



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE BaSO_4 Y SU
APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE UN NANOCOMPUESTO POLIMÉRICO A BASE
DE POLIACETAL”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA



TUTOR: DR. OCTAVIO MANERO BRITO. AÑO: 2006.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor, el Dr. Octavio Manero Brito, por su apoyo y confianza. Muchas gracias por brindarme las herramientas necesarias para elaborar esta tesis.

Mi gratitud para el Dr. Antonio Sánchez Solís por su asesoría técnica y consejo oportuno para el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a los miembros del jurado; Dr. Rafael Herrera, Dra. Larissa Alexandrova, Dr. José Saniger, Dr. Humberto Vázquez y al Dr. David Quintanar por sus valiosas sugerencias.

Al la Dra. Mirna Estrada, M.C. Miguel Angel Canseco, Dr. José Guzmán, Ing. Ernesto Sánchez, Dr. Alfredo Maciel y a la Q. Leticia Baños, muchas gracias por las facilidades y participación en el desarrollo de esta tesis.

También, deseo expresar mi gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México por esta invaluable oportunidad y al CONACYT por los fondos otorgados para la realización de este trabajo.

Este trabajo fue realizado en:
Departamento de Reología,
Instituto de Investigación en Materiales,
UNAM.

ABREVIATURAS

Å = ángstrom (10^{-10}m).

(ac) = en medio acuoso.

Ba-EDTA' = complejo que se forma entre el bario y el EDTA en función del pH.

BaHEDTA⁻, BaEDTA²⁻.

DMSO = dimetilsulfóxido ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$).

DMF = dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$).

DSC = calorimetría de barrido diferencial.

DTP = distribución de tamaño de partícula.

EDTA = ácido etilendiamintetracético disódico

EDTA' = [EDTA condicional] especie de EDTA que se forma en función del pH.

Las posibles especies son: H_3EDTA^- , $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, HEDTA^{3-} , EDTA^{4-} .

IR = espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier.

(l) = líquido.

MEB = microscopia electrónica de barrido.

Nano- BaSO_4 = nanopartículas de sulfato de bario.

P(AA) = ácido acrílico.

PEO = poli(óxido de propileno) hidrofílico

PPO = poli(óxido de propileno) hidrofóbico.

POM = polioximetileno.

R-X = difracción de rayos-X

(s) = sólido

S/V = relación superficie/volumen.

TGA = termogravimetría.

XPS = espectroscopia de fotoelectrones por rayos X.

$\Delta G_{\text{superficial}}$ = energía libre superficial.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVOS.....	7
HIPÓTESIS.....	7

Capítulo 1. Generalidades

1.1. SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS	9
1.1. 1 Nanopartículas.....	9
1.1. 2 Precipitación Controlada Homogénea.....	10
1.1. 3 Nucleación y Crecimiento.....	11
1.1. 4 Estructura de la Nanopartícula.....	17
1.1. 5 Relación Superficie-Volumen.....	19
1.1. 6 Adsorción Superficial.....	20
1.1. 7 Tensión Superficial y Distancia Interatómica.....	22
1.1. 8 Estabilidad Coloidal.....	23
1.1. 8. 1 Estabilizadores o ligantes orgánicos (agentes quelantes).....	25
1.1. 8. 2 Proceso de Estabilización Coloidal.....	25
1.2. SÍNTESIS DE NANO-SULFATO DE BARIO	27
1.3. POLÍMEROS.....	30
1.3. 1 Poliacetal.....	31
1.4. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS	37
1.4. 1 Síntesis de Nanocompuestos Poliméricos.....	38
1.4. 1. 2 Radiopacidad del Nanocompuesto.....	39

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

2.1. REACTIVOS QUÍMICOS Y MATERIAS PRIMAS	41
2.2. INSTRUMENTOS Y EQUIPO	46
2.3. PROCEDIMIENTO	48
2.3.1 Preparación de nanopartículas	48
2.3.1.1 Síntesis en medio acuoso.....	48
i. Nano-sulfato de Bario.....	48
ii. Síntesis a diferentes concentraciones de EDTA.....	48
iii. Síntesis en agua no destilada.....	48
2.3.1.2 Síntesis en medio orgánico.....	48
2.3.2 Preparación de nanofibras.....	50
2.3.2.1 Síntesis en medio acuoso.....	50

2.3.2.2 Síntesis en medio orgánico.....	50
2.3.3 Preparación del nanocompuesto	51

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	56
3.1.1 Síntesis en medio acuoso.....	56
3.1.2 Nano-sulfato de Bario (IR, XPS)	56
3.1.3 Efecto del pH (Rx)	62
3.1.4 Mecanismo de formación de los aglomerados.	69
3.1.5 Síntesis en ausencia de EDTA	71
3.1.6 Efecto del EDTA	73
3.1.7 Síntesis en agua no destilada.....	79
3.1.8 Síntesis en medio orgánico	80
3.2 PREPARACIÓN DE NANOFIBRAS	81
3.2.1 Síntesis en medio acuoso	84
3.2.2 Síntesis en medio orgánico.....	89
3.2.2.1 Mecanismo de formación de fibras.....	90
3.2.2.2 Efecto DMSO-H ₂ O	92
Efecto térmico.	94
Análisis térmico (TGA, DSC).	98
3.3 PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS	102
3.3.1Tabla de formulaciones (propiedades mecánicas).....	104
3.4 Perspectivas	107

Capítulo 4. Conclusiones

CONCLUSIONES	109
---------------------------	------------

GLOSARIO	113
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

Síntesis y caracterización de nanopartículas de BaSO₄ y su aplicación en la obtención de un nanocompuesto a base de poliacetal.

RESUMEN

Existe una demanda creciente de partículas con tamaño, forma y distribución controlada. Recientemente, el empleo de estas partículas ha cobrado gran importancia en la producción de nanoestructuras, catalizadores, productos farmacéuticos y biomédicos, en usos electrónicos e industriales debido a las propiedades que presentan ^[1]. No es de sorprender que el interés en la ciencia de partículas finas se haya incrementado considerablemente en los últimos años.

El presente trabajo tiene por objetivo la síntesis de nanopartículas de sulfato de bario (nano-BaSO₄) para producir nanocompuestos poliméricos. El BaSO₄ mejora propiedades mecánicas y físicas del material, es químicamente inerte y presenta un efecto de radiopacidad. Las propiedades físicas y químicas de los nanocompuestos poliméricos dependen del tamaño, forma y composición de la nanopartícula ^[1], así como de su procesamiento. Su método de preparación es un problema importante en la ciencia de materiales.

Se diseñó una ruta de síntesis en medio acuoso y orgánico (dimetilsulfóxido, DMSO) para la obtención de nanopartículas de BaSO₄ de distintas morfologías. Las condiciones de reacción que se modificaron fueron: el pH, el disolvente, el agente complejante o estabilizante (ácido etilendiamintetracético disódico, EDTA y el poliacrilato de sodio) y la concentración molar de los reactivos (sulfato de sodio [SO₄²⁻], cloruro de bario [Ba²⁺] y la relación molar del complejo [EDTA-complejo]/[Ba²⁺]). La presencia del agente estabilizante afecta el crecimiento y la aglomeración (“self-assambled and self-organization”) ^[2] que constituye un mecanismo de agregación ordenada en

la formación de la nanopartícula, clave para la obtención de partículas con diferentes morfologías.

Usando EDTA como agente complejante se obtuvieron nanopartículas esféricas con un diámetro de 50 nm en medio acuoso y anhidro. Las modificaciones en la síntesis usando EDTA en DMSO generaron agregados tipo nanofibra con diámetro de 200 nm. La preparación de las nanofibras fue similar a la de nanoesferas, en la que solamente se varió el tiempo de crecimiento. Las partículas obtenidas fueron caracterizadas por técnicas analíticas y espectroscópicas (Difracción de Rayos-X, R-X, Termogravimetría, TGA*, Calorimetría de Barrido Diferencial, DSC*, Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier, IR, Microscopia Electrónica de Barrido, MEB, Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, XPS*).

Para producir nanocompuestos se usó polioximetileno comercial (“Delrin®”) como matriz polimérica. Las nanopartículas de sulfato de bario y el polímero fueron mezclados por medio de un proceso de extrusión y posteriormente a través del proceso de inyección se obtuvieron las probetas para su caracterización mecánica. El procesamiento de las diferentes formulaciones produce sistemas con propiedades mecánicas mejoradas comparadas con el poliacetil virgen. Este nanocompuesto puede tener aplicaciones biomédicas, como son las válvulas protésicas cardíacas, considerando que es un material biológicamente inerte y radiopaco.

* Por sus siglas en inglés TGA: Thermogravimeter Analyser, DSC: Diferencial Scanning Calorimeter, XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy; también conocido como ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.

Introducción

Las partículas con un arreglo en un conjunto de átomos o moléculas en escala nanométrica (10^{-9} m) son llamadas nanopartículas. La síntesis de nanopartículas de sulfato de bario (nano-BaSO₄), ha recibido una atención considerable por su aplicación en áreas como las cerámicas, pigmentos y aditivos para polímeros [1,2,3,19,21]. Los nanomateriales han sido objeto de enorme interés, debido a que tienen la potencialidad de utilizarse en la industria, la biomedicina y en el campo de la electrónica [10,11].

Es interesante el estudio de las nanopartículas ya que presentan diferencia en propiedades químicas y físicas con respecto a los macrocristales. El número de átomos en las partículas es lo suficientemente pequeño para tener un comportamiento estructural en escala nanométrica y lo suficientemente grande para modificar significativamente las estructuras atómica y electrónica de la partícula, así como la reactividad del material.

Obtener materiales nanoestructurados con dimensiones de unos pocos nanómetros con morfología definida y tamaño uniforme resulta un reto para la química. Esto se debe a la gran energía superficial presente en cualquier sistema formado por materiales con dimensiones pequeñas. La tendencia general que presentan los sistemas nanoestructurados a aglomerarse es el resultado de su propensión a minimizar el exceso de energía libre superficial ($\Delta G_{\text{superficial}}$). La superficie de las nanopartículas puede variar, como es el caso de la síntesis diseñada a partir EDTA disuelta en DMSO, cloruro de bario (BaCl₂) y sulfato de sodio (Na₂SO₄). Su tamaño implica un cambio en las propiedades físicas y químicas. Poseen características no encontradas en iones, átomos, moléculas aisladas o en materiales macroscópicos [21]. La distribución de tamaño de partícula estrecha (DTP) de las partículas precipitadas es el resultado de mecanismos

paralelos y sucesivos. La DTP se afecta principalmente por el primer paso del proceso de cristalización: la nucleación (Fig.1).

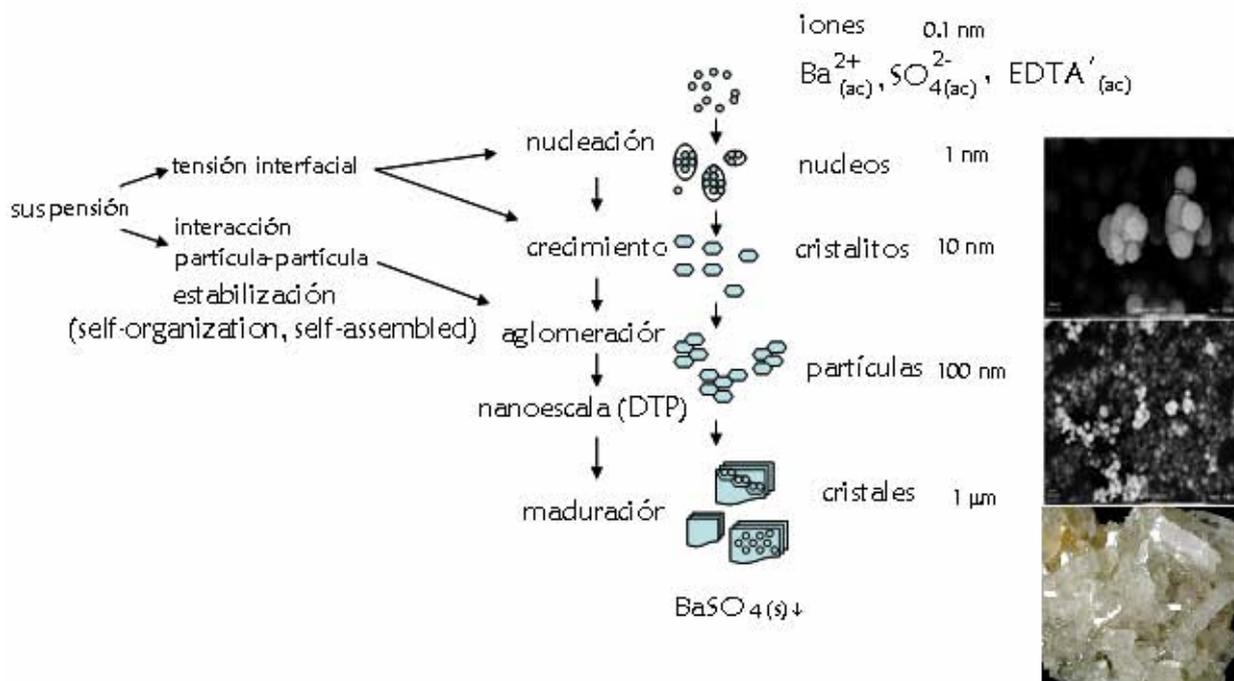
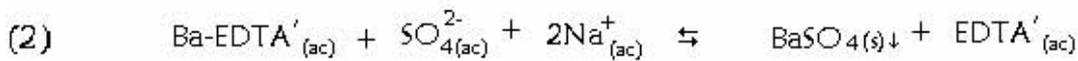
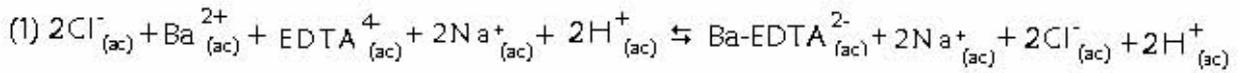


FIG. 1 Mecanismo de formación de partículas de BaSO₄.
Imágenes de MEB en diferentes etapas de crecimiento.

Una representación de la secuencia de reacciones hechas en el experimento se muestra en las reacciones (1) y (2) de la figura 1. En (1) la reacción de cloruro de bario y la sal disódica del EDTA generan una especie Ba-EDTA'. Ba-EDTA' representa la especie que se forma entre el bario y el EDTA dependiendo del pH de la disolución. (1a) representa las posibles especies de EDTA que se pueden formar dependiendo del pH de la disolución (EDTA') y (1b) su efecto en la reacción Ba-EDTA. En (2) ya se ha agregado sulfato de sodio

y como resultado de esto, se forma el precipitado de sulfato de bario y la especie de EDTA que predomine al pH de la reacción. En este punto es importante mencionar que en la reacción (2) la concentración inicial del complejo EDTA' es un factor decisivo en la separación de las fases de nucleación y crecimiento.

En general, el medio de reacción, la variación del pH, temperatura, el agente complejante, la concentración de los reactivos, $[SO_4^{2-}]$, $[Ba^{2+}]$, $[EDTA-complejo]/ [Ba^{2+}]$, el crecimiento y la aglomeración en la formación de la nanopartícula, son factores claves para obtener partículas con diferentes morfologías. Las siguientes imágenes obtenidas a través del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), muestran las nanopartículas sintetizadas durante este trabajo con morfología de fibrillas y esferas (Fig. 2).

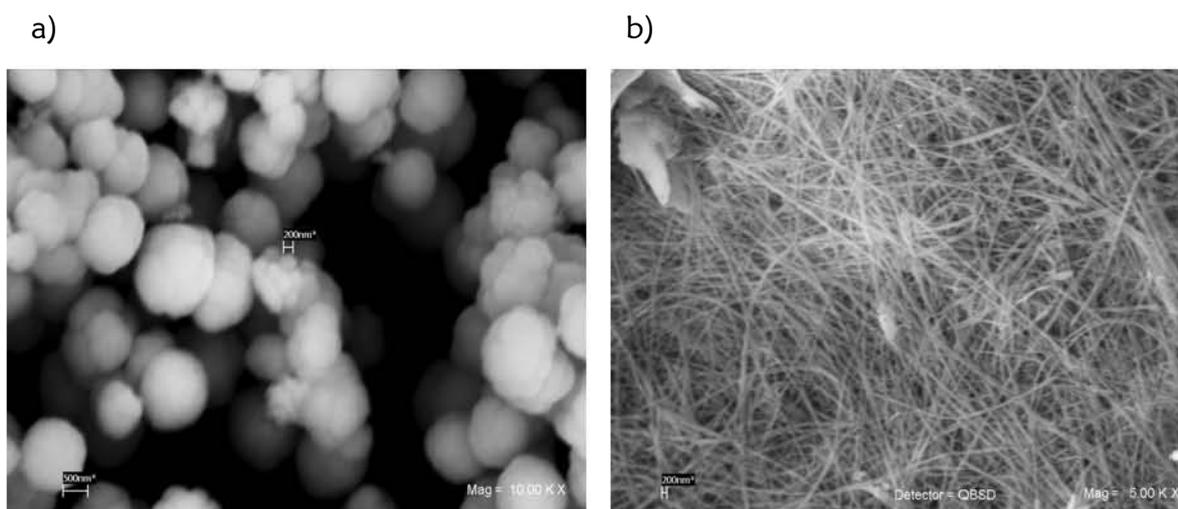


FIG. 2 Morfología de nanopartículas de $BaSO_4$ obtenidas por MEB.
a) Morfología esférica. b) Morfología fibrilar

La precipitación controlada representa un método barato y simple para producir partículas del orden de micras o incluso nanómetros, porque es rápido, operable a temperatura ambiente y no requiere procedimientos e instrumentos costosos. Este procedimiento reduce los costos de producción de nanopartículas y permite mejorar la calidad del producto, en términos de tamaño de partícula.

El objetivo del presente trabajo consistió en sintetizar y controlar la distribución de tamaño y la forma geométrica de las partículas monodispersas, a partir de las diferentes condiciones de reacción para la formación de las nanopartículas. Posteriormente, el nano-BaSO₄ sintetizado se mezcló con el polímero.

En la producción de un nanocompuesto, muchos polímeros tienen aplicaciones biomédicas y en algunas es esencial que el implante sea visible bajo rayos-X (radiopaco). El sulfato de bario ha sido usado como agente radiopaco ya que al estar en contacto con el hueso u otro tejido es inerte ^[3]. En este proyecto se usó como matriz polimérica un poliacetal comercial (Delrin®) y a través de un proceso de extrusión e inyección por moldeo se obtuvieron materiales nanocompuestos.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

OBJETIVO GENERAL

Obtención y caracterización de nanopartículas de sulfato de bario (nano-BaSO₄) para producción de nanocompuestos poliméricos.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- ✚ Determinar las condiciones de reacción para sintetizar nanopartículas de tamaño uniforme con morfología esférica y de fibra.
- ✚ Caracterizar las nanopartículas obtenidas mediante la ruta de síntesis propuesta.
- ✚ Determinar las condiciones del proceso de extrusión e inyección para las mezclas nanopartícula-polímero.
- ✚ Obtener un compuesto polimérico a partir de la nanopartícula sintetizada y el polioximetileno como matriz polimérica.
- ✚ Producir un nanocompuesto a través de un proceso de extrusión-inyección por moldeo.
- ✚ Caracterizar las propiedades mecánicas de los nanomateriales poliméricos obtenidos.

HIPÓTESIS

Las variaciones en las condiciones de reacción son determinantes en la formación de productos químicos. Entonces, la concentración del agente complejante EDTA, el pH y el disolvente en la reacción de síntesis para la producción de partículas de sulfato de Bario, permitirá obtener estructuras con diferentes arquitecturas y tamaño nanométrico.

La mezcla de nanopartículas de BaSO₄ y polioximetileno producirá nanocompuestos poliméricos con propiedades mecánicas superiores y potenciales aplicaciones en el sector biomédico.

1. GENERALIDADES

1. 1 SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS

El interés por los *coloides* conocidos como *monodispersos* no es algo nuevo, sino que surgió a finales del siglo XIX, cuando Faraday descubrió que los colores variados de los *soles* (las suspensiones) de oro, dependían del tamaño de las partículas dispersas (1857) [4]. Posteriormente fueron preparadas diferentes dispersiones de otros elementos coloidales. Ejemplo de ello son los *soles* de sulfuros de La Mer (1948) [5,6]. Algunos compuestos fueron generados con tamaños uniformes y formas diferentes como las partículas de sulfato de bario elipsoidales (1958) [7]. Las partículas esféricas uniformes de selenio (1968) [8] se obtuvieron a partir de sales en solución en presencia de diferentes aditivos. R. Feynman (1959): “The day was not far off when substances could be assembled at the molecular level“, se puede señalar como el punto de partida de la nanotecnología, término que engloba todo producto manufacturado con escala y precisión atómica y/o molecular [9]. Así inicia el estudio por el campo de los coloides bien definidos, generados por precipitación a partir de soluciones homogéneas [10].

1.1.1 NANOPARTÍCULAS

Las partículas en un arreglo o en un conjunto de átomos o moléculas en escala nanométrica (10^{-9} m) son llamadas nanopartículas. Una nanopartícula tiene dimensiones en el régimen nanométrico, es decir un diámetro de 1 a 1000 nm. Un nanómetro equivale a 3-5 átomos alineados en fila [11]. Las nanopartículas son también llamadas coloides, cúmulos o “clusters”, nanoestructuras y partículas ultrafinas.

Las nanopartículas pueden encontrarse en estado sólido (laminares, fibrilares, tubulares, esféricas, etc.), líquido o gaseoso. Ejemplo de ello son: los nanocristales, las gotas en nanoescala y las burbujas de gas atrapadas en nanoporos de nanoestructuras.

En la última década, los nanomateriales han sido objeto de enorme interés. Estos materiales son notables, ya que, por su característica de tamaño extremadamente pequeño, tienen la potencialidad de utilizarse tanto en la industria biomédica como en aplicaciones electrónicas.

El proceso de síntesis de nanopartículas en este trabajo se desarrolló a través del método de precipitación controlada homogénea.

1.1.2 PRECIPITACIÓN CONTROLADA HOMOGÉNEA

Se han desarrollado muchas técnicas para producir óxidos metálicos de diferentes composiciones químicas, tamaño uniforme y variedad de formas. Estos estudios son justificados al reconocer la importancia de estos materiales y sus aplicaciones en diferentes áreas de la tecnología, entre ellas la electrónica, catálisis, pinturas y pigmentos, cerámicos, medicina, etc.

Los procesos generales de síntesis de nanopartículas incluyen los de precipitación, microemulsión, ultrasonificación, métodos electroquímicos, método de sol-gel, depositación química por vapor o mediante reactores químicos.

Numerosas dispersiones coloidales de diferentes partículas, las cuales son uniformes en tamaño, forma y composición pueden prepararse por precipitación controlada homogénea en sistemas cerrados. El punto más significativo de las partículas monodispersas puede ser atribuido a la uniformidad de propiedades

físicoquímicas de cada partícula individual en un sistema disperso ^[12].

Los fenómenos de precipitación involucran la presencia simultánea y rápida de procesos diferentes (fig. 1). Es posible identificar un número de procesos primarios, como la mezcla de los reactantes, la reacción química, la nucleación y el crecimiento de las partículas sólidas. Las partículas primarias que se forman por nucleación del cristal y el crecimiento molecular generan partículas secundarias, las cuales están sujetas a procesos como la aglomeración, agregación y la maduración. Estos procesos pueden cambiar significativamente las propiedades del producto final. La aglomeración constituye un mecanismo de agregación de forma ordenada (self-assambled y self-organization), debido a interacciones específicas en su superficie ^[17,19,21].

El método de precipitación controlada puede reducir el costo de producción de nanopartículas, por ser un método barato y simple para producir partículas de dimensión de unos cuantos micrómetros o incluso nanómetros. Asimismo, puede mejorar la calidad del producto en términos de tamaño promedio de partícula y distribuciones de tamaño de partícula uniformes o estrechas (DTP) ^[2,21]. Existen múltiples factores que ejercen una influencia decisiva sobre la preparación de nanopartículas coloidales monodispersas, dependiendo de cada caso individual.

1.1.3 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

Es un hecho que todos los cristales durante su etapa de síntesis pasan por la etapa de *nano-cristal* (cristalito). Numerosas rutas de síntesis operan bajo diferentes condiciones para generar las nanopartículas. Para producir partículas uniformes es necesario el control de muchas etapas, incluyendo la nucleación y el crecimiento de la partícula.

Son muchas las condiciones para obtener sistemas coloidales monodispersos. La figura 1.1 muestra de manera general el proceso de formación de nanocristales de manera general.

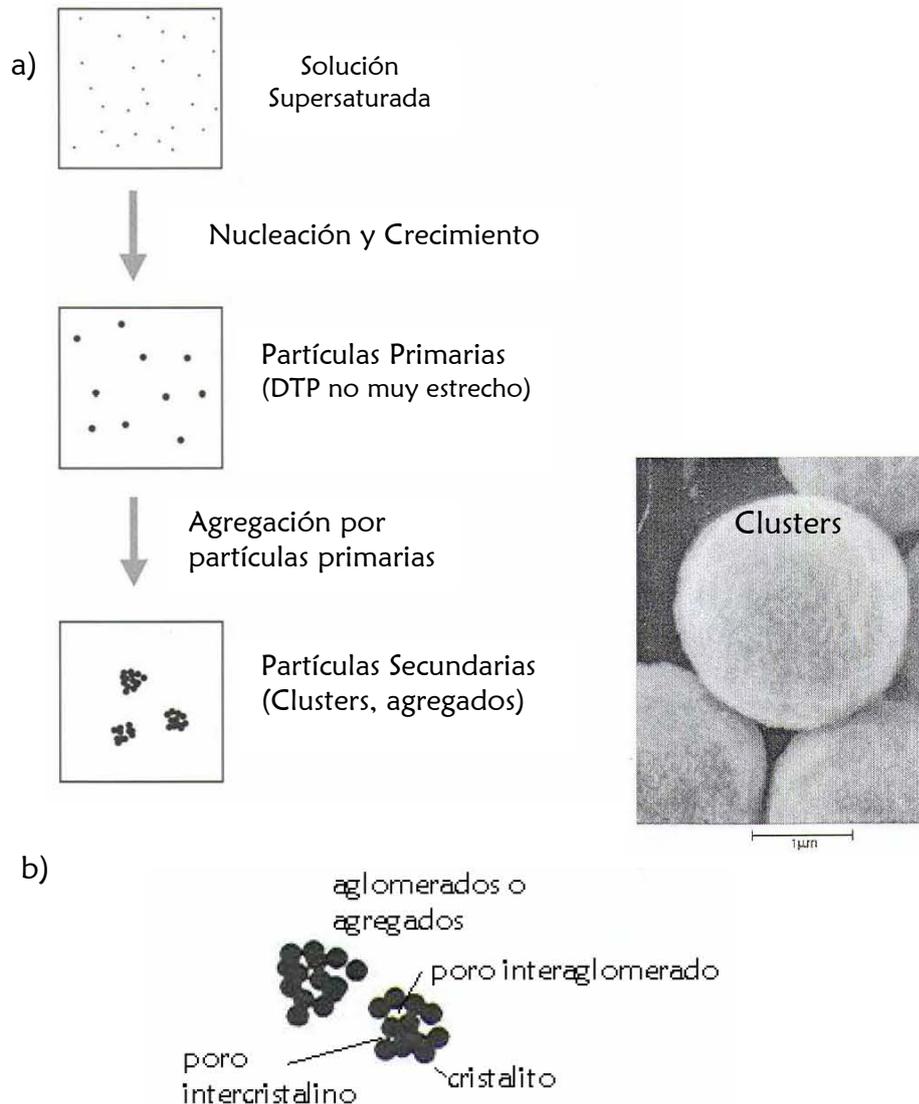


FIG. 1.1. Proceso general de formación de nanopartículas.
a) Representación esquemática la formación de coloides monodispersos. [V. Privaman. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002].
b) Estructura del aglomerado "cluster" [M. Baraton. *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles.* 2003].

La formación comienza con el desarrollo de un *núcleo crítico*. Este núcleo es conformado por fluctuaciones aleatorias de unidades pequeñas, generalmente átomos o moléculas. Una vez formado este núcleo tiene una mayor probabilidad

de crecer y el sistema puede entrar a una etapa de crecimiento. Se requieren altos niveles de sobresaturación para una nucleación homogénea, en este caso el *núcleo crítico* sólo puede generarse por las colisiones al azar de un alto número de cúmulos (clusters) de soluto que se mueven en la solución [17,21]. En una solución, las nanopartículas interactúan con otras en diferentes maneras. Las nanopartículas que se encuentran ampliamente separadas pueden entrar en contacto a través del movimiento Browniano. En adición al movimiento Browniano, las fuerzas electrostáticas, de Van der Waals y los puentes de hidrógeno, pueden hacer que dos nanopartículas giren una con respecto de la otra y colisionen. Evidentemente, bajo ciertas condiciones, las colisiones que resultan en fusión son las que involucran dos nanopartículas en la orientación apropiada para formar una interfase coherente (o semicoherente) [13]. Dependiendo del nivel de sobresaturación, el fenómeno de nucleación es generalmente muy rápido en el proceso de precipitación, ya que la fuerza de gradiente del proceso de nucleación es la sobresaturación local. La intensidad de mezclado juega un papel fundamental en la determinación del mecanismo de precipitación y en consecuencia, determina las propiedades de partícula y la distribución de tamaño (DTP) de cristal. Así, se requieren altos niveles de sobresaturación y un mezclado vigoroso para asegurar la nucleación homogénea como mecanismo dominante [14].

La agregación ocurre por las fuerzas atractivas entre las partículas. Este proceso actúa vía unidades moleculares adsorbidas. Las fuerzas Coulómbicas tienen un intervalo de interacción grande en agua, de modo que estas tienen mayor efecto sobre la agregación de la partícula. Para interacciones cercanas, las cargas de sólidos iónicos se empiezan a hacer significativas y pueden conducir a interacciones atractivas entre las superficies cargadas. Las fuerzas de Van Der Waals están integradas por las fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y las fuerzas de dispersión o de London. Los iones y los dipolos se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas conocidas como fuerzas ion-dipolo. Las fuerzas dipolo-dipolo son fuerzas de atracción que actúan entre moléculas polares. Su

origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb *. Se debe considerar a estas fuerzas como “direccionales”, ya que dirigen a una orientación “preferente” de las moléculas. Las fuerzas de dispersión son fuerzas de atracción que se generan por los dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas. Además de la variación en el tipo, estas fuerzas también tienen intervalos específicos de acción.

Si lo que buscamos es obtener DPT de pocos nanómetros (estrechas), tenemos que limitar este proceso de crecimiento. La DPT principalmente es afectada por el primer paso del proceso de cristalización: la nucleación primaria [17].

La figura 1.2 muestra de manera grafica el esquema del crecimiento de partícula en relación al tiempo basado en los estudios realizados por La Mer^[5,15,16].

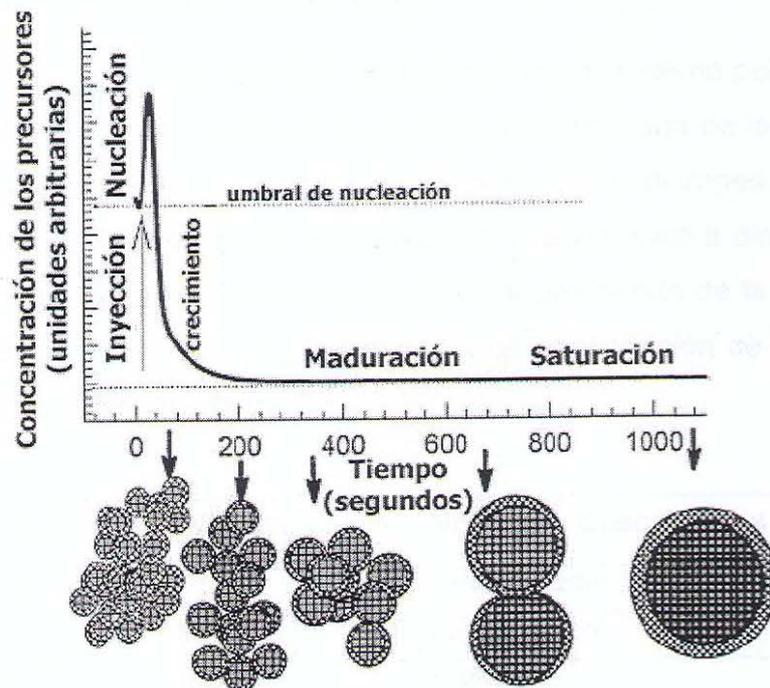


FIG. 1.2. Representación esquemática del crecimiento en el tiempo de partícula. [C. Murray et al. *Annu. Rev. Mater Sci.* 2000].

* $F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1q_2}{r^2}$; también explica las fuerzas ion-dipolo.

La preparación de partículas coloidales “monodispersas” es un término que fue inicialmente propuesto por La Mer^[5,15] y describe el proceso involucrado en la formación de coloides monodispersos, y se refiere al crecimiento de los núcleos en nanopartículas, las cuales son agregadas de manera controlada en coloides uniformes. Consiste en el control de tamaño, DPT, forma y composición uniforme (lo que realmente significa “atómicamente idénticos”^[17]).

La figura 1.3 muestra el diagrama original para el modelo de La Mer: “Teoría de nucleación”. Durante la etapa I no hay precipitación. Cuando la concentración de soluto C (monómero) alcanza la concentración mínima C^*_{min} , la nucleación tiene lugar (etapa II). En esta etapa, la concentración todavía sigue aumentando y luego desciende como consecuencia del consumo de soluto por la nucleación. El proceso de crecimiento del núcleo estable a partir de partículas discretas puede proceder por difusión. Cuando C alcanza la C^*_{min} otra vez, la nucleación termina e inicia la etapa de crecimiento (etapa III) que dura hasta que la concentración de soluto sea lo suficientemente cercana a la solubilidad del nivel de C_s . Existe un balance entre la producción de partículas por la reacción química y el consumo por difusión de los núcleos. El crecimiento posterior continúa a través del proceso de maduración.

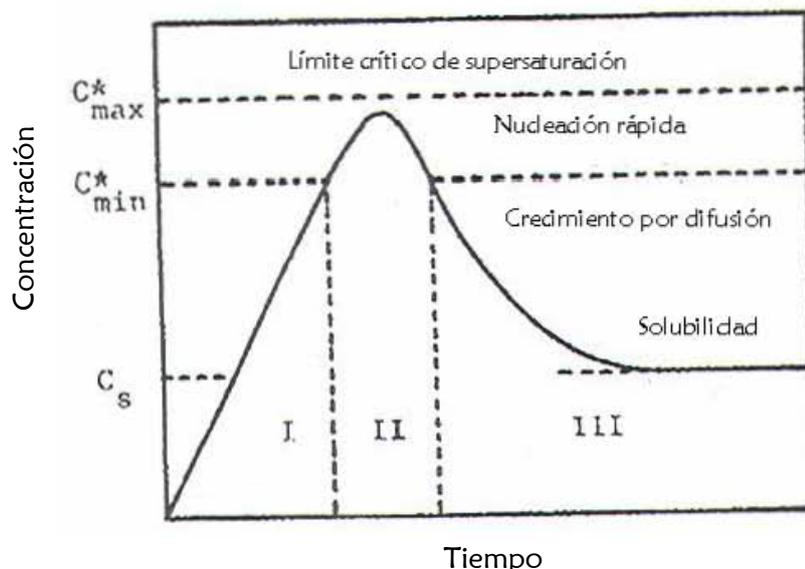


FIG. 1.3. Representación esquemática de la formación de coloides monodispersos. [V. La Mer. *J. Am. Chem. Soc.* 1950].

En el mecanismo llamado maduración tipo Ostwald “ripening” [18], la mayor solubilidad que presentan las pequeñas partículas favorece el crecimiento de las partículas más grandes debido a la dependencia de solubilidad sobre la superficie. Este proceso está relacionado con los equilibrios químicos de los componentes del material que forman la partícula [19]. La relación que existe entre la solubilidad y el tamaño de partícula está dada por la ecuación Ostwald-Freundlich [19]:

$$\ln \frac{S_r}{S_{r\infty}} = \frac{2\gamma M}{r\rho RT} \dots (1)$$

Donde S_r y $S_{r\infty}$ son las solubilidades de las partículas de radio r y de radio más grande $r\infty$, γ es la energía de la interfase sólido/solvente, M es la masa molar, ρ es la densidad del material, R es la constante de los gases, y T la temperatura absoluta.

Esta relación hace evidente la dependencia de la solubilidad de las partículas o cristalitos más pequeños con el inverso de su radio [19].

