

LA CIENCIA DE MATERIALES EN LA FACULTAD DE QUÍMICA-UAEM



Marco Antonio Camacho López
Oscar Fernando Olea Mejía
Enrique Vigueras Santiago
Dora Alicia Solís Casados
Coords.



ISBN UAEM 978-607-422-966-0
ISBN EÓN 978-607-8559-46-6

Notabilis
Scientia

**LA CIENCIA
DE MATERIALES
EN LA FACULTAD
DE QUÍMICA-UAEM**



Dr. en Ed. Alfredo Barrera Baca
Rector

Dr. en C.I. Amb. Carlos Eduardo Barrera Díaz
Secretario de Investigación y Estudios Avanzados

Mtra. en Admón. Susana García Hernández
*Directora de Difusión y Promoción de la Investigación
y los Estudios Avanzados*

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

LA CIENCIA DE MATERIALES EN LA FACULTAD DE QUÍMICA-UAEM

Marco Antonio Camacho López • Oscar Fernando Olea Mejía
Dora Alicia Solís Casados • Enrique Viguerras Santiago

Coords.



La ciencia de materiales en la Facultad de Química-UAEM

Primera edición: agosto 2018

ISBN UAEM 978-607-422-966-0

ISBN EÓN 978-607-8559-46-6

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

© Ediciones y Gráficos Eón, S.A. de C.V.
Av. México-Coyoacán núm. 421
Col. Xoco, Deleg. Benito Juárez
México, Ciudad de México, C.P. 03330
Tels.: 56 04 12 04, 56 88 91 12
<administracion@edicioneseon.com.mx>
<www.edicioneseon.com.mx>

La presente investigación fue sometida a dictamen en el sistema de pares ciegos externos, con resultados positivos.

Proyecto realizado con financiamiento de la Secretaría de Educación Pública-Subsecretaría de Educación Superior-Dirección General de Educación Superior Universitaria. Número del convenio con la SEP: 2017-15-001-017.

El contenido de esta publicación es responsabilidad de los autores.

En cumplimiento del Reglamento de Acceso Abierto de la Universidad Autónoma del Estado de México, la versión electrónica de esta obra se pone a disposición del público en el repositorio de la UAEM <<http://ri.uaemex.mx>> para su uso en línea con fines académicos y no de lucro, por lo que se prohíbe la reproducción parcial o total, directa o indirecta del contenido de esta presentación sin contar previamente con la autorización expresa y por escrito de los editores, en términos de lo así previsto por la *Ley Federal del Derecho de Autor* y, en su caso, por los tratados internacionales aplicables.

Hecho en México

CONTENIDO

Prólogo	11
Capítulo 1 Materiales multifuncionales basados en óxido de titanio modificado con cobalto, obtenidos mediante plasmas producidos por láser	13
<i>Jonatan Pérez Álvarez, Dora Alicia Solís Casados, Luis Escobar Alarcón y Suilma Marisela Fernández Valverde</i>	
Capítulo 2 Síntesis de películas delgadas de TiO ₂ por erosión catódica y su nitruración por medio de un plasma de microondas	39
<i>Victor Hugo Castrejón Sánchez, Enrique Camps y Marco Camacho López</i>	
Capítulo 3 Recubrimientos por plasma de polianilina en sustratos metálicos para aplicaciones en implantes	61
<i>Lidia Ma. Gómez, Guillermo J. Cruz, Ma. Guadalupe Olayo, Victor Sánchez Mendieta, Maribel González Torres y Francisco González Salgado</i>	
Capítulo 4 Liofilización de copolímeros por plasma para inducir porosidad	77
<i>Maribel González Torres, Guillermo J. Cruz, Victor Sánchez Mendieta, Ma. Guadalupe Olayo, Lidia Ma. Gómez y Francisco González Salgado</i>	

Capítulo 5	
Nanodontología: brackets estéticos (Al_2O_3) utilizados como soporte para nanopartículas de Ag, TiO_2 y Ag/ TiO_2 , una forma de prevenir caries en el tratamiento ortodóncico	97
<i>Paola Ariselda Sánchez Reyna, Raúl Alberto Morales Luckie, Oscar Fernando Olea Mejía y Norma Margarita Montiel Bastida</i>	
Capítulo 6	
Caracterización de microencapsulados de aceite esencial de coco y sus emulsiones precursoras	115
<i>José Francisco Barrera Pichardo, César Pérez Alonso, Víctor Sánchez Mendieta y Eduardo Jaime Vernon Carter</i>	
Capítulo 7	
Partículas de polifurano por plasma	139
<i>Raquel Zúñiga, Guillermo J. Cruz, Víctor Sánchez Mendieta, Ma. Guadalupe Olayo y Alfredo R. Vilchis Néstor</i>	
Capítulo 8	
Fibras naturales y radiación gamma como herramientas para el mejoramiento del concreto polimérico	155
<i>Gonzalo Martínez Barrera y Miguel Martínez López</i>	
Capítulo 9	
Estudio de las condiciones de crecimiento de cristales para la preparación de películas de HKUST-1	177
<i>José Miguel Arriaga Merced, Víctor Varela Guerrero, Alfredo Rafael Vilchis Néstor y Víctor Sánchez Mendieta</i>	
Capítulo 10	
Desempeño fotocatalítico de polvos de V_2O_5 con morfología modificada	203
<i>Lizbeth Serrato García, Dora Alicia Solís Casados, Luis Escobar Alarcón, Susana Hernández López, Alejandro Dorazco González y Juan A. Mendoza Nieto</i>	
Capítulo 11	
Síntesis de nanopartículas por ablación láser de sólidos en líquidos	221
<i>Mariela Flores Castañeda, Enrique Camps y Marco Camacho López</i>	

Capítulo 12	
Síntesis y caracterización de membranas metal-orgánicas de CUBTC soportadas en cascarón de huevo impregnado de nanopartículas de plata	249
<i>Yadira Frasco Castro, Víctor Varela Guerrero, Alfredo Rafael Vilchis Néstor y Raúl Morales Luckie</i>	
Capítulo 13	
Captura de CO ₂ con materiales funcionalizados para la reducción de dióxido de carbono en gases de efecto invernadero	273
<i>Vidal Morales Mercado, Víctor Varela Guerrero, Erick Cuevas Yáñez y Nelly María de la Paz González Rivas</i>	

PRÓLOGO

En 1996 dieron inicio los programas de Maestría y Doctorado en Ciencia de Materiales en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. Estos programas ofrecen a los estudiantes la formación académica y de investigación, a través del desarrollo de proyectos que incluyen la síntesis, modificación y el procesamiento de nuevos materiales para aplicaciones en medicina, óptica, construcción, catálisis, detección de sustancias volátiles, entre otras. En los últimos 3 años con el apoyo de estudiantes e investigadores, se logró concluir esta obra que da a conocer la importancia de sintetizar, caracterizar y aplicar materiales con base en sus propiedades.

El libro se encuentra conformado por 13 capítulos que son resultados parciales de tesis de maestría y doctorado, escritos por estudiantes, por su comité de tutores y, en algunos casos, por los investigadores que colaboran con cada grupo disciplinario. Por ello, está dirigido a estudiantes de posgrado en Ciencia de Materiales, y de Ingeniería en Materiales del último año de la carrera.

Como coordinadores de la presente edición, no nos resta más que agradecer el respaldo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, instancia sin la cual no habría sido posible llevar a buen término los resultados de la investigación descrita.

*Marco Antonio Camacho López
Oscar Fernando Olea Mejía
Dora Alicia Solís Casados
Enrique Viguera Santiago*

CAPÍTULO 1

MATERIALES MULTIFUNCIONALES BASADOS EN ÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO CON COBALTO, OBTENIDOS MEDIANTE PLASMAS PRODUCIDOS POR LÁSER

*Jonatan Pérez Álvarez^{a,b,d}, Dora Alicia Solís Casados^a,
Luis Escobar Alarcón^b y Suilma Marisela Fernández Valverde^c*

INTRODUCCIÓN

Un material multifuncional se define como aquel sistema que combina de manera integral las propiedades de dos o más materiales, donde una de ellas es normalmente estructural y la otra funcional (óptica, eléctrica, magnética, térmica, etc.). Considerando los tipos de materiales (poliméricos, cerámicos y metálicos), así como las distintas formas en las que se pueden presentar (polvos, películas delgadas, partículas, fibras), existe una amplia variedad de temas en la investigación y desarrollo de este tipo de sistemas que generan un gran interés por la búsqueda de materiales multifuncionales con diferentes aplicaciones en áreas como:

- *Salud*: superficies y materiales antimicrobianos, biocompatibles, sensores e implantes biomédicos.
- *Energía*: membranas, *celdas de combustible*, baterías, materiales de aislamiento/control térmico, celdas solares.
- *Tecnología aeroespacial y transporte*: materiales duros, estructuras de autosanación, superficies resistentes a la corrosión, adhesivos y selladores.

^a Universidad Autónoma del Estado de México, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, 50200, México.

^b Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, la Marqueza, Ocoyoacac, Estado de México, 52750, México.

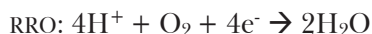
^c Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México, Ciudad de México, 11801.

^d Departamento de Ingeniería de Proyectos, CUCEI-Universidad de Guadalajara, J. Guadalupe, Zuno 48 los Belenes, Zapopan, 45101, México.

- *Consumo*: textiles inteligentes/autolimpiables, pantallas flexibles.
- *Ambientales*: fotocatalizadores, absorbentes, filtros y membranas.

En los últimos diez años, los procesos de generación de energía y de remoción de contaminantes se han centrado en la búsqueda de materiales que puedan ser empleados como electrodos bifuncionales (ánodo y cátodo) en celdas electroquímicas, además de ser útiles como fotocatalizadores al ser irradiados con la luz del sol para degradar compuestos orgánicos presentes en aguas residuales.

El desarrollo de electrodos bifuncionales se ha enfocado principalmente en su implementación en las celdas de combustible regenerativas unificadas (URFC, *unificated regenerative fuel cell*) para producir energía de forma limpia y sustentable. Lo anterior no es una tarea fácil debido a que el electrodo debe realizar diferentes funciones según la polaridad en la celda. Cuando funciona como ánodo se comporta como un electrolizador de agua (WE, *water electrolizer*), llevando a cabo la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO) para producir H₂ y O₂. Estos gases se almacenan para posteriormente emplearlos en la celda de combustible (FC), donde el electrocatalizador funciona como cátodo y realiza la reacción de reducción de oxígeno (RRO), produciendo H₂O y electricidad (G. Cheng, 2001). Las reacciones generales de RRO y RDO son las siguientes:



Las URFC requieren, por lo tanto, materiales que sean resistentes a la corrosión anódica que se genera durante la electrólisis del agua y que, además, permitan cambiar su estado de oxidación al modificar la polaridad en la celda para emplearse como electrodos tanto en la RRO como en la RDO. Diversos trabajos han mostrado que los electrocatalizadores basados en óxidos de valencia mixta (J. Pettersson, 2006), óxidos de metales nobles (W. Sun, 2011) y mezclas de óxidos (V. Baglio, 2008) presentan una opción viable para dicho fin, ya que son resistentes a la corrosión y permiten el cambio en su estado de oxidación al aplicarles una diferencia de potencial. Entre los materiales que cumplen con tales características, se encuentran los electrodos basados en óxidos de cobalto (Co_xO_y) (M. Hamdani, 2010) (A. S. Adekunle, 2010), que presentan una buena estabilidad y desempeño al emplearse en la RRO, y una respuesta baja al emplearse en la RDO. Considerando que los electrodos de óxido de titanio (TiO₂) tienen un buen desempeño para la RDO (P. Morales, 2001; S. M. Fernández, 2008; J. Pérez Álvarez, 2007), se han desarrollado diversos trabajos orientados a la modificación de las

propiedades electrocatalíticas del TiO_2 , mediante la incorporación de metales, en particular de Co (R. Pärna, 2011), con el objetivo de aprovechar las propiedades de ambos materiales para obtener un electrodo con un buen desempeño electrocatalítico tanto para la RDO como para la RRO.

Por otra parte, el TiO_2 ha sido ampliamente usado en procesos avanzados de oxidación para la remoción de contaminantes orgánicos presentes en el agua, mediante fotocatalisis heterogénea (K. Hashimoto, 2005). Sin embargo, el TiO_2 presenta una brecha de banda prohibida grande (E_g) de 3.2 eV (K. Madhusudan Reddy, 2002), limitando su funcionamiento a longitudes de onda menores a 387 nm. Una solución a esta problemática fue establecida por Grätzel y colaboradores (Grätzel, 2004 y 2005), quienes, mediante tinciones del TiO_2 , buscaron aprovechar la parte visible del espectro electromagnético para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas. Este tipo de estrategia provocó la búsqueda de nuevos diseños que permitieran aprovechar el espectro solar. De esta manera, se inicia el desarrollo de fotocatalizadores basados en óxido de titanio dopado con metales (K. Esquivel, 2011), con no-metales (K. M. Reddy, 2005), con pigmentos (D. Jiang, 2008) o bien mediante mezclas de fases del TiO_2 (S. Lei, 2008). Además, estos trabajos ponen en evidencia el efecto de las técnicas de síntesis en las propiedades físicas y catalíticas de los materiales obtenidos, destacando principalmente las técnicas de síntesis de materiales en forma de películas delgadas, como el magnetrón sputtering (H. Kikuchi, 2006), el depósito mediante láser pulsado (PLD, *pulsed laser deposition*) (L. Escobar-Alarcón, 1999), la ablación láser reactiva (H. Ito, 2004) y el sol-gel (R. S. Sonawane, 2002), que permiten contar con catalizadores soportados sobre un sustrato, evitando la necesidad de emplear procesos de separación adicionales (filtración, decantación y centrifugación) para recuperar el catalizador una vez efectuada la reacción.

1. DEPÓSITO CON LÁSER PULSADO (PLD)

La técnica PLD ha tenido una gran aceptación debido a las ventajas y múltiples aplicaciones que presenta comparada con otras técnicas de depósito. En 1965, Smith y Turner publicaron el primer trabajo de lo que ahora llamamos PLD. En un principio se desarrolló la técnica como la búsqueda de una aplicación más de los láseres pulsados, y no por el interés de obtener un tipo de película en particular (Diamant, 1998). La idea básica de la técnica consiste en emplear pulsos láser de alta potencia (típicamente de excímeros o de Nd:YAG) para evaporar una cantidad pequeña de material a partir de un sólido al que se denomina blanco, y depositarla sobre un sustrato (véase Figura 1).

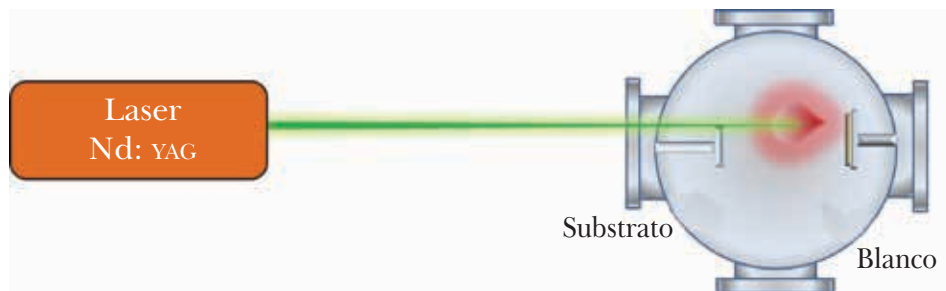


Figura 1. Diagrama esquemático del proceso básico de PLD.

Una de las mayores ventajas de la técnica es su versatilidad, lo que ha permitido desarrollar diversas configuraciones para mejorar las propiedades de los materiales que se preparan, o bien para resolver algunos inconvenientes. La primera de ellas fue reportada por Gupta y Hussey en 1991 (Hussey, 1991), quienes introdujeron oxígeno en la cámara de ablación para resolver la deficiencia de oxígeno en películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), sincronizando la entrada del gas con los pulsos del haz láser. A partir de estos trabajos, se comenzaron a introducir diferentes gases (N_2O , CH_4 , N_2) en la cámara de ablación, erosionando un blanco metálico como Ti, Cu, Ga y Zr, con el objetivo de obtener materiales ternarios como el TiCN, ZrCN y algunos óxidos metálicos de interés, surgiendo lo que más tarde se denominaría *Pulsed Reactive Crossed Beam Laser Ablation* (PRCLA) (Urtasun, 2005). Años más tarde, surgió otro tipo de configuraciones, como el *Aurora-PLD*, que emplea campos magnéticos en la parte posterior del sustrato, y el *rf-plasma assisted pulsed laser deposition*, en el cual se aprovecha el oxígeno presente dentro de la cámara para generar un plasma de oxígeno por medio de radiofrecuencia, incrementando la reactividad de las especies presentes en la cámara. Posteriormente, Gapanov y Tselev (A. A. Gorbunov, 1999) empezaron a utilizar dos plasmas obtenidos mediante ablación láser de blancos diferentes, permitiendo contar con un sistema sencillo y versátil, para obtener aleaciones y mezclas de óxidos que por métodos químicos son difíciles o imposibles de obtener. A esta variante la denominaron *Crossed Beam Pulsed Laser Deposition* (CBPLD). Finalmente, una variante a CBPLD es la denominada *Reactive Crossed Beam Pulsed Laser Deposition* (RCBPLD), en la cual se hacen interaccionar dos plasmas diferentes en presencia de una atmósfera reactiva, y que ha permitido depositar películas delgadas de TiCN, TiAlN y TiSiN (L. Escobar Alarcón, V. M. C., 2011; L. Escobar Alarcón, 2013; García, 2012). La configuración de CBPLD se ha propuesto para obtener películas delgadas de TiO_2 con diferentes contenidos de Co (Co: TiO_2).

2. FOTOCATÁLISIS

De manera general, la fotocatalisis heterogénea puede definirse como la aceleración de una reacción química por medio de un catalizador sólido, activado mediante radiación luminosa. La principal diferencia respecto a las técnicas catalíticas convencionales es que en estas últimas la activación tiene lugar por vía térmica, lo que en muchos casos representa un costo operacional mucho más elevado.

Los mecanismos asociados con la generación de un par electrón-hueco permiten entender mejor el proceso fotocatalítico por parte de un semiconductor; así como el efecto que tiene lugar cuando estos semiconductores (catalizadores) presentan especies donadoras oceptoras de electrones. El par electrón-hueco (e^-/h^+) generado conforma una pseudo-partícula denominada excitón, que posee un tiempo de vida media relativamente corto de $25 \mu s$ (Henderson, 2011). Durante este tiempo, los siguientes procesos pueden ocurrir:

1. El electrón puede recombinarse con algún defecto superficial
2. El electrón se puede recombinar con centros en el interior del material
3. El electrón puede alcanzar la superficie y reducir a la especie aceptora de e^-
4. El hueco puede alcanzar la superficie y oxidar a la especie donadora de e^-

En la Figura 2 se ilustran de manera esquemática los mecanismos citados anteriormente para una partícula de un semiconductor. Este análisis es igualmente válido para una película delgada. Las especies A y D representan a la especie aceptora y donadora respectivamente, las cuales se encuentran en contacto con la interfaz semiconductor-disolución, donde la disolución puede estar en fase líquida o gaseosa.

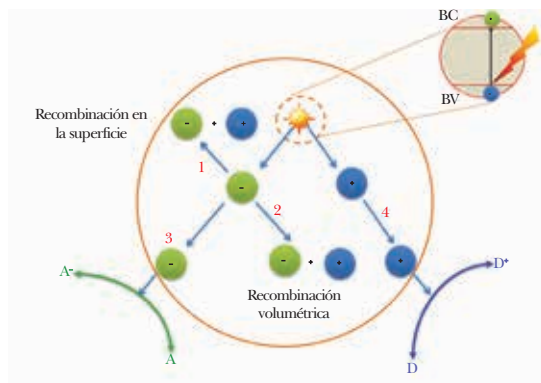
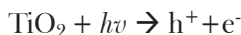


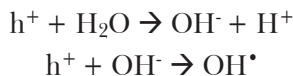
Figura 2. Esquema de los mecanismos producidos por el par electrón-hueco.

La reacción se activa mediante la absorción de un fotón sobre la superficie del semiconductor, con una energía mayor que E_g , lo que resulta en el salto de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, y provoca la formación de un par electrón (e^-) hueco (h^+) altamente reactivo.

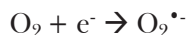


Si este par e^-h^+ es capaz de migrar hasta la superficie, ya sea por sí mismo o activado por otros pares e^-h^+ , puede permanecer ahí en condiciones metaestables y participar en reacciones de reducción/oxidación, provocando la degradación de moléculas orgánicas presentes como contaminantes. Cuando se forma h^+ tendrá lugar la oxidación del contaminante orgánico anclado en la superficie. Donde se genere e^- , tendrán lugar los procesos de reducción. Si no es así, se producirá la recombinación y la energía será liberada en forma de calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos con emisión de fotones (recombinación radiativa).

Los huecos (h^+) también pueden ser capturados por el agua o grupos OH^- superficiales formando radicales hidroxilo (OH^\bullet), que quedan retenidos en la superficie del catalizador:



Estos radicales OH^\bullet son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas, a través de reacciones de sustracción de hidrógeno o de adición a dobles enlaces o anillos aromáticos. De esta manera, los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos. Por otro lado, los electrones en la banda de conducción, que se encuentren libres o atrapados en la superficie, reducen al O_2 adsorbido para formar radicales super-óxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$). De esta forma se reduce la probabilidad de recombinación del par $e^- - h^+$.



Las especies reaccionantes que se adsorben sobre la superficie del catalizador se encuentran en estado gaseoso mientras que el semiconductor es un sólido. Esta diferencia de estados hace que el proceso se denomine fotocatalisis heterogénea. Sin embargo, si los elementos se encuentran en la misma fase, se denomina fotocatalisis homogénea. La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría

de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar distintos tipos de contaminantes, incluso mezclas de contaminantes. Es un proceso complejo que depende de multitud de variables como naturaleza (composición y estructura) del catalizador, tipo y concentración del contaminante, procesos de adsorción del contaminante, medio de reacción (acuoso o aire), presencia de O_2 en el aire, configuración del foto-reactor, fuente de luz empleada (natural como el sol o artificial como lámparas) o temperatura a la que se realiza el proceso (Jareño, 2012).

2.1 Parámetros que afectan la reacción fotocatalítica

Los factores que influyen en el mecanismo y la cinética de una reacción fotocatalítica han sido estudiados en numerosas investigaciones (Herrmann, 1999; Akpan, 2009), si bien sólo es posible establecer pautas generales debido a la gran variabilidad de las aplicaciones existentes. A continuación se describen de manera general algunos de los más importantes:

a) *pH*. De manera general, el proceso de fotocátalisis heterogénea depende fuertemente del pH del medio de reacción. Cuando el pH del medio se modifica, el catalizador presentará diferentes estados superficiales, alterando su comportamiento como adsorbente, y por lo tanto la eficiencia de contacto con las especies participantes en la reacción. Normalmente el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). En el caso particular del TiO_2 , ocurre lo contrario, debido a que tiene una naturaleza anfótera y un punto isoeléctrico a un pH 6.5; el pH del medio estará directamente relacionado con las propiedades del óxido de titanio, generando cargas positivas o negativas en la superficie en función del pH. Se ha observado que en el caso del óxido de titanio en forma de polvo o nanopartículas, el pH del medio está relacionado con la tendencia a la floculación, con lo que una modificación del pH ocasionará agregación de las partículas alterando su desempeño fotocatalítico (Oro, 2005; Berdun, 2000).

b) *Presencia de oxígeno*. El comportamiento del oxígeno como aceptor de electrones permite el desarrollo de las reacciones fotocatalíticas, minimizando los procesos de recombinación de los pares e^-h^+ , a la vez que no compite con el contaminante por los sitios de adsorción. Diversos estudios han confirmado que la ausencia de O_2 en el medio de reacción conduce a la inactividad del catalizador (Kiwi, 1994; Tseng, 2012). En cambio, investigaciones que emplean otras sustancias con afinidad electrónica han obtenido actividad, concluyendo que el O_2 no es imprescindible para esas condiciones. En cualquier caso, si se suministra O_2 , debe asegurarse una presión parcial constante en todo el proceso, con el fin de no convertir esta variable en la etapa limitante sobre la velocidad de la reacción.

c) *Fuente de radiación*. La fotoactividad de los semiconductores sólo se manifiesta cuando sobre ellos incide radiación cuya energía asociada sea igual o superior al valor del ancho de separación energética entre las bandas de valencia y la de conducción (E_g). A partir de este punto, si se utilizan longitudes de onda inferiores, la velocidad de reacción es independiente y constante, si bien pueden aparecer efectos de ruptura fotolítica de moléculas cuando se emplean radiaciones demasiado energéticas, falseando los resultados obtenidos. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que los propios reaccionantes podrían absorber parte de la radiación útil, lo que supondría una disminución del rendimiento fotónico.

3. ELECTROCATÁLISIS

La electroquímica se encarga del estudio de la respuesta química de un sistema debido a una perturbación eléctrica, y se utiliza para estudiar la pérdida de electrones (oxidación) o ganancia de electrones (reducción) que un material llega a sufrir durante este proceso. Estas reacciones son conocidas como redox y proporcionan información acerca de la concentración, los mecanismos de la reacción, la cinética química y otros comportamientos importantes en el compuesto de interés. Por lo tanto, el objetivo de la electroquímica es el estudio de sistemas capaces de entregar trabajo eléctrico útil a partir de reacciones espontáneas de óxido-reducción (celdas galvánicas, $\Delta G < 0$) o de sistemas en los cuales ocurren procesos de óxido-reducción cuando se les suministra trabajo eléctrico útil (celda electrolítica, $\Delta G > 0$). Como la conducción de la energía eléctrica es una característica intrínseca de los materiales participantes, puede considerarse que un sistema electroquímico debe estar formado mínimo por dos medios electrónicos denominados *electrodos* (*ánodo* y *cátodo*), separados por un medio iónico llamado *electrolito* (Ferrara, 2000).

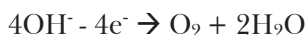
Las reacciones en el electrodo son reacciones en fase heterogénea, debido a que las reacciones ocurren en la zona de unión de la fase líquida (electrolito) y de la fase sólida (electrodo), donde el *electrolito* será la fase a través de la cual la carga es llevada por el movimiento de iones. Por lo tanto, los electrolitos pueden ser disoluciones líquidas, sales fundidas o conductores iónicos sólidos, mientras que el *electrodo* es la fase a través de la cual la carga es llevada por el movimiento electrónico. Los electrodos pueden ser metales o semiconductores; y éstos, sólidos o líquidos. Las reacciones químicas que tienen lugar en el electrodo generan dos medidas independientes, las cuales describen los cambios químicos en los electrodos (ánodo o cátodo). La mayoría de las veces sólo existe interés en una sola de estas reacciones, y al electrodo en el cual ocurre la reacción se le denomina electrodo de trabajo, donde las reacciones electroquímicas del electrodo que invo-

lucran oxígeno, ya sea el consumo de oxígeno por una reducción catódica (cuando el electrodo de trabajo se comporta como cátodo) o la producción de oxígeno vía electrólisis del agua (cuando el electrodo de trabajo se comporta como ánodo), presentan generalmente una cinética lenta.

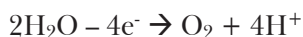
3.1 Reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO)

En esta reacción el electrodo de trabajo se comporta como ánodo, llevando a cabo la oxidación del agua para generar iones hidrógeno y oxígeno por medio de la electrólisis. Los productos y mecanismos de esta reacción estarán en función de la composición o naturaleza del electrolito (disolución). El desprendimiento de oxígeno, por lo tanto, puede efectuarse por diferentes vías según la composición de la disolución (Contreras, 2007):

Medio alcalino. En medio alcalino los átomos de oxígeno del ion hidroxilo son los que sufren la oxidación a oxígeno molecular.



Medio ácido. En medio ácido la concentración de iones OH^- se reduce considerablemente, por lo que es improbable una reacción de este tipo. En este caso son las moléculas de agua quienes sufren la oxidación en el ánodo (Hernández, 2008):



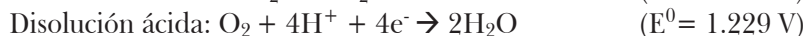
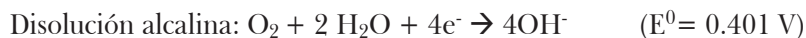
Para que la reacción electroquímica de electrólisis del agua se produzca, es necesario superar una serie de barreras energéticas mediante el aporte de energía eléctrica. Estas barreras incluyen: resistencias eléctricas del circuito, energías de activación de las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre las superficies de los electrodos, resistencia debida a las burbujas de gas sobre la superficie de los electrodos formadas como consecuencia de la reacción, y las resistencias a la transferencia iónica de la disolución electrolítica.

3.2 Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

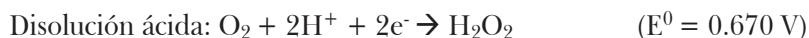
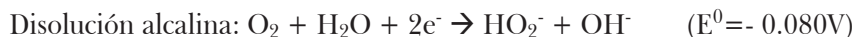
La reacción catódica de reducción de oxígeno (RRO) es una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiadas después de la reacción de oxidación de agua. La RRO depende fuertemente de parámetros como el potencial de

reducción del oxígeno (1.229 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno, NHE), de la temperatura, el electrolito y el electrodo, así como de la solubilidad y difusividad del oxígeno en la disolución. El interés despertado por el estudio de la RRO radica en su aplicación en celdas de combustible de baja temperatura. A esta reacción se le atribuye ser aproximadamente tres órdenes de magnitud más lenta que la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO). Por tal motivo, se ha investigado un amplio rango de materiales empleados como electrodos, así como de disoluciones empleadas como electrolitos, para mejorar su desempeño. La RRO puede proceder por medio de dos rutas:

- Ruta directa vía 4 electrones



- Ruta con intermediarios vía 2 electrones



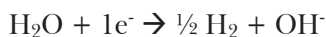
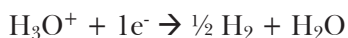
Analizando cada una de las rutas, cuando se lleva a cabo la RRO en medio alcalino, se observa que la ruta directa de 4 electrones involucra un número menor de pasos en donde el O_2 se reduce formando agua, aplicando un potencial de 0.401V *vs* NHE.

Por otro lado, la ruta indirecta involucra la formación de peróxido de hidrógeno adsorbido como intermediario en la disolución, donde la especie peróxido puede descomponerse en agua y oxígeno. Desde el punto de vista de eficiencia energética, es deseable tener siempre la reducción completa, vía 4 electrones, pues tener otras reacciones a otros potenciales implica que una parte del potencial aplicado será ocupado en dichas reacciones (Camacho, 2011).

3.3 Parámetros que afectan las reacciones electroquímicas

Dentro de la celda electroquímica se encuentran tres factores que limitan la obtención y observación de las respuestas y por lo tanto del análisis de los resultados:

- a) *Reducción de oxígeno*. El oxígeno presente en la disolución puede afectar la eficiencia del proceso de reducción, dependiendo de qué tan negativo sea el potencial de reducción de las especies iónicas metálicas. Habitualmente el oxígeno disuelto en el electrolito es eliminado por medio de burbujeo con nitrógeno, pero a escala industrial este proceso deja de ser factible.
- b) *Reducción de agua*. Este proceso catódico es particularmente importante porque forma hidrógeno molecular en la superficie del cátodo, afectando la eficiencia del proceso de reducción. El mecanismo de formación catódica de hidrógeno es función de la naturaleza del electrodo, de la composición del electrolito y de la temperatura. Las reacciones para disoluciones ácidas y básicas son las siguientes:



- c) *pH*. El pH también afectará al sistema, pues las variaciones de protones pueden producir un cambio en las especies predominantes de la disolución, variando el potencial de reducción de las especies metálicas en forma de iones. La evolución de hidrógeno se producirá a pH bajos, y cuando se incrementa el pH de la disolución se va incrementando en la región cercana al electrodo, lo que puede ocasionar la formación de hidroxilos en la superficie y, por lo tanto, afectar el comportamiento del electrodo (Martínez, 2006).

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de las películas de Co:TiO₂ mediante CBPLD

Empleando la configuración de depósito mediante plasmas cruzados de ablación láser, abreviado CBPLD por sus siglas en inglés (*Crossed Beam Pulsed Laser Deposition*), se obtuvieron películas de Co:TiO₂ de composición variable. Para ello se ablacionaron de manera simultánea dos blancos, uno de TiO₂ y otro de Co colocados de manera perpendicular como se muestra en la Figura 3. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio, silicio y carbón vítreo, colocados de manera frontal al plasma de TiO₂ a una distancia de 4.2 cm. Los depósitos se hicieron a presiones del orden de 3×10^{-6} Torr. Para el caso del blanco de TiO₂, las condiciones de ablación se mantuvieron constantes, estableciéndose con base en la obtención del TiO₂ (Pérez, 2008) con las características deseadas. Con el propósito de variar el contenido de cobalto en los depósitos, se modificó la fluencia láser sobre el blanco de Co, alterando las propiedades del plasma de cobalto (energía cinética y densidad).

Plasma de TiO₂: El plasma de TiO₂ se obtuvo con la fluencia láser de 35 J/cm² y la distancia blanco substrato en 4.2 cm, manteniendo la energía cinética de los iones de Co presentes en el plasma en valores del orden de 500 eV en todos los casos.

Plasma de Co: Para la obtención del plasma de cobalto, se modificó la fluencia láser, variando el diámetro de enfoque (*spot*) del haz láser sobre el blanco de cobalto (véase Figura 3), logrando valores de fluencia láser de 9 a 18 J/cm² y energías cinéticas para el Co⁺ de 92 a 756 eV.

Las películas delgadas de Co:TiO₂ obtenidas mediante CBPLD presentan diferente contenido de cobalto, que va desde 1.3 hasta 5.2% atómico (determinado mediante espectroscopía de retrodispersión de Rutherford, RBS), dependiendo de la fluencia láser empleada durante el depósito. Co:TiO₂ muestra una estructura cristalina correspondiente a la fase rutilo del TiO₂ y al titanato de cobalto (Co-TiO₃), disminuyendo la resistividad a valores del orden de 1.6 x 10⁻² ohmcm. La brecha óptica se redujo de 2.9 hasta 2 eV al momento de incrementar el contenido de Co en las películas de Co:TiO₂, contando con materiales que presentan excelentes propiedades eléctricas para emplearse de manera directa como electrodos, sin la necesidad de utilizar un substrato conductor y que además pueden ser activos en longitudes de onda correspondiente a la región visible (verde: 620 nm, equivale a 2 eV) del espectro electromagnético.

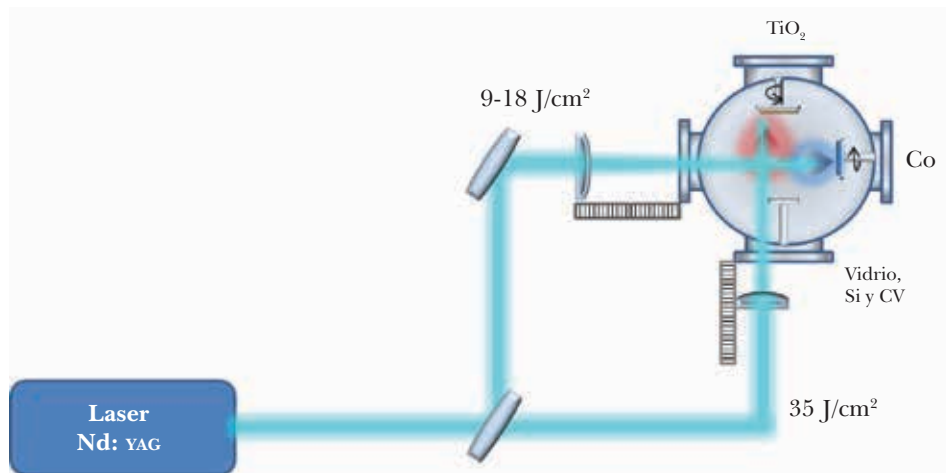


Figura 3. Esquema del sistema de CBPLD para obtener películas de Co:TiO₂.

4.2 Propiedades electrolíticas de las películas de Co:TiO₂

La evaluación del desempeño electrocatalítico en la reacción RRO y RDO de las películas de Co:TiO₂ empleadas como electrodos se realizó por diferentes técnicas electroquímicas (electrodo de disco rotatorio, voltamperometría cíclica y lineal), con ayuda de una celda electroquímica de tres electrodos en medio alcalino 0.5 M de KOH. La celda se muestra en la Figura 4.

Electrodo de trabajo (ET). Como electrodo de trabajo, se utilizaron las películas delgadas de Co:TiO₂ obtenidas por medio de CBPLD. A este electrodo se le aplica un barrido de potencial, con la finalidad de inducir cambios en moléculas en disolución, de manera que se produzcan reacciones de oxidación o reducción según la polaridad del potencial que se le esté aplicando. Al inducir la reacción, ya sea de reducción u oxidación, se generará un flujo de corriente (*i*) a través del electrodo de trabajo y de un contra-electrodo. Estos valores son registrados a través de un potenciostato/galvanostato y graficados en una computadora.

Contraelectrodo (EA). Como contraelectrodo, se utilizó una malla de platino, la cual tiene la función de cerrar el circuito, permitiendo medir la densidad de corriente generada por el ET, sin intervenir en la reacción de oxidación o de reducción.

Electrodo de referencia (ER). Como electrodo de referencia, se empleó un electrodo comercial de calomel con un potencial constante de 254 mV con respecto al NHE, con el propósito de medir la diferencia de potencial entre el ET y ERN, y poder obtener el gráfico correspondiente de corriente contra potencial (Zoski, 2007).

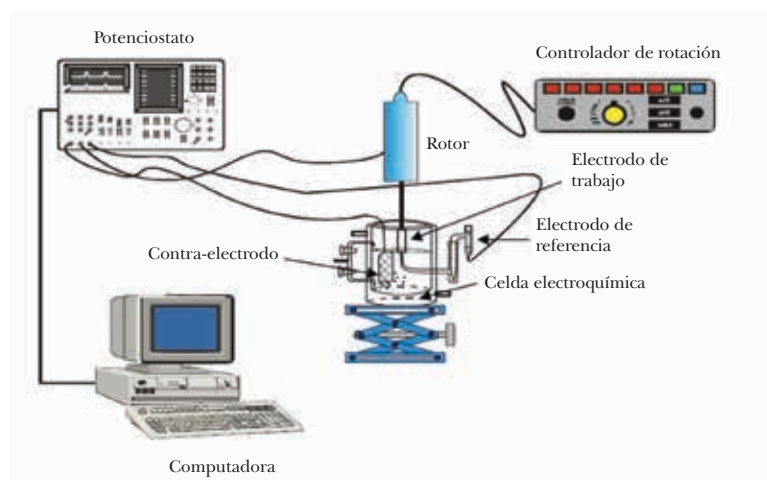


Figura 4. Diagrama del sistema utilizado para la caracterización electroquímica.

4.3 Propiedades fotocatalíticas de las películas de Co:TiO₂

La actividad fotocatalítica de las películas de Co:TiO₂ se evaluó mediante ensayos de fotodegradación de dos tipos de aguas residuales. La primera de ellas consiste en una disolución del colorante verde de malaquita, VM (C₂₃H₂₅ClN₂), con una concentración de 10 μmol/L. Los catalizadores se activaron mediante la irradiación con dos longitudes de onda diferentes, empleando una lámpara de Hg con emisiones en la región UV (254 nm) y otra en el visible (404 nm). La lámpara se colocó a una distancia de 40 cm de la superficie de la disolución. La reacción de fotólisis de las disoluciones se llevó a cabo con el propósito de contar con una referencia para comparar el porcentaje de conversión obtenido al emplear el sistema fotocatalítico. La degradación del colorante se monitoreó con la banda de absorción característica del VM en 619 nm (Y. Jua, 2013), tomando alícuotas cada 15 minutos. La intensidad de la señal de las bandas de absorción está directamente relacionada con la concentración del compuesto orgánico. En las mediciones no se observó la presencia o formación de picos o bandas adicionales en los espectros de UV-vis, que indicarían la formación de compuestos orgánicos intermediarios; por lo tanto, no se consideró necesario realizar otro tipo de análisis a las disoluciones. La concentración de los compuestos en la disolución se determinó con curvas de calibración obtenidas previamente.

5. RESULTADOS

5.1 Degradación fotocatalítica de verde de malaquita

En la degradación se siguió la banda de absorción en 619 nm, característica de este colorante, donde la intensidad está relacionada con la concentración del colorante en la disolución, permitiendo determinar el porcentaje de degradación de la molécula al emplear los fotocatalizadores después de irradiar con cada una de las longitudes de onda, luz UV (254 nm) y luz visible (404 nm) establecidas en la sección anterior, para lo cual se tomaron alícuotas de la reacción cada 15 minutos. En la Figura 5 se muestra el grado de degradación del VM como una función del tiempo de reacción, al irradiar con luz UV (254 nm) las películas de Co:TiO₂ con diferente contenido de cobalto, empleando como referencia una película de TiO₂ y el proceso de fotólisis. De manera general, se observa que las películas de TiO₂ que contienen cobalto presentan un mejor desempeño fotocatalítico en comparación con la de TiO₂. Se destaca la película que contiene 2.8% atómico de cobalto, la cual permite degradar casi 100% la disolución de 10 μmol/L de VM después de 2 horas de reacción, mientras que para la película sin cobalto se logra una conversión apenas de 66%.

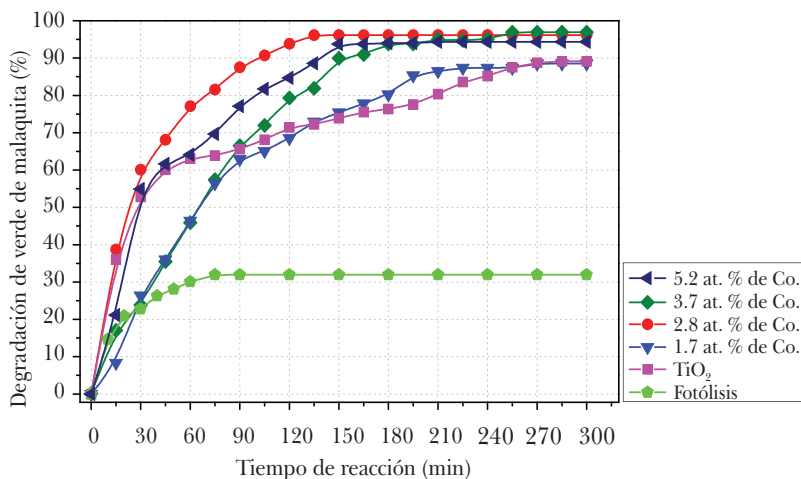


Figura 5. Degradación fotocatalítica de VM de 10 µmol/L, irradiando con una longitud de onda de 254 nm.

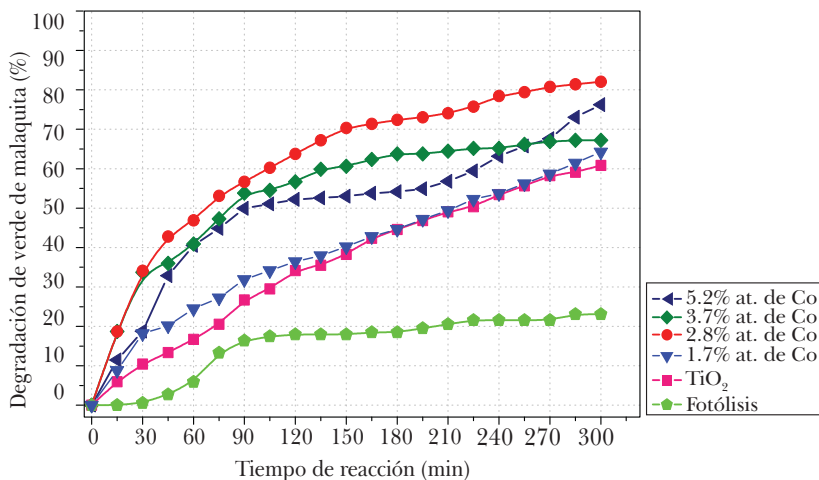


Figura 6. Degradación fotocatalítica de verde malaquita de 10 µmol/L, irradiando con una longitud de onda de 404 nm.

En la Figura 6 se muestra el grado de degradación del VM como una función del tiempo de reacción, en el cual se aprecia que cuando se usa radiación visible (404 nm) para la excitación, se disminuye drásticamente la respuesta catalítica de las películas de Co:TiO₂. En este caso, otra vez la muestra con 2.8% atómico

de cobalto alcanza el grado de conversión más alto, degradando aproximadamente 60% de la disolución después de 2 horas de reacción. Además, para todas las muestras que contienen cobalto la degradación se alcanza más rápidamente que para el catalizador de TiO_2 . Estos resultados se pueden atribuir a una combinación sinérgica de un ancho de banda prohibida menor, con la fracción más alta de CoTiO_3 en la película. El CoTiO_3 presenta un ancho de banda prohibida de 2.3 eV (Schoonen, 2000) por debajo del valor del TiO_2 (3.2 eV), por lo cual puede absorber longitudes de onda mayores para formar un par electrón-hueco, induciendo la formación de otro par electrón-hueco en el TiO_2 al transferirle electrones (véase Figura 7). Esto permite que de manera general las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ aprovechen longitudes de onda correspondientes a la región visible, para llevar a cabo las reacciones de degradación fotocatalítica.

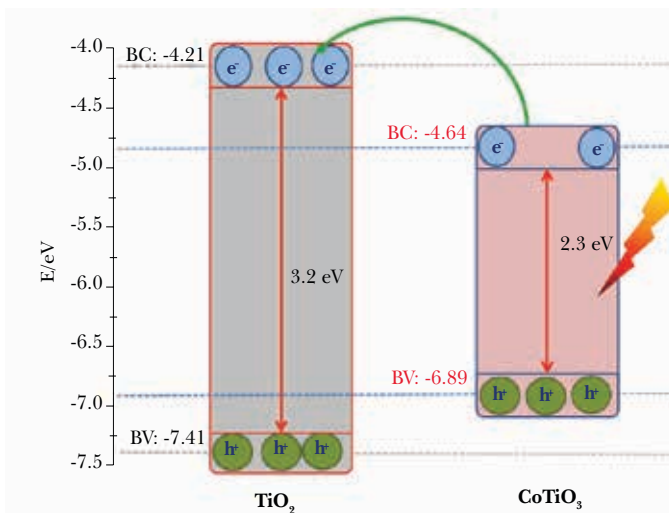


Figura 7. Formación del par electrón (e^-)- hueco (h^+) en el CoTiO_3 , inyectando electrones a la partícula de TiO_2 .

La actividad fotocatalítica de las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ al emplear radiación ultravioleta se ve mejorada, lo cual se le puede adjudicar a la presencia del cobalto en el TiO_2 (I. Tatlidil, 2012). El Co se comporta como una trampa de electrones, reduciendo el tiempo de recombinación por electrón-hueco. Esta reducción provoca la formación de un espacio de carga permanente al introducir cationes intersticiales, cuyas fuerzas eléctricas mejoran la eficiencia de la separación de los pares electrón-hueco (véase Figura 8), y la inhibición de su recombinación durante la migración de éstos hacia el TiO_2 , intensificando su actividad fotocatalítica.

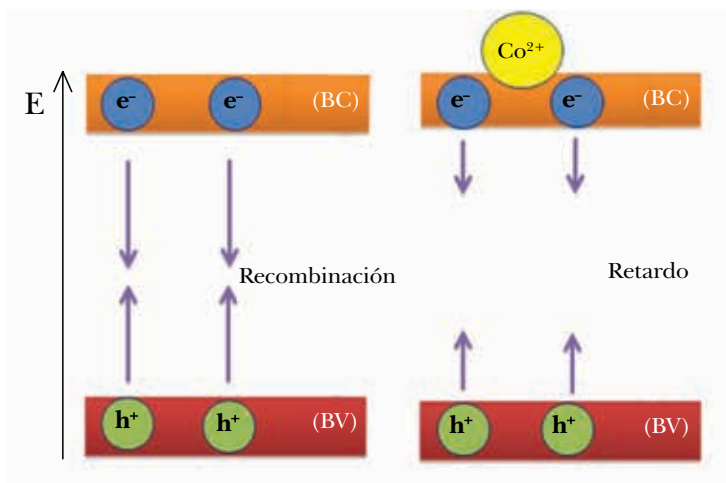


Figura 8. Carga permanente del cobalto sobre la banda de conducción en el TiO_2 .

5.2 Desempeño electrocatalítico de las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$

5.2.1 Reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO)

La parte anódica del proceso electroquímico se estudió en la ventana de potencial de 0 a 1300 mV. La RDO inicia a 1000 mV; al desprender oxígeno en el ánodo, se produce el ion hidrógeno en el cátodo. La producción del oxígeno está en función de la densidad de corriente generada por el electrodo en el ánodo. Por lo tanto, en esta parte se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica para cuantificar la densidad de corriente generada por los electrodos de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ al aplicarles una diferencia de potencial medida respecto a un electrodo de calomel usado como referencia.

En la Figura 9 se muestran los voltamogramas en la parte anódica correspondiente a la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO), empleando las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ como ET. Igualmente, un electrodo de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ fue usado para comparar el efecto de incorporar cobalto en el TiO_2 . En este gráfico se aprecia que al incorporar cobalto en el óxido de titanio, se disminuye el potencial de inicio de la RDO en electrodo de TiO_2 que requiere un potencial de 1100 mV para iniciar la reacción. Por otro lado, el electrodo de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ con 2.8% atómico de cobalto requiere un potencial de 900 mV, reduciendo los requerimientos de energía para llevar a cabo la RDO, lo cual es el objetivo primordial de emplear electrocatalizadores.

Considerando la densidad de corriente (J_p) producida por los electrodos a un potencial de 1400 mV, tomando en cuenta el área geométrica, se observa que todos los electrodos de Co:TiO₂ presentan una actividad catalítica mayor a la del electrodo de TiO₂, destacando el que contiene 2.8% atómico de Co, que genera una $J_p = 8.3 \text{ mA/cm}^2$, que es 16 veces mayor a la producida por un electrodo de TiO₂ sin dopar ($J_p = 0.5 \text{ mA/cm}^2$).

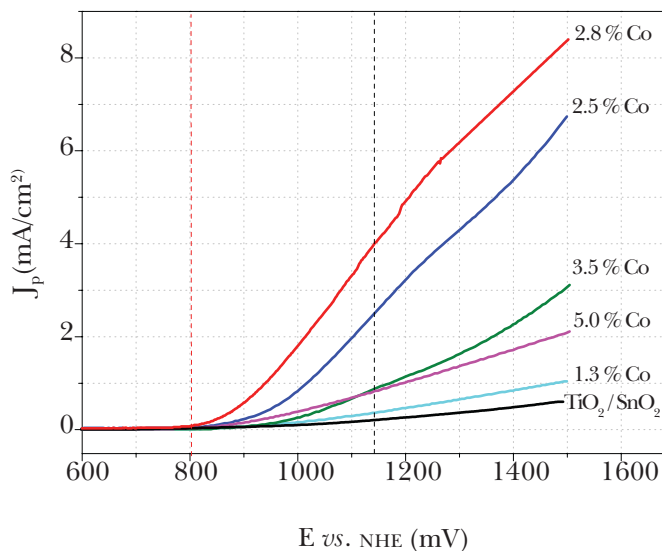


Figura 9. Desempeño electroquímico para la RDO en medio alcalino en los electrodos de Co:TiO₂ con diferentes concentraciones de Co.

El resultado de variar las propiedades eléctricas del TiO₂ es producto de alterar la configuración electrónica del TiO₂ (Co 3d – O 2p – Ti 3d), modificando el orbital 3d del titanio. El orbital 3d es responsable de las propiedades catalíticas en el óxido de titanio (véase Figura 10), dando lugar a una hibridación entre la banda de conducción del TiO₂ y los estados t_{2g} del Co, lo que permite alinear el spin del Co mejorando la transferencia de electrones por parte del TiO₂ (W. Yan, 2009).

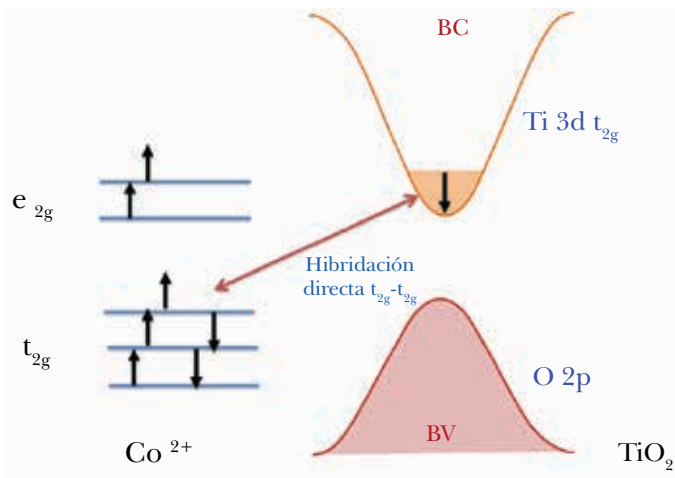


Figura 10. Diagrama esquemático de la estructura de bandas, que muestra la hibridación directa entre los estados t_{2g} de los orbitales 3d del Ti y Co (Lee, 2010).

5.2.2 Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

En la Figura 11 se muestran los gráficos obtenidos por medio de la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR) para un electrodo de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ que contiene 2.8% atómico de cobalto, evaluado en la RRO empleando diferentes velocidades de rotación. En estas curvas de polarización se identifican claramente tres zonas, una a bajos sobrepotenciales entre -90 y 100 mV *vs.* NHE, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción, ya que la densidad de corriente J_p es independiente de la velocidad de rotación del electrodo (ω). La zona a altos sobrepotenciales se extiende entre -200 y -400 mV *vs.* NHE. Aquí se tiene una variación de la densidad de corriente límite con la velocidad de rotación, ya que el proceso está controlado por el transporte de masa. Finalmente, se observa una zona de control mixto en un rango de potencial entre -600 y -800 mV *vs.* NHE, donde la transferencia de electrones y el transporte de masa contribuyen a la velocidad de la reacción.

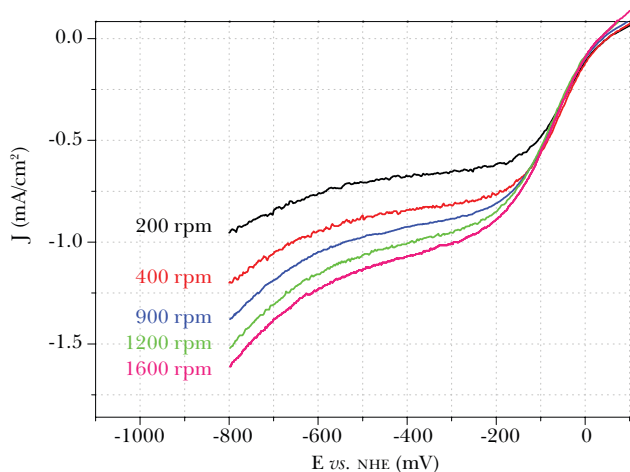


Figura 11. Curva de polarización obtenida a diferentes velocidades de rotación para un electrodo de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ con 2.8% at. de Co.

En la Figura 12 se presenta el gráfico de Koutecky-Levich para un electrodo de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ soportado en carbón vítreo, donde se observa el comportamiento electroquímico de la RRO a diferentes potenciales entre 0.2 y 0.14 V *vs.* NHE. Se presentan además las rectas teóricas para la RRO con una transferencia global vía dos electrones y vía cuatro electrones, donde es evidente que los datos experimentales presentan una inclinación similar a la pendiente de la recta teórica con una transferencia vía cuatro electrones, favoreciendo la formación de agua sin la presencia de intermediarios de reacción no deseables como el peróxido de hidrógeno, lo cual es importante en materiales que se desarrollan para su empleo como electrodos en celdas de combustible.

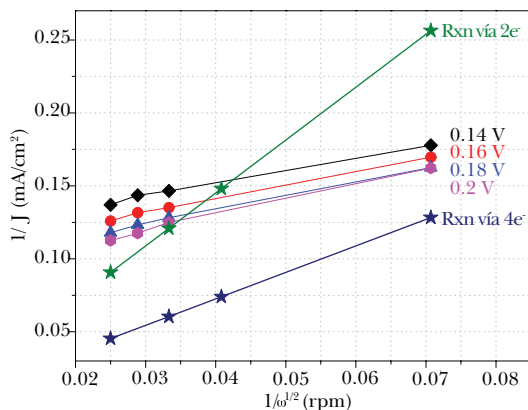


Figura 12. Gráfico de Koutecky-Levich para un electrodo de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ con 2.8% at. de Co soportado en carbón vítreo.

CONCLUSIONES

La configuración de CBPLD nos permite controlar eficientemente las propiedades de los plasmas generados para obtener películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ de composición variable, al lograr incorporar diferentes cantidades de cobalto en el óxido de titanio, afectando de manera directa las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas obtenidas.

La actividad fotocatalítica de las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ en la degradación de diferentes moléculas orgánicas mostró que al irradiar los catalizadores con luz UV (254 nm) el desempeño fotocatalítico se ve influenciado por el contenido de cobalto, generando porcentajes de conversión diferentes entre cada uno de los catalizadores, como resultado de la presencia de una carga permanente en la banda de conducción del TiO_2 por parte del cobalto, que inhibe la recombinación del par electrón-hueco, mientras que al irradiar los catalizadores con luz visible (404 nm) el desempeño fotocatalítico se ve afectado por la fracción de CoTiO_3 en las películas; por lo tanto, el comportamiento entre cada uno de los catalizadores es similar a excepción del que contiene 2.8% atómico de cobalto, que presenta una fracción mayor de CoTiO_3 , promoviendo un efecto sinérgico entre los anchos de banda para aprovechar longitudes de onda mayores, logrando un desempeño fotocatalítico mayor en comparación con los demás catalizadores empleados.

El desempeño electroquímico observado en las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ para la RDO muestra que la densidad de corriente generada depende fuertemente de la fracción de CoTiO_3 en las películas, logrando densidades de corriente 16 de veces mayores respecto al electrodo de TiO_2 para la muestra que contiene 2.8% atómico de cobalto. Estos valores se encuentran por debajo de los valores reportados para electrodos basados en Ru o Pt, que exhiben densidades de corriente aún mayores. Sin embargo, la estabilidad de los electrodos de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ y la utilización para la producción de oxígeno a partir de la electrólisis del agua hacen factibles su utilización.

La caracterización electroquímica demuestra que los electrodos de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ al emplearse como cátodo en la RRO llevan a cabo la reacción vía 4 electrones con un orden de reacción de 1, sin la formación de peróxido de hidrógeno como intermediario de reacción, reduciendo además la energía de activación en 50% respecto al valor reportado para electrodos de TiO_2 , mejorando las propiedades catalíticas del óxido de titanio al incorporar cobalto.

Los materiales obtenidos pueden ser empleados como electrodo bifuncional en celdas de combustible regenerativas (URFC) debido a que presenta un buen desempeño electroquímico para la RDO con una buena resistencia a la corrosión anódica, y pueden comportarse como celda de combustible al cambiar su polari-

dad, llevando a cabo la RRO de manera directa sin la presencia de intermediarios de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Conacyt por el apoyo financiero recibido a través del proyecto CB-168827 y el CB-240998.

REFERENCIAS

- A. A. Gorbunov, A. T. (1999). "Thin Film Mixtures Synthesized by Cross-Beam pld". *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, S463-S466.
- A. S. Adekunle, E. I. (1972-1983). "Comparative Surface Electrochemistry of Co and Co₃O₄ Nanoparticles: Nitrite as an Analytical Probe". *International Journal of Electrochemical Science*, 2010.
- A. S. Adekunle, E. I. (2010). "Comparative Surface Electrochemistry of Co and Co₃O₄ Nanoparticles: Nitrite as an Analytical Probe". *International Journal of Electrochemical Science*, 1972-1983.
- Akpan, U. G. (2009). "Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review". *Journal of Hazardous Materials*, 520-529.
- Berdun, S. A. (2000). *Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato*. España: Universidad de Málaga (UMA).
- Camacho, B. R. (2011). *Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores de Pt/ semiconductor/C para la reacción de reducción de oxígeno*. México: IPN.
- Contreras, M. A. (2007). *Electrocatalizadores a base de platino, cobalto y níquel preparados por aleado mecánico y cvd para la reacción de reducción de oxígeno*. Ciudad de México: IPN.
- D. Jiang, Y. X. (2008). "Visible-Light Responsive Dye-Modified TiO₂ Photocatalyst". *Journal of Solid State Chemistry*, 593-602.
- Diamant, R. (1998). *Depósito de capas delgadas por ablación con láser pulsado*. México: UAM.
- Ferrara, F. (2000). *New Materials for Eco-Sustainable Electrochemical Processes: Oxygen Evolution Reaction at Different Electrode Materials*. Italia: Università Degli Studi di Cagliari.
- G. Cheng, D. A. (2001). "Combinatorial Discovery of Bifunctional Oxygen Reduction Water Oxidation Electro catalysts for Regenerative Fuel Cells". *Catalysis Today*, 67, 341-355.

- García, V. M. (2012). *Síntesