON A. D., "The Chemistry of Dental Cements", *Chem. Sos. Rev.*; Vol. 7; (1975); pags. 265-296.

[55]. KU CHEN C., LIEPINS RAIMOND, "Electrical Properties of Polymers Chemical Principles; Hanser Publishers, 1987.

[56]. J. CARDOSO, R. MONTIEL, L. GONZÁLEZ, A. HUANOSTA and O. MANERO, "The Influence of Pressure-Induced Structural Changes on the Ionic Conductivity of Zwitterionic Polymers", Journal of Polymer Science:Part B: Polymer Physics, Vol. 32, (1994), pags. 359-363.

[57]. HUANOSTA TERA A., "Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis", Revista Mexicana de Física, vol. 38, No. 4, (1992), 677-689.