El primer requerimiento para formar una partícula uniforme es la separación definida entre las fases de nucleación y crecimiento. Es deseable resolver estos requerimientos para la preparación de nanopartículas uniformes y bien definidas. Conocer las propiedades y fenómenos que presentan estas pequeñas partículas aportan mayor información al creciente campo de la nanotecnología.

1.1.4 ESTRUCTURA DE LA NANOPARTÍCULA

Para entender el comportamiento de las nanopartículas en los sistemas requerimos determinar la forma de las nanopartículas (amorfas o de sólo unas celdas unitarias de material cristalino), su fase estable, su reactividad superficial (tendencia a adsorber iones inorgánicos u orgánicos), agregación, propiedades físicas, magnéticas, electrónicas, ópticas, reactividad catalítica dependiente de tamaño, entre otras [20].

Una nanopartícula es claramente cristalina, si tiene un arreglo periódico de átomos. En este caso nos referimos a un nanocristal. Alternativamente una nanopartícula puede ser completamente amorfa, por ejemplo, en el arreglo de átomos, donde faltan partículas en el arreglo periódico natural. El término “nanopartícula” es especialmente utilizado para materiales donde la estructura es intermedia entre un nanocristal y un sólido amorfo o donde el grado de cristalinidad del sólido es incierto. Son pequeñas partículas en donde la periodicidad atómica está perturbada debido a los efectos de superficie.

Las nanopartículas son determinadas por planos atómicos o cúmulos que no son comunes en las superficies de los materiales convencionales. Éste y otro efecto relacionado con el tamaño nos permiten modificar la estabilidad y los cambios cinéticos en la reacción [20]. Su tamaño implica un cambio en las propiedades físicas y químicas. Asimismo poseen características no encontradas en iones, átomos, moléculas aisladas o en materiales macroscópicos [21].

Las formas o maneras en las cuales los ángulos de enlace y la distancia de enlace cambian al crecer los cúmulos moleculares en las nanopartículas aún no se comprenden, así como las formas en las cuales estos cambios varían con el ambiente de la partícula (en solución, en vacío, etc.) [20].

Existen muchos retos sobre estos sólidos en escala nanométrica. Ejemplo

de ello es el estudio de su comportamiento dependiente de tamaño, lo cual cambia la ciencia de materiales y las relaciones del tamaño-propiedad.

La reactividad es también dependiente del tamaño de la nanopartícula. El análisis de la reactividad de las nanopartículas requiere una cuidadosa síntesis de materiales homogéneos y estudios experimentales detallados. Los cúmulos pueden combinarse para formar nanopartículas o aportar al crecimiento de éstas. Estos cúmulos pueden ser estabilizados por absorción de moléculas orgánicas u otros iones ^[20].

La superficie y la interfase son factores importantes para explicar el comportamiento de los nanomateriales. Una fracción muy grande de sus átomos está cerca de la superficie. La estructura de una superficie sobre una nanopartícula puede esencialmente ser distinguida de una superficie equivalente en el cristal macroscópico, si los átomos coordinados son ordenados cuando se crea la superficie. La importancia de la química interfacial de la nanopartícula con sus alrededores debe incrementarse en tanto su tamaño decrece ^[21]. En los nanomateriales, la característica de su tamaño pequeño asegura que algunos átomos, quizás la mitad o más en algunos casos, estén cerca de la interfase. Esta es la condición donde la relación nanopartícula-nanopartícula empieza a ser importante, debido a las complicadas reacciones cinéticas. Muchas de las reacciones químicas toman lugar en las interfases, entre las fronteras de las nanopartículas y sus alrededores. Es interesante su estudio, ya que el número de átomos en las partículas es lo suficientemente pequeño para tener un comportamiento estructural en escala nanométrica y lo suficientemente grande para modificar significativamente las estructuras atómica, electrónica y magnética de la partícula, así como las propiedades físicoquímicas y reactividad del material^[22].

Para conocer más sobre el fenómeno que presenta la superficie del nanomaterial hablemos de su relación con el volumen.

1.1.5 RELACIÓN SUPERFICIE/VOLUMEN.

La relación superficie/volumen también conocida como superficie específica de un material se puede definir con unidades de volumen o de masa (si se conoce la densidad del material). A medida que las dimensiones de las partículas de un material disminuyen, la relación superficie/volumen crece exponencialmente [4].

En la figura 1.4 podemos observar el fenómeno mencionado. Si un cubo de un cristal con aristas de dimensión igual a L , se divide en ocho cubos de arista $L/2$ y a su vez cada cubo se divide en ocho tendremos un volumen inicial de L^3 , que será el mismo para cada cubo, mientras que su superficie en cada cara es L^2 , es decir la superficie total es seis veces L^2 .

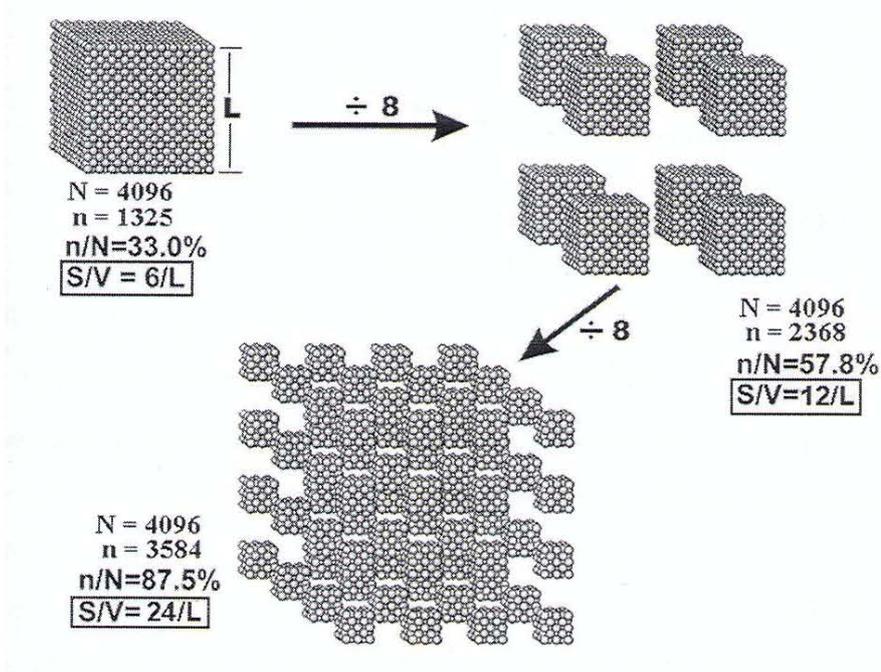


FIG. 1.4 Representación esquemática que muestra el aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula. N es el número total de átomos, n es el número total de átomos en la superficie y L es la longitud inicial de la arista del cubo de partida. [G. Rodríguez, 2004].

Ahora, si graficamos la relación superficie volumen contra tamaño de partícula, obtendremos el siguiente comportamiento (Fig.1.5):

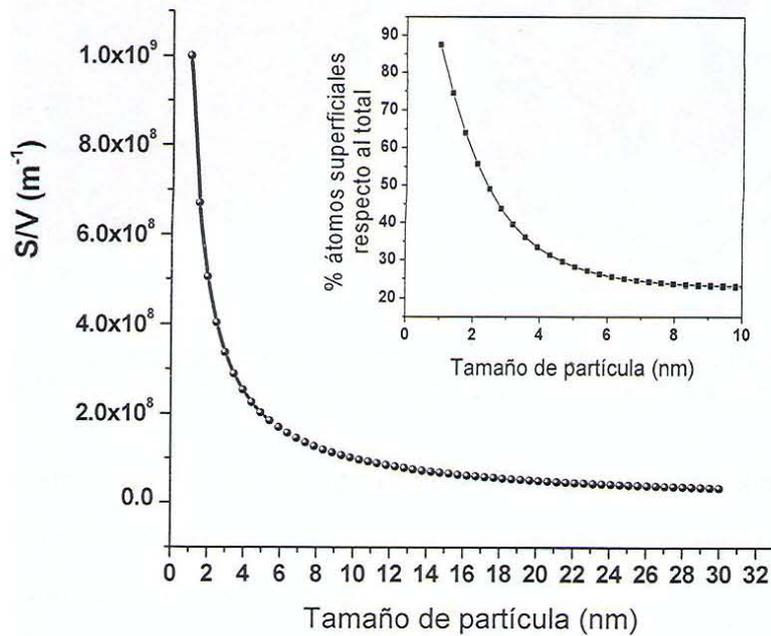


FIG. 1.5 Representación gráfica del aumento exponencial de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula. Gráfica insertada: ejemplo de la variación del % átomos en la superficie en relación con el tamaño de la partícula. [G. Rodríguez, 2004].

Esto explica la gran importancia que adquieren los fenómenos de superficie en materiales con dimensiones nanométricas. Una consecuencia de este comportamiento es un aumento considerable de la energía libre superficial.

1.1.6 ADSORCIÓN SUPERFICIAL

La energía libre superficial depende directamente del área superficial. En la siguiente ecuación se puede observar la relación que guarda con el área de la partícula [23]:

$$\Delta G_{\text{superficial}} = 2\sigma A \dots (2)$$

Donde $\Delta G_{\text{superficial}}$ es la energía libre superficial, σ° es la tensión superficial y A es el área superficial. La ecuación explica la tendencia natural de los coloides a aumentar su tamaño.

Las partículas pequeñas tienden a adsorber iones de la solución en su superficie. La adsorción involucra iones que constituyen el material o puede involucrar otros iones. La fuerza motora o directriz para que se genere el fenómeno de adsorción es la reducción de la energía superficial (determinante en el crecimiento del cristal). Zhang y cols. [24] (1999) sugieren que la afinidad de la superficie de las partículas pequeñas con los iones en solución (a concentraciones por debajo de la saturación de la superficie) debe ser dependiente del tamaño. La adsorción está favorecida en partículas pequeñas [24].

Una superficie está definida como una capa o lámina atómica que consiste en iones con geometrías coordinadas modificadas. Existe una región que comienza cerca de esta zona superficial, descrita anteriormente con una estructura equivalente a un cristal macroscópico. La energía total de la partícula pequeña puede ser descrita por la siguiente ecuación [20]:

$$E_{(\text{partícula pequeña})} = E_{(\text{masa+región cercana a la superficie})} + E_{(\text{superficie})} \dots (3)$$

En comparación, si consideramos una partícula lo suficientemente pequeña (nanopartículas) que su interior consista en la región cercana a la superficie, la energía total puede ser descrita como:

$$E_{(\text{nanopartícula})} = E_{(\text{región cercana a la superficial})} + E_{(\text{superficie})} \dots (4)$$

Para muchos materiales, $E_{(\text{superficie})} > E_{(\text{región cercana a la superficie})} > E_{(\text{masa})}$. Entonces la energía total de un mol de nanopartículas es más grande que un mol de partículas pequeñas (razón por la que los cristales crecen). La contribución de la energía de la superficie es definida como una cantidad de “exceso”. La energía/mol de las nanopartículas menos la energía/mol del material en masa es

igual al exceso de energía/mol debida a la superficie. Al normalizar el área superficial, obtenemos la cantidad conocida como la energía superficial (energía de la superficie) [17,20].

1.1.7 TENSIÓN SUPERFICIAL Y DISTANCIA INTERATÓMICA.

Los fenómenos de tensión superficial están relacionados con la estabilidad de fase, morfología, desarrollo, nucleación, crecimiento, etc., de los materiales nanocristalinos.

El término energía libre superficial (ecuación 2) es definido como el trabajo reversible realizado en la creación de una nueva superficie por unidad de área. Cuando se crea una nueva superficie, es imposible mantener la configuración espacial de los átomos superficiales exactamente igual a la configuración del material en masa. Los átomos de la superficie tratarán de reorganizarse de modo que la energía total del cristal sea reducida al mínimo. La deformación superficial (*“surface strain”*) se refiere al desplazamiento relativo de las posiciones de los átomos de la superficie a partir de su estado de mínima energía. El esfuerzo superficial (*“surface stress”*) es la fuerza ejercida por unidad de longitud en el borde de una superficie por los átomos de la superficie (en líquidos, esta fuerza es la tensión superficial) [20].

La tensión superficial causa distancias interatómicas más cortas. Por otro lado, si la formación de uniones o enlaces sobre la superficie no es energéticamente favorecida, los átomos se repelen y se genera una tensión superficial comprensiva. Esto incrementa las distancias interatómicas sobre la superficie. El rearrreglo de los átomos superficiales que generan una disposición de átomos completamente diferente en la superficie en comparación con la estructura macroscópica se llama *reconstrucción superficial*. La reconstrucción siempre debe estar por debajo o ser menor a la energía libre total del sistema [20].

1.1.8 ESTABILIDAD COLOIDAL

El concepto de tamaño y estabilidad de fase están íntimamente relacionados con el diámetro de partícula y la energía superficial. Esto significa que factores que modifican la energía superficial pueden cambiar las transiciones de fase. Cada fase presente en el sistema es la fase estable en la condición de especificidad (la temperatura, la presión, los parámetros geométricos, y las composiciones de solución). Las dimensiones geométricas influyen fuertemente en la estabilidad de las fases en polvos finos. A diferentes tamaños, las nanopartículas se pueden presentar como fases diferentes con estructuras diferentes. Por ejemplo, un mineral precipitado a partir de una solución acuosa diluida puede formar nanocristales polimorfos, en relación con la fase macroscópica estable, debido a su más baja energía superficial. Sin embargo la adición de compuestos que ligan o unen iones superficiales y la disminución de la energía superficial (energía interfacial) de la fase macroscópica estable podría conducir su precipitación. Así, una nanopartícula podría cambiar de una estructura (y el conjunto de propiedades físicas, magnéticas, y ópticas) a otra en respuesta al cambio de la solución química (si la barrera de activación para la transformación es pequeña) [20].

Las moléculas y las partículas en una solución se encuentran sometidas a interacciones entre ellas (atractivas + repulsivas). Las fuerzas atractivas dependen de la naturaleza química, el tamaño y forma del material en solución [25]. Las fuerzas repulsivas entre las partículas tienen una naturaleza electrostática y dependen de la densidad de carga en la superficie de la partícula y del espesor de su capa eléctrica. De tal manera que para volver estable a la partícula deben predominar las fuerzas repulsivas, lo cual se puede lograr de la siguientes maneras [2,9,10,22] (Fig 1.6):

-
- I. Añadiendo sustancias capaces de absorberse en la superficie de la partícula, modificando la densidad de carga (repulsión eléctrica).
 - II. Con impedimentos estéricos por absorción de moléculas suficientemente grandes como para evitar el contacto entre partículas. Generalmente se emplean los polímeros de mediano y alto peso molecular.
 - III. Con impedimentos electrostéricos. Ejemplo de ello son los compuestos poliméricos funcionalizados con grupos capaces de disociarse generando cargas.

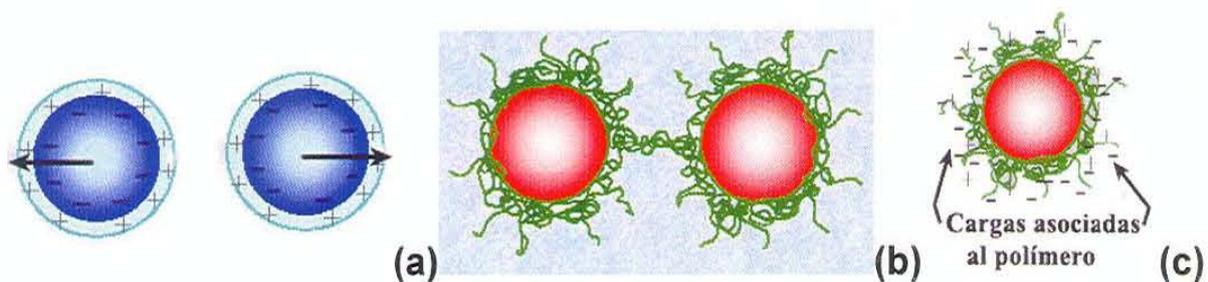


FIG. 1.6 Representación de la estabilización coloidal.
(a) Modificación de carga en la superficie del coloide.
(b) Impedimentos estéricos. (c) Impedimentos electrostéricos.

El uso de agentes modificadores de superficie reduce el proceso de crecimiento. La función de estos modificadores es la de interactuar con las valencias de átomos en la superficie de la partícula formando especies más estables. Se han usado muchos compuestos como agentes modificadores de superficie que muchas veces no solo cumplen la función de estabilizador, sino que también se utilizan como moduladores del comportamiento físico y químico del material ^[21].

1.1.8.1 Estabilizadores o ligantes orgánicos (agentes quelantes)

Los ligantes (moléculas o iones que rodean al metal en un ion complejo) tienen la capacidad de sujetar al átomo de un metal como una pinza (del griego *κελε*, pinza) [26]. Existe una gran variedad de ellos:

- 📖 Hidroxicarboxilatos
- 📖 Aminopolicarboxilatos: Son fuertes agentes quelantes y entre ellos el más común es indudablemente el ácido etilendiamino tetracético
- 📖 Polifosfatos
- 📖 Fosfonatos
- 📖 Policarboxilatos o poliacrilatos: Se producen por polimerización del ácido acrílico, P(AA) (Fig. 1.7) o de la mezcla de ácido acrílico y ácido maleico, P(AA-MA). No son acomplejantes sino buenos dispersantes.

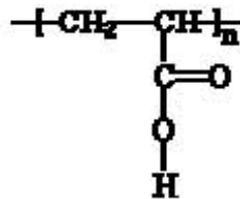


FIG. 1.7 Estructura química del ácido acrílico P(AA).

El papel de estos compuestos orgánicos y otros ligantes superficiales en el control de la estabilidad del proceso de obtención de partículas nanométricas se describe a continuación:

1.1.8.2 Proceso de Estabilización Coloidal

El crecimiento de un cristal depende de la energía libre superficial, la cual es efectivamente proporcional a la densidad de los iones de la superficie bajo coordinación. La persistencia del diámetro de un nanocristal, a pesar de la

enorme fuerza (directriz) de crecimiento de un cristal, sugiere que el subsiguiente crecimiento del cristal es inhibido por algún mecanismo. Una posible explicación es que los iones superficiales no coordinados son cubiertos por ligantes orgánicos [27]. Esta estrategia ha sido usada para limitar el crecimiento del cristal en la síntesis.

Cuando se forma una superficie, el ordenamiento de los átomos coordinados permite distinguir la estructura de la superficie de una nanopartícula de la superficie de un cristal macroscópico. Al disminuir el tamaño de la partícula se incrementa la importancia de las interacciones entre la interfase de la nanopartícula y sus alrededores.

Algunos inhibidores orgánicos tienen efectos profundos en la inhibición nucleación/crecimiento del cristal [28]. La inhibición es causada por adsorción en los sitios de crecimiento o por incorporación en la red cristalina "*lattice*" de tal manera que distorsionan al cristal. Ya que los inhibidores orgánicos son generalmente poliácidos débiles, su especificidad en solución es sensible a la temperatura, a la fuerza iónica, la variación del pH y a las concentraciones (composición iónica) de la solución. De igual manera estos factores también tienen una fuerte influencia sobre el efecto de inhibición. Por lo tanto la eficiencia del inhibidor está relacionada con la solución química [28].

Los problemas de cómo obtener partículas coloidales monodispersas y el control de las condiciones de reacción, no sólo se presenta en el campo de la fisicoquímica, sino también en la industria de la catálisis, cerámicos, pigmentos, farmacéutica, emulsiones fotográficas, polimérica, etc.

1.2 SÍNTESIS DEL NANO SULFATO DE BARIO

La preparación de sulfato de bario (BaSO_4), ha recibido una atención considerable por sus propiedades de ser químicamente inerte, transparente, tener dureza relativamente baja (aprox. tres en la escala de Mohs), por su brillo, propiedad nucleante, insolubilidad y resistencia a la radiación ultravioleta. Tienen aplicaciones en áreas como son las cerámicas, pigmentos (recubrimientos, pinturas, tintas, etc.) y aditivos para los polímeros.

Como relleno de materiales poliméricos puede mejorar propiedades como la resistencia de impacto, resistencia química, resistencia al calor, la estabilidad dimensional y el esfuerzo a la tensión. Estos materiales presentan densidad baja, elevada capacidad aislante, la conductividad térmica baja y además son opacos a los rayos-X ^[29].

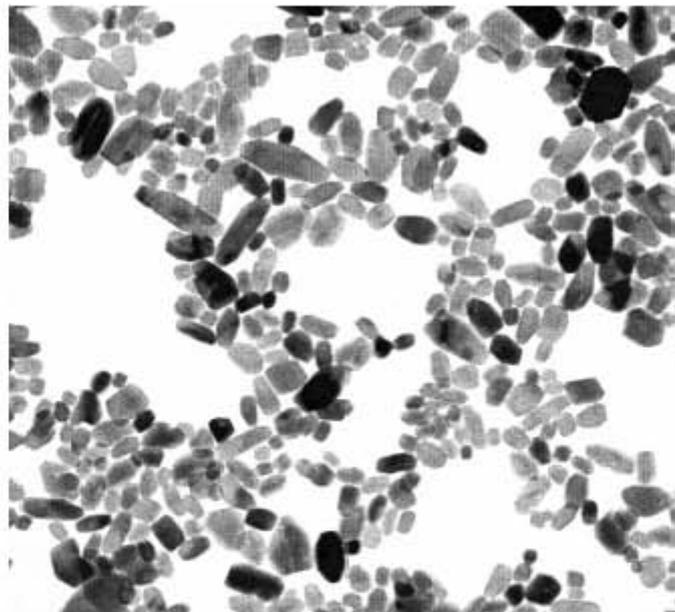


Fig. 1.8 Muestra comercial de BaSO_4 ^[30].

Se han publicado diversos artículos para la síntesis del BaSO₄ a través de diferentes métodos. A continuación se enlistan (tabla 1.1):

TABLA 1.1 Métodos reportados para la síntesis de BaSO₄.

Título	Síntesis del Artículo	Año	Referencia
Homogeneous nucleation in barium sulphate precipitation [5].	Precipitación en presencia de fosfatos y ácido sulfúrico.	1961	A. Nielsen. <i>Acta Chem. Scand.</i> , 15 (2), 441-442 (1961).
Prediction of BaSO ₄ Precipitation in the presence and absence of a polymeric inhibitor: phosphino-polycarboxylic acid [28].	Precipitación en presencia de agentes estabilizantes poliméricos.	1991	S. Black, L. Bromley, D. Cottier, R. Davey. <i>J. Chem. Soc., Faraday Discuss.</i> , 87, 3409-3414 (1991).
Preparation of BaSO ₄ nanoparticles in non-ionic w/o micro emulsions [31].	Precipitación en microemulsiones de Triton X-100/n-hexanol ciclohexano/agua.	1996	L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao. <i>J. of Colloids and Surfaces.</i> 117-126, (1996).
Synthesis of nanosized BaSO ₄ particles with a membrane reactor: Effects of operating parameters on particles [32].	Ultrafiltración de una solución de NaSO ₄ en otra de BaCl ₂ a través de una membrana.	2002	J. Zhiqian, L. Zhongzhou. <i>J. of Membrane Sci.</i> , 153-161, (2002).
Process Intensification: Precipitation of Barium Sulfate Using a Spinning Disk Reactor [33].	Precipitación en un reactor de disco giratorio.	2002	L. M. Cafiero, G. Baffi, A. Chianese, and R. J. Jachuck. <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 41(21), 5240-5246, (2002).
Experimental Investigation into the Influence of mixing on nanoparticle precipitation [34].	Precipitación por medio de un equipo mezclador de las soluciones de bario y sulfato.	2002	H.C. Schwarzer and W. Peukert. <i>Chem. Eng. Technol.</i> , 25, 657-661, (2002).

Morphology and internal structure of barium sulfate-derivation of a new growth mechanism [27].	Precipitación a través de un reactor de mezclado.	2004	B. Judat, M. Kind. <i>J. of Colloid and Interface Sci.</i> , 269, 341-353 (2004).
Self-assemblies of the different morphology ultra fine barium sulfate in situ interface [35].	Precipitación de fibras en un sistema heterogéneo hexano/agua.	2003	X. Song, S. Sun, W. Fan, Z. Yin. <i>Mater. Lett.</i> , 3026-3030 (2003).
Surfactant self-assembly at the barite-solution interface [36].	Precipitación en presencia de un agente surfactante: bromuro de trimetilamonio.	2003	D. Bokern, W. Ducker, K. Hunter. <i>Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects</i> 229, 43-53 (2003).
Preparation of BaSO ₄ nanocrystals by controlled precipitation [1].	Precipitación en presencia de EDTA.	2003	J. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun. <i>China Particuology</i> , 1 (3), 134-136 (2003).
Growth and self-assembly of BaSO ₄ and BaCrO ₄ nanofibers toward hierarchical and repetitive superstructures by polymer-controlled mineralization reactions [2].	Precipitación de nanofibras en presencia de un polímero: poli(acrilato de sodio).	2003	S. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, J. Hartman. <i>Nanolett.</i> , 3 (3), 379-382 (2003).
Morphology control of barium sulfate by PEO-PPO-PEO as crystal growth modifier [37].	Precipitación en presencia de un copolímero a base de poli(óxido de propileno).	2005	F. Wang, G. Xu, Z. Zheng. <i>Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects</i> 259, 151-154 (2005).

La síntesis propuesta en este proyecto de investigación para la obtención de nanopartículas, consiste en la precipitación controlada en sistemas homogéneos, con aspectos que son característicos de los sistemas coloidales monodispersos.

1.3 POLÍMEROS

Las propiedades de los polímeros no sólo están relacionadas con su naturaleza química, sino también con factores tales como la distribución y magnitud de la cristalinidad (pueden existir polímeros que sean totalmente amorfos pero no hay polímeros totalmente cristalinos), la distribución de longitudes de cadena, la naturaleza y cantidades de aditivos, por nombrar unos cuantos. Estos factores modifican en alguna medida sus propiedades físicas y químicas tales como resistencia al desgarre, resistencia química, dureza, flamabilidad, etc. [38].

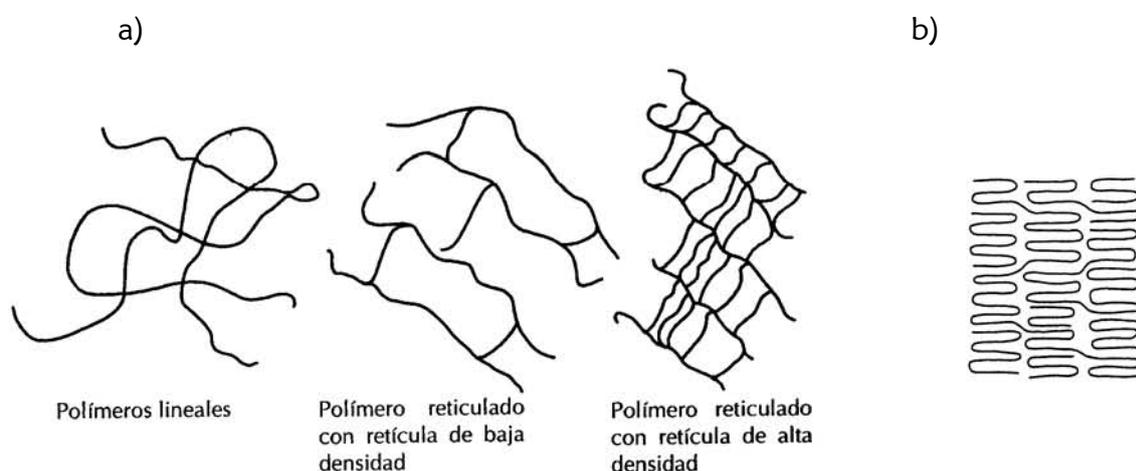


FIG. 1.9 a) Representación de un polímero amorfo y las estructuras que pueden tener según su ramificación molecular. b) Representación de una estructura cristalina y ordenada. [R. Seymour. Introduction to Polymer Chemistry. 1971]

El polímero fundido puede cristalizar formando dos regiones: la región cristalina y la amorfa (Fig. 3.1). En la región amorfa las cadenas se enmarañan en completo desorden, mientras que en la región cristalina las cadenas están dobladas varias veces en zig-zag y se encuentran alineadas formando agrupaciones llamadas *cristalitos*. El número y el tamaño, así como la proporción de material amorfo, puede controlarse mediante la velocidad de enfriamiento. El

enfriamiento rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad. Los cristalitas también pueden agruparse generando *fibrilas o lamelas* y su formación depende de factores como la flexibilidad de las cadenas y las interacciones entre ellas, el peso molecular, la velocidad de enfriamiento y en muchos casos el tipo de esfuerzo a que se somete el material durante el procesamiento.

La velocidad de cristalización depende de factores como la flexibilidad de las cadenas poliméricas, las condiciones de la cristalización y el grado o porcentaje de cristalización ^[38].

Existen dos factores estructurales que favorecen la cristalización en polímeros:

- La regularidad de la estructura molecular que hace posible el acomodamiento de las moléculas en una red cristalina.
- La polaridad de las moléculas. Esta aumenta la atracción entre cadenas adyacentes y en consecuencia la atracción que tiende a colocarlas ordenadamente en el cristal y a mantenerlas firmemente en él ^[39].

Los polímeros son materiales viscoelásticos y sus propiedades dependerán de la temperatura (T_g), las moléculas de agua adsorbidas o la humedad, entre otras, y sus propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros polímeros (mezclas o copolímeros), así como mediante variantes en los procesos de transformación.

1.3.1 POLIACETAL

En 1956 se inició la producción comercial de polioximetileno (POM), también llamado resina acetálica, acetal, poliacetal, poliformaldehído, poliformal

y polióxido de metileno. Desde los años 20 se han realizado estudios por H. Staudinger y W. Ken, sobre la polimerización del formaldehído. Desafortunadamente no consiguieron obtener productos con estabilidad y el grado de polimerización no fue suficiente para que tuvieran un uso práctico [38]. Comercializado en 1960, la compañía Du Pont produce el primer homopolímero de acetal, térmicamente estable, obtenido a partir del formaldehído y denominado con la marca “Delrin”. Por otro lado, la compañía Celanese inició la producción de acetales bajo el nombre de “Celcon”. Posteriormente en 1962 Hoechst desarrolla su propio acetal bajo el nombre comercial de “Hostaform”. En consecuencia, en 1963 Celanese desarrolla junto con compañías japonesas el copolímero acetal denominado “Kematal”, y en 1970 la compañía BASF en unión con DEGUSSA, fabrica un copolímero acetal bajo el nombre de “Ultraform” [40].

El poliacetal tiene sus aplicaciones más importantes dentro de los siguientes sectores: [40,41]

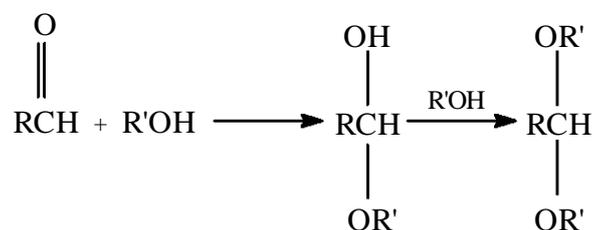
TABLA 1.2 Aplicaciones del POM

● <i>Ingeniería mecánica</i>	Relojes, rodillos, cojinetes, ruedas dentadas, impulsores de bombas, placas para cintas o bandas transportadoras, etc.
● <i>Artículos del Hogar</i>	Válvulas, engranajes, partes de bombas, componentes de juguetes mecánicos, cierres para ropa, partes de teléfono, etc.
● <i>Equipo de Oficina</i>	Partes en general de máquinas, piezas de resorte y de pantalla, bobinas, rodillos de rebobinado para las cintas de radio y de video, piezas de precisión y medidas de control.
● <i>Automotriz</i>	Cinturones de seguridad, engranaje de dirección, partes funcionales en la calefacción, ventilación y sección de refrigeración, manijas de puerta, partes del tablero, etc.
● <i>Sección de instalación y Bombeo</i>	Recipientes de baja presión, montajes para los baños, cubiertas de los cuartos de baño, regaderas y bisagras.

Estos polímeros tienen excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas debido a sus cadenas rígidas en la base polimérica. Son utilizados comúnmente como materias primas en implantes [42].

El polioximetileno también conocido comercialmente como “Delrin®”, es un polímero altamente cristalino (75-80%) [45], con un peso molecular > 20,000 g/mol, excelentes propiedades mecánicas (deformación y fatiga) y un material térmicamente inestable que se descompone para producir formaldehído gaseoso. Muestra una alta resistencia a la mayoría de las sustancias químicas [43]. Es un polímero termoplástico estable y resistente a los solventes orgánicos (excepto fenoles), con una temperatura de 110-120 °C de trabajo máximo y un bajo valor de fricción, pero tiene baja resistencia a las bases y ácidos [44].

La reacción de adición-sustitución de un aldehído con alcohol para formar un acetal es una reacción con alto rendimiento y conversión de elevado peso molecular [45].



El formaldehído es un monómero muy importante porque forma polímeros que tienen una combinación de propiedades físicas y mecánicas que los hacen atractivos comercialmente.

Numerosos métodos han sido empleados para preparar polioximetileno. Uno de ellos es la condensación del formaldehído gaseoso sobre una superficie fría en presencia de iniciadores como alcóxidos y alquilos metálicos, ácidos de Lewis y HCl [45]. Las materias primas para su fabricación son el formaldehído, trioxano y pequeñas cantidades de óxido de etileno.

El formaldehído se obtiene a partir del metanol, mediante la vaporización del metanol mezclado con aire, pasándolo sobre una cama de catalizador metálico entre 300 y 600 °C. En el proceso se pierde agua y la mezcla se alimenta a una columna de destilación fraccionada, donde se separa el formaldehído puro y de una solución de formaldehído con agua (formalina) y algo de metanol. Esta solución se recicla para obtener más formaldehído [57]. Cuando la destilación se realiza en soluciones concentradas de formaldehído, en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, se obtiene trioxano, sustancia que también se utiliza para la fabricación de acetal (Fig. 1.9).

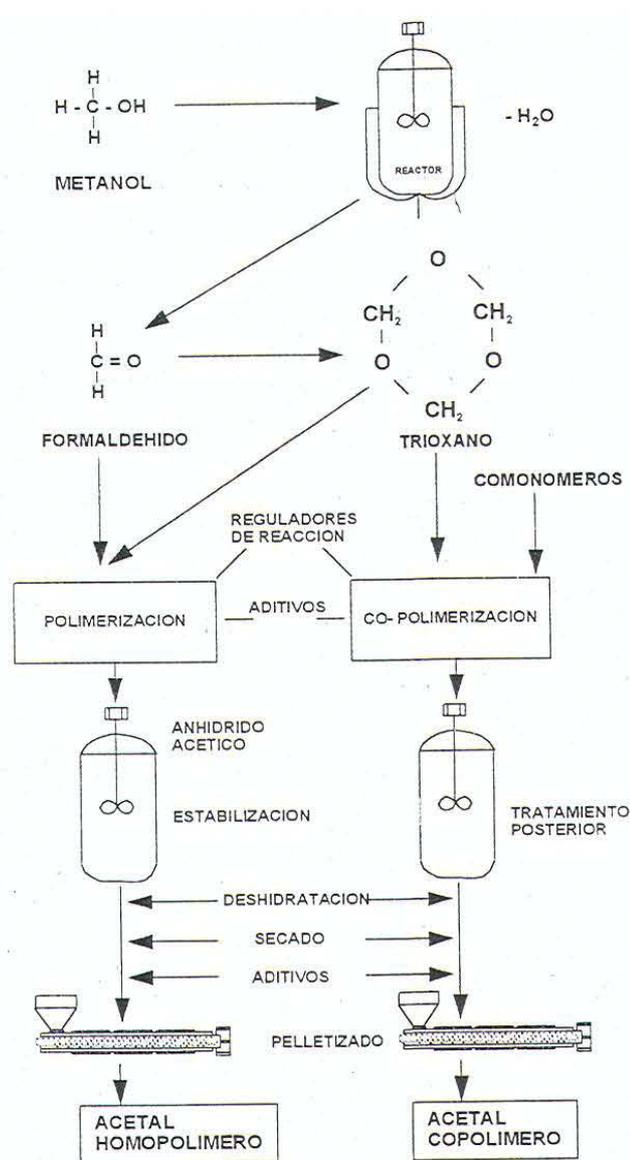
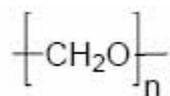


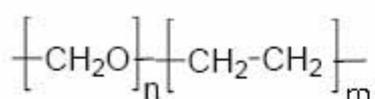
FIG. 1.9 Diagrama de obtención de acetal homopolímero y copolímero [57].

Dependiendo de su estructura química, los acetales se clasifican en ^[53]:

◆ Homopolímeros: Son obtenidos directamente del formaldehído, su cadena polimérica consiste en la múltiple repetición de unidades de un solo tipo de monómero (misma molécula).



◆ Copolímeros: Se obtienen a partir de formaldehído y óxido de etileno (formados por unidades de repetición distintas), se caracteriza al igual que el homopolímero, en presentar la unidad $[\text{CH}_2\text{-O}]$ repetida “n” veces. La diferencia es que incluye una molécula de unión carbón-carbón, insertada en centros determinados al azar a lo largo de la cadena, rompiendo las uniones de carbón-oxígeno de la cadena acetálica. La unión carbón - carbón es muy resistente a la degradación térmica y al ataque químico y por esta razón posee una mayor estabilidad molecular que el homopolímero.



La ruta de DuPont para la producción del poliacetal homopolímero a través de una reacción de condensación (eliminación de moléculas sencillas como el agua) de los monómeros bifuncionales o polifuncionales se muestra en la fig. 1.10. La reacción de terminación ocurre mediante una condensación intermolecular por pasos del poliformaldehído y ácido acético (o anhídrido acético) ^[45,57].

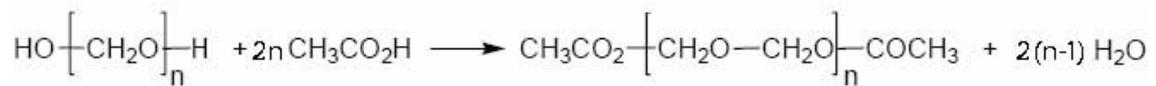


FIG. 1.10 Reacción de terminación de la polimerización del POM.

El poliacetal está sujeto a la oxidación y degradación ácida, la cual induce un deterioro o degradación del peso molecular. Una vez que la cadena del homopolímero está rota, los extremos opuestos del poliformaldehído se descomponen en formaldehído y ácido acético ^[45].

1.4 NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Los nanomateriales pueden ser de tipo metálico, cerámico o polimérico, dependiendo de la naturaleza de la matriz.

Los *nanocompuestos* son una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras en donde al menos una de las fases está en la escala nanométrica.

El campo de los nanocompuestos tiene como objetivo generar estructuras con una nueva organización molecular, las cuales exhiben nuevos fenómenos, propiedades físicas, químicas y biológicas. Los materiales formados por nanoestructuras exhiben conductas diferentes a los materiales convencionales. Esto se debe principalmente al tamaño de la unidad estructural y a su relación superficie-volumen ^[46].

Los materiales poliméricos son una pequeña división de los nanomateriales. Las nanopartículas están dispersas en una matriz polimérica. Existen una gran variedad de nanocompuestos poliméricos, pero el avance más significativo es la que incluye la dispersión de pequeñas cantidades de nanopartículas en una matriz polimérica. Los nanocompuestos poliméricos forman una nueva clase de polímeros reforzados en el cual las partículas tienen al menos dimensiones de 1000 nm ^[47].

1.4.1 SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

La síntesis de los nanocompuestos poliméricos ha atraído considerablemente la atención debido a que podemos mejorar las propiedades de los polímeros y extender sus aplicaciones.

Se ha encontrado que nanopartículas sólidas y nanofibras agregadas a matrices poliméricas como rellenos o cargas causan un considerable cambio en las propiedades de la matriz. Los rellenos son distribuidos generalmente al azar. Las partículas o cargas pueden estar localizadas cercanas a la superficie. La teoría de refuerzo en polímeros cargados predice la formación de una frontera en la superficie de la carga. Una fuerte interacción se produce en la interfase polímero-carga tal que la movilidad del polímero decrece resultando en una alta transición vítrea ^[47].

La síntesis de nanocompuestos involucra un proceso de varios pasos. El paso crítico en la elaboración de nanocompuestos con una dispersión homogénea es la compatibilidad entre las fases.

Con respecto a la producción de nanocompuestos poliméricos el proceso más usado ha sido el de extrusión. En éste, la obtención de una exfoliación completa y una dispersión homogénea de las partículas de arcilla en la matriz polimérica dependen del grado del esfuerzo de corte y del esfuerzo elongacional alcanzado en el proceso. La extrusión reactiva es el método utilizado para mezclar polímeros al mismo tiempo que se llevan a cabo reacciones químicas entre los reactivos o monómeros polimerizables, lo cual nos ofrece un adecuado control de temperaturas, excelente distribución y dispersión de la mezcla, control sobre el tiempo de residencia, reacción bajo presión, proceso continuo, etc ^[48].

Las partículas del orden de nanómetros tienen una gran relación superficie/volumen y pueden tener fuertes interacciones con la matriz polimérica.

Se pueden obtener propiedades mecánicas mejoradas (módulos de Young altos, resistencia, dureza, etc.) en comparación con el polímero virgen. Es conocido que las propiedades del compuesto resultante dependen de la concentración del relleno, de su forma y tamaño, así como el tipo de interacción con la matriz polimérica [47,49].

1.4.1.2 RADIOPACIDAD DEL NANOCOMPUESTO

El desarrollo inicial de esta prueba se basa en la necesidad de determinar la ubicación de partes plásticas de diámetros pequeños en el cuerpo. Un marcador perceptible a los rayos-X comúnmente usado es un filamento polimérico o listón cargado con un aditivo opaco a los rayos-X, como es el caso del sulfato de Bario (coeficiente de atenuación lineal a 50 KeV = 58 cm^{-1}), lo que hace radiopaco a un polímero dentro del implante [50,51,52].

Debido a que los polímeros son difíciles de detectar por rayos-X, el sulfato de Bario ha sido adicionado para hacer materiales poliméricos radiopacos [50,53]. Los polímeros se mezclan con sulfato de Bario antes de moldearse o extrudirse para aumentar la densidad de radio-opacidad [51].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se presentara el desarrollo experimental empleado para la realización de este trabajo. Para ello, se enlistan los materiales utilizados.

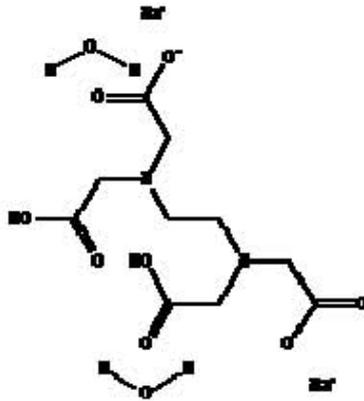
2.1 REACTIVOS QUÍMICOS Y MATERIAS PRIMAS

- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Baker, 99.9% (CAS no. 10326-27-9) PM. 244.26 g/mol.
- Na_2SO_4 Baker, 99% (CAS no. 7757-82-6) PM. 142.04 g/mol.
- $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Baker, 99.9% (CAS no. 638192-6) PM. 372.24g/mol.
- DMSO (CH_3)₂S=O Aldrich, 99.9% .
- Malla Molecular Zeolita 4Å, Linde.
- Poliacrilato de Sodio Fluka, 99% (9003-04-7) 5´100.
- Sulfato de Bario (BaSO_4) en nanopartículas (η) fabricado por la compañía Sachtleben Chemie GmbH · Germany.
- Polioximetileno (POM) en formas de gránulos (pellets), de la compañía Dupont.

A continuación se presenta una breve descripción de propiedades importantes de los reactivos químicos empleados:

EDTA, Ácido etilendiamintretetracético disódico. Agente quelante y estabilizante. Cristalitos blancos. Su peso molecular es 372.239 g/mol y su fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$. Su estructura puede representarse como:

a) EDTA-Sal



b) EDTA-Ácido

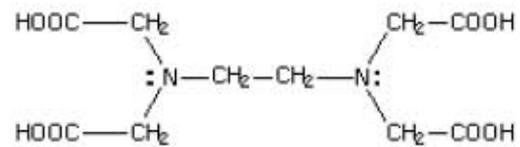


FIG 2.1 Estructura química del EDTA.

En la forma más básica, el anión EDTA tiene seis sitios con los cuales se puede unir a un átomo central. Es un agente secuestrante y antioxidante muy usado en la industria farmacéutica, alimentaria, doméstica e industrial. Como un secuestrante, se une a metales como el cobre, el hierro y el níquel. Cuando se añade como un antioxidante, el EDTA impide, al unirse con el oxígeno, cambios en color y olor. Las sales también son añadidas al agua para cambiar su dureza.

DMSO, Dimetilsulfóxido o disulfóxido de dimetilo, $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ (Tabla 2.1). Disolvente líquido a temperatura ambiente (no protónico) muy polar. Aun cuando estos disolventes no se ionizan de manera considerable, son buenos disolventes coordinantes, debido a sus polaridades (extremadamente altas). Disolvente que tiende a coordinarse con cationes con temperatura de ebullición de 189 °C, subproducto durante el procesamiento de la madera, incoloro, aprótico, dipolar y no es tóxico.

TABLA 2.1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL DMSO - H₂O.

	DMSO	H ₂ O
Momento dipolar (D)	4.3	1.84
Constante dieléctrica	46.70	78.30
Viscosidad (cp)	1.99	0.89
P. Vapor 20°C (mm Hg)	0.41	15.0
Parámetro de solubilidad (MPa ^{1/2})	26.4	48.0

Zeolita 4Å. Las zeolitas son minerales con estructura principal de aluminosilicatos y cuya fórmula general es $M^{n+}_{x/n} [Al_x Si_y O_{2x+2y}]^{x-} \cdot H_2O$. Ejemplos de Zeolitas comúnmente usadas son mostradas en la siguiente tabla:

TABLA 2.2 Zeolitas sintéticas y naturales

Nombre	Fórmula (composición idealizada)	Tamaño de los anillos
Faujasita ^b	Na ₅₈ Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄ · 240H ₂ O	4, 6, 12
Natrolita ^b	Na ₁₆ Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀ · 16H ₂ O	4, 8
Estilbita ^b	Na ₄ Ca ₈ Al ₂₀ Si ₅₂ O ₁₄₄ · 56H ₂ O	4, 5, 6, 8, 10
Linde A ^c	Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈ · 27H ₂ O	4, 6, 8
ZSM-5 ^c	Na ₃ Al ₃ Si ₉₃ O ₁₉₂ · 16H ₂ O	4, 5, 6, 7, 8, 10
Boggsita ^b	Na ₂₉ Ca _{7.8} Al _{18.3} Si _{77.5} O ₁₉₂ · 70H ₂ O	4, 5, 6, 10, 12
Sodalita ^b	Na ₆ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ · 2H ₂ O	4, 6
Mordenita ^b	Na ₈ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ · 24H ₂ O	4, 5, 6, 8, 12
Ro ^b	Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₃₆ O ₉₆ · 44H ₂ O	4, 6, 8

^a J. V. Smith, *Chem. Rev.* 88, 149-182 (1988), W. M. Meier y D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2a. ed.; Butterworths: Londres, 1987.

^b Natural: la sustitución de iones con frecuencia se observa en zeolitas naturales.

^c Sintética.

BaSO₄. Distribuido en México por WP Watson Phillips y Cía. Suc., S.A. de C.V. con las siguientes propiedades (Tabla 2.3):

Tabla 2.3. Propiedades del Sulfato de Bario HU-N [54]

Color	Blanco
Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	40
Tamaño de partícula (ηm)	< 100

Tabla 2.4. Información General de la Barita [55]

Formula Química	BaSO_4
	a:b:c = 1.6289:1:1.3122
	a = 8.878, b = 5.45, c = 7.152,
	Ortorombico- dipiramidal $a \neq b \neq c$
Composición:	Peso molecular = 233.39 g/mol
	Bario 58.84 % Ba 65.70 % BaO
	Azufre 13.74 % S 34.30 % SO_3
	Oxígeno 27.42 % O
Color:	Blanco, amarillo claro, gris, café claro y café
Densidad:	4.48
Transparencia:	Transparente o translucido a opaco.

POM, Polioximetileno. Nombre comercial: Delrin II 150SA NC010 (Tabla 2.5). Se determinó la temperatura de fusión por DSC, con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo atmósfera de nitrógeno, la cual fue de $170\text{ }^\circ\text{C}$. El poliacetal es un termoplástico basado en el formaldehído, material térmicamente inestable que se descompone por calor para producir vapores de formaldehído.

TABLA 2.5 Propiedades del POM.

ASTM or UL test	Propiedades	Delrin® Homo- polímero
<i>Físicas</i>		
D792	Densidad (lb/in ³) (g/cm ³)	0.051 1.41-1.44
D570	Absorción de Agua, 24 hrs. (%)	0.2
<i>Mecánicas</i>		
D638	Fuerza de Tensión (psi)	11,000
D638	Módulo de Tensión (psi)	450,000
D638	Tensile Elongation at Break (%)	30
D790	Fuerza de Flexión (psi)	13,000
D790	Módulo de Flexión (psi)	450,000
D695	Fuerza de Compresión (psi)	16,000
D695	Módulo de Compresión (psi)	450,000
D785	Dureza, Rockwell	M89 / R122
D256	IZOD Impact Notched (ft-lb/in)	1.0
<i>Térmicas</i>		
D696	Coeficiente de Expansión Térmica Lineal (x 10 ⁻⁵ in./in./°F)	4.70
D648	Calor de Deflexión (°F / °C) a 264 psi	250 / 121
D3418	Temperatura de Fusión (°F / °C)	347 / 175
-	Temperatura Máxima de Operación (°F / °C)	180 / 82
C177	Conductividad Térmica (BTU-in/ft ² -hr-°F) (x 10 ⁻⁴ cal/cm-sec-°C)	2.5 8.6
UL94	Flamabilidad	HB
<i>Eléctricas</i>		
D149	Fuerza Dieléctrica (V/mil) corto tiempo, 1/8" grueso	450
D150	Constante Dieléctrica a 1 MHz	3.7
D150	Factor de Disipación a 1 MHz	0.005
D257	Resistencia (ohm-cm) a 50% RH	10 ¹⁵

Todos los valores a 73°F (23°C) a menos que se indicara en forma diferente.

2.2 INSTRUMENTOS Y EQUIPO

1. Equipo para extrusión con monohusillo, diámetro del tornillo de 19 mm, potencia del motor de 1.5 hp. c.d., control de velocidad variable, control de temperatura de 4 zonas, L/D 24:1 mm, diseñado y fabricado por la compañía Beutelspacher S.A. de C.V. (Fig. 2.2)



Fig. 2.2 Equipo de extrusión [R. Seymour. *Introduction to Polymer Chemistry*. 1971].

2. Deshumidificador marca Pagani Leeson Latinoamericana, Mod. DHF-25.
3. XPS (por sus siglas en inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD. Fuente de rayos X $Mg K_{\alpha}$ $h\nu = 1253.6\text{eV}$ (20mA de intensidad de haz). Software SDPv4.
4. Máquina de pruebas universales, INSTRON, modelo 1125.
5. Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50 – 200 compac con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20 (Fig. 2.3).

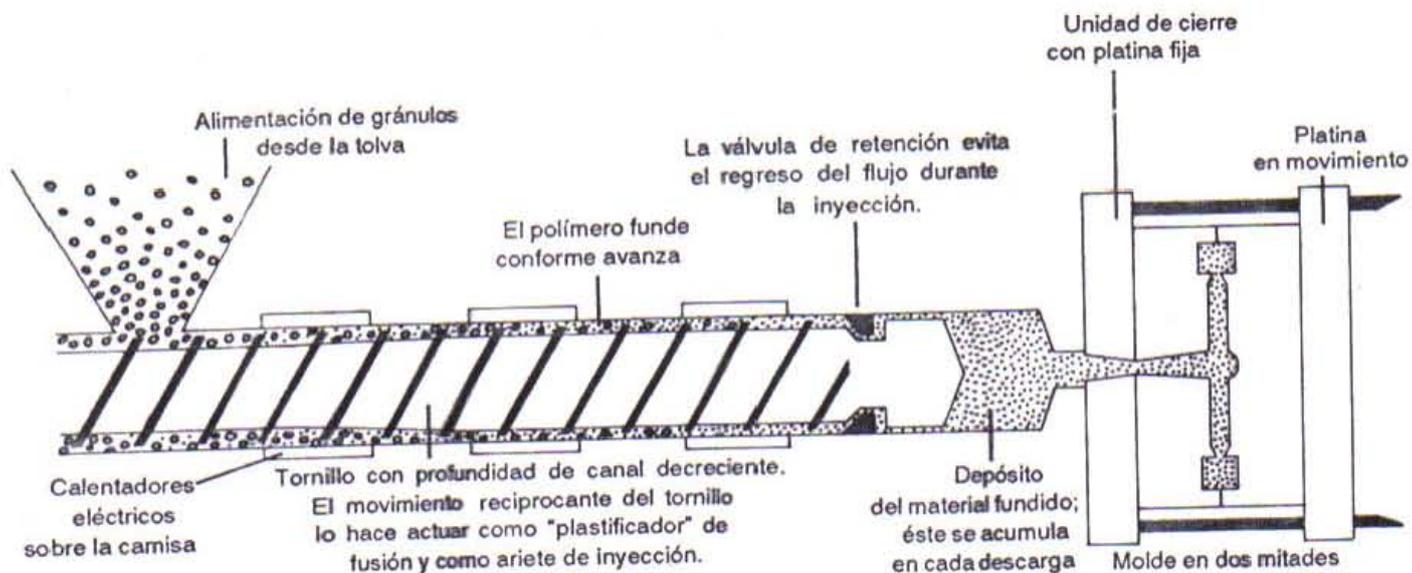


FIG. 2.3 Equipo de inyección [57].

6. Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupont Instruments, modelo 910 Differential Scanning Calorimeter.
7. Registrador de datos Thermal Analysis 2100, TA Instruments.
8. Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instruments, modelo 915 Thermogravimetric Analyser.
9. Equipo de análisis Infrarrojo con transformadas de Fourier Nicolet, modelo 510P FT-IR spectrometer. Software OMNIC.
10. Equipo de Rayos-X marca Bruker Axs. Modelo D8 Advance con monocromador de grafito. CuK_{α} ($\lambda=1.54184$). Software DIFF plus B_S 200.
11. Equipo para recubrir las muestras de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110. Jeol.
12. Microscopio Electrónico de Barrido marca Leica, modelo Stereoscan 440.

2.3 PROCEDIMIENTO

2.3.1 PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

2.3.1.1 SÍNTESIS EN MEDIO ACUOSO

- i. 2.19 g de BaCl_2 (0.1 M) se disuelven en agua destilada y se aforan en un matraz de 100 mL. En otro matraz aforado se repite este procedimiento con 3.21 g de EDTA (0.1 M) [1]. A continuación se ajusta el pH de la solución. Por otro lado, se agrega 1.42 g de Na_2SO_4 (0.1 M) disueltos en 100 mL de agua destilada. Cuando termina la reacción espontánea se forma un precipitado blanco y fino. Se decanta el precipitado. Se agrega etanol hasta cubrir el precipitado y se coloca en un aparato de ultrasonido por 30 min. Finalmente se seca a 110 °C por 24 h.
- ii. Se realizaron experimentos con diferentes concentraciones de EDTA: 10, 50 y 100%.
- iii. Se realizó la síntesis con agua no destilada obtenida del agua corriente.

2.3.1.2 SÍNTESIS EN MEDIO ORGÁNICO

2.19 g de BaCl_2 (0.1 M) y 3.21 g de EDTA (0.1 M) se adicionan a 200 ml de DMSO a 60 °C, en relación 1:1. Se agitan vigorosamente durante 30 min para su disolución. Posteriormente se agrega 1.42 g de Na_2SO_4 (0.1 M) a la solución, manteniendo la agitación y el calentamiento. Se filtra y el precipitado blanco se coloca en la estufa a 110 °C por 24 h para eliminar el disolvente residual.

CONSIDERACIONES:

La importancia de plantear una ruta en medio orgánico es la vía para conseguir partículas anhidras, importantes para evitar burbujas que se genera durante el proceso de extrusión con el polímero.

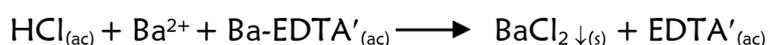
Para que la reacción sea llevada a cabo en medio anhidro es necesario previamente secar los reactivos a 110 °C y trabajar bajo atmósfera inerte.

Es importante el orden en que los reactivos se agregan, ya que la especie EDTA' es la clave para el mecanismo de formación de la morfología y tamaño uniforme.

Para trabajar con DMSO anhidro se utilizó una malla o tamiz molecular de zeolita 4 Å, previamente activada a 500 °C durante 16 h ^[56], la cual se puso en contacto con el disolvente durante 24 h.

Al agregar los reactivos a la reacción es necesario mantener una agitación constante y vigorosa.

Con el objetivo de asegurarnos que las soluciones finales no tuvieran iones Ba²⁺, ya que este catión es tóxico, se agregó HCl en exceso para desplazar el equilibrio de la siguiente manera:



El ion H⁺ modifica el pH y la estabilidad del complejo formado disminuye. El catión Ba²⁺ forma moléculas con 2Cl⁻ generando la precipitación de cristales de BaCl₂. De esta manera la solución final puede ser tratada como deshecho sin contaminantes tóxicos.

2.3.2 PREPARACIÓN DE NANOFIBRAS

2.3.2.1 SÍNTESIS EN MEDIO ACUOSO

Se agrega 0.12 mL de una solución de BaCl_2 (0.05 M) a 3 mL de una solución de poliacrilato de sodio (0.11 M) bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. Se agregan 0.12 mL de Na_2SO_4 (0.05 M). Después de 5 minutos de agitación (Fig. 2.4), la solución coloidal se deja reposar de 5 a 7 días. Todos los precipitados fueron lavados con agua destilada.

CONSIDERACIONES:

Se realizaron varios experimentos a diferentes temperaturas. Los mejores rendimientos fueron obtenidos a bajas temperaturas (3-4 °C).



FIG 2.4 Síntesis de BaSO_4 .

2.3.2.2 SÍNTESIS EN MEDIO ORGÁNICO

La síntesis se efectúa de manera análoga a la síntesis para nanoesferas en DMSO. Sin embargo, una condición necesaria para la formación de nanofibras es inducir el crecimiento y mantener el núcleo crítico o “semilla” en la disolución por un periodo de 7 a 10 días.

CARACTERIZACIÓN

Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron a través de técnicas térmicas (DSC y TGA), espectroscópicas (IR), R-X y microscópicas (MEB). Para caracterizar los precipitados por MEB fue necesario recubrirlos de oro en un equipo Fine Coat Ion Sputter JFC-110-Jeol.

2.3.3 SÍNTESIS DEL NANOCOMPUESTO.

En este proyecto se usó como matriz polimérica un poliacetal comercial (POM-Delrin®) y a través de un proceso de extrusión reactiva e inyección por moldeo se obtuvieron probetas del material que fue caracterizado mecánicamente.

Es importante hacer mención que la humedad influye en las propiedades físicas del material, por tal razón se debe secar el material polimérico aproximadamente durante 12 horas a 110 °C previamente antes de ser utilizado.

Las condiciones de operación y procesamiento fueron establecidas previamente. Las condiciones de procesamiento para el proceso de extrusión e inyección indicadas son las siguientes (Tabla 2.6) [57].

TABLA 2.6 Condiciones de procesamiento

La temperatura de extrusión de 180 a 220°C [53,57].

Zona	Temperatura
Entrada a Tolva	60-90 °C
Alimentación	165-210 °C
Compresión	165-210 °C
Dosificación	180-215 °C
Boquilla	170-215 °C
Molde	40-120 °C

Para cada muestra se pesaron 500 g de POM y 5 g (1%) de la nanopartícula sintetizada.

Las muestras obtenidas del proceso de extrusión (en pellets) se inyectaron en el equipo de moldeo por inyección.

La siguiente tabla (2.7) muestra las formulaciones y las condiciones de procesamiento utilizadas. Todas las formulaciones se realizaron con 1% del nanocompuesto sintetizado y asimismo con 2% para la muestra comercial.

TABLA 2.7 FORMULACIONES DE NANOCOMPUESTOS			
Muestras obtenidas			
	Velocidad RPM	Extrusión Temperatura (°C)	Inyección Temperatura (°C)
		Zonas [†] : 1 – 2 – 3 – 4	Zonas [‡] : 1 – 2 – 3 – 4
Poliacetal +...			
Poliacetal	15	160 – 170 – 180 – 175	200 - 210 – 215 – 215
1% nanocomercial	15	160 – 170 – 180 – 175	200 - 210 – 215 – 215
2% nanocomercial	20	170 – 170 – 180 – 175	200 - 210 – 215 – 215
1% nanosintetizado-1	20	160 – 170 – 180 – 175	200 - 210 – 210 – 220
1% nanosintetizado-2	20	170 – 170 – 180 – 175	200 - 210 – 210 – 220

1-2. sintetizado en medio acuoso

La tabla 2.8 exhibe las condiciones de procesamiento (se utilizó un cabezal de mezclado estático con el fin de obtener mayor dispersión de las partículas) de las formulaciones mezcladas con BaSO₄ sintetizado a diferentes porcentajes de EDTA, diferentes morfologías (nanoesfera, nanofibra) y disolventes (H₂O no destilada, DMSO y DMSO-H₂O).

[†] La zona 1 en la extrusión es la tolva de alimentación y la zona 4 es el dado

[‡] La zona 1 en la inyección es la alimentación y la zona 4 es la boquilla

TABLA 2.8 FORMULACIONES DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Muestras obtenidas con el uso de un cabezal de mezclado estático			
	Velocidad RPM	Extrusión Temperatura (°C)	Inyección Temperatura (°C)
		Zonas: 1 - 2 - 3 - 4	Zonas: 1 - 2 - 3 - 4
Poliacetal +...			
Poliacetal	20	175 - 180 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220
1 H2O	20	175 - 180 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220
c/1% EDTA	20	180 - 190 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220
c/10% EDTA	20	180 - 190 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220
c/50% EDTA	20	180 - 190 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220
Nanoesfera	20	180 - 190 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220
Nanofibra	20	180 - 190 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220
H ₂ O No destilada	20	180 - 190 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220
En DMSO	20	180 - 190 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220
En DMSO-H ₂ O	20	180 - 190 - 195 - 200	200 - 210 - 210 - 220

Se evaluaron las propiedades mecánicas de las probetas inyectadas según la norma ASTM-D638-91 con medidas de $L_0=64$ mm, espesor de 2.8 mm y ancho de 12.9 mm, a una velocidad de prueba de 50 mm/min. Las condiciones de las pruebas deben de ser a $23\pm 2^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del $50\pm 5\%$.

La prueba de tensión, consiste en aplicar un esfuerzo a una muestra. Los extremos de la probeta se fijan en las mordazas del montaje, a fin de que la ruptura de la muestra se presente en la región central de diámetro menor y uniforme. El equipo mide la fuerza necesaria para obtener una deformación constante sobre el espécimen. También determina la elongación de la probeta producida por esta fuerza. Los valores de fuerza son convertidos a esfuerzo al dividirla entre el área transversal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades físicas y químicas de los nanocompuestos poliméricos dependen del tamaño, forma y composición de la nanopartícula [1], así como de su procesamiento. Por medio de esta investigación se diseñó una ruta de síntesis realizada en medio acuoso y medio orgánico de manera que se obtuvieron nanopartículas de BaSO₄ de distintas morfologías controladas.

Durante la síntesis de nanopartículas de BaSO₄, los esfuerzos estuvieron encaminados al control de las condiciones de reacción y dirigidos a la aplicación y modificación de los métodos conocidos [1,2,5,7], con el objetivo de obtener nanopartículas, de manera eficiente, sencilla, rápida y no costosa.

Se realizaron varias modificaciones a las condiciones de reacción de acuerdo a la síntesis empleada. Se varió el valor del pH, la temperatura, el medio de reacción (disolventes acuoso y orgánico), el agente complejante, [EDTA-complejo]/[Ba²⁺] y agitación. Además, se analizaron los procesos de crecimiento y aglomeración para comprender el proceso de la formación de la nanopartícula.

A continuación se exponen los resultados de la obtención de nanopartículas, con posibilidad de modificar las morfologías, por precipitación controlada que conduce a una síntesis viable.

3.1 PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

3.1.2 SÍNTESIS DE NANO-BaSO₄ EN MEDIO ACUOSO

A partir de las sales BaCl₂ y EDTA (0.1 M) disueltas y aforadas en agua destilada (reacción 1:1), se generó una especie EDTA'. Después de hacer el estudio de los equilibrios simultáneos que ocurren en nuestras condiciones de reacción, se encontró que a pH 4 la especie predominante es H₂-EDTA²⁻ y a pH 8 H-EDTA³⁻ [58]. El ion complejo [Ba-EDTA]²⁻_(ac), que empieza a formarse a pH 8 se representa en la Figura 3.1.

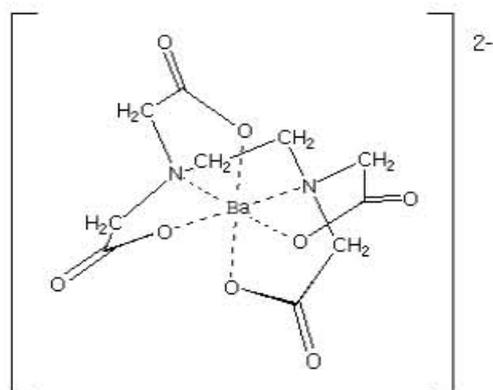


FIG. 3.1 Representación del ion complejo [26,643] [Ba-EDTA]²⁻.

El ion etilendiaminotetraacetato (EDTA) es un ligante polidentado y sus seis átomos donadores le permiten formar un ion complejo muy estable al coordinarse con el catión metálico central (Ba²⁺). Todos los complejos metal-EDTA tienen una estequiometría 1:1.

El ligante tiene una función de base de Lewis (sustancia capaz de donar uno o más pares de electrones). Por otra parte el átomo metálico (en su estado neutro o carga positiva) actúa como ácido de Lewis al aceptar (y compartir) pares de electrones provenientes de las bases de Lewis. De esta manera, los enlaces metal-ligante casi siempre son enlaces covalentes coordinados, también conocidos como enlace dativo (enlace en el cual uno de los átomos cede dos

electrones) [26]. La adición de este agente estabiliza al coloide y modifica o controla la forma del aglomerado para evitar que siga creciendo.

Es primordial el orden en que se agregan los reactivos. De otra forma los iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} reaccionarían para dar la especie $BaSO_4$ (cristales macroscópicos) sin la estabilización de la molécula que genera las diferencias morfológicas de la partícula.

A continuación se ajustó el pH de la solución a 5 empleando una solución de HCl. J. Li y cols.(2003) han reportado la obtención de nanopartículas a diferentes valores de pH[1]. Ellos encontraron que al incrementar el pH, las partículas aumentan de tamaño y la DPT deja de ser estrecha.

Por otro lado, se agregó 0.1M de Na_2SO_4 . La reacción procede de manera espontánea y muy rápida, formando un precipitado blanco y muy fino. Cabe señalar que en los primeros experimentos, el problema presentado fue el aislamiento del producto. El tamaño de partícula tan pequeño no se mantenía en el papel filtro, a pesar de usar un filtro con tamaño de poro muy pequeño. Las aguas madres contenían las partículas coloidales, por ello se prefirió decantar el precipitado. El polvo se lavó con etanol y se colocó en un aparato de ultrasonido por 30 min para obtener aglomerados bien definidos.

La muestra sintetizada fue caracterizada por IR. Los picos característicos para el $BaSO_4$ son 1179, 1120, 1084 983, 637 y 614 cm^{-1} , los cuales se pueden apreciar en la figura 3.2 [59]. La figura 3.3 muestra el espectro del producto de reacción y la figura 3.4 corresponde a la muestra comercial Sachtleben Chemie GmbH · Germany.

Las señales para el SO_4^{2-} son 1105, 983, 611 y 451 cm^{-1} . La banda en 1050 cm^{-1} pertenece al grupo $S=O$ [60]. Estas señales están presentes en los espectros obtenidos experimentalmente, lo cual corrobora la estructura sintetizada.

El análisis de los espectros permite concluir que las nanopartículas de BaSO_4 sintetizadas y el BaSO_4 comercial tienen los mismos grupos funcionales. Se confirmó que se trata de la misma molécula.

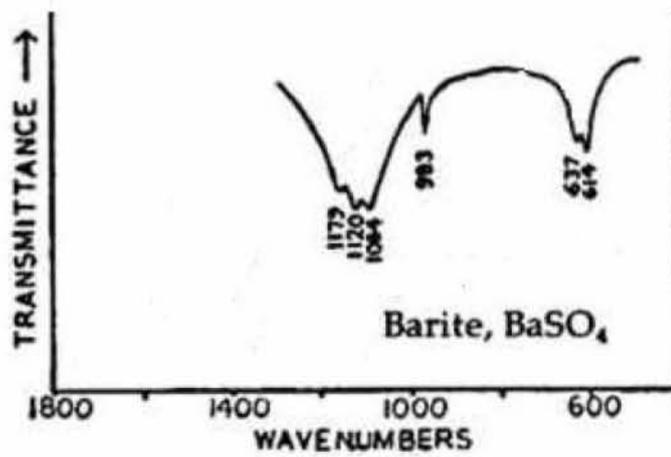


FIG. 3.2 Espectro de IR para BaSO_4 ^[59]

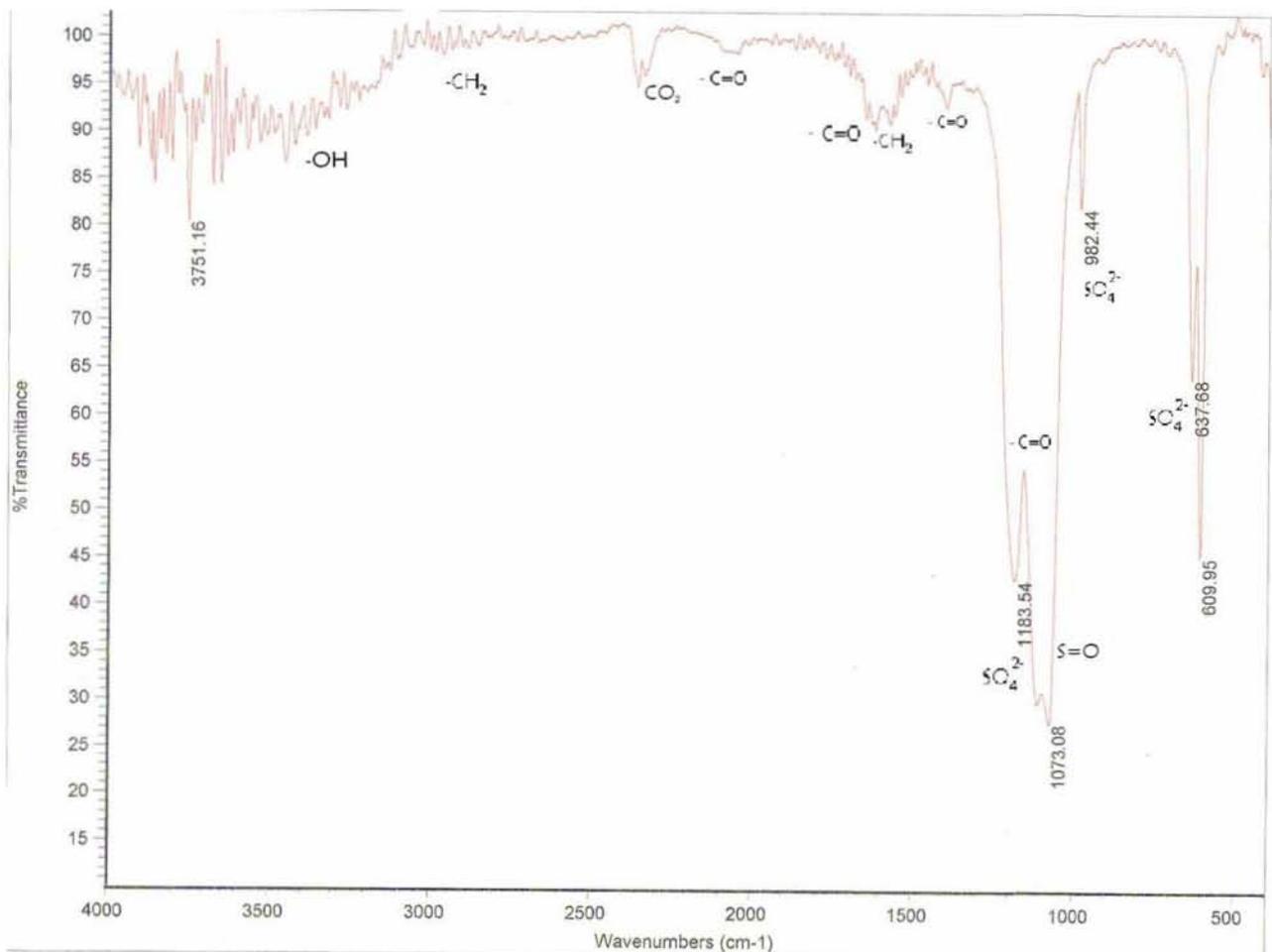


FIG. 3. 3 Espectro de IR Nanopartículas de BaSO_4 sintetizadas a pH=4.

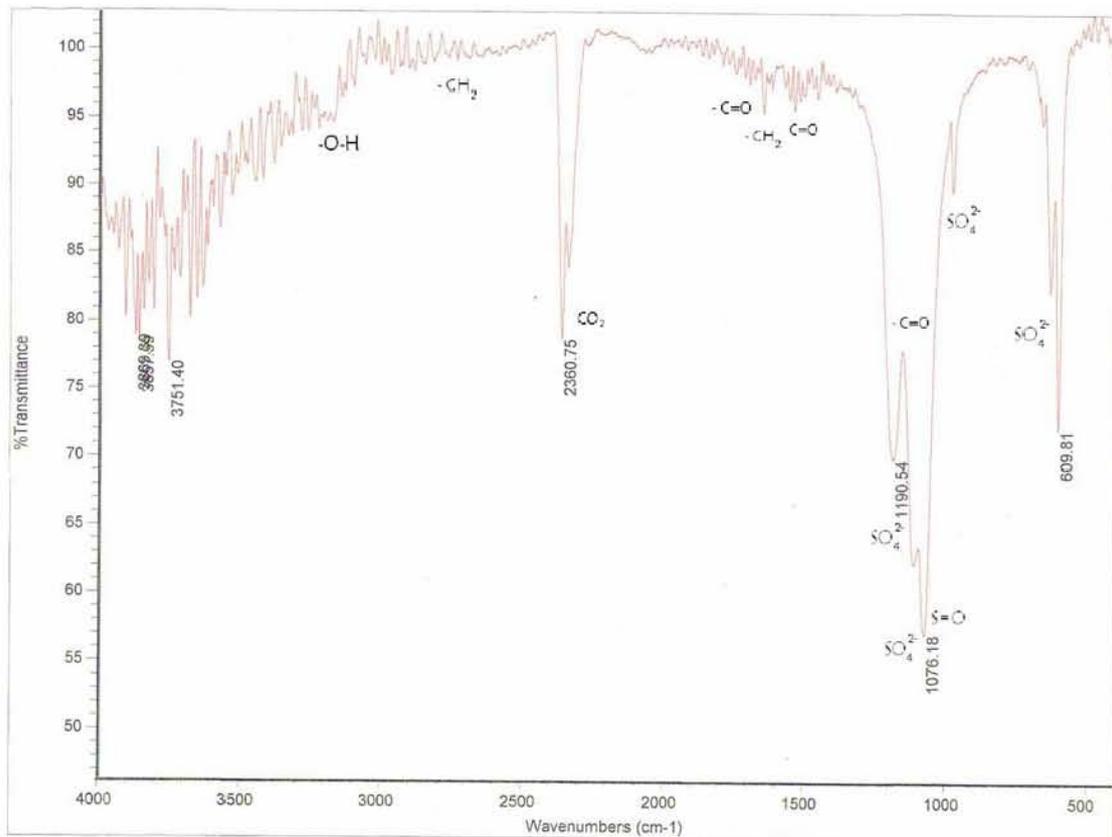


FIG. 3. 4 Espectro de IR. BaSO₄ comercial Sachtleben Chemie.

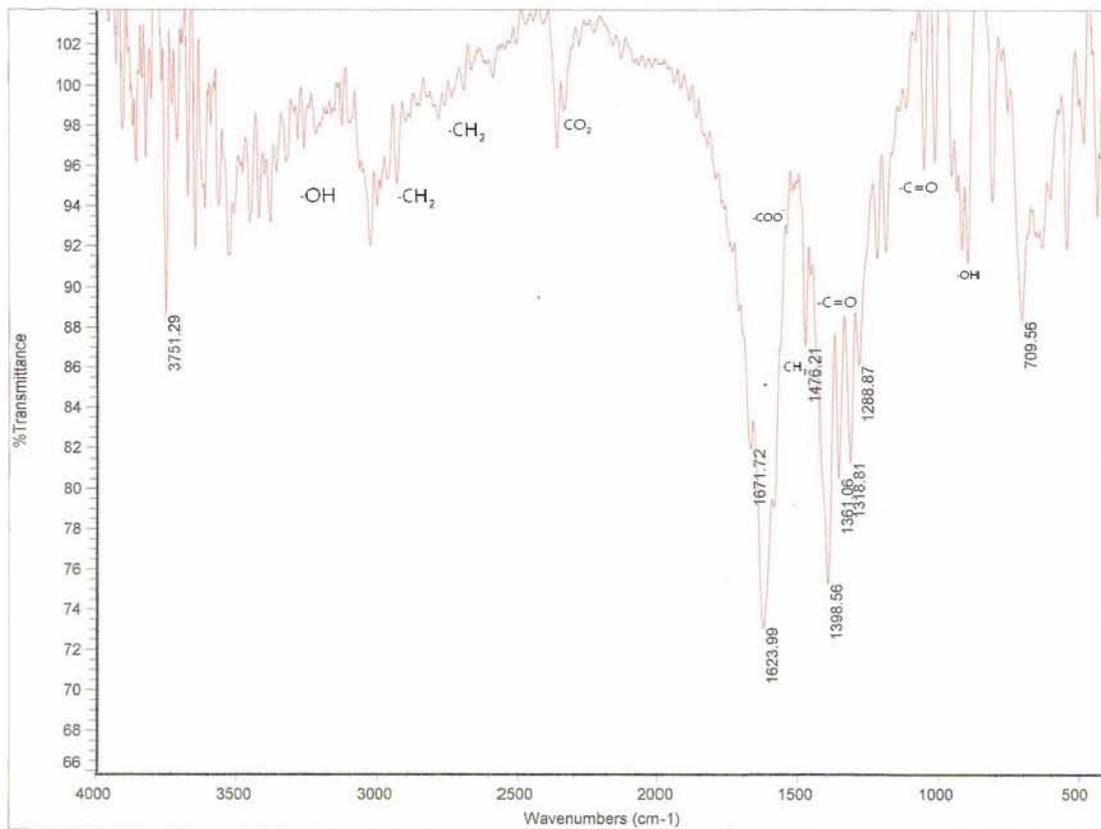


FIG. 3. 5 Espectro de IR del EDTA.

En el espectro del EDTA (Fig. 3.4) observamos vibraciones por estiramiento debidas a los grupos metilenos (-CH₂) en el intervalo de 2850 a 2925 y 1470 cm⁻¹. Del grupo COOH sabemos que la banda ancha de 3500 a 3000 cm⁻¹ aprox. corresponde a las vibraciones del grupo -OH. Posiblemente, también la presencia de moléculas de agua adsorbidas contribuyan a esta banda (3450-3500 cm⁻¹). El grupo funcional -C=O se presenta en 1730 aprox. y en el intervalo de 1200 a 1050 cm⁻¹, mientras que para -COO⁻ la señal aparece en 1580-1600 cm⁻¹ [60].

Estos espectros también incluyen la contribución de la humedad del ambiente (líneas irregulares en torno a 3600 y 1600 cm⁻¹) y dióxido de carbono (doblete en 2360 cm⁻¹) [61].

Las señales que se exhiben en los espectros de las nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas bajo el método aquí presentado y en la muestra comercial, indican la existencia de este agente residual en su estructura. Aunque las partículas sintetizadas se lavaron y colocaron en la estufa, cierto porcentaje residual de EDTA se quedó adsorbido en el compuesto.

Por otro lado con la técnica XPS también conocida como ESCA para el análisis de Espectroscopía de Fotoelectrones por rayos-X se determinó la estructura y los porcentajes de cada uno de los elementos presentes en la composición de la partícula. Los espectros XPS se obtuvieron a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante E₀=50 eV y 20 eV de barrido completo y espectros de alta resolución respectivamente. Las muestras se erosionaron superficialmente con iones de Ar con 3 kV de energía, corriente de haz 2 μA en 18 mm². La cuantificación elemental se obtuvo después de erosionar 2 min, resultando 30.8% de bario, 58.3% de oxígeno y 10.9% de azufre para la muestra de nano-BaSO₄ (Fig. 3.6) y 30.3 % de bario, 58.33% de oxígeno y 11.5% de azufre para la muestra de BaSO₄ comercial (Fig. 3.7). Con estos datos corroboramos la composición del compuesto deseado.

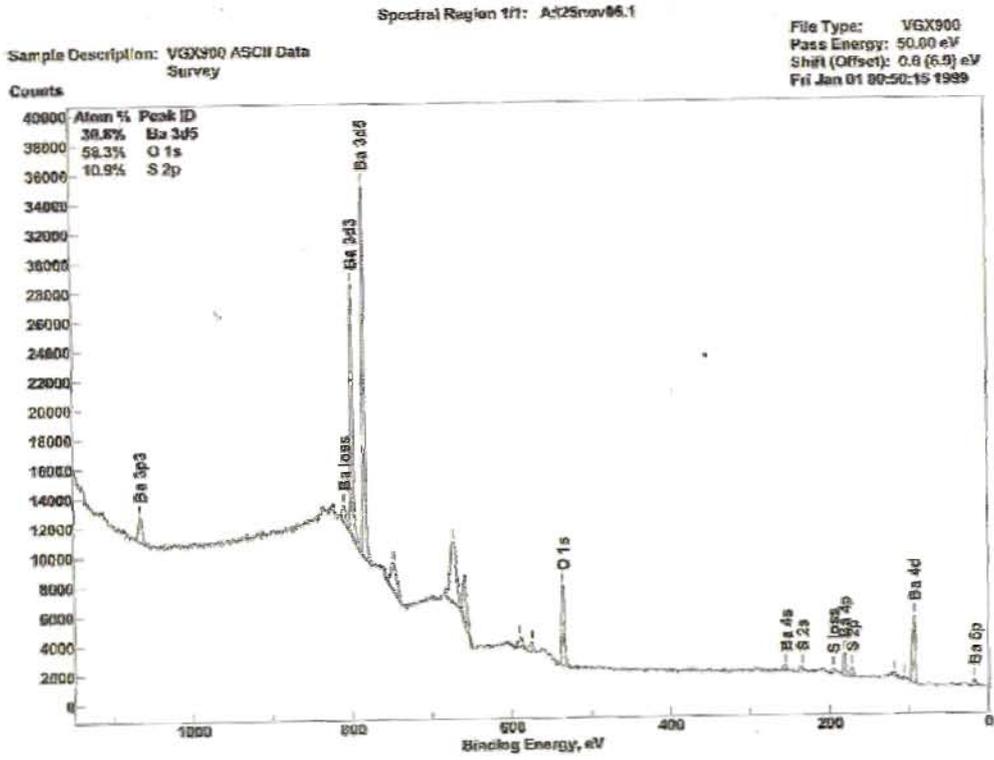


FIG. 3. 6 Espectro de XPS del BaSO₄.

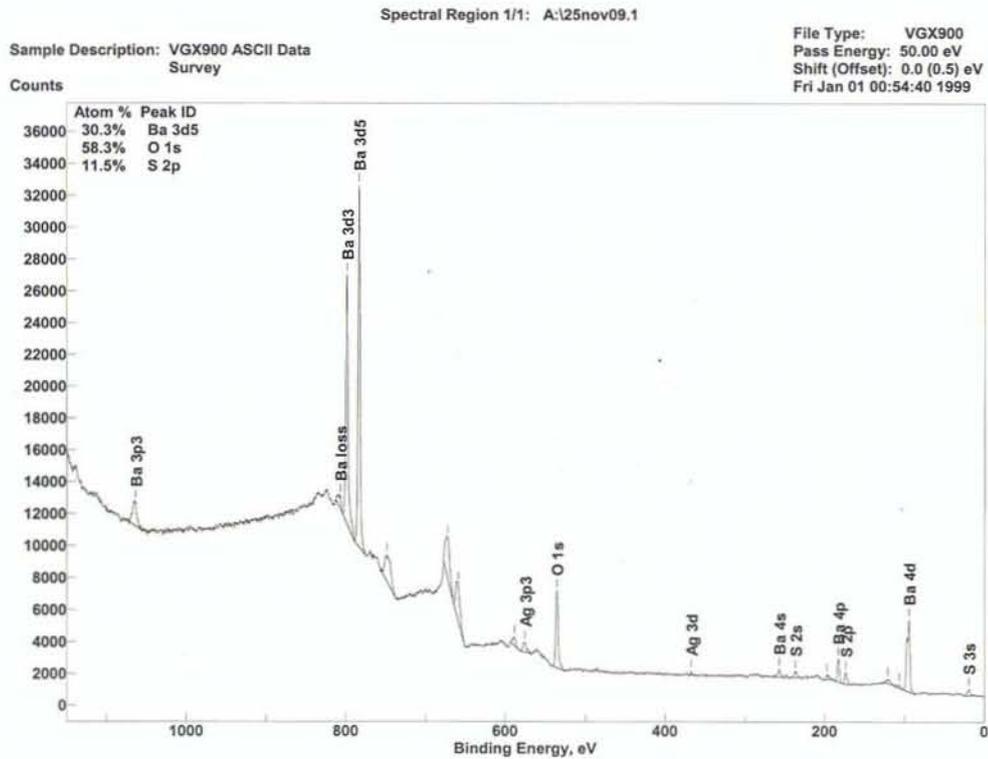


FIG. 3. 7 Espectro de XPS del BaSO₄ comercial.

3.1.3 EFECTO DEL PH

Para ajustar el pH de la reacción se utilizó HCl y NaOH. Se realizaron diferentes ensayos con valores de pH igual a 4 (Fig. 3.8), 7 (Fig. 3.9) y 8 (Fig. 3.10). Los siguientes difractogramas de rayos X muestran los espectros correspondientes para cada pH.

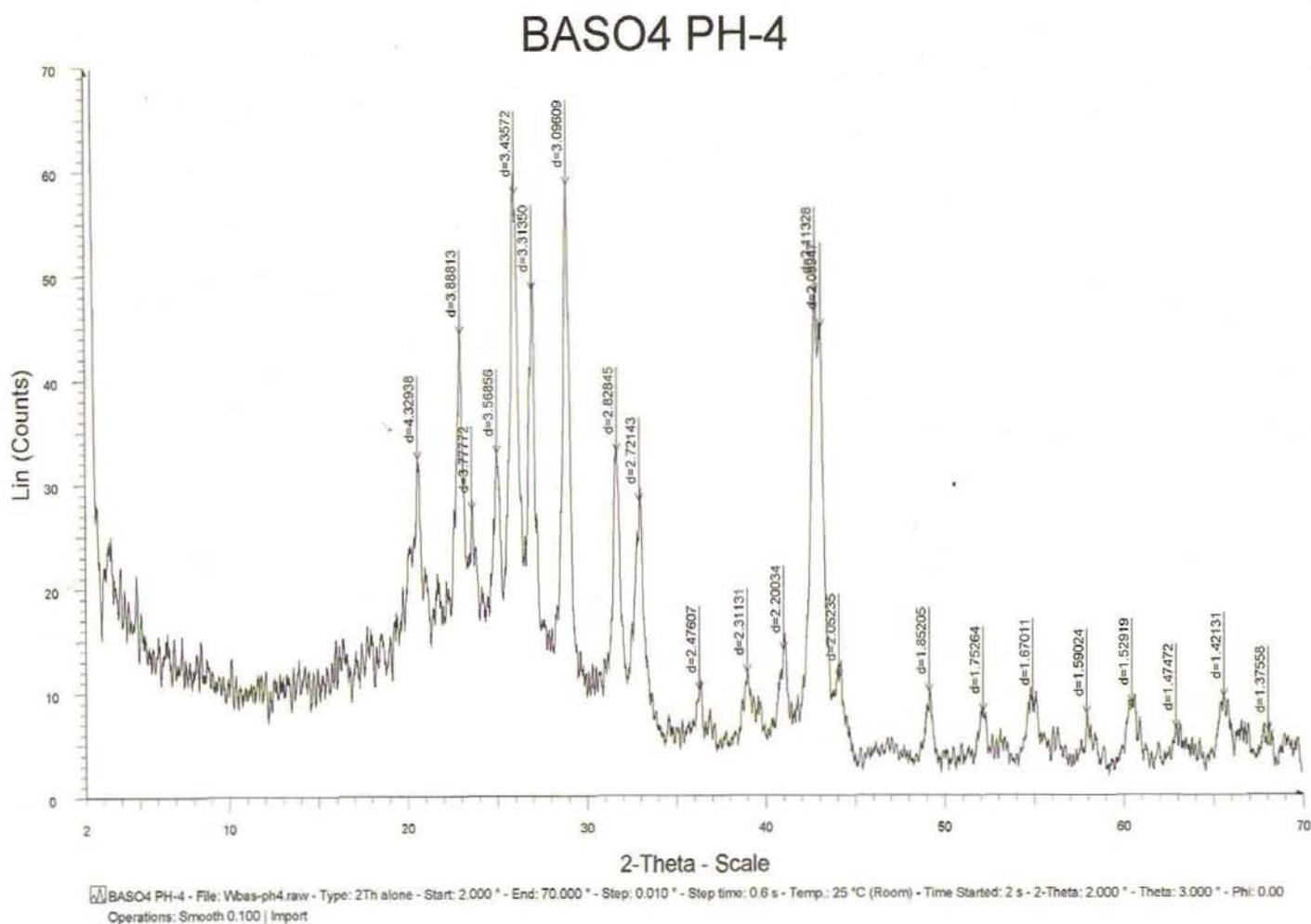


FIG. 3. 8 Difractograma de Rx- Nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas a pH=4.

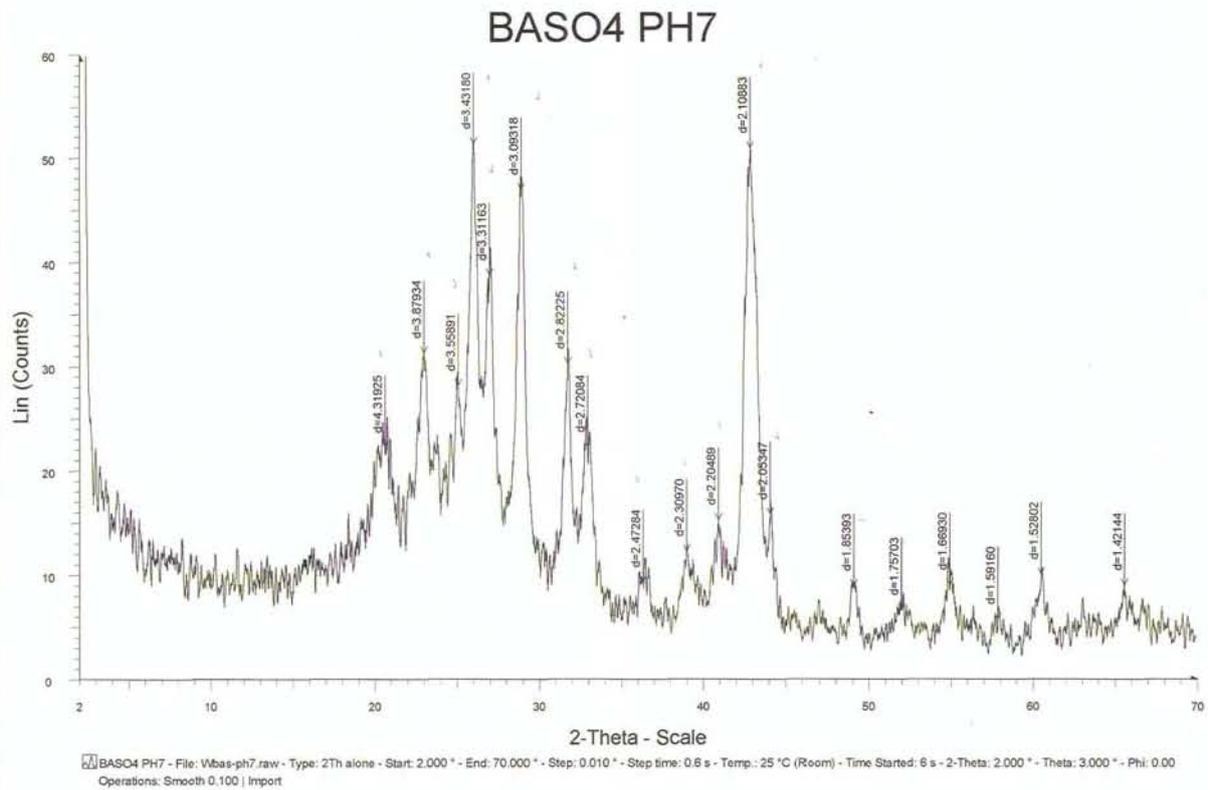


FIG. 3.9 Difractograma de Rx- Nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas a pH=7.

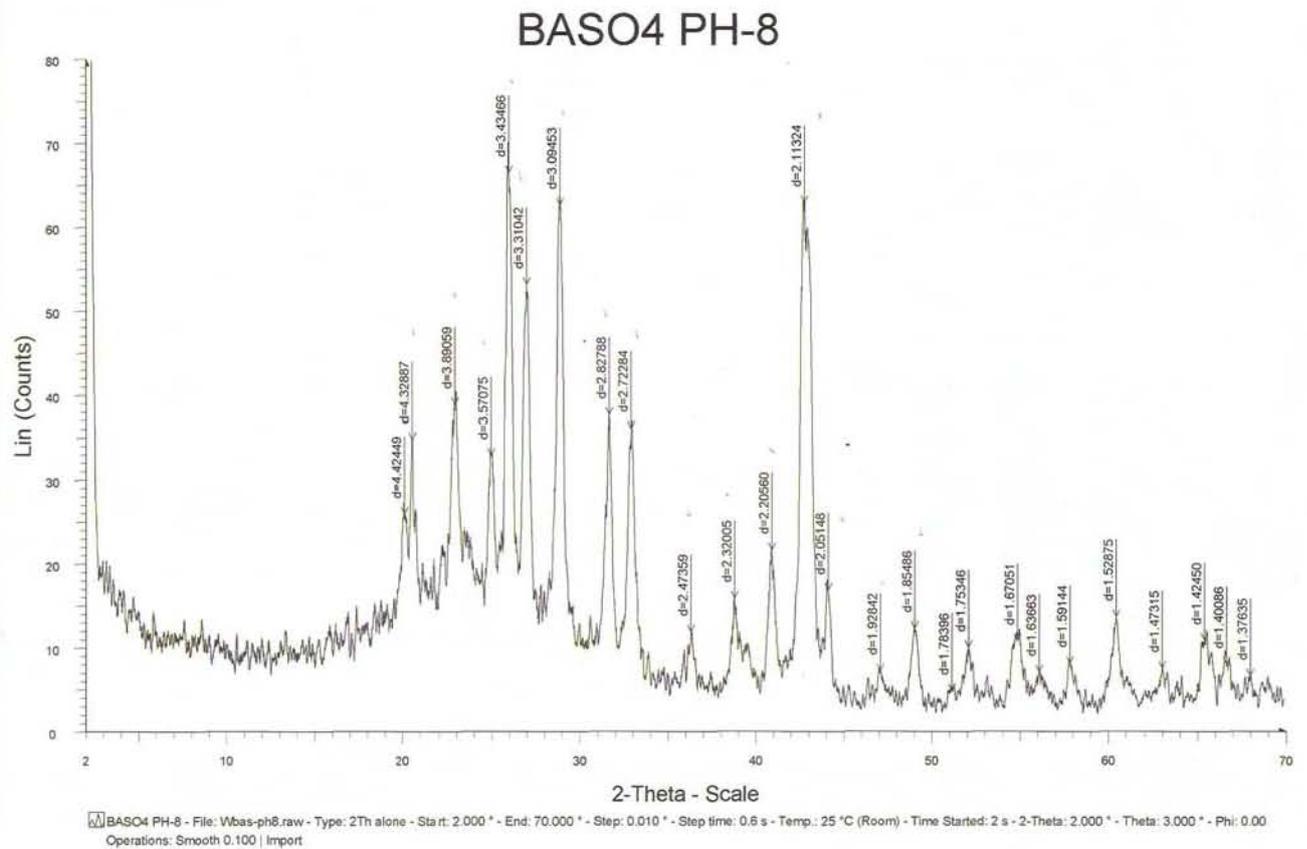


FIG. 3.10 Difractograma de Rx- Nanopartículas de BaSO₄ sintetizadas a pH=8.

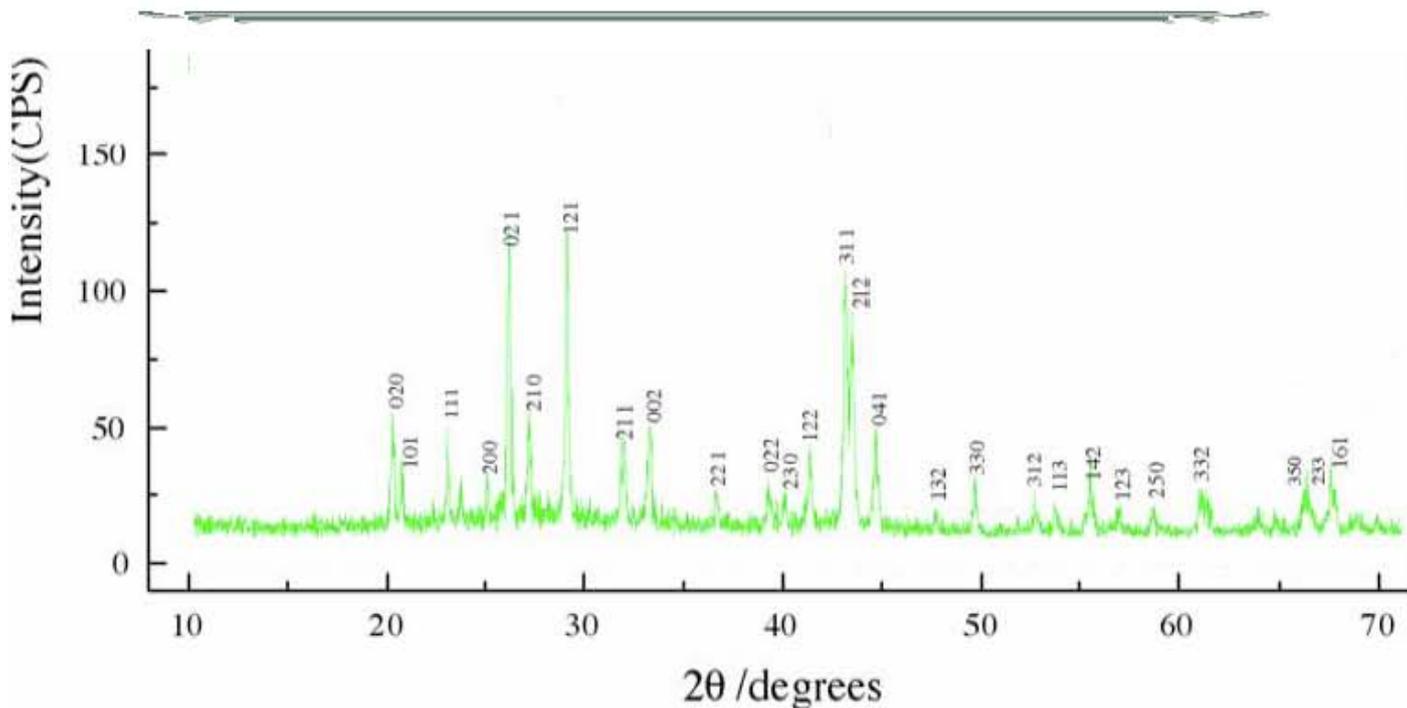


FIG. 3.11 Difractograma de BaSO₄ [1.62].

El patrón de difracción de rayos-X del producto presenta un sistema ortorrómbico, fig. 3.11 (JCPDS[§], File No. 24-1035) [1.62] y confirma que se trata de la estructura BaSO₄.

El pH es de vital importancia ya que modifica la forma y el tamaño de partícula aglomerada, además de la distribución de tamaño de partícula. Esto se puede apreciar en las siguientes imágenes obtenidas por MEB (Fig.3.12 a 3.15).

Las imágenes obtenidas para las nanopartículas esféricas sintetizadas a pH=4 (Fig 3.12) muestran la distribución tamaño de partícula (DTP) uniforme y aglomerados de 400 nm que están formados por partículas con diámetros de 40-50 nm (Fig. 3.13).

A pH=7 los aglomerados esféricos comienzan a tener diferentes tamaños en comparación con la muestra anterior y la DTP se empieza a ampliar (Fig.3.14). El tamaño de los aglomerados es variable (Fig 3.15).

[§] Por sus siglas en inglés JCPDS: Joint Comité on Powder Diffraction Standards

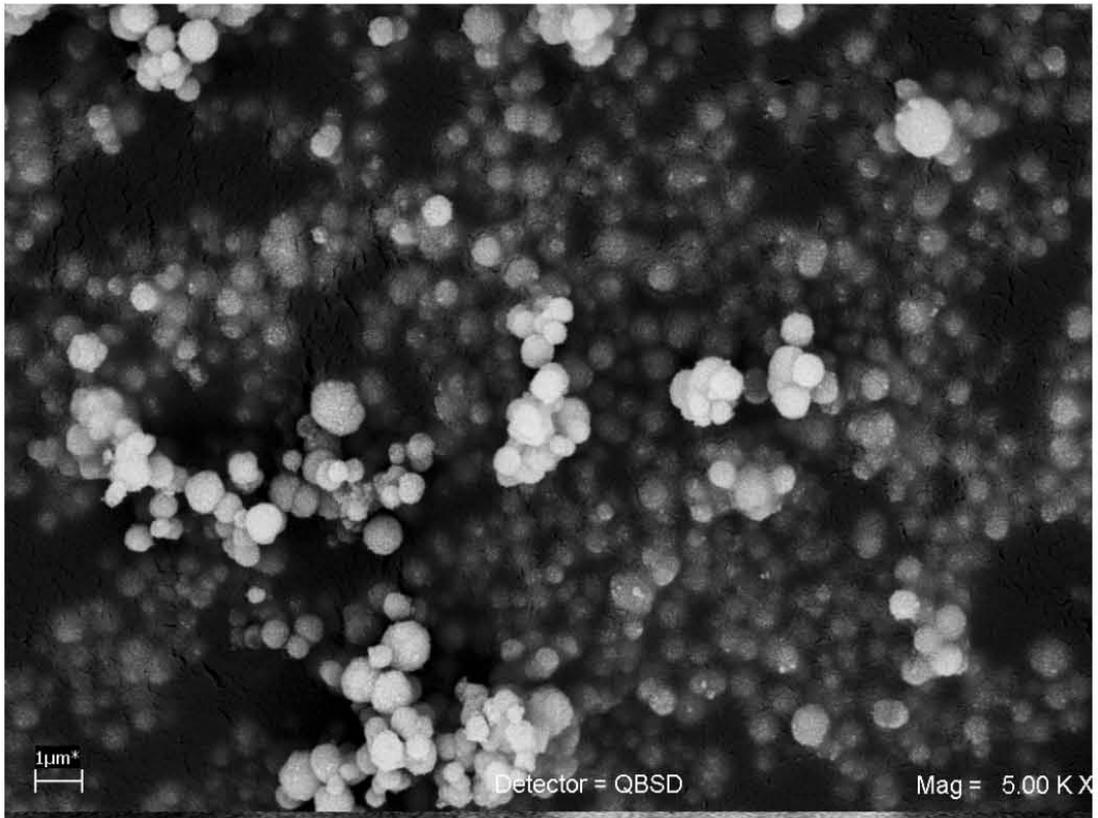


FIG. 3.12 Agregados de BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso pH=4 (5Kx).

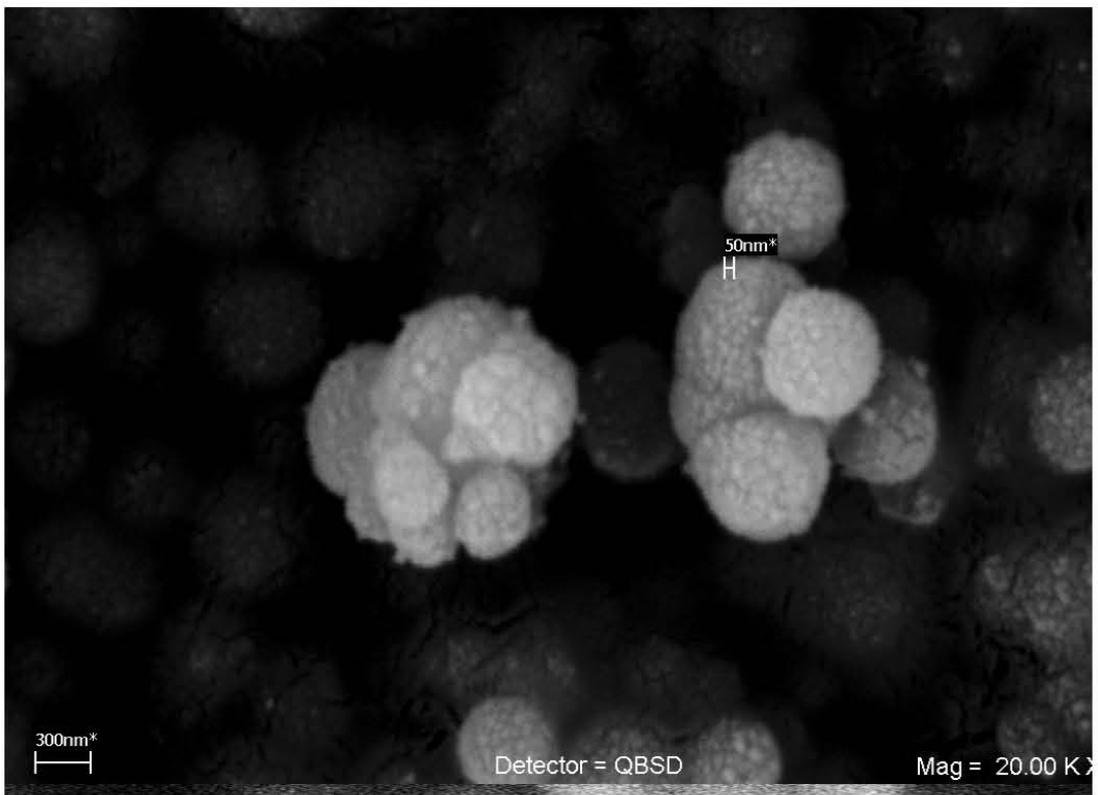


FIG. 3.13 Agregados de BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso pH=4 (20Kx).

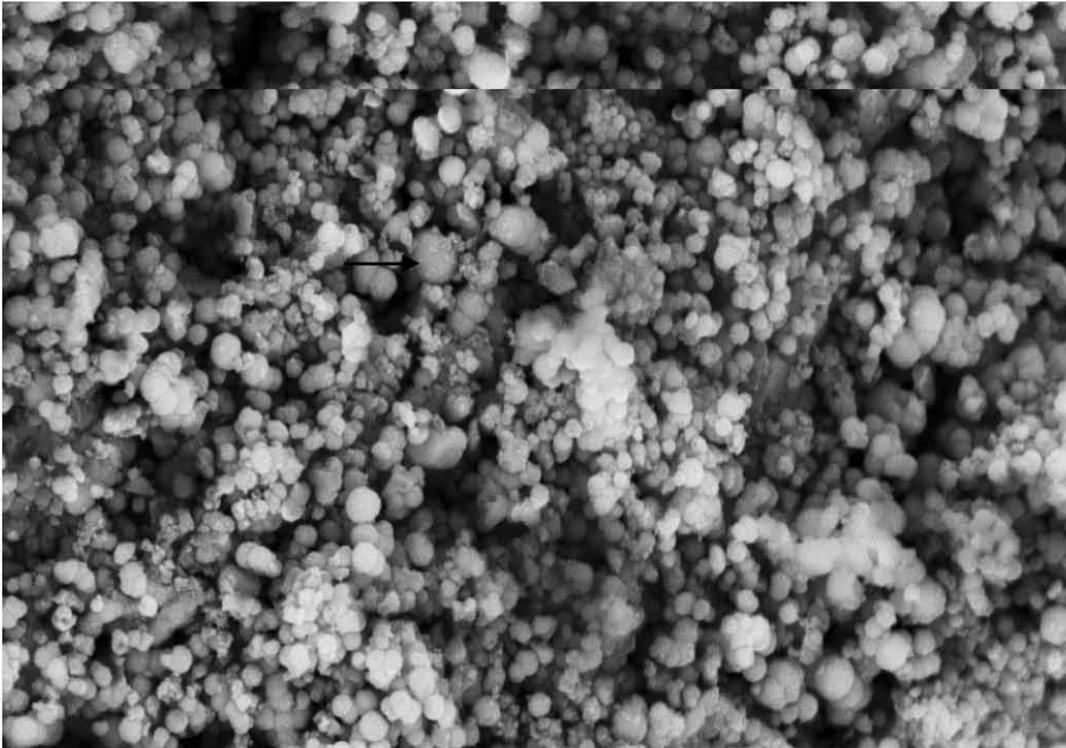


FIG. 3.14 Agregados de BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso pH=7 (5Kx).



FIG. 3.15 Agregados de BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso pH=7 (20Kx).

A pH=8 ya no se observan los aglomerados con forma esférica definida

que se habían observado para valores de pH menores, aunque aún se mantiene cierta aglomeración (Fig. 3.16 y 3.17).

El tamaño promedio de partícula se incrementa conforme aumenta el valor de pH. A valores bajos de pH la superficie de la partícula tiende a cargarse positivamente (debido a la adsorción de iones o a la ionización de un grupo químico superficial). Con el estudio de los equilibrios simultáneos que ocurren en nuestras condiciones de reacción, se encontró que a pH 4 la especie predominante es EDTA^{2-} , mientras que a pH 8 la especie predominante es EDTA^{3-} . A $\text{pH} \geq 8$ se favorece la formación del complejo estable de EDTA^{4-} con el bario. Esto genera una disminución de los iones Ba^{2+} libres en la solución que pueden reaccionar con los iones SO_4^{2-} . Asimismo, la DTP se va haciendo heterogénea y se observa la pérdida de una especie aglomerada bien definida en tamaño y forma.

Es importante señalar que el tamaño de partícula que conforma los aglomerados se mantiene constante entre 40-50 nm, aún cuando se observa una tendencia a aumentar el tamaño de estos aglomerados en las imágenes del MEB.

Finalmente, durante el proceso de crecimiento es posible controlar la aglomeración de las nanopartículas obtenidas en esta síntesis a través de la modificación de las condiciones de reacción como son la adición de un agente estabilizante y el valor del pH (pH 4). Asimismo, la homogeneidad de la solución y los requerimientos estequiométricos también requieren un control cuidadoso.

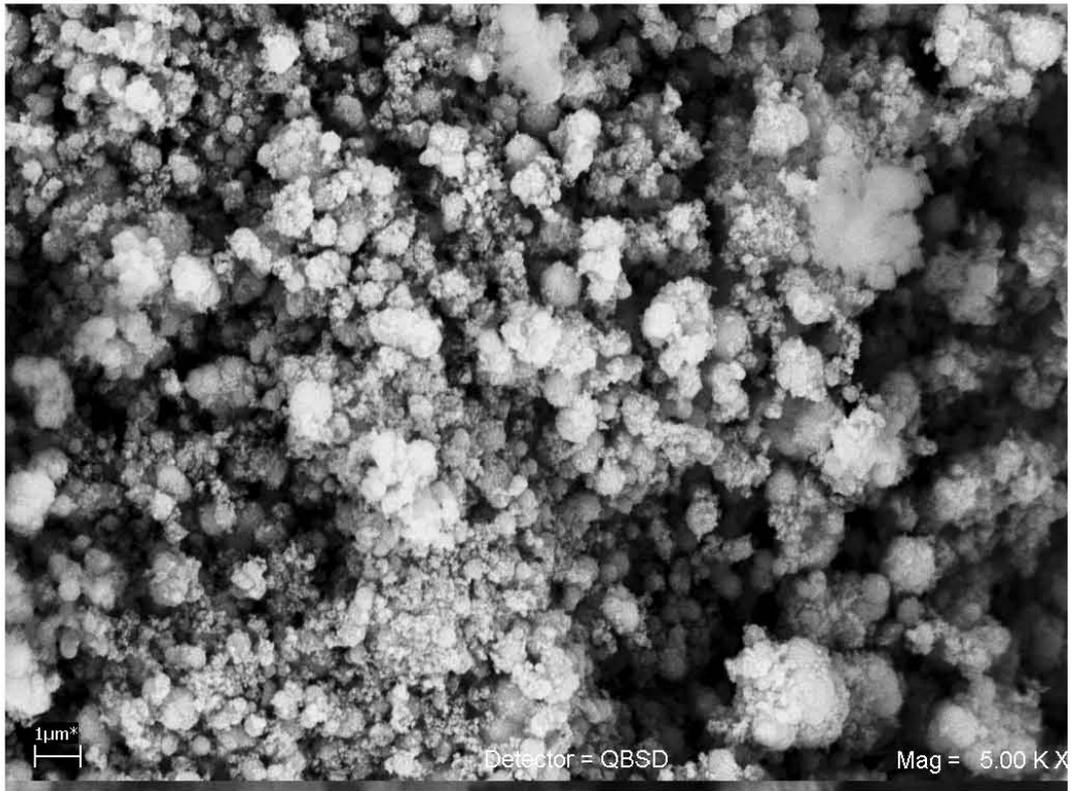


FIG. 3.16 Nanopartículas esféricas de BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso pH=8 (5Kx).

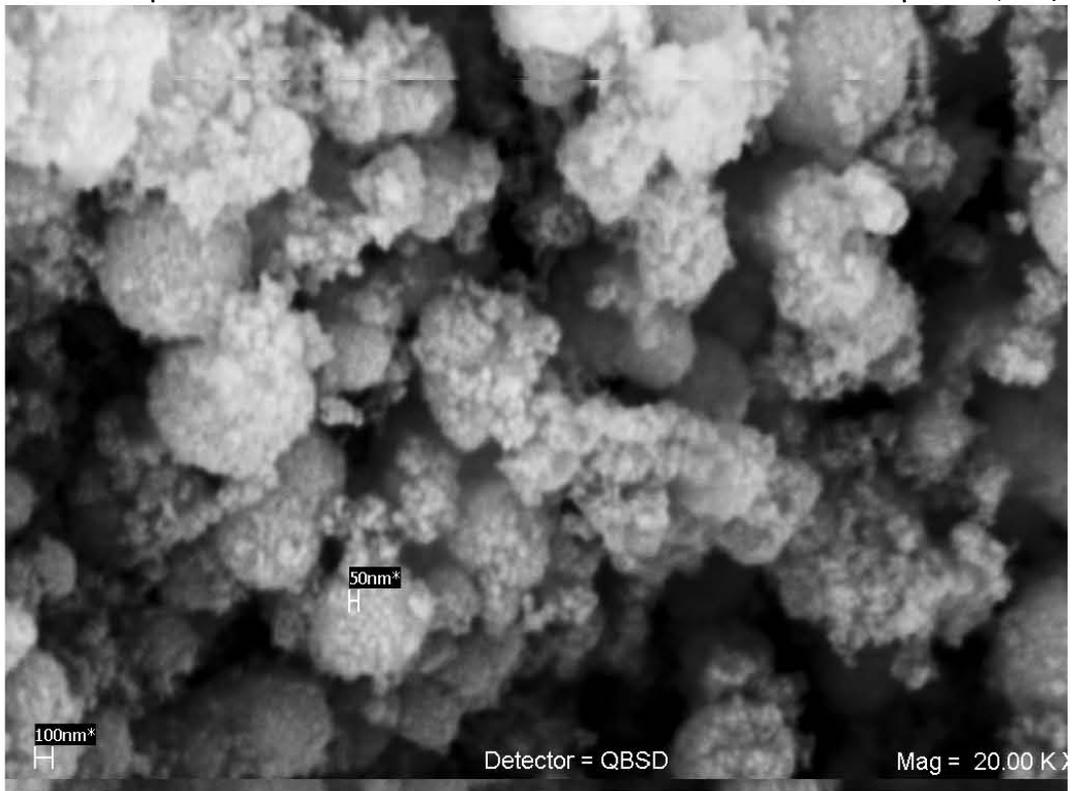


FIG. 3.17 Nanopartículas esféricas de BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso pH=8 (20Kx).

3.1.4 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS AGLOMERADOS.

Al observar la superficie de los aglomerados es necesario discutir sobre la porosidad que presentan. Las etapas de crecimiento se ejemplifican en el siguiente esquema (Fig. 3.18), explicando la posible formación de las nanopartículas.

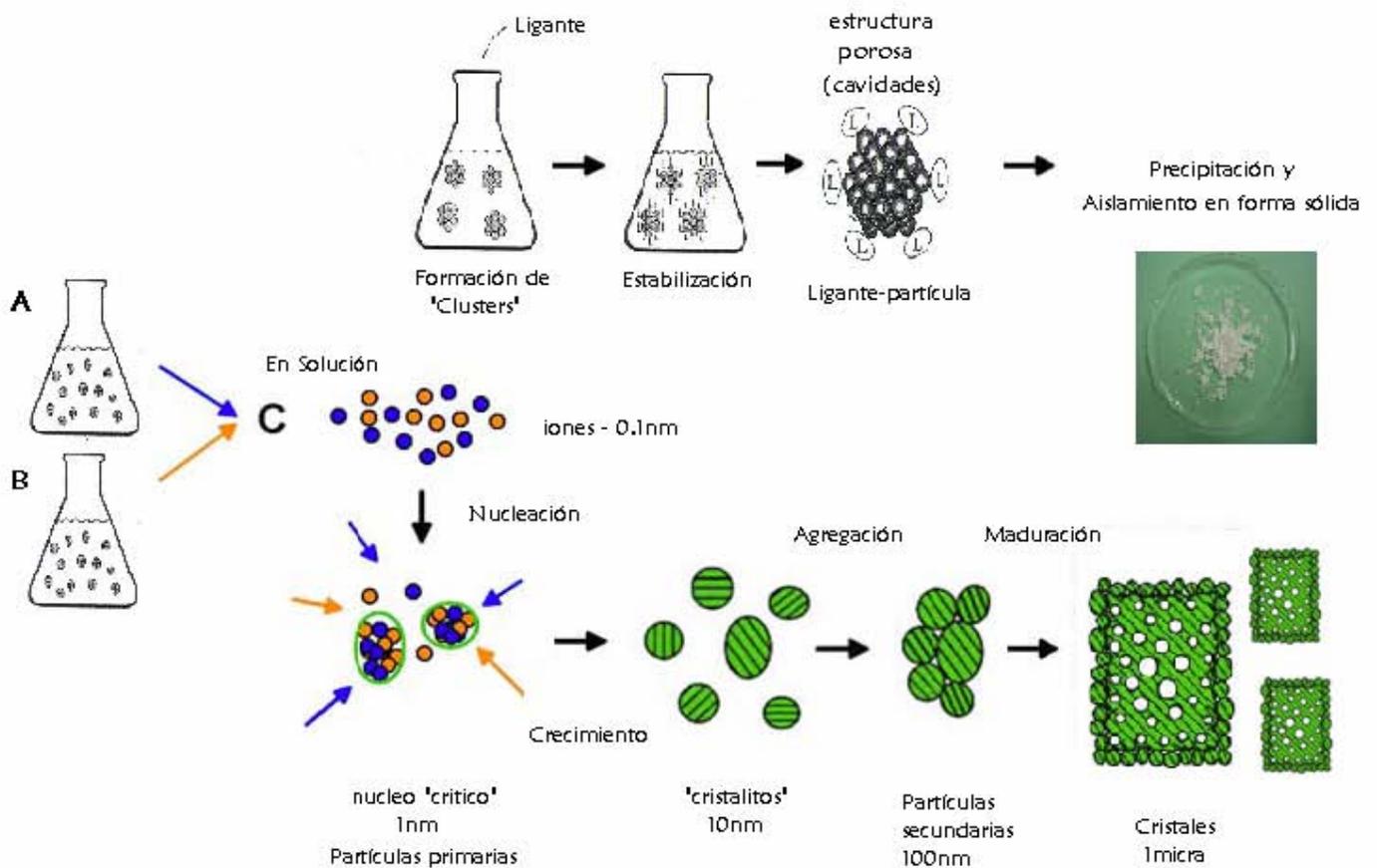


FIG. 3.18 Representación esquemática de la formación de nanopartículas.

Como ya se ha mencionado, para producir partículas uniformes de tamaño nanométrico es necesario el control de numerosas etapas (cada una de ellas puede afectar la composición, tamaño y forma de las partículas finales).

La formación comienza con el desarrollo de las partículas primarias (1 nm), proceso conocido como nucleación. Este núcleo o semilla se forma por fluctuaciones aleatorias de unidades pequeñas que chocan entre sí, a través del movimiento Browniano y las fuerzas electrostáticas. Una vez formado este núcleo entra a una etapa de crecimiento (difusión). El mecanismo de agregación del BaSO₄ forma una estructura porosa por medio de la unión de los núcleos o semillas (monómeros) y el primer indicador de ello fue encontrado por *Petres y cols.* ^[19,21] (1969). La formación de una estructura porosa (Fig. 3.18) no está relacionado con el proceso de mezclado, el cual es rápido en comparación con la formación de la partícula. Las partículas sintetizadas poseen cavidades características. Los monómeros de BaSO₄ al unirse pueden ser capaces de formar pequeñas cavidades. Los aglomerados que observamos en las micrografías, presentan cavidades formadas por la unión de “nanocristalitos” o pequeñas partículas secundarias. Las partículas exhiben superficies corrugadas con una estructura interna característica. En este punto es cuando el ligante “L” actúa. La estabilización de la nanopartículas de sulfato de bario sintetizado bajo el método aquí presentado parece estar relacionada con la carga en la superficie. Al recordar que este es un parámetro clave en la acción de las fuerzas atractivas (fuerzas de Van Der Waals y de dispersión) entre las partículas que conducen a interacciones atractivas entre las superficies cargadas durante el proceso de agregación.

La obtención de una estructura porosa prueba la adsorción de partículas de EDTA a la superficie de la partícula. Este incremento de carga negativa implica que las fuerzas repulsivas que evitan la aglomeración aumenten y se favorezca el tamaño pequeño de los cúmulos precipitados. Como era de esperarse, el agente estabilizante ejerció un efecto de estabilización en el tamaño de la partícula, generando una DPT estrecha. Una posible explicación es que los iones superficiales no coordinados son cubiertos por las moléculas del ligante orgánico, modificando la reconstrucción superficial.

3.1.5 SÍNTESIS EN AUSENCIA DE EDTA

Esta estrategia ha sido usada para limitar el crecimiento del cristal en esta síntesis, ya que cuando se sintetizó BaSO_4 en ausencia del agente complejante EDTA, los cristales crecieron de tal manera que se puede observar su estructura y morfología macroscópicamente. La figura 3.19 muestra los cristales no presentan el tamaño nanométrico, la superficie, ni la morfología esférica buscada.



FIG. 3.19 BaSO_4 en ausencia de EDTA.

Los rendimientos inicialmente fueron muy bajos, ya que para las primeras síntesis en promedio se logró un rendimiento de 12%, posteriormente se obtuvieron rendimientos de 54.6 % hasta alcanzar cantidades de 74.8%.

Las nanopartículas sintetizadas por precipitación controlada a $\text{pH}=4$ en presencia de EDTA, en comparación con las nanopartículas comerciales, exhiben una mejor DTP, tamaño, morfología y forma. La muestra comercial sintetizada por precipitación tiene tamaños no homogéneos y una forma no definida

(Fig.3.20 y 3.21). Podemos concluir que la síntesis realizada bajo este método genera nanopartículas con mejoras considerables en términos de DTP y tamaño de partícula.



FIG. 3.20 BaSO₄ Comercial Sachtleben Chemie GmbH · Germany (1000x).



FIG. 3.21 BaSO₄ Comercial Sachtleben Chemie GmbH · Germany (10Kx).

En términos de aplicación comercial, 1 gramo de nanopartículas sintetizadas por la vía propuesta cuesta \$0.449 pesos. El costo corresponde a un proceso de precipitación controlada en el laboratorio donde se manejan los precios de reactivos analíticos. El precio para 1 gramo de la muestra comercial es de \$ 1.9 pesos.

3.1.6 EFECTO DEL EDTA

Por otro lado también se realizaron experimentos a diferentes concentraciones de EDTA: 10, 50 y 100%.

Una vez conocido el efecto del EDTA en el proceso de formación y estabilización de las partículas, variamos las concentraciones del complejo con lo que se consiguieron resultados equivalentes a los logrados en las reacciones con concentraciones de 0.1 M. El interés de reducir las concentraciones de agente quelante o estabilizante reduciría los costos del producto haciendo más prometedora su aplicación. Lo interesante a destacar son las implicaciones de este estudio y el mecanismo de formación de las partículas al variar la concentración del EDTA (Tabla 3.1):

TABLA 3.1 Síntesis de Nanopartículas con concentraciones de EDTA variables.

Formulación pH=4	EDTA (g)	BaCl ₂ (g)	NaSO ₄ (g)	Aspecto translúcido o blanquecino de la solución
1% EDTA	0.03	2.19	1.42	+++
10% EDTA	0.32	2.19	1.42	++
50% EDTA	1.6	2.19	1.42	+
100% EDTA	3.2	2.19	1.42	-

Para estos experimentos el pH fue 4. Siguiendo el procedimiento antes planteado, se disolvieron las sales en agua destilada y se mezclaron con agitación

constante. Se formó un precipitado fino. Aún cuando se dejó sedimentar el material varias horas (hasta 24 horas), algunas partículas quedaron suspendidas en el agua dando diferentes intensidades de un color blanquecino (Tabla. 3.1), fenómeno que no se presenta en la reacción con 100% de EDTA (habitualmente se decanta a los pocos minutos). Una posible explicación es la forma y tamaño que adquieren los aglomerados de las partículas, los cuales están dispersos en la solución dándole ese característico color.

Con 50% de EDTA tenemos un mayor porcentaje de aglomerados esféricos formados por partículas de 50 nm (que precipitan rápidamente), aunque también se presentan partículas que no están aglomeradas con una forma definida (Fig. 3.22-3.24). Las entidades aisladas de tamaños menores a los 50 nm, que posiblemente estén formadas, a su vez, por otras partículas (estructura porosa) quedan suspendidas en la solución, originando el ligero aspecto translucido. Para esta formulación no es muy significativo el fenómeno y podemos considerar una gran similitud con la síntesis realizada al 100% de EDTA.

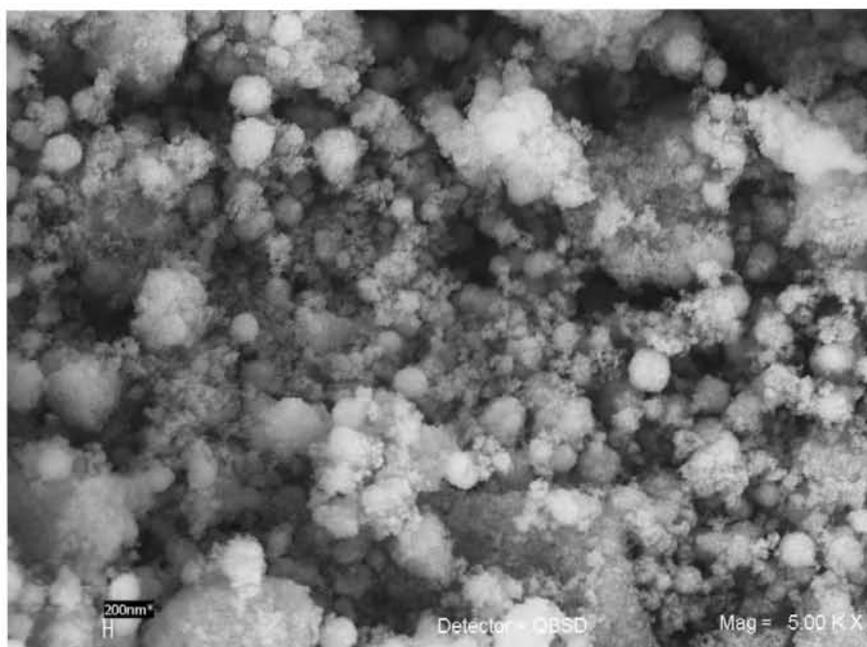


FIG. 3.22 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso – 50% EDTA. T amb. (5000x)

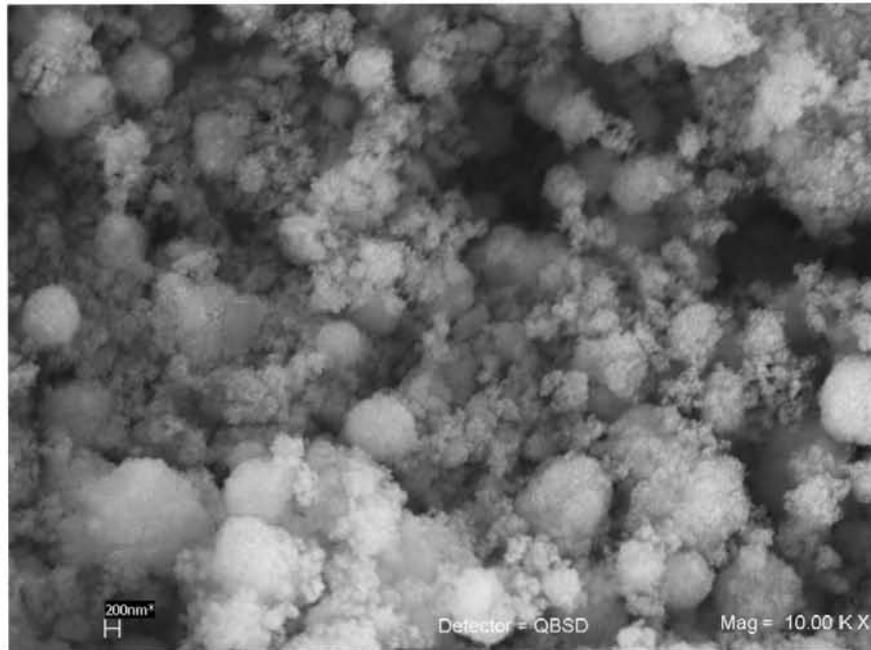


FIG. 3.23 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso – 50% EDTA. T amb. (10Kx)

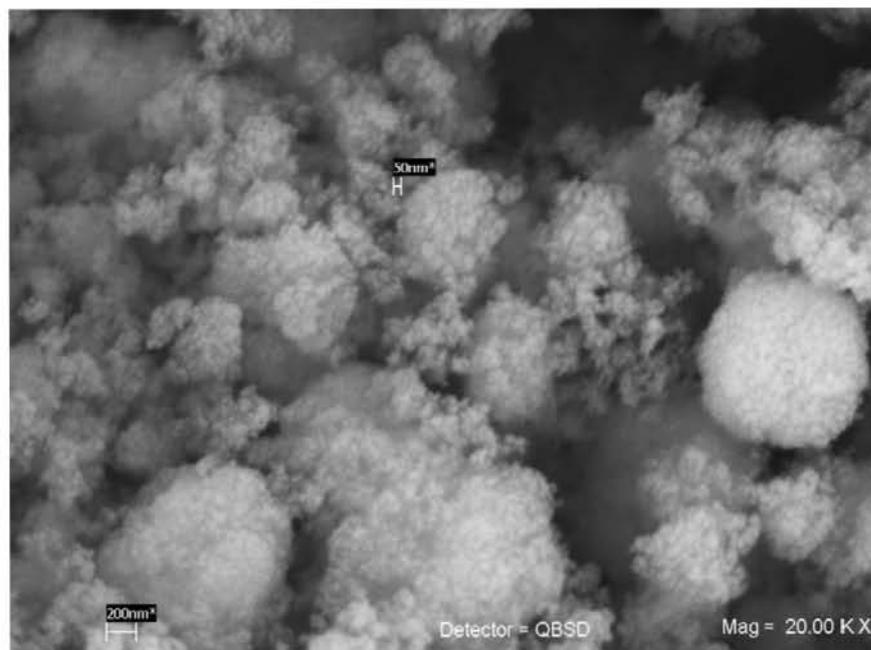


FIG. 3.24 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso – 50% EDTA. T amb. (20Kx)

En el siguiente experimento con 10% de EDTA, la aglomeración de las partículas no presentó la forma esférica antes observada, sin embargo el diámetro de las partículas se mantiene entre 50 y 70 nm (Fig. 3.25 y 3.26).

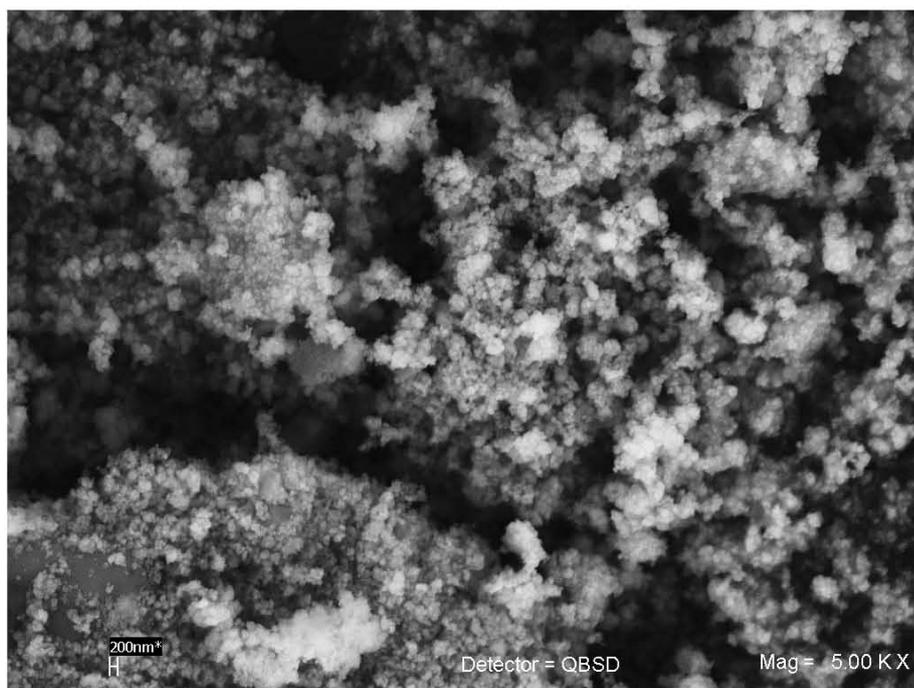


FIG. 3.25 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso – 10% EDTA. T amb. (5000x).

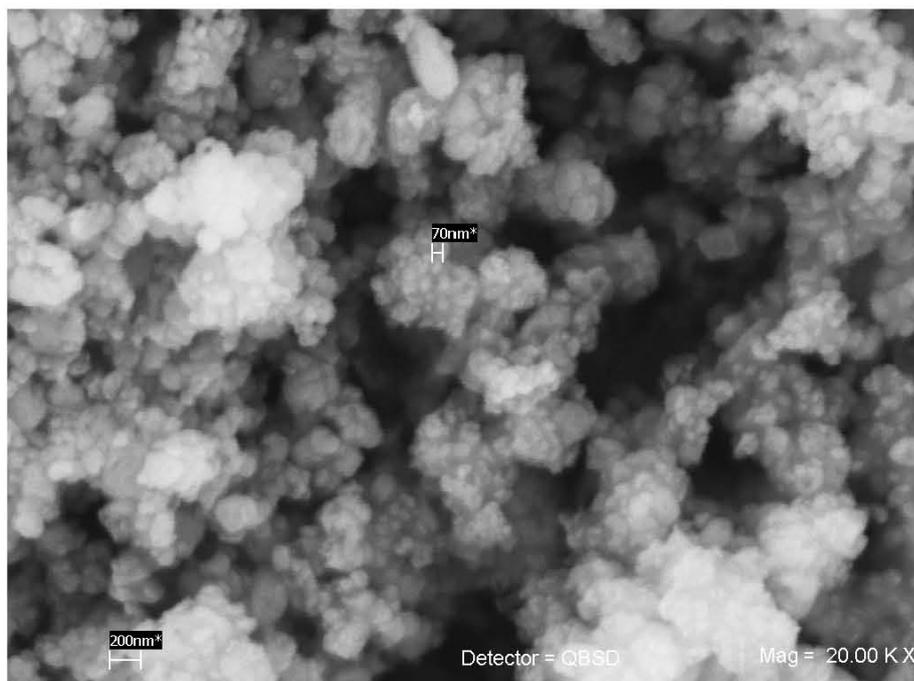


FIG. 3.26 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso – 10% EDTA. T amb. (20Kx).

Al 1% de EDTA se formó una arquitectura diferente. Las imágenes 3.27 a la 3.29 exhiben partículas con forma de disco tipo “plaquetas” de tamaño promedio de 200 nm (Fig.3.29). Esta estructura presenta cavidades, que ofrecen aplicaciones en el campo de la catálisis, farmacia, pigmentos, rellenos

poliméricos, entre otros. Estos discos o plaquetas están dispersos en la solución coloidal ya que son más estables a mantenerse embebidos en la solución debido a su morfología, generando un intenso aspecto blanquecino o translucido en comparación con el resto de las formulaciones de EDTA.

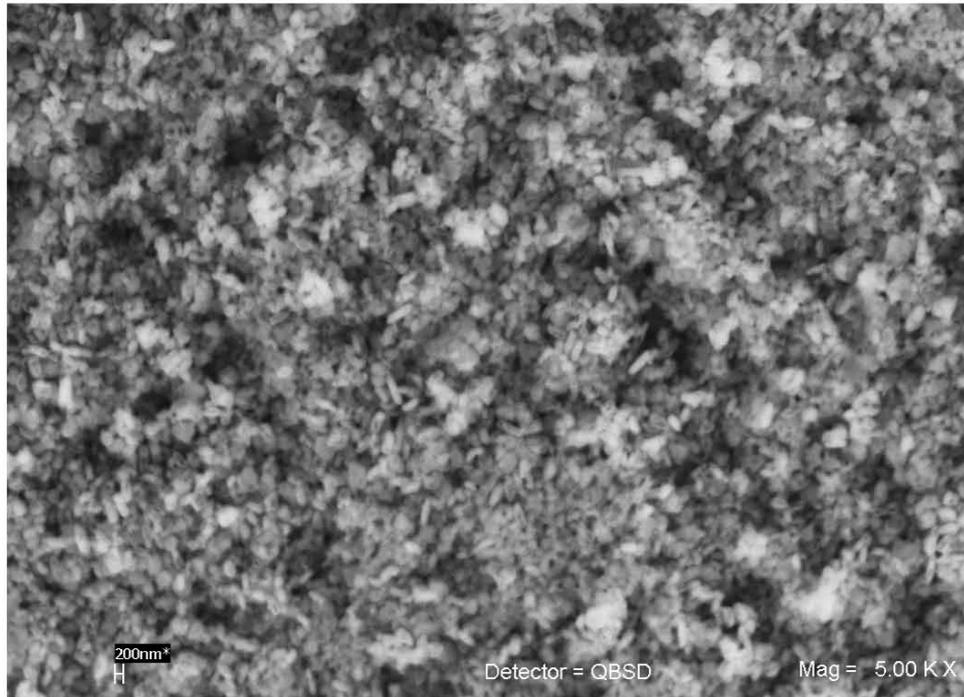


FIG. 3.27 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso – 1% EDTA. T amb. (5000x).

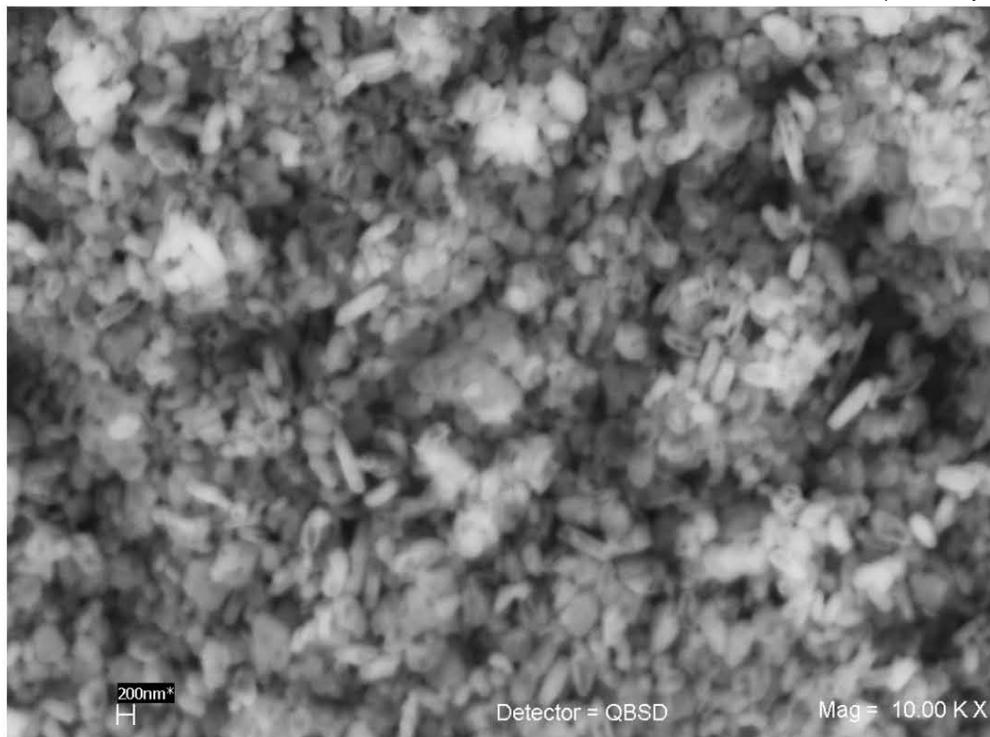


FIG. 3.28 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso – 1% EDTA. T amb. (10Kx).

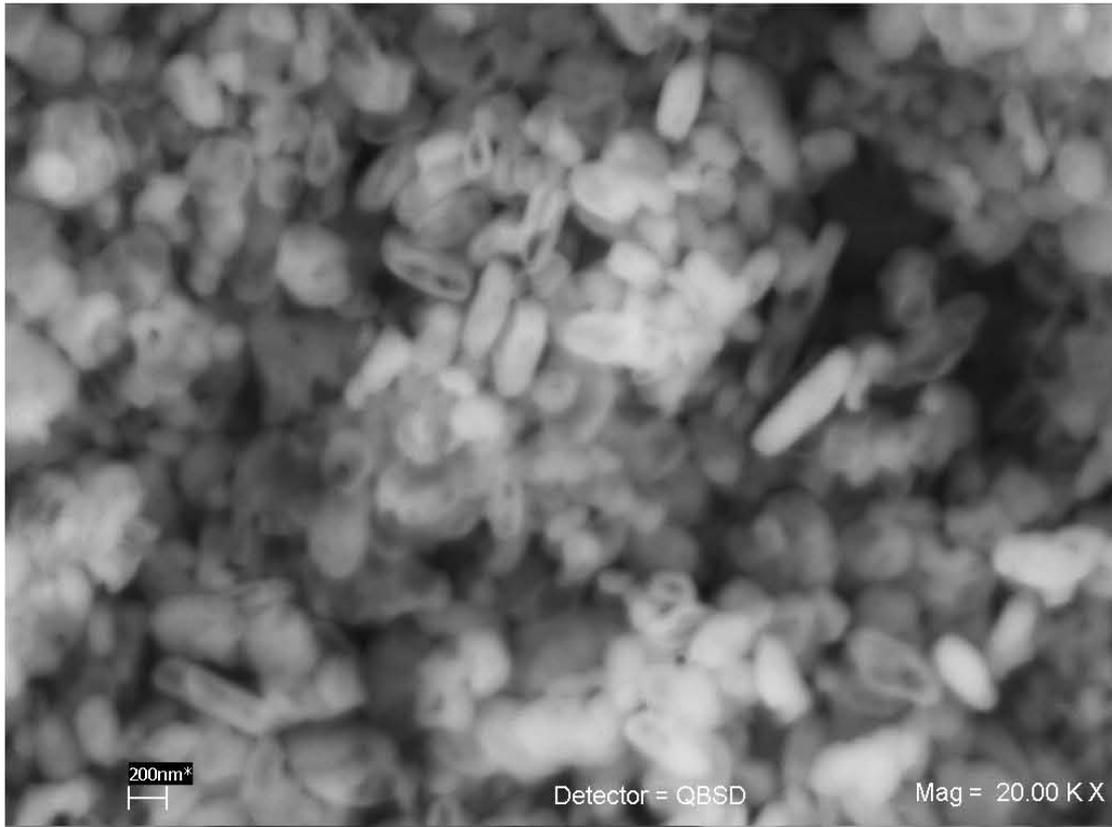


FIG. 3.29 BaSO₄ sintetizado en medio acuoso – 1% EDTA. T amb. (20Kx).

Al examinar las imágenes comprobamos que a porcentajes mayores de 50% de EDTA aún conservamos, de manera general, las características de las partículas sintetizadas para 100 % de EDTA. Sin embargo la DTP no es muy estrecha, pues a 50 % se observan aglomerados de diferentes tamaños. En el procesamiento lo que se busca es dispersar las nanopartículas en la matriz polimérica, evitando los aglomerados grandes o gránulos que sirven como agentes nucleantes que ocasionan una mayor rapidez de cristalización.

Los rendimientos son 53.3 % para la reacción de 1% EDTA, 54.6 % para 10 % y 55 % para la concentración de 50 % de EDTA.

Adicionalmente se realizaron experimentos con agua no destilada como disolvente.

3.1.7 SÍNTESIS EN AGUA NO DESTILADA

Por otro lado el experimento realizado con agua no destilada (corriente de la llave) se llevó a cabo bajo las mismas condiciones y concentraciones de reacción planteadas para el experimento inicial en medio acuoso. El pH de la mezcla de reacción entre el BaCl_2 y la sal del EDTA no se modificó con respecto a la solución original (pH=4.5).

De acuerdo a las figuras 3.30 y 3.31 no se encontró una diferencia considerable con las partículas sintetizadas en agua destilada grado reactivo, pues las partículas se aglomeran de manera esférica. El rendimiento fue de 40%. El uso de agua de la llave no altera en gran medida las características del BaSO_4 sintetizado. Para ciertas aplicaciones estas nanopartículas podrían reducir el costo a nivel industrial. Ejemplo de ello son las pinturas, tintas y pigmentos, entre otros.

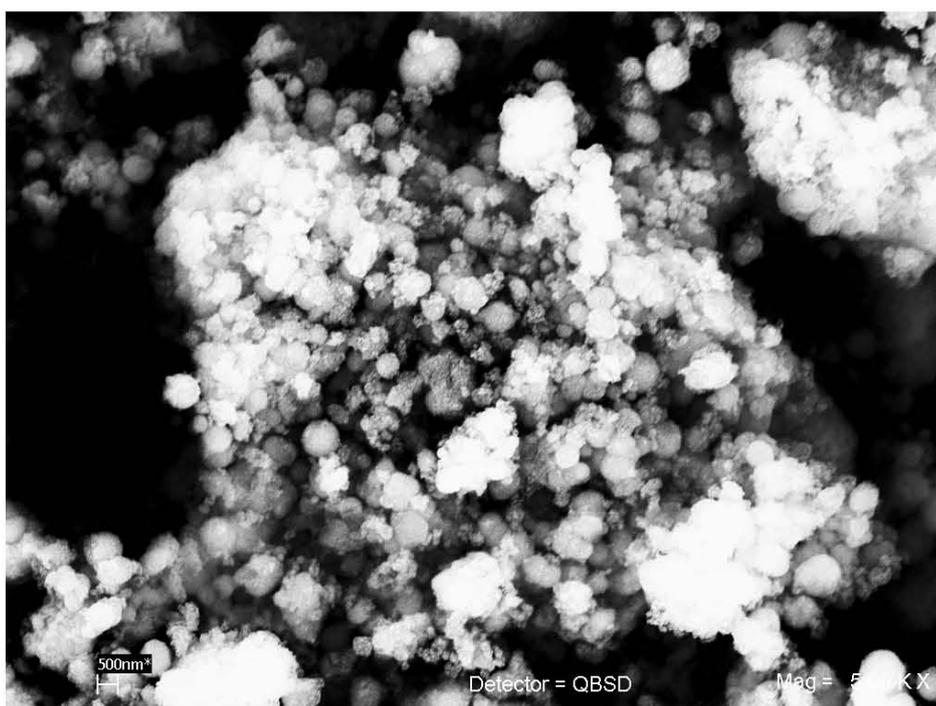


FIG. 3.30 BaSO_4 en medio acuoso - H_2O no destilada. T amb. (5000x).

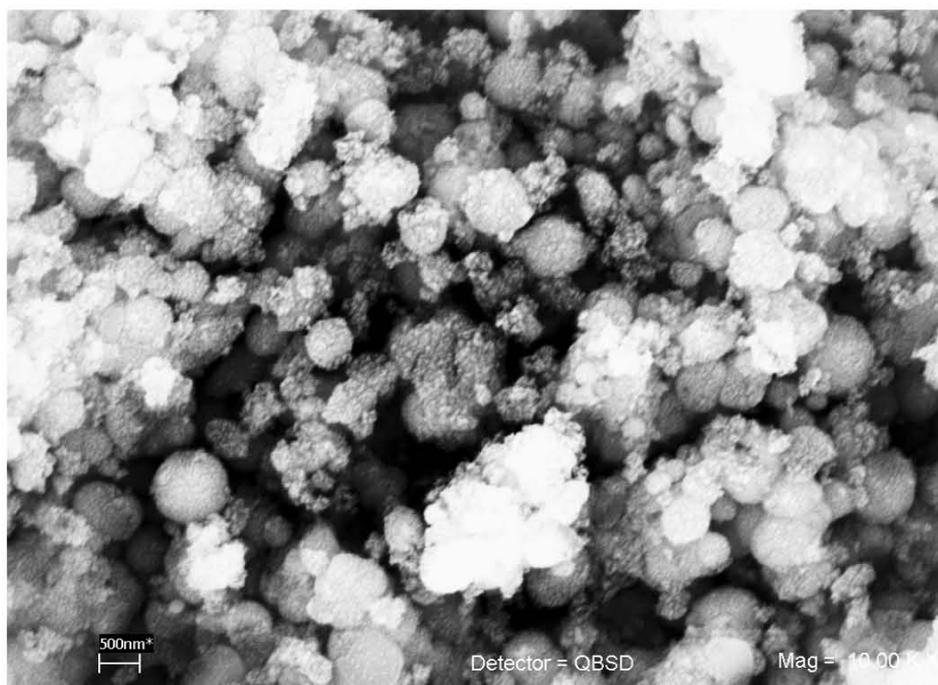


FIG. 3.31 BaSO₄ en medio acuoso - H₂O no destilada. T amb. (10Kx).

La importancia de plantear una ruta en medio orgánico es la vía para conseguir partículas anhidras. Es importante su síntesis para evitar la reacción de hidrólisis que se genera durante el proceso de extrusión con el polioximetileno.

3.1.8 SÍNTESIS EN MEDIO ORGÁNICO

En esta síntesis el disolvente utilizado es el dimetilsulfóxido (DMSO) debido a su polaridad extremadamente alta. De acuerdo a la tabla 2.1 presentada en los reactivos utilizados en este trabajo, el valor de la constante dieléctrica del agua es mayor que para el DMSO, sin embargo, éste se encuentra entre los disolventes orgánicos con mayor constante dieléctrica (dimetilformamida, DMF =38.5D). Esta propiedad expresa la capacidad del disolvente de solvatar, aislar y estabilizar cargas. El momento dipolar del DMSO es mayor que el del agua, lo cual indica su gran capacidad de solvatación debido a la facilidad con la que pueden interactuar fuertemente con muchas moléculas o iones mediante interacciones tipo ion-dipolo dipolo-dipolo inducido. Estas

fuerzas también se manifiestan en la interacción dinámica disolvente-nanopartícula [67]. Dado que los disolventes polares tendrán valores altos de parámetros de solubilidad, podrán disolver bien aquellos solutos que tengan valores parecidos a estos parámetros.

Dado que la solubilidad es clave en este tipo de procesos, el DMSO fue el disolvente no acuoso utilizado para la preparación del sistema coloidal, aunque también se hicieron pruebas de solubilidad con dimetilformamida (DMF).

Previamente, para trabajar con DMSO anhidro, se utilizó una malla o tamiz molecular zeolita 4 Å. Las zeolitas se caracterizan por tener estructuras abiertas que permiten el intercambio de cationes o moléculas de agua. Se comportan como un filtro molecular cuando se retira totalmente el agua adsorbida en las cavidades. Por calentamiento la zeolita se activó a 500 °C durante 16 h. [56] y se puso en contacto con el disolvente durante 24 hrs. Se puede eliminar el agua dejando átomos de aluminio coordinados solamente con tres átomos de oxígeno [63,64]. Para ilustrar el proceso la figura 3.32 muestra la reacción:

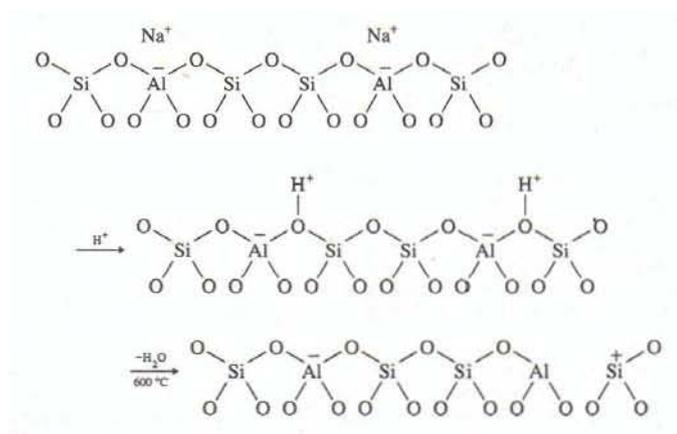


FIG. 3.32 Estructura de la zeolita [643].

Para que la reacción se lleve a cabo en medio anhidro es necesario secar previamente todos los reactivos a 110 °C. Generalmente las sales son higroscópicas y tienen moléculas de agua coordinadas, tal es el caso del cloruro

de bario que, al eliminar las moléculas de agua superficiales, se redujo su peso. Aunado a esto se trabajó bajo una atmósfera inerte.

Las sales empleadas son poco solubles en el DMSO, situación que se resuelve calentando a 60 °C durante 30 min y agitando vigorosamente hasta su disolución.

Es necesario que, mientras se agregan los reactivos (en el orden indicado en el procedimiento) se mantenga una agitación constante y vigorosa. La intensidad de mezclado juega un papel fundamental en la determinación del mecanismo de precipitación, ya que establece las propiedades de partícula y la distribución de tamaño de cristal (DTP). Se requieren altos niveles de sobresaturación y un mezclado vigoroso para asegurar la nucleación homogénea como mecanismo dominante.

El pH de la reacción no se modificó. Al eliminar el disolvente, por evaporación, las moléculas colisionan y se aglomeran para formar el precipitado blanco de nano-BaSO₄. Éste se coloca a 110 °C por 24 h para eliminar el disolvente residual. El rendimiento de la síntesis es de 64.8 %.

Las nanopartículas en medio orgánico se presentan en las figs. 3.33 – 3.35.

La morfología de los aglomerados esta bien definida y la DTP es estrecha. Si enfocamos nuestra atención en la fig. 3.35 puede apreciarse la superficie porosa y los aglomerados formados de partículas más pequeñas que posiblemente a su vez estén constituidas por otras partículas. En contraste con las nanopartículas sintetizadas en agua, el tamaño del aglomerado o agregado es mayor en este caso. Aunque cabe la posibilidad que las partículas de 200 nm estén conformadas por partículas de radio mucho menor. Partículas con diámetros de 200 nm integran el cumulo (a pH 7), mientras que en agua eran de 40-50 nm en un aglomerado de 200 nm (a pH 4). En conclusión, las

nanopartículas preparadas en DMSO presentan una distribución más estrecha de tamaños que las preparadas en agua, con tamaños de 200 nm.

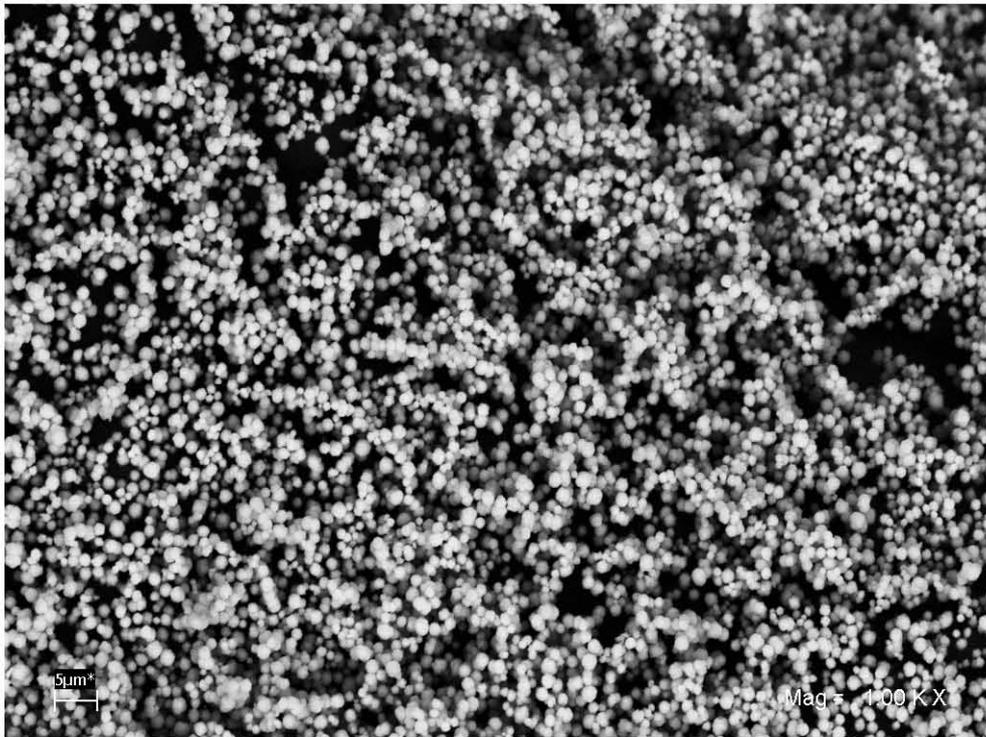


FIG. 3.33 Nanopartículas de BaSO₄ en medio orgánico (DMSO) (1Kx).



FIG. 3.34 Nanopartículas BaSO₄ sintetizadas en medio orgánico (DMSO) (5Kx).

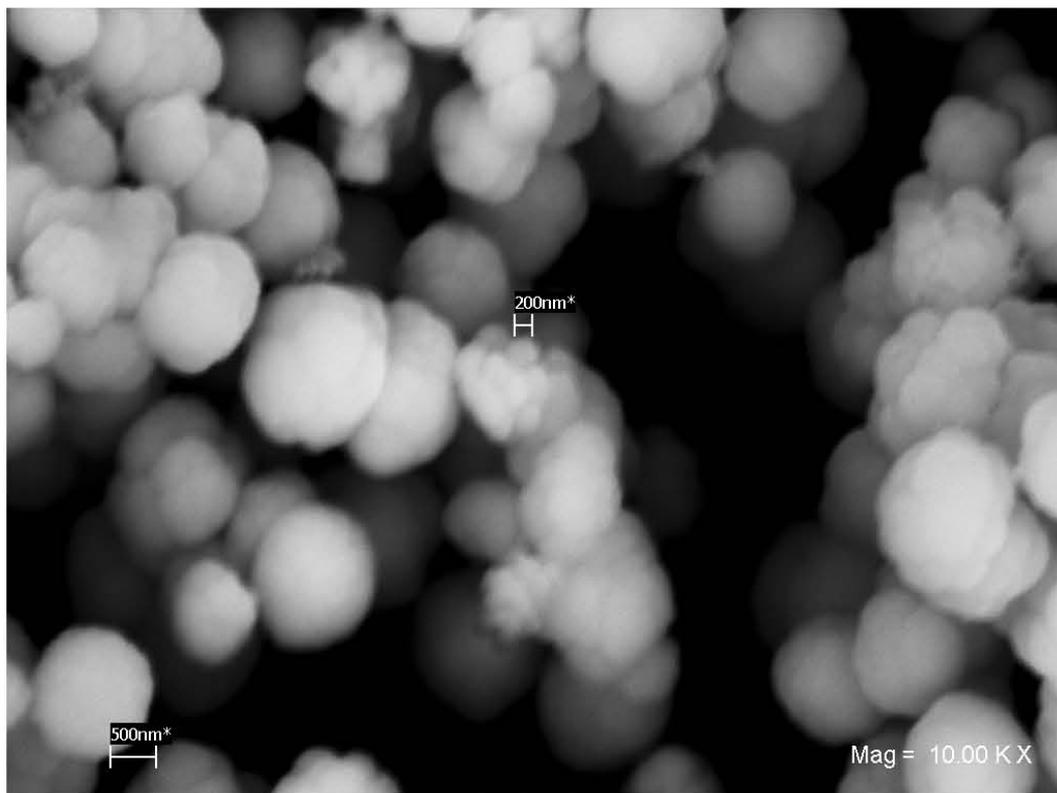


FIG. 3.35 Nanopartículas BaSO₄ sintetizadas en medio orgánico (DMSO)(10Kx).

3.2 PREPARACIÓN DE NANOFIBRAS

3.2.1. SÍNTESIS EN MEDIO ACUOSO

Se mezcló una solución de BaCl₂ 0.05 M con una solución de poliacrilato de sodio 1X10⁻⁴M. Cuando se desea preparar dispersiones de materiales con dimensiones nanométricas es necesario trabajar con concentraciones finales donde los productos se encuentren en el orden de 1X10⁻⁴ – 1X10⁻³ M. Con ello garantizamos una cantidad de partículas tal que las distancias entre ellas sea lo suficientemente grande como para minimizar las interacciones [2]. Se vertió Na₂SO₄ 0.1 M (reacción 1:1). Después de 5 minutos de agitación vigorosa, la solución coloidal con partículas dispersas se dejó en reposo 5 días. Los precipitados obtenidos de esta reacción inicialmente a pH = 5 (Fig. 3.36 y 3.37) y después a pH = 7 (Fig. 3.38-3.39) fueron lavados con agua destilada. Los rendimientos fueron muy bajos, por lo cual se modificó la temperatura. El mayor

rendimiento obtenido fue de 9.9% a pH 7 y 4 °C (Fig. 3.40 y 3.41)

La morfología de estas partículas es de tipo ovoide. Cabe señalar que este aspecto es uniforme en las diferentes síntesis realizadas. La partícula creció alargadamente (tipo huevecillo) sin llegar a la formación de una fibra. La posible explicación se atribuye al insuficiente tiempo de crecimiento de la partícula.

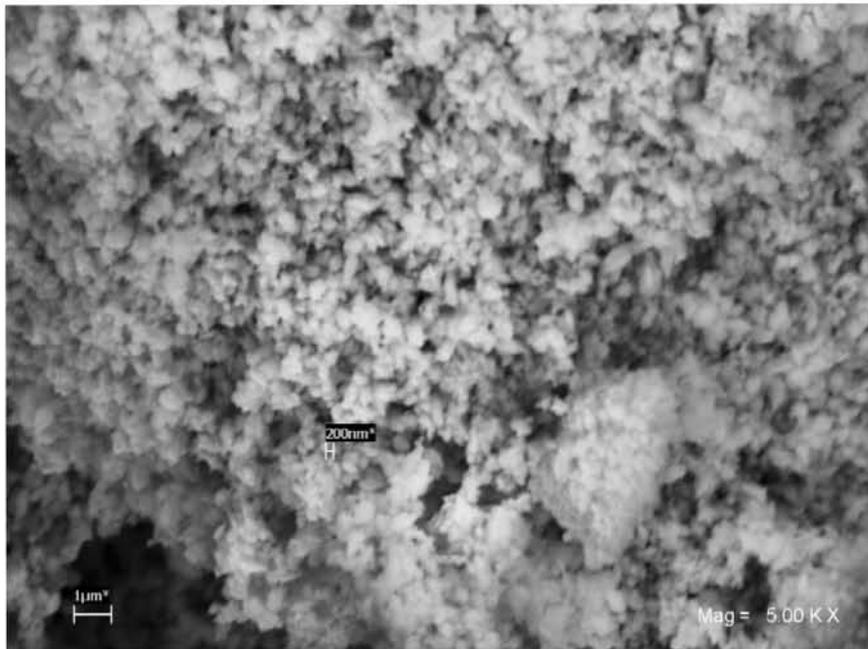


FIG. 3.36 BaSO₄ sintetizadas en medio acuoso- poliacrilato de sodio pH= 5 (5Kx).

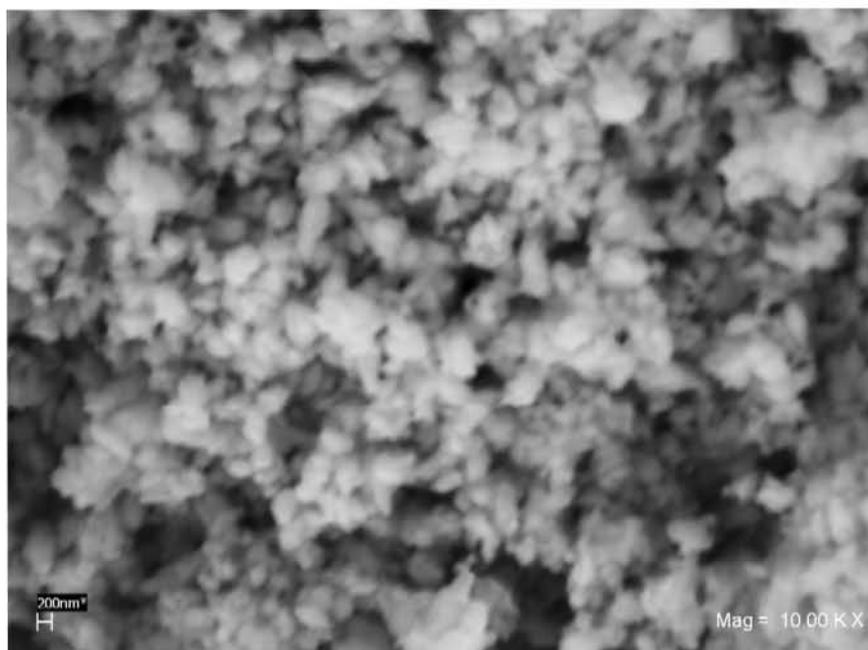


FIG. 3. 37 BaSO₄ en medio acuoso- poliacrilato de sodio pH=5 (10Kx).

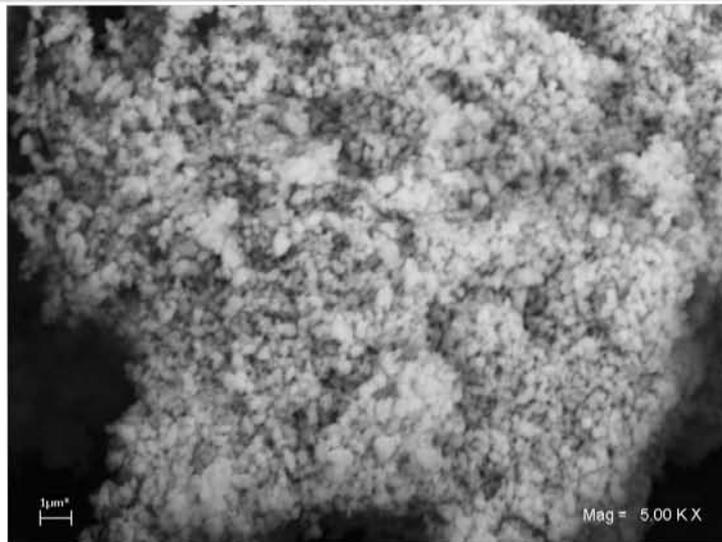


FIG. 3.38 BaSO₄ en medio acuoso-poliacrilato de sodio a pH=7 T amb. (5Kx)

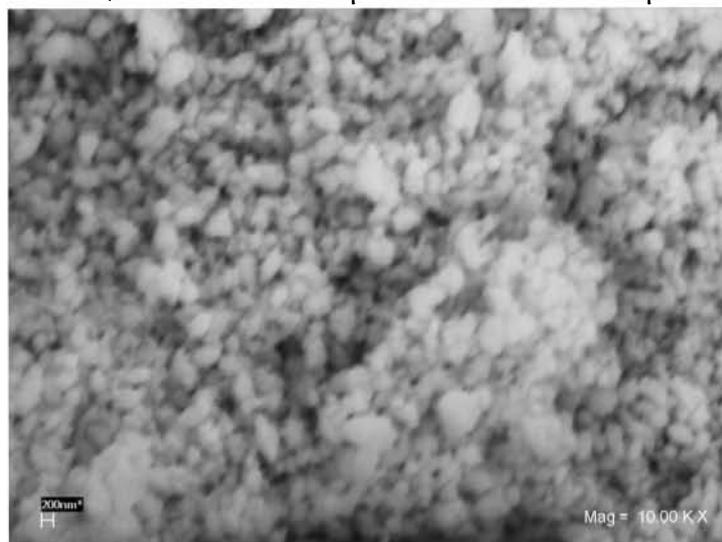


FIG. 3.39 BaSO₄ en medio acuoso-poliacrilato de sodio a pH=7. T amb. (10Kx)

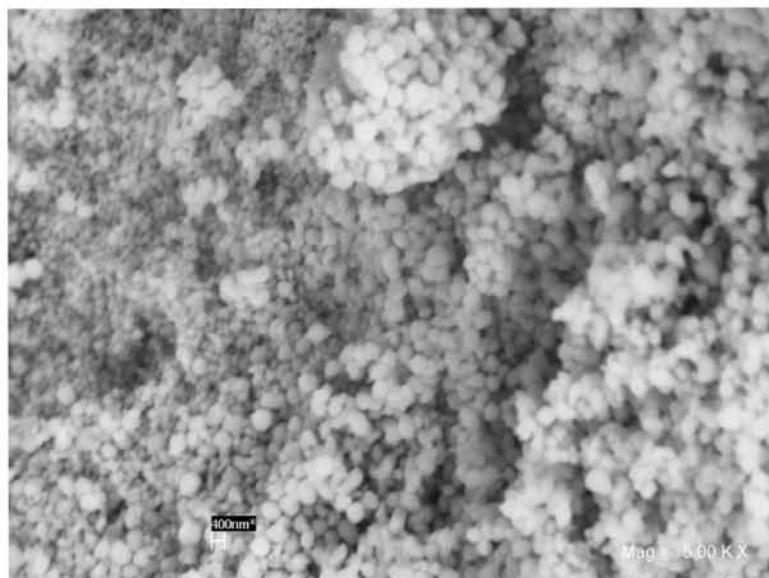


FIG. 3.40 BaSO₄ con poliacrilato de sodio. 5 días de crecimiento. pH=7. 4°C (5000x).

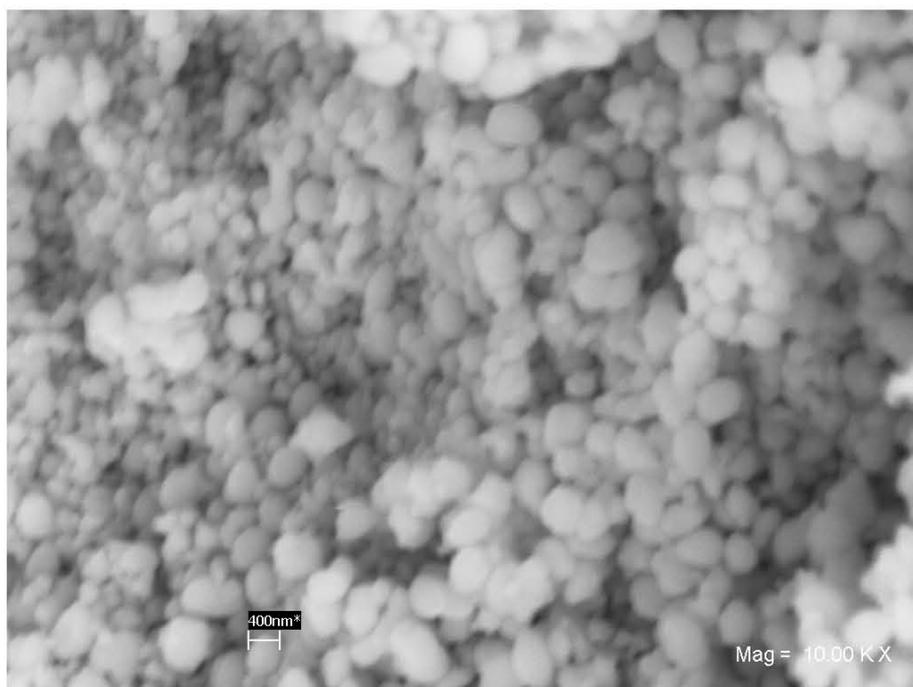


FIG. 3.41 BaSO₄ con poliacrilato de sodio. 5 días de crecimiento. pH=7 4°C (10Kx).

Cabe destacar que al mezclar las soluciones de BaCl₂ y poliacrilato de sodio se generó una solución que cambia de incolora a blanquecina o translúcida debido a las pequeñas partículas dispersas (partículas suspendidas de poliacrilato de bario) en la solución. Las figuras 3.42 y 3.43 muestran las partículas aisladas. Las partículas precursoras a la formación de BaSO₄ son de poliacrilato de bario, las cuales se disuelven al finalizar el tiempo de crecimiento (5 días), que son producto de un proceso reversible.

Los bajos rendimientos y la morfología desarrollada se deben a la estabilidad y sensibilidad de las propiedades de los productos, así como la modificación de algunos parámetros experimentales. Un pequeño cambio en la temperatura, pH, concentración de los reactivos, método de mezclado y agente estabilizante; puede resultar en una diferencia en composición, forma, tamaño y uniformidad de las partículas obtenidas.

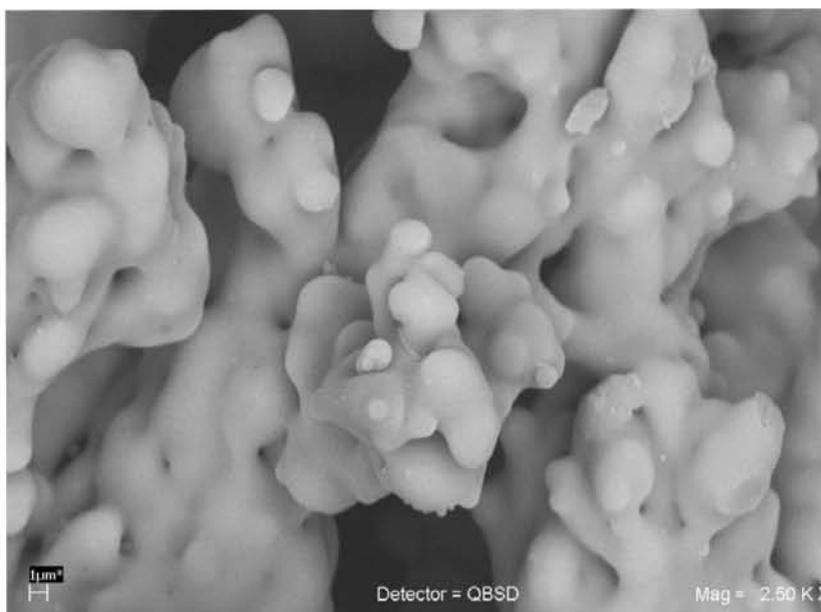


FIG. 3.42 Producto de la reacción BaCl₂ + poliacrilato de sodio (2500x).

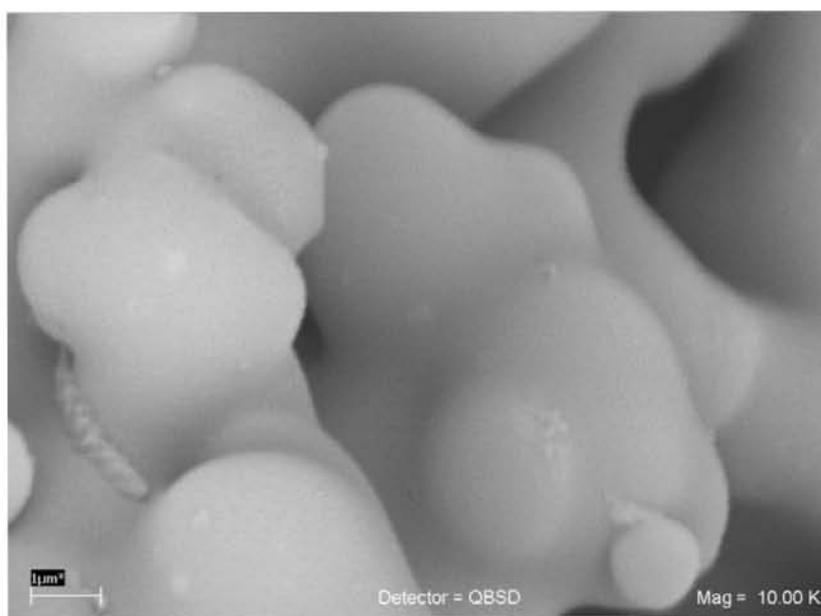


FIG. 3.43 Producto de la reacción BaCl₂ + poliacrilato de sodio (10Kx).

Con el uso de poliacrilato de sodio (rendimientos bajos de 9.9%) no se obtuvieron las nanofibras, por ello fue necesario diseñar otra forma de lograr este objetivo.

3.2.2 SÍNTESIS EN MEDIO ORGÁNICO

La síntesis en medio orgánico es análoga a la realizada para las nanoesferas en DMSO. Una condición necesaria para la formación de las nanofibras es inducir el crecimiento y mantener el núcleo crítico o “semilla” en la disolución por un periodo de 7 a 10 días en reposo, cuidando de que no se contamine. Como se mencionó anteriormente, con el aumento de los valores de pH los nanocristales comienzan a crecer y alargarse, así que el pH utilizado fue pH=8. Las figuras 3.44 a 3.46 muestran la formación de fibras rígidas y cortas tipo “agujas” con tamaño alrededor de 500 nm.

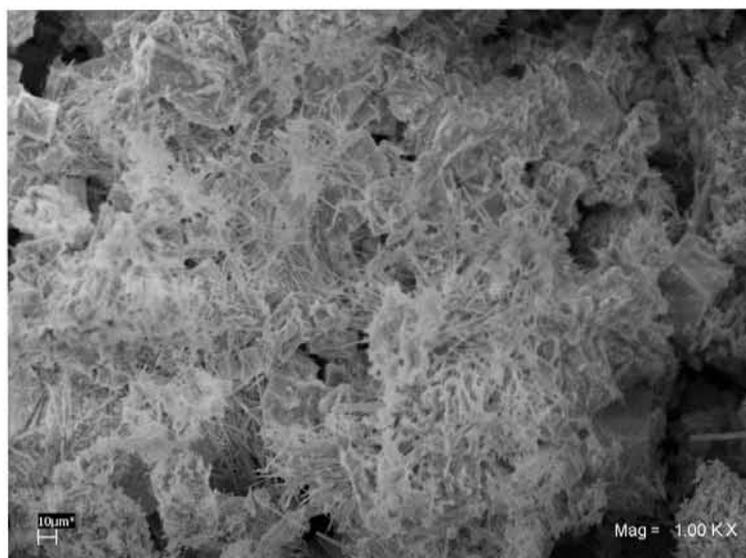


FIG. 3.44 Nanofibras de BaSO₄ en DMSO. T amb. 8 días de crecimiento (1000x).

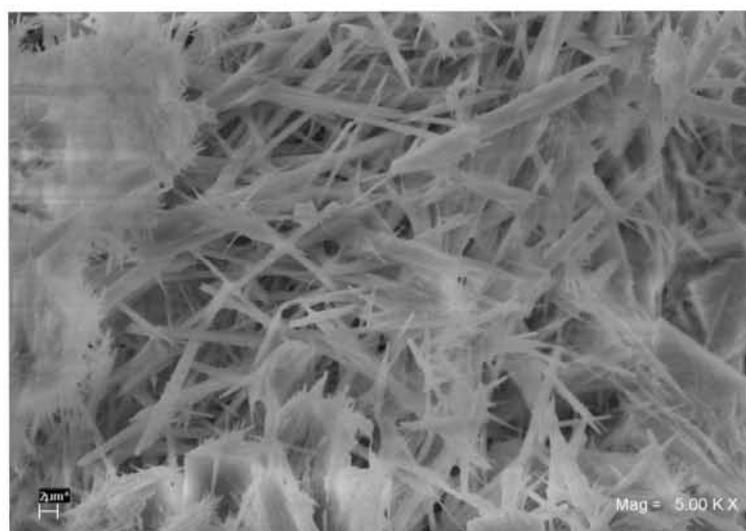


FIG. 3.45 Nanofibras de BaSO₄ en DMSO. T amb. 8 días de crecimiento (5000x).

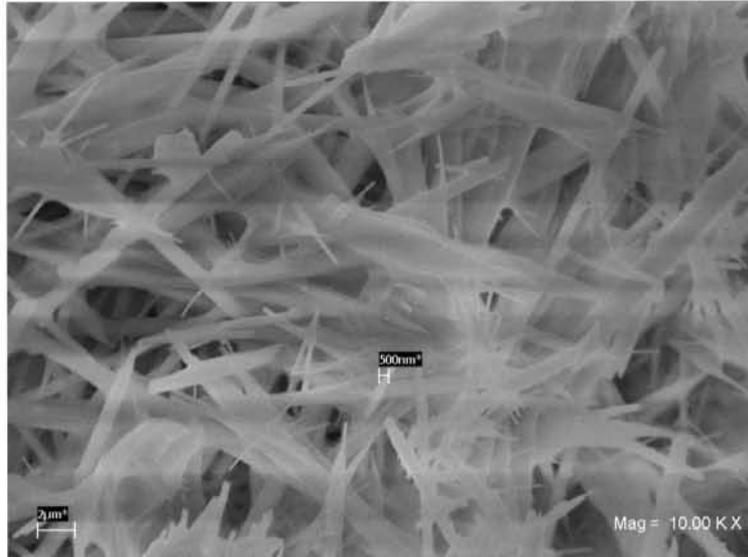


FIG. 3.46 Nanofibras de BaSO₄ en DMSO. T amb. 8 días de crecimiento (10Kx).

3.2.2.1. MECANISMO DE FORMACIÓN DE FIBRAS

En este apartado analizaremos la posible ruta de crecimiento de las nanofibras, fig. 3.47.

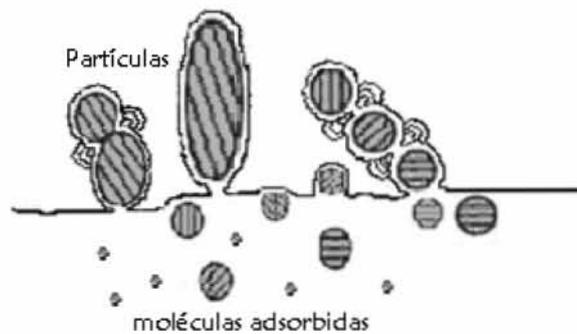


FIG. 3.47 Representación esquemática para el posible proceso de crecimiento de las nanofibras.

La agregación actúa por las fuerzas atractivas entre las partículas, vía unidades moleculares adsorbidas. Se debe de considerar a estas fuerzas como

“direccionales”, ya que dirigen a una orientación “preferente” de las moléculas. Además, durante el crecimiento del cristal los precursores de los agregados desarrollan fibras bien definidas bajo la influencia de campos electro-estáticos multipolares.

Es importante enfatizar que las estructuras con forma de fibras o filamentos se forman cuando la relación molar $[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$ es mayor a uno. Un posible mecanismo “*in situ*” de la agregación de nano-BaSO₄ bajo estas condiciones se puede explicar como un exceso de $[SO_4^{2-}]$ en el sistema de reacción. Las partículas primarias de nano-BaSO₄ se cargan negativamente, lo cual genera una interacción electrostática fuerte entre las nano-BaSO₄ y el agente estabilizante. La especie complejante es el intermediario clave para la formación del filamento. Para estequiometrías con exceso de Ba²⁺ (potencial superficial positivo) no existe formación de estructuras fibrosas [27,35]. Si los iones metálicos están ligeramente en exceso en comparación con el agente quelante, la partícula final será pequeña debido a la precipitación de un gran número de núcleos críticos [1,35].

La polaridad del disolvente también es un factor importante para la formación de nanoestructuras tipo fibras. La interacción entre las nano-BaSO₄ y el agente complejante o estabilizante decrece con el incremento de la polaridad del disolvente. Como resultado de las interacciones electrostáticas en un sistema con DMSO y DMSO/H₂O se obtienen fibras de nano-BaSO₄, mientras que en un sistema acuoso se obtienen nanoesferas.

En DMSO, podemos decir que la difusión (adsorción de iones) durante el proceso de crecimiento de la partícula disminuye al usar disolventes viscosos. La rapidez de agregación de las partículas se reduce como consecuencia de la disminución de choques entre partículas, por ello es indispensable tener un periodo largo de crecimiento (7 a 10 días). Para explicar esto recordemos que el movimiento Browniano depende del inverso de la viscosidad del medio. La

difusión asociada al movimiento Browniano se relaciona con la viscosidad por medio de la ecuación (5) [13].

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN} \dots (5)$$

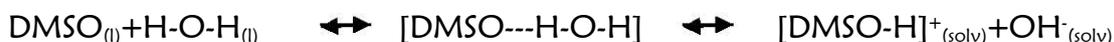
Donde η es la viscosidad del medio, r es el radio de la partícula, N el número de Avogadro, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

3.2.2.2. EFEECTO DMSO-H₂O

Otra síntesis se realizó con 5 % volumen de agua en DMSO como ambiente químico con las cantidades estequiométricas y condiciones dadas para el experimento anterior.

Una de las propiedades más sorprendentes del DMSO es su interacción intensa con el agua, debido a los puentes de hidrógeno que se forman a través de sus respectivos oxígenos presentes en ambas moléculas. Las interacciones presentes entre estas moléculas son mucho más fuertes que las presentes en el agua pura. Ésta interacción es responsable de las desviaciones del comportamiento ideal de las mezclas disolvente-agua [65,66]. La dependencia de las propiedades físicas y químicas de las mezclas de DMSO con el agua, indican la existencia de complejos con composiciones tales como 2 DMSO·H₂O y DMSO·2H₂O, siempre y cuando el contenido del agua no sea muy alto (máximo 5% volumen) y el valor del pH oscile entre 8 y 9.

El proceso de interacción entre estos disolventes tiene origen en una reacción ácido-base entre la parte básica del disolvente (-S=O) y el agua que da lugar a la disociación del agua por debilitamiento del enlace H-O. En la siguiente ecuación se presenta el equilibrio [67]:



Una vez transcurrido el tiempo de crecimiento indicado, se aislaron las fibras del disolvente únicamente por decantación, siendo cuidadosos con las partículas que están adheridas a las paredes del vaso de precipitado (Fig. 3.48-3.50). Es interesante destacar que a través del paso del tiempo la morfología puede cambiar (compárese con las figuras 3.33 a 3.35 con forma esférica).

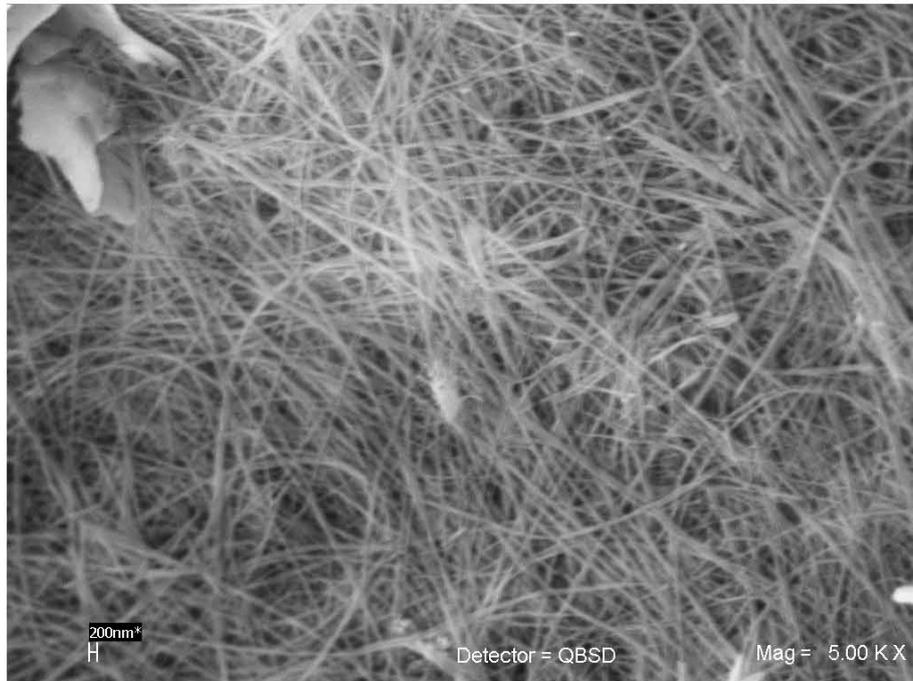


FIG. 3.48 Nanofibras de BaSO_4 sintetizadas en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ T amb. $\text{pH}=6$ (5000x).

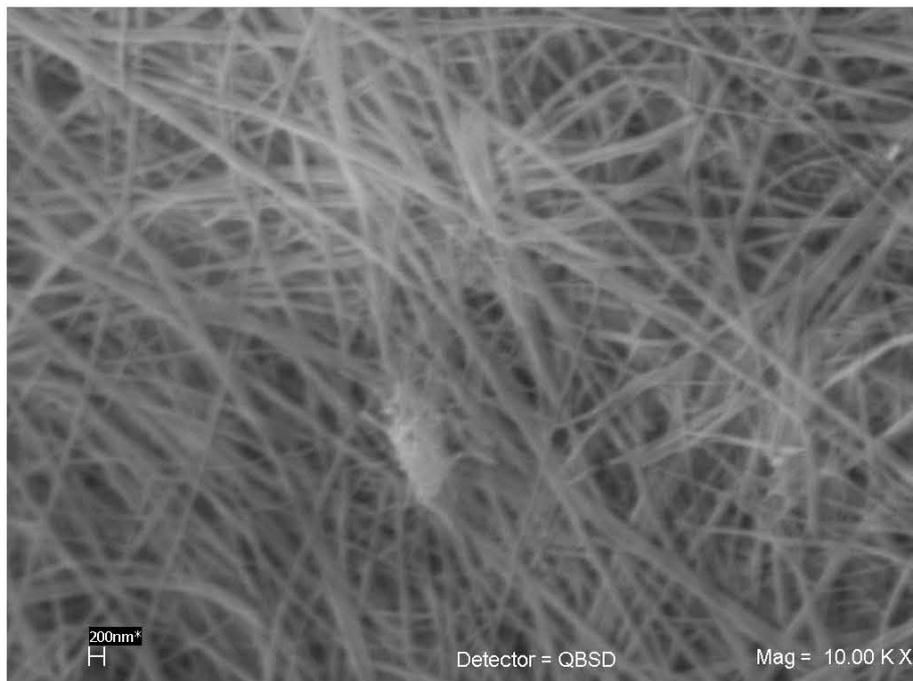


FIG. 3.49 BaSO_4 en $\text{DMSO-H}_2\text{O}$ T amb. 9-10 días de crecimiento (10Kx).

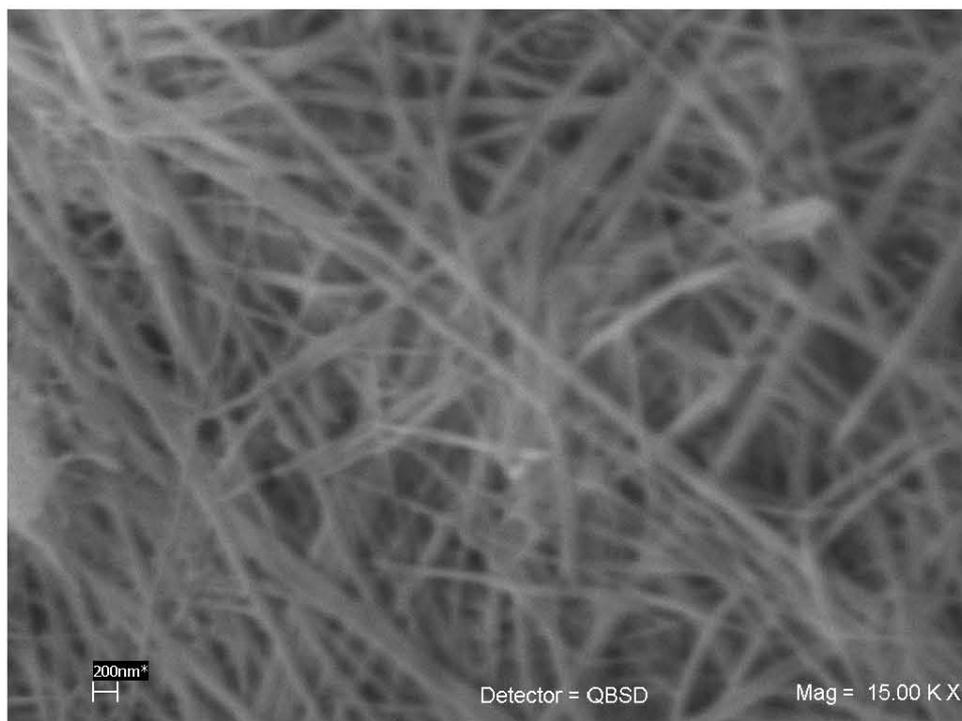


FIG. 3.50 BaSO₄ en DMSO-H₂O T amb. pH=6. 9-10 días de crecimiento (15Kx).

El rendimiento de la síntesis en DMSO-H₂O es 51.7 %.

EFEECTO TÉRMICO

La morfología de los granos de BaSO₄ es fuertemente dependiente de las condiciones de agregación (temperatura, tiempo y presión). Las micrografías correspondientes a las figuras de la 3.51 a 3.56 muestran el efecto del tratamiento con calor. La muestra (Fig. 3.52) se calcinó, dando un color amarillo debido a la oxidación.

El contacto entre las partículas durante el proceso de aglomeración hace que crezcan “cuellos”, incrementando el área de contacto. Esto genera partículas del orden de micras con una superficie lisa y compacta (Fig. 3.52 y 3.53). Es importante controlar la temperatura durante el proceso de secado para evitar una modificación en la morfología y en su superficie.

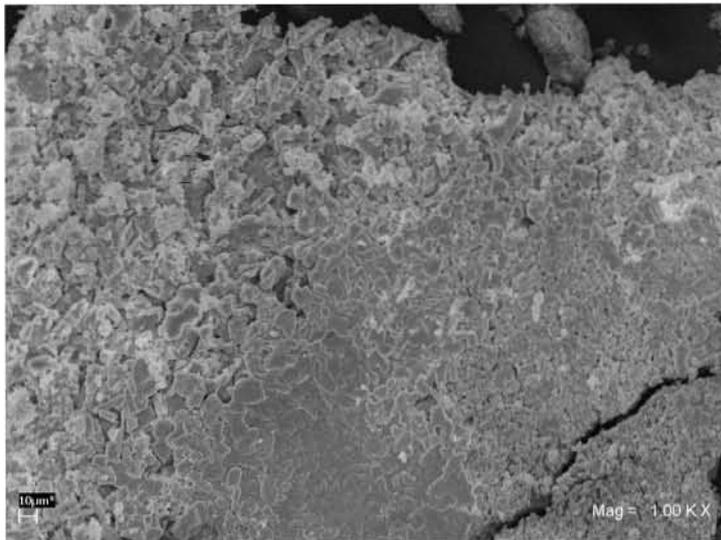


FIG. 3.51 BaSO₄ en DMSO. pH=6 (1000x). Tratamiento térmico.

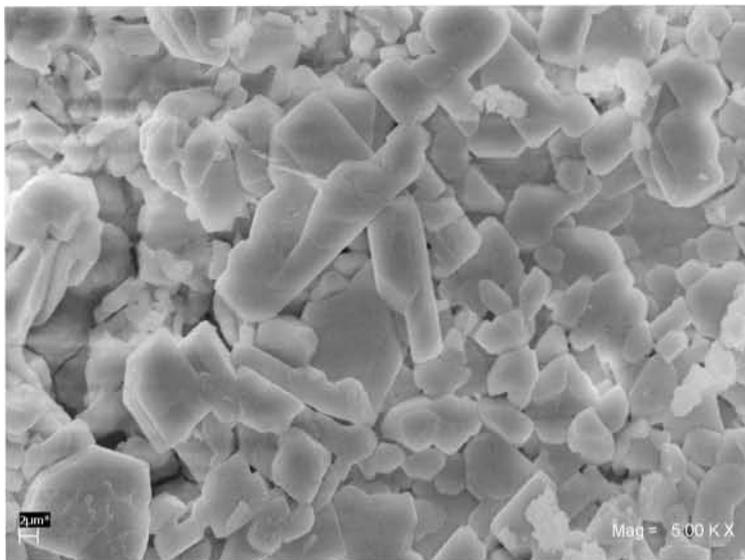


FIG. 3.52 BaSO₄ en DMSO. pH=6 (5000x). Tratamiento térmico.

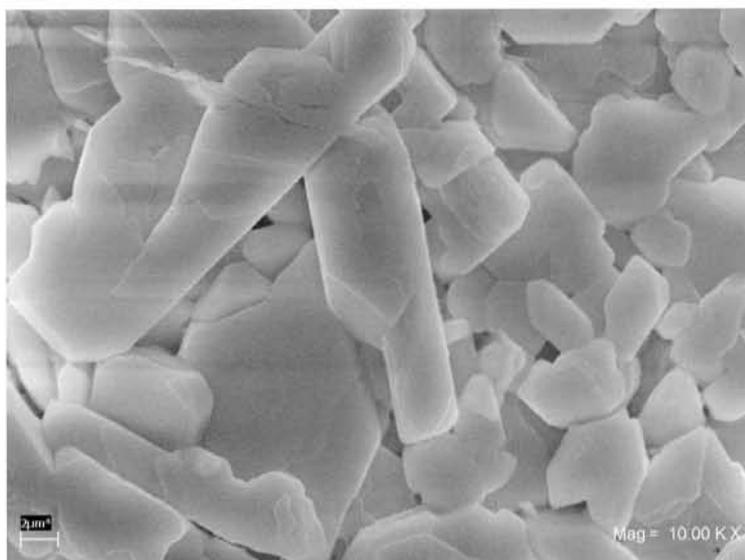


FIG. 3.53 BaSO₄ en DMSO. (10000x). Tratamiento térmico.

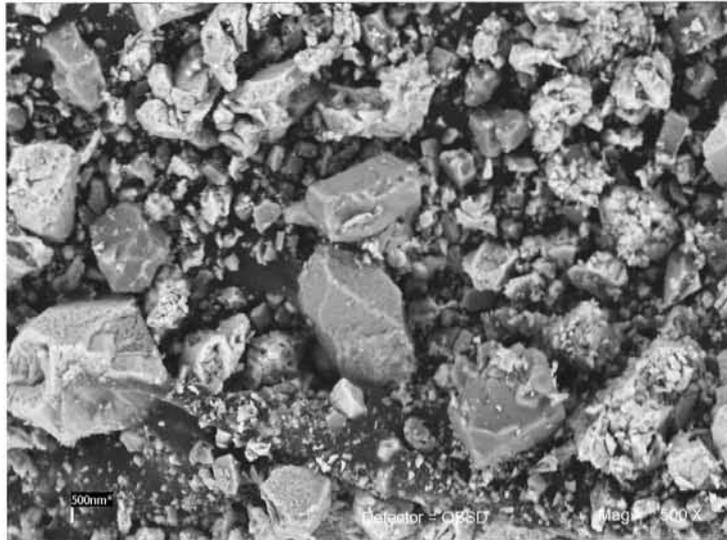


FIG. 3.54 BaSO₄ en DMSO. (500x)

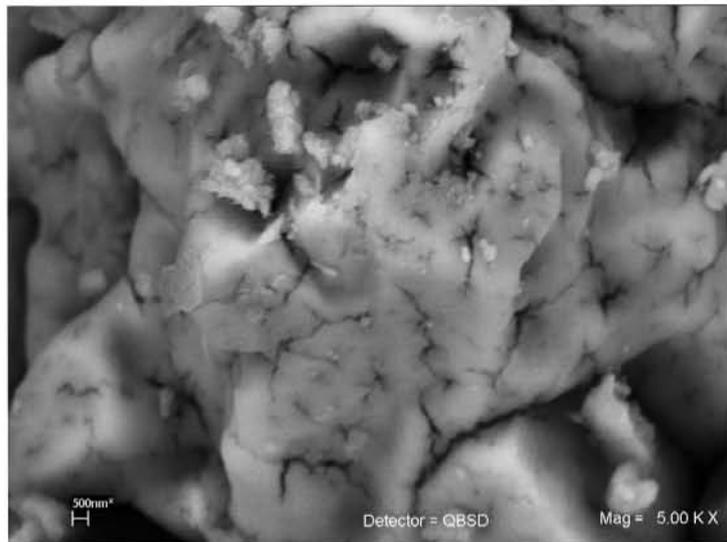


FIG. 3.55 BaSO₄ en DMSO. (5000x).

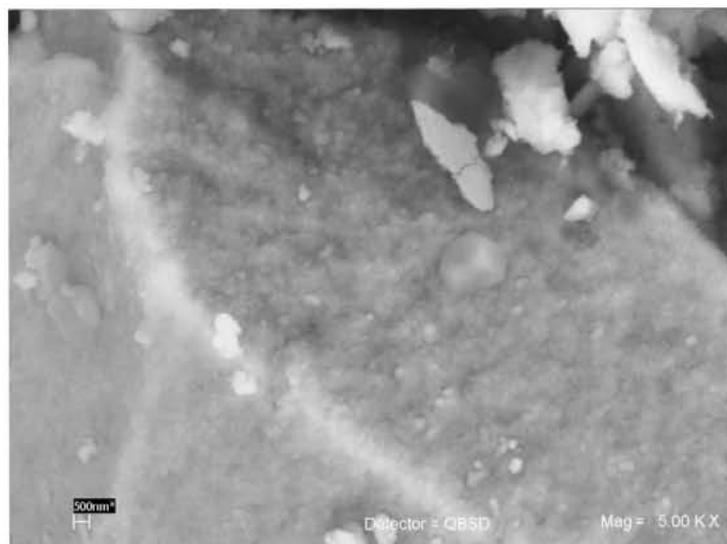


FIG. 3.56 BaSO₄ en DMSO. (5000x)

En otro ensayo, se ajustó el pH a 6 y se obtuvieron fibras largas a diferencia de las obtenidas a pH=8, con diámetro de 500 nm. Esta muestra se sometió a tratamiento térmico ($>250^{\circ}\text{C}$), ocasionando la fractura de las fibras. Si recordamos que el punto de ebullición del DMSO es de 189°C , es de suponerse que, al someter las fibras a temperaturas mayores a éste valor, se evapora el disolvente residual. La eliminación de disolvente residual genera estructuras como las presentadas en las figuras 3.57 y 3.58. De acuerdo a estas imágenes y recordando el mecanismo de formación de las fibras (Fig 3.47), lo cual indica la unión de pequeñas nanopartículas.

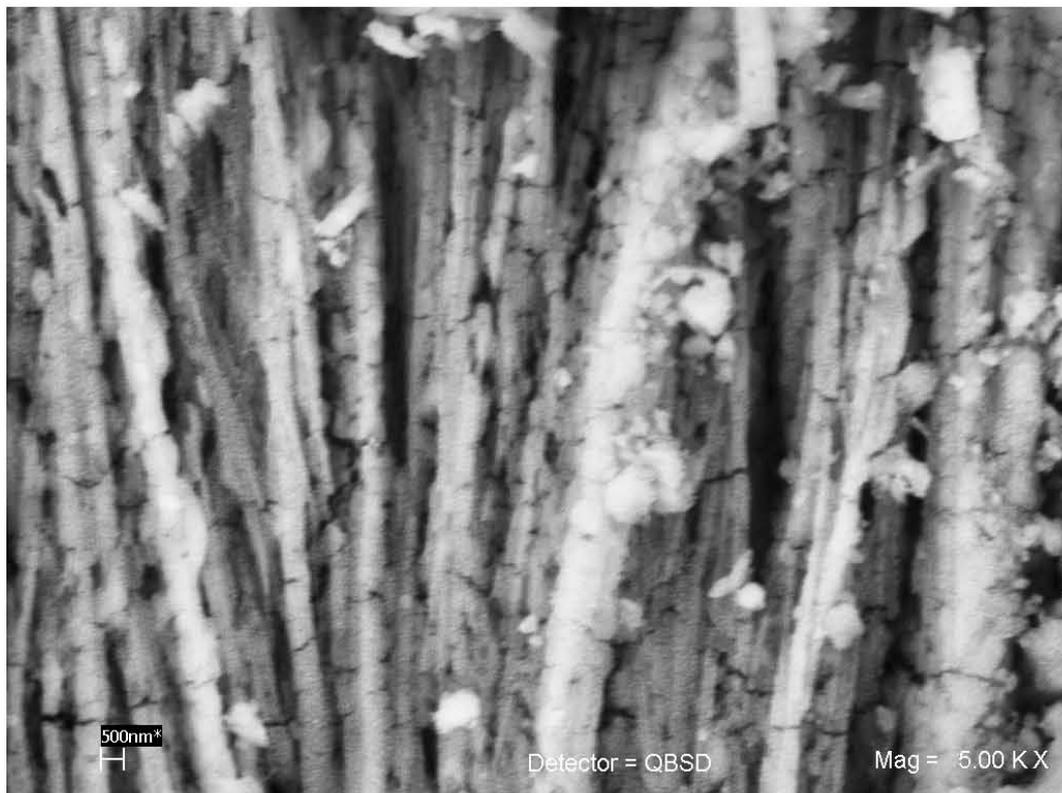


FIG. 3.57 BaSO_4 en DMSO. pH=6 (5000x). Tratamiento térmico.

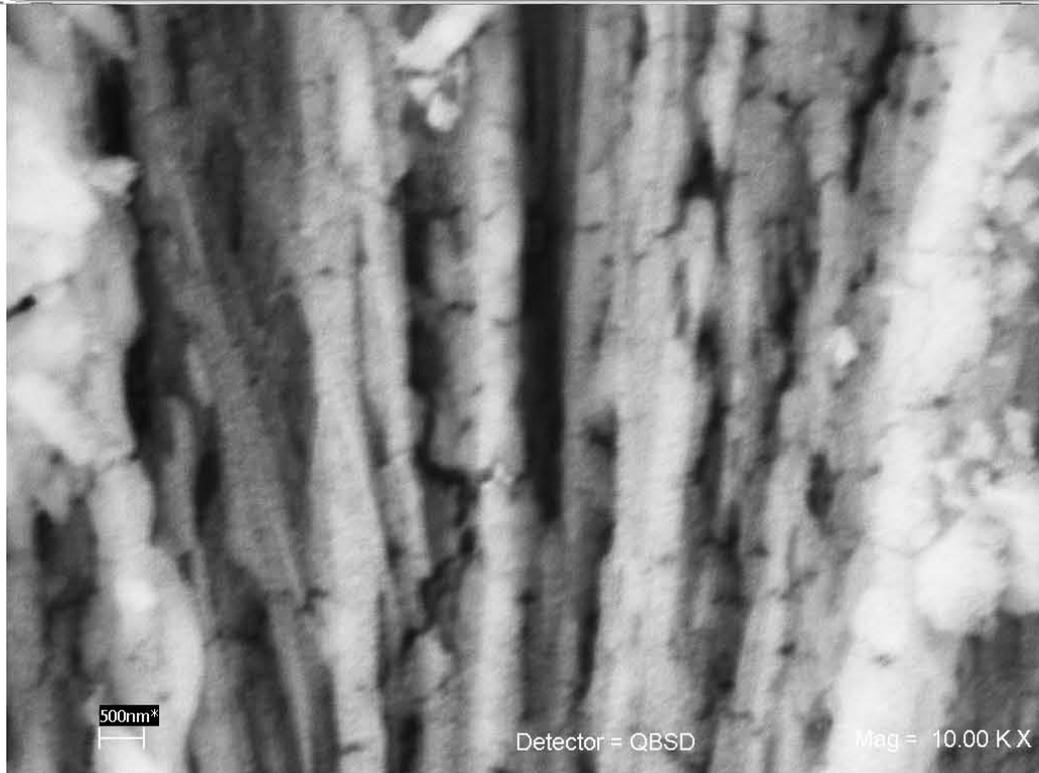


FIG. 3.58 BaSO₄ en DMSO. pH=6 (5000x). Tratamiento térmico.

ANÁLISIS TÉRMICO

Por TGA se encontró que el nano-BaSO₄ a la temperatura de 170 °C presenta una pérdida de peso de 1.7 % (Fig. 3.59), mientras que a 255 °C es de 2.1 %. Estas pérdidas se atribuyen a la humedad adsorbida en la superficie de las partículas. Esto significa que el nano-BaSO₄ y/o el polímero desprenden humedad durante el procesamiento. Esto se refleja en la calidad del producto, ya que se observa espumación durante el proceso de extrudido y formación de burbujas en el material final. En la figura 3.61 se muestra la pérdida de peso de las partículas sintetizadas en DMSO. A 170 °C la pérdida corresponde a 1.2 % atribuida a las moléculas de DMSO y a la humedad del ambiente adsorbidos. El DMSO es una sustancia higróscopica.

Sample: MUESTRA BaSO4
Size: 4.6100 mg
Method: Ramp
Comment: ATM. DE N2 VEL. DE CAL 10°/MIN

TGA

File: C:\TGA\MiguelAngel\Sectec\TGA.103
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 7-Feb-05 11:51
Instrument: 2950 TGA HR V3.4A

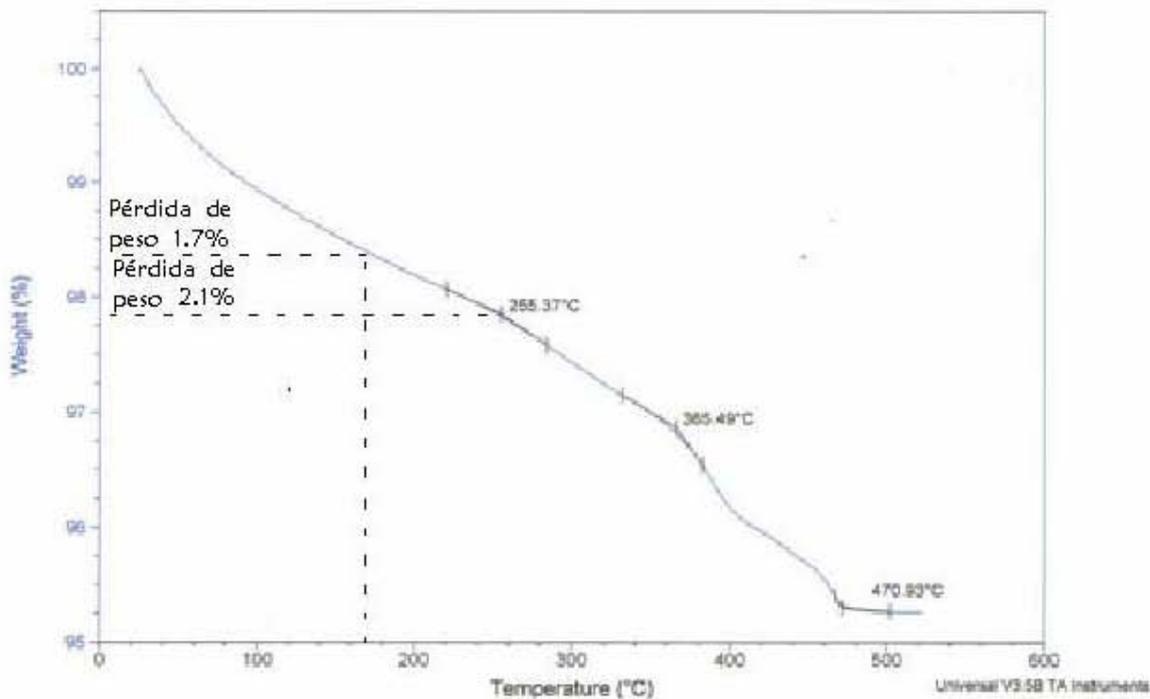


FIG. 3.59 TGA de nano-BaSO₄.

Sample: MUESTRA ASS BASOM
Size: 2.8000 mg
Method: 1. BETANCOURT
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL 10°/MIN

DSC

File: C:\DATA\TGA\MiguelAngel\Sectec\134
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 11-Mar-05 08:40
Instrument: 2910 DSC V4.4E

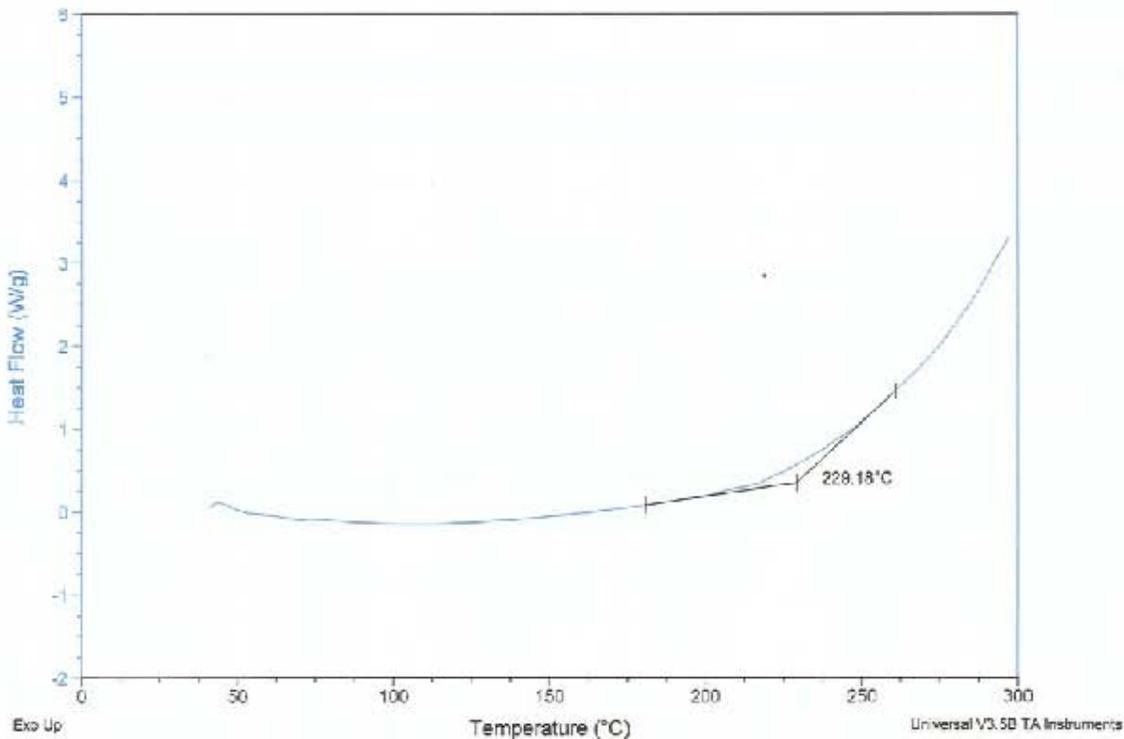


FIG. 3.60 DSC nano-BaSO₄.

Sample: MUESTRA ASS BaSO4 EN DMSO
Size: 2.6470 mg
Method: Ramp
Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL., 10°C/min a 1000°C

TGA

File: C:\TA\Data\TGAMiguelAngel\SecTGA.161
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 3-Mar-06 09:27
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

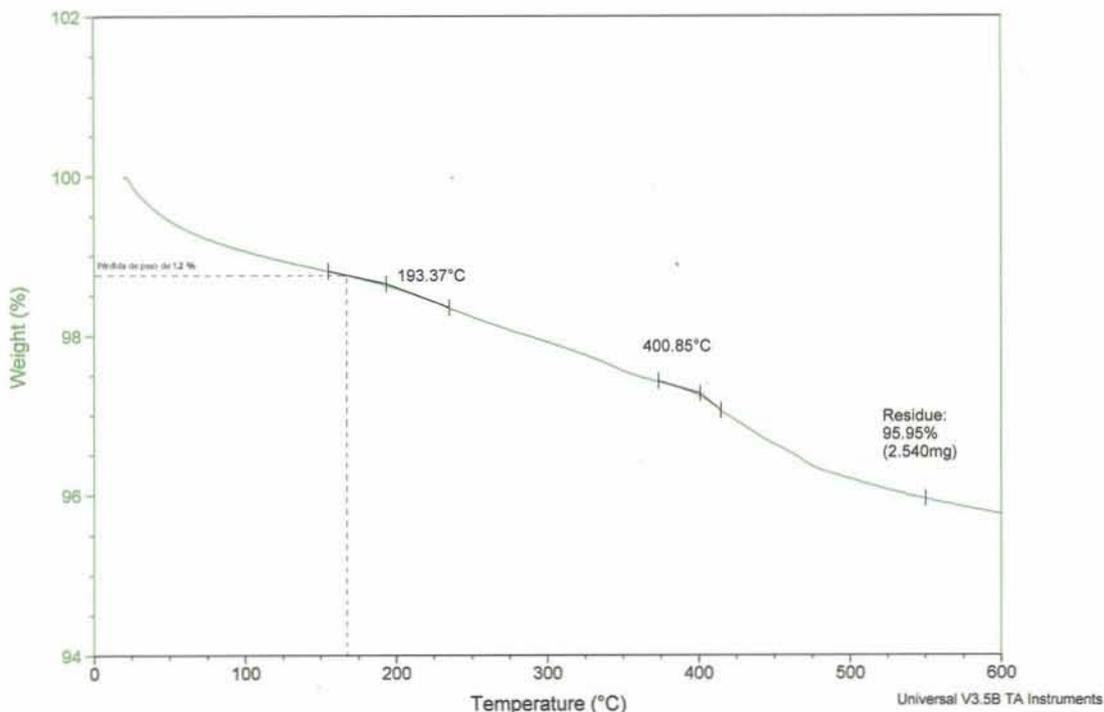


FIG. 3.61 TGA de nano-BaSO₄ sintetizado en DMSO.

Para el TGA del EDTA (Fig. 3.62) la primera pérdida de peso, 10 %, se presenta a 171.6 °C. Esta pérdida se atribuye a moléculas de agua residual o superficial. A una temperatura de 258.4 °C la pérdida de peso corresponde a la fusión de los cristales. Por DSC (Fig. 3.63) se observa un pico endotérmico muy ancho, en un intervalo de 123 °C a 235 °C aproximadamente, que corrobora la pérdida del 10 % de agua adsorbida. Otro pico se presenta a 253.23 °C que corresponde al punto de fusión de la sal disódica del EDTA. Con esta información concluimos que el EDTA no reacciona en el proceso de extrudido, pues las temperaturas a las que se trabajaron estuvieron en el intervalo de 170 a 200 °C.

Por lo anterior, se concluye que la presencia del agua residual y la humedad ocasionan un efecto de espumación que dificulta el procesamiento del material, reduciendo la calidad del producto, ya que las propiedades mecánicas

decrecen.

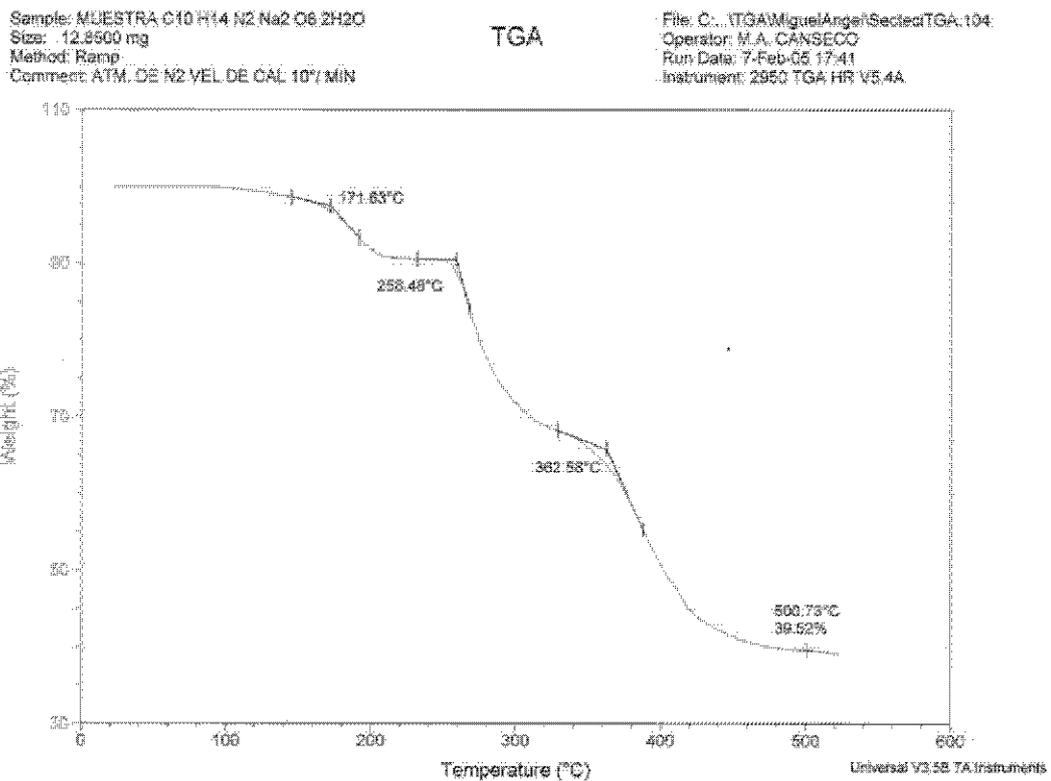


FIG. 3.62 TGA del EDTA (sal de sodio).

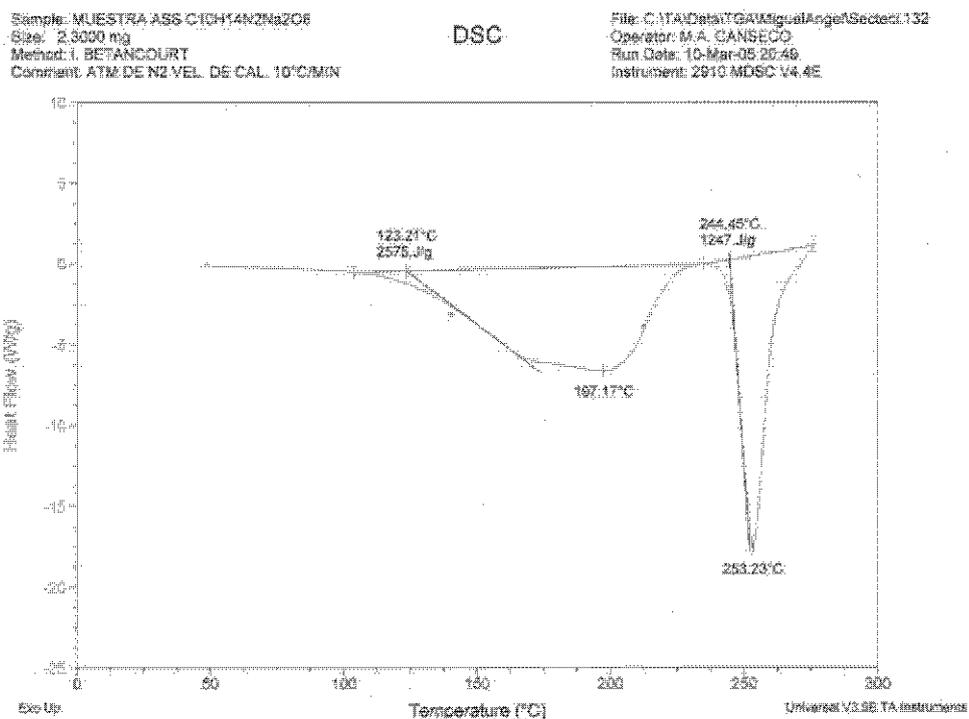


FIG. 3.63 DSC del EDTA (sal de sodio).

3.3 PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.

Con la síntesis de nanocompuestos se busca la obtención de materiales que tengan mejores propiedades físicas y químicas comparadas con el polímero precursor. Asimismo, con las características necesarias para un buen procesamiento. Esto se puede lograr si se formulan nanocompuestos por medio del uso de nanopartículas y condiciones de procesamiento específicos. La compatibilización de fases (dispersión, intercalación y exfoliación) le conferirán propiedades físicas superiores en comparación a la matriz polimérica ^[3].

Se preparó una serie de nanocompuestos con distintas formulaciones y se evaluaron sus propiedades mecánicas. Mediante el empleo del equipo de extrusión e inyección se obtuvieron las probetas para realizar las pruebas mecánicas de tensión de acuerdo a la norma estandarizada de la ASTM-D638-91 (muestras inyectadas). Las pruebas mecánicas de los nanocompuestos obtenidos nos permiten asignar valores numéricos a las propiedades mecánicas con el objeto de clasificar estos materiales.

Las resinas acetálicas necesitan un estricto control en el perfil de temperaturas, ya que se degradan fácilmente desprendiendo vapores de ácido fórmico a través de erupciones violentas de resina fundida provenientes de la tolva o la boquilla. Por esta razón se recomienda ser cuidadoso al alimentar el material por la tolva y tener una cubeta con agua fría cerca de la máquina de inyección para dejar caer en ella la resina degradada y neutralizar los vapores. El homopolímero de acetal puede degradarse completamente cuando es mal procesado debido a los enlaces débiles presentes en su estructura. En ocasiones, no sólo una temperatura elevada ocasiona la degradación, sino también el tiempo de exposición (retención) durante su procesamiento ^[57].

Las nanopartículas actúan como agentes nucleantes generando, una mayor rapidez de cristalización en el polímero. La concentración idónea de estas nanopartículas es muy importante ya que altas concentraciones ocasionan

degradación del polímero.

Las condiciones de procesamiento juegan un papel muy importante en la obtención de nanocompuestos poliméricos. El procesamiento y el comportamiento reológico del poliacetal es fuertemente dependiente del tratamiento térmico, ya que debe tomarse en cuenta la degradación oxidativa y térmica del poliacetal. En el sistema BaSO₄-poliacetal la viscosidad y elasticidad se afecta significativamente por la humedad y el aire arrastrados en el polímero al agregar el BaSO₄ [68].

En la Tabla 3.2 se muestran los valores obtenidos de las propiedades mecánicas. En todas las formulaciones, el esfuerzo a la tensión tiene valores del orden de la magnitud del POM virgen. El polímero virgen fue procesado con un cabezal mezclador que produce esfuerzos extensionales para obtener mayor dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica. Por lo anterior, se concluye que las nanopartículas de sulfato de bario que interactúan con la matriz polimérica no muestran efectos negativos sobre las propiedades originales del polímero.

La mezcla formada con 1% de nano-sulfato de bario comercial se espumó y se degradó. El efecto de espumado es producto de la humedad que el nano-BaSO₄ contiene. El porcentaje de deformación al rompimiento es menor en comparación con el resto de las muestras.

Es necesario que el procesamiento del POM se haga con mucha precaución evitando el desprendimiento de gases tóxicos (ácido fórmico y formaldehído), los cuales son cancerígenos, de olor desagradable e irritante para los ojos y fosas nasales, por lo que se debe contar con el equipo de protección adecuado durante el procesamiento del mismo. También se debe cuidar la alimentación del material en el extrusor, ya que su salida de la boquilla no es constante.

TABLA 3.2. Propiedades mecánicas para mezclas inyectadas de POM con las diferentes formulaciones de nanocompuestos.

Formulación	Temperatura de Extrusión (°C)	Esfuerzo a la Tensión (MPa)	Deformación al Rompimiento (%)	Esfuerzo al Rompimiento (MPa)	Modulo de Young (MPa)
Poliacetal	170 - 170 - 180 - 180	65	34	57	1242
Poliacetal c/cabecal	180 - 190 - 195 - 200	50	50	65	1184
1phr**-nanocomercial	170 - 170 - 180 - 180	59	29	52	1222
2phr-nanocomercial	170 - 170 - 180 - 180	62	31	59	1249
1phr-nano-sintetizado	170 - 170 - 180 - 180	63	40	55	1298
1phr BaSO ₄ (1%EDTA)	180 - 190 - 195 - 200	65	44	51	1289
1phr BaSO ₄ (10%EDTA)	180 - 190 - 195 - 200	65	42	54	1267
1phr BaSO ₄ (50%EDTA)	180 - 190 - 195 - 200	64	41	56	1279
1phr BaSO ₄ -H ₂ O	180 - 190 - 195 - 200	65	48	54	1268
1phr BaSO ₄ microcomercial ^[69]	170 - 170 - 170 - 170	66	50	57	1174

** Por sus siglas en inglés phr: Parts per Hundred Resin.

Con el 2% de nano-BaSO₄ comercial, el efecto de espumación y degradación se presentó con mayor intensidad que al 1 %, incluso se rompió el seguro del equipo de extrusión.

Para las mezclas sintetizadas por precipitación en medio acuoso, el procesamiento no presentó los efectos negativos mencionados anteriormente (muestra comercial), sin embargo se observaron partículas aglomeradas en el polímero. La mayoría de las muestras tenían granos (aglomerados macroscópicos de las nanopartículas). La presencia de los granos indica que el nanocompuesto no está bien disperso y distribuido en la matriz polimérica.

Cabe destacar que no todas las formulaciones pudieron ser procesadas: en ciertas regiones se observó el fenómeno de espumación, esto debido al aumento de la concentración del sulfato de bario. La nanopartícula se agregó físicamente. Es recomendable agregar las materias primas lentamente para evitar que el torque del equipo aumente.

Una de las dificultades que se presentan durante el proceso de inyección es el llenado del molde. En los casos en que no se llenó completamente, el material se empezó a degradar. Ejemplo de ello son las muestras preparadas con nanopartículas comerciales y las concentraciones mayores del 1%. En cambio con las muestras de nano-BaSO₄ no se presentó este problema. Inicialmente, las probetas no salieron enteras del molde debido a baja presión del sistema; por ello se aumentó la temperatura para reducir la viscosidad del polímero fundido y llenar el molde. El intervalo de temperatura de procesamiento es muy importante ya que a valores menores de 170 °C no se puede procesar correctamente el material y a valores mayores de 210 °C se degrada el polímero. Durante el proceso de degradación se generan vapores tóxicos y cancerígenos.

Por otro lado los especímenes con diferentes porcentajes de EDTA no muestran una diferencia significativa, ya que todas sus propiedades mecánicas (esfuerzo, módulo, deformación al rompimiento) no varían con la concentración del agente complejante. Si recordamos las morfologías de estas nanopartículas, esferas (con 10 y 50 % EDTA) y “plaquetas” (con 1 % EDTA) podemos concluir que las propiedades mecánicas no se modifican con respecto a estos tipos de arquitectura. Sin embargo, las fibras podrían presentar una diferencia en el comportamiento de los nanocompuestos y por ello se recomienda realizar este estudio.

En la muestra sintetizada en agua no destilada se observa un fenómeno similar. Los valores de las propiedades mecánicas son del orden de magnitud del poliacetal virgen. Con estos datos podemos modificar las rutas de síntesis y optimizar los procesos de obtención de nanopartículas para su aplicación.

E. Zarco (2004) ^[69] obtuvo especímenes con BaSO₄ microcomercial. Las muestras fueron preparadas en un equipo de extrusión doble husillo. Las micropartículas de sulfato de bario que interactúan con la matriz polimérica no presentaron efectos negativos sobre las propiedades originales del polímero. En comparación con las nanopartículas tampoco se observa una diferencia considerable en las propiedades mecánicas. Se encontró que el nivel de radiopacidad, es mayor para mezclas que contienen nano-BaSO₄ que para mezclas con micro sulfato de bario. Esto se justifica debido a que la relación área superficial / volumen de las nanopartículas es mucho más grande que el de las micropartículas.

En general, se determinó que la fractura que los especímenes es frágil cuando se les aplica una fuerza de tensión. Si la dispersión y distribución de las nanopartículas no es adecuada, los agentes nucleantes serán los iniciadores de fracturas. Los aglomerados sirven como puntos de concentración de esfuerzos

limitando sus propiedades mecánicas. Entonces, las propiedades del nanocompuesto dependen directamente de la afinidad entre las fases, así como su distribución y dispersión. Si consideramos que las muestras no están completamente exfoliadas (presencia de granos) es de esperarse que las propiedades mecánicas no se incrementen de manera considerable. Así, al dispersar y distribuir los aglomerados podremos obtener propiedades superiores a las del polímero virgen.

Los especímenes obtenidos son de color blanco opaco debido a los cristalitos de nano-BaSO₄ presentes en la matriz polimérica.

Finalmente, el procesamiento del nanocompuesto (nanopartículas de BaSO₄ + poliacetal) produjo un sistema con propiedades mecánicas comparables y ligeramente superiores a las del polímero virgen. Este material, dadas sus propiedades químicas y de radiopacidad (conferida por el catión bario presente en el compuesto), es atractivo para posibles aplicaciones en el campo de los biomateriales. La concentración de nano-BaSO₄ afecta directamente la radiopacidad de la mezcla.

3.4 PERSPECTIVAS

Es recomendable emplear un dosificador que agregue las nanopartículas y el polímero al extrusor. En este trabajo se empleó un extrusor monohusillo, aunque el uso de un equipo de doble husillo puede mezclar mejor las materias primas y así obtener productos con propiedades isotrópicas.

Para evitar la espumación se debe eliminar el agua residual de las nanopartículas. Esto se puede hacer calentándolo directamente.

Una posible continuación de este trabajo es realizar formulaciones con

nanofibras y evaluar las propiedades mecánicas de nanocompuesto. Además de realizar un estudio más profundo al comparar las propiedades que presentan las nanopartículas de morfología esféricas y de fibras.

Un estudio reológico de las diferentes formulaciones nos darán mayor información para comprender el comportamiento de estos materiales.

Para su posible aplicación en el campo biomédico es importante continuar con el estudio de radiopacidad a diferentes concentraciones y la interacción del material con los tejidos corporales.

4. Conclusiones

La precipitación controlada puede reducir el costo de producción de nanopartículas debido a que es un método poco costoso y simple para producir partículas de dimensión de unos nanómetros. Asimismo, puede mejorar la calidad del producto, en términos de tamaño promedio de partícula y distribuciones de tamaño de partícula uniformes o estrechas (DTP). Una gran cantidad de factores tienen una influencia decisiva sobre la preparación de nanopartículas coloidales monodispersas, dependiendo de cada caso individual.

Las conclusiones de este trabajo experimental se resumen en los siguientes puntos:

- ▣ Se cuenta con una metodología general de síntesis de nanopartículas de sulfato de bario en medio acuoso y en medio orgánico.
- ▣ En medio acuoso se obtuvieron partículas con diámetro de 50 nm que se encuentran aglomeradas formando nanoesferas de BaSO_4 , mientras que en medio orgánico los aglomerados se formaron por nanoesferas con diámetros de 200 nm.
- ▣ Los rendimientos obtenidos para cada una de las síntesis realizadas se enlistan en la siguiente tabla:

Medio de reacción	Rendimiento (%)
H ₂ O c/EDTA	74.8
DMSO	64.8
H ₂ O c/ 1 % EDTA	53.3
H ₂ O c/ 10 % EDTA	54.6
H ₂ O c/ 50 % EDTA	55.0
H ₂ O no destilada c/EDTA	40.1
H ₂ O c/poliacrilato de sodio	9.9
DMSO- H ₂ O c/EDTA	51.7

-
- ▣ La aglomeración puede ser controlada por el cambio de composición de la suspensión coloidal en la cual la precipitación toma lugar. La variación de factores como las concentraciones de los reactivos $[SO_4^{2-}]$, $[Ba^{2+}]$, $[EDTA-complejo]/[Ba^{2+}]$ -, relación molar, agente complejante o estabilizante, pH, disolvente, temperatura, entre otros, permite el control de la arquitectura, tamaño, forma y DTP.

 - ▣ La Distribución de Tamaño de Partícula fue estrecha para las rutas de síntesis realizadas en presencia de EDTA como agente estabilizante y a valores de pH bajos (pH=4).

 - ▣ El pH óptimo para la síntesis de nanoesferas- $BaSO_4$ en un ambiente acuoso fue de 4, y para nanofibras en medio orgánico es de 8.

 - ▣ El poliacrilato de sodio no demostró ser un agente estabilizante indicado para la obtención de estructuras fibrilares.

 - ▣ Es importante el orden en que los reactivos se agregan, debido a que la especie EDTA' es clave en el mecanismo de formación de la morfología y tamaño uniforme de nanopartícula. El EDTA tiende a adsorberse sobre la superficie de la partícula, evitando su aglomeración.

 - ▣ Para concentraciones de 50 y 10 % de EDTA se mantiene una morfología esférica aglomerada con diámetro de 50 nm, mientras que al 1% la morfología exhibe forma de disco tipo “plaqueta” con diámetro de 200 nm. Cabe señalar que para 50 y 10% no se observaron diferencias considerables en comparación con las nanopartículas sintetizadas al 100 %. Es importante destacar que las cavidades en la estructura formada al 1 % de EDTA presentan potenciales aplicaciones en áreas como la catálisis o la farmacéutica.

-
- ▣ El método de síntesis propuesto se extendió al uso de agua no destilada como disolvente y se obtuvieron resultados similares en términos de tamaño, morfología, DTP y rendimientos.
 - ▣ Se encontraron las condiciones de procesamiento para cada formulación y se obtuvieron nanocompuestos a base de polioximetileno y nano-BaSO₄.
 - ▣ Las formulaciones con diferentes concentraciones de EDTA y agua no destilada exhiben comportamientos mecánicos similares al presentado en la matriz polimérica.
 - ▣ La presencia de humedad o moléculas de agua en las nanopartículas genera espumación que dificulta el procesamiento del material, reduciendo la calidad del producto.
 - ▣ El procesamiento del nanocompuesto (nanopartículas de BaSO₄ + poliacetal) produjo un sistema con propiedades mecánicas comparables y ligeramente superiores a las del polímero virgen (POM).

Adsorción: Adherencia de los átomos, iones o moléculas de un gas o líquido a la superficie de otra sustancia, llamada adsorbente.

Átomo: Unidad fundamental de un elemento que puede intervenir en una combinación química.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC): Método analítico instrumental térmico en el que se mide la diferencia entre el calor absorbido (dH/dt) por una muestra de un polímero y una referencia normalizada basándose en el consumo energético a medida que se aumenta la temperatura.

Coloide: Suspensión de partículas diminutas de una sustancia, llamada fase dispersada, en otra fase, llamada fase continua, o medio de dispersión.

Compatibilidad: Es la habilidad de dos o más sustancias combinadas entre ellas para formar una composición homogénea con propiedades útiles con una reactividad negligible entre los materiales en contacto.

Compatibilización: Es un proceso de modificación de las propiedades interfaciales de una mezcla polimérica inmisible, lo cual resulta en la creación de una aleación polimérica. 2) Proceso de modificación de una mezcla para obtener una dispersión estable y reproducible que conduce a las propiedades y morfología deseadas.

Cristalitos: Regiones cristalinas con ordenamiento parcial.

Deformación por estiramiento: Es la deformación de una probeta de ensayo causada por la aplicación de cargas determinadas. En concreto, es la variación de longitud de la muestra dividida por la longitud inicial (ver curva esfuerzo-deformación).

Deformación o Tensión = $\frac{l_1 - l_0}{l_0}$; donde l_1 = longitud final y l_0 = Longitud inicial (mm).

$$\% \text{Elongación} = \frac{(l_1 - l_0)}{l_0} * 100$$

Enlace covalente: Formado por electrones compartidos de átomo unidos.

Enlace iónico: Enlace entre dos iones debido a la atracción eléctrica de cargas opuestas. Los enlaces iónicos se forman entre elementos fuertemente electronegativos y elementos fuertemente positivos.

Esfuerzo a la tensión: Es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento (ver curva esfuerzo-deformación). Fuerza (Newtons) requerida para estirar la pieza prueba/área de la sección transversal de la probeta (mm^2). Esfuerzo (MPa) = F/A .

Fase: Es aquella región del sistema, la cual es completamente uniforme no solo en cuanto a su composición química, sino también en cuanto a su estado y propiedades fisicoquímicas.

Fuerzas de van der Waals: Fuerzas de atracción entre moléculas debidas a interacciones dipolo-dipolo. Pertenecen a la categoría de fuerzas secundarias (2Kcal/mol) encargadas de mantener a las moléculas unidas en los estados líquidos y sólidos.

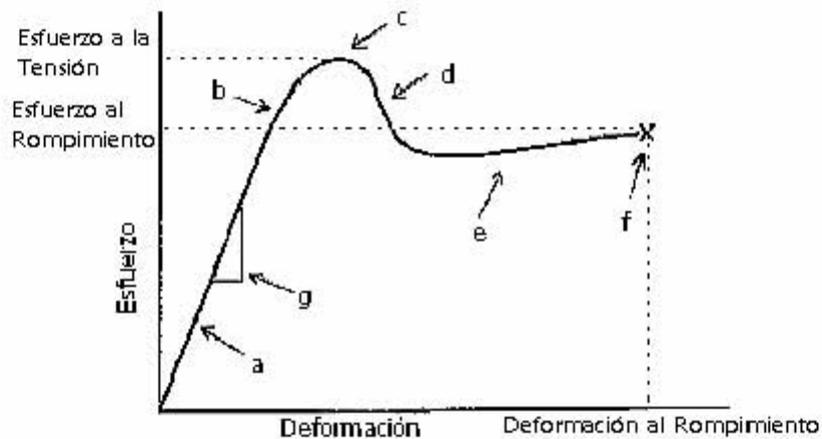
Fuerzas dipolares: Resultan de la atracción electrostática entre los átomos, con un dipolo permanente, produciendo así la polarización de la molécula. Su energía varía de 2 a 6 Kcal/mol.

Fuerzas Intermoleculares: Fuerzas de atracción entre las moléculas

Fuerzas Intramoleculares: Fuerzas que mantienen unidos a los átomos en una molécula.

Ion complejo: Ion que contiene un catión metálico central unido a una o más moléculas o iones

Módulo de Young: El módulo elástico o de Young es el cociente del Esfuerzo por Deformación que se produce en la región donde el esfuerzo es proporcional a la deformación. El módulo de Young (MPa) = Esfuerzo / Deformación.



Curva esfuerzo-deformación
a. Zona elástica; b. Punto de cedencia; c. Esfuerzo máximo
d. Región de ablandamiento; e. Región de endurecimiento
f. Punto de rotura; g. Módulo de elasticidad

Momento dipolo: En muchas moléculas los átomos, sus electrones y núcleos están dispuestos de tal modo que una parte de la molécula constituye un pequeño imán o dipolo. Cuando la molécula está sometida a campos eléctricos o magnéticos variables, éstos interactúan con el dipolo y la molécula está sometida a fuerzas de rotación de deformación. El momento dipolar se define como el producto de la carga por la distancia que existe entre las cargas en una molécula.

Nano: Prefijo que significa 10^{-9} unidades. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$.

Nucleación: Es la formación de agregados de átomos, moléculas o iones constituyentes de una nueva fase en pequeñas zonas separadas en el interior de una fase anterior [70].

Partículas coloidales monodispersas: Partículas uniformes en tamaño, forma y composición.

Plástico: Material sintético constituido por macromoléculas obtenidas por polimerización y que tiene la propiedad de ser fácilmente moldeable, además de que puede tomar una forma determinada por medios mecánicos únicamente o auxiliados con una elevación de la temperatura.

Polaridad: La polaridad de los compuestos orgánicos se debe a un desplazamiento de los electrones compartidos entre los átomos de dos distintos elementos que constituyen la molécula, debido principalmente a las diferencias de número atómico.

Polidentado: Número de átomos donadores presentes en el ligante.

Poralizable: Facilidad para distorsionar la distribución electrónica del átomo o molécula.

Puente de Hidrógeno: Atracción débil (5Kcal/mol) entre un átomo de hidrógeno unido a un elemento electronegativo no compartido de otro átomo.

Superficie específica: Se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes por unidad de masa, expresada en m^2 / g .

Termoestables: Son polímeros de red tridimensional (enlaces cruzados) que no pueden moldearse por calentamiento.

Termogravimetría (TGA): La rapidez de cambio de la masa del sistema con respecto al tiempo (dm/dt) se puede registrar como función de la temperatura o del tiempo. Las áreas bajo las curvas así obtenidas son proporcionales al cambio de masa.

Termoplásticos: Son moléculas bidimensionales que pueden ablandarse con el calor y volver a su estado inicial al enfriarse en un proceso físico reversible (números puentes de Hidrógeno).

Sol: Suspensión. Una fase dispersa (sólido) en una fase continua (líquido).

Viscosidad: Es la medida de resistencia al flujo. Cualitativamente, la propiedad de un material a resistir la deformación, resistencia que, aumenta proporcionalmente con la rapidez de deformación. Cuantitativamente es una medida de esta propiedad definida como el cociente del esfuerzo de corte dividido entre la rapidez de corte en flujo estacionario. A menudo usada como sinónimo de coeficiente de viscosidad o viscosidad aparente.

Viscoelasticidad: Es la tendencia de los plásticos a responder al esfuerzo como si el material fuera una combinación de sólidos elásticos y fluidos viscosos. Esta propiedad característica de todos los plásticos en mayor o menor grado, dicta que mientras éstos tienen características de sólido como la elasticidad, fuerza y estabilidad dimensional, también reúnen propiedades de líquido como un flujo dependiente del tiempo, temperatura, rapidez y cantidad de caudal.

Referencias Bibliográficas

- ¹ J. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun. *China Particuology*, 1 (3), 134-136 (2003).
- ² S. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, J. Hartman. *Nanolett.*, 3 (3), 379-382 (2003).
- ³ J. Nuutinen, C. Clerk, P. Törmälä. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, 14 (7), 665-676 (2003).
- ⁴ G. Rodríguez. Síntesis, Caracterización y aplicaciones de nanocristales de materiales semiconductores y metálicos, obtenidos a partir de dispersiones coloidales. *Tesis*, Méx. D.F., (2004).
- ⁵ A. Nielsen. *Acta Chem. Scand.*, 15 (2), 441-442 (1961).
- ⁶ V. LaMer, E. Zaiser. *J. of Colloid Sci.*, 3, 571 (1948).
- ⁷ K. Takiyama. *Bull. Chem. Soc.*, 31, 950 (1958).
- ⁸ A. Watillon, J. Dauchot, *J. of Colloid Interface Sci.*, 25, 507 (1968).
- ⁹ G. Rodríguez-Gattorno, D. Diaz, L. Rendón, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2482-2487 (2002).
- ¹⁰ E. Matijevic. *Chem. Mat.*, 5, 412-426 (1993).
- ¹¹ <http://www.csa.com/hottopics/nano/overview.html>
- ¹² T. Sugimoto. *Advanced in Colloid and Interface Sci.*, 28, 65-108, (1987).
- ¹³ C. Hiemenz. *Principle of Colloid and surface Chemistry*. 2nd edition. Marcel Dekker Inc. N. Y., (1986).
- ¹⁴ L. Cafiero, G. Baffi, A. Chianesse, J. Jachuck. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5240-5246, (2002).
- ¹⁵ V. La Mer, R. Denegar. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4847-4854 (1950).
- ¹⁶ C. Murray C. Kagan, M. Bawendi. *Annu. Rev. Mat. Sci.*, 30, 545 (2000).
- ¹⁷ V. Privman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 703, T3.3.1-T3.3.9 (2002).
- ¹⁸ H. Nalwa. *Nanoclusters & nanocrystals*. Ed. Hari Singh Nalwa. ASP. Japan. American Scientific Publishers. N. Y., (2002).
- ¹⁹ B. Judat, M. Kind. *J. of Colloid and Interface Sci.*, 269, 341-353 (2004).
- ²⁰ J. Banfield *Nanoparticles and Environment*. J. F. Banfield and A. Navrotsky editors Reviews in Mineralogy and Geochemistry (44) Mineralogical Society of America, Washington D.C., (2001).
- ²¹ T. Sugimoto. *Fine Particles: Synthesis, Characterization and Mechanisms of growth*, Ed. Marcel Dekker. N. Y., (2000).
- ²² <http://www.csa.com/hottopics/nano/overview.html>
- ²³ D. Everett. *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Soc. Chem. Paperbacks, II, 19 (1998).
- ²⁴ H. Zhang, J. Hamer, J. Banfield. *J. Phys. Chem.*, 13 (103), 4656-4662 (1999).
- ²⁵ J. Israeichvili. *Intermolecular and surface Forces with applications to colloidal and biological Systems*. Academic Press, Inc., Sn. Diego., 111 (1985).
- ²⁶ R. Chang. *Chemistry*. Ed. Mac Graw-Hill, 7th edition, N. Y., (2002).
- ²⁷ J. Xiao, A. Kan, M. Tomson. *Langmuir*, 17, 4668-4673 (2001).
- ²⁸ S. Black, L. Bromley, D. Cottier, R. Davey. *J. Chem. Soc., Faraday Discuss*, 87, 3409-3414 (1991).
- ²⁹ L-M. Gan, L-H. Zhang, H. Ghan, C. Chew. *Mater. Chem. and Phys.*, 40, 94-98 (1995).
- ³⁰ Nanosolutions GmbH ☎ Schnackenburgallee 149 ☎ D-22525 Hamburg Phone: +49/40/ 54 88 01-0 ☎ Fax: +49/40/ 54 88 01-10. <http://www.nano-solutions.de>
- ³¹ L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao. *J. of Colloids and Surfaces*. 117-126, (1996).
- ³² J. Zhiqian, L. Zhongzhou. *J. of Membrane Sci.*, 153-161, (2002).

-
- ³³ L. M. Cafiero, G. Baffi, A. Chianese, and R. J. Jachuck. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(21), 5240-5246, (2002).
- ³⁴ H.C. Schwarzer and W. Peukert. *Chem. Eng. Technol.*, 25, 657-661, (2002).
- ³⁵ X. Song, S. Sun, W. Fan, Z. Yin. *Mater. Lett.*, 3026-3030 (2003).
- ³⁶ D. Bokern, W. Ducker, K. Hunter. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 229, 43-53 (2003).
- ³⁷ F. Wang, G. Xu, Z. Zheng, X. Xin, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 259, 151-154 (2005).
- ³⁸ R. Seymour., *Polymer Chemistry an Introduction*. Marcel Dekker, Inc. N. Y. (1995).
- ³⁹ E. Ureta. *Polímeros. Estructura, Propiedades y Aplicaciones*. Limusa, Méx., 33. (1989).
- ⁴⁰ <http://www.enco.ch/pom.htm>
- ⁴¹ R. W. Lenz; *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience. N. Y., 125-128, (1967)
- ⁴² <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/1987/fundam6.html>
- ⁴³ J. B. Park. *Biomaterials science and engineering*. Plenum press. N. Y., 332-335, (1984).
- ⁴⁴ D. Hill. *Design engineering of biomaterials for medical devices*. John Wiley & Sons, 65-66 (2000).
- ⁴⁵ M. Stevens. *Polymer Chemistry*. Oxford University Press. 3rd Edition. N. Y., 309-313, (1999).
- ⁴⁶ K. Gonsalves, X. Chen., *Mat. Res. Soc. Symposia Proceedings*. Warrendale, PA, 435, 55. (1996).
- ⁴⁷ V. Harik, M. Salas, *Trends in Nanoscale Mechanicas*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 9, 62-85, (2003).
- ⁴⁸ M. Xanthos, *Reactive Extrusion. Principles and practice: a monograph*. Hanser, N. Y., (1992).
- ⁴⁹ Z. Wang., *Characterization of nanophase material*. Ed by Zhong Lin Wang. Wiley-VCH. N. Y., (2000).
- ⁵⁰ Standard test methods for radiopacity of plastics for medical use. Annual book of ASTM standards. 11.01, F 640.
- ⁵¹ S. Papp, Radiopaque polymeric composition. Patent No. US 4935019, (1990).
- ⁵² J. Stinson, C. Clerc. Radiopaque markers and methods of using the same. Patent No. US 6340367 B1, (2002).
- ⁵³ <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-POM.html>
- ⁵⁴ Sachtleben Chemie GmbH · Postfach / P.O.Box 170454 · D -47184 Duisburg · Germany Telefon / Phone: 49-(0)20 66-22-23 87. <http://www.sachtleben.de>
- ⁵⁵ <http://www.webmineral.com/java/index.shtml>
- ⁵⁶ P. Kissinger, W. Heineman. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker Inc., NY., 377 (1984).
- ⁵⁷ Enciclopedia del plástico. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI). X, Méx., (1997).
- ⁵⁸ Lange's Handbook of Chemistry. Constantes Físicas de producto de solubilidad y formación de complejos 33nd ed. Mc. Graw-Hill. New York (1985).
- ⁵⁹ <http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic19-01-006.html>
- ⁶⁰ N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press. 2nd Edition, N.Y. (1975).
- ⁶¹ http://www.wearcheckiberica.es/documentacion/doctecnica/ESPECTROSCOPIA_INFRARROJA.pdf
- ⁶² <http://nvl.nist.gov/pub/nistpubs/jres/106/6/j66won.pdf>
- ⁶³ A. Corma, H. García., *Chem. Rev.* 102, 3837-3892. (2002).
-

-
- ⁶⁴ J. Huheey, E. Keiter., *Química Inorgánica*. Principios de estructura y reactividad. 4ta. Edición. Oxford University Press, Harla Méx. (1997).
- ⁶⁵ H. Allen, D. Gragson, G. Richmond. *J. Phys. Chem.. B.* 103, 660 (1999).
- ⁶⁶ K. Mizuno, S. Imafuji, S. Ochi, T. Maeda. *J. Phys. Chem. B.* 104, 1001, (2000).
- ⁶⁷ M. Calligaris, O. Carugo. *Coordination Chem. Rev.* 153, 83 (1996).
- ⁶⁸ G. Lu, I. Yilgor, D. Kalyon, E. Yilgor. *Soc. of Plastics Eng. ANTEC Tech.*, 49 (2003).
- ⁶⁹ E. Zarco. Nanocompuestos poliméricos aplicados a válvulas cardiacas. *Tesis.*, Méx. D.F. (2004).
- ⁷⁰ A. Chernov. *Modern Crystallography. Cristal Growth.* Spinger -Verlag, Berlín (1984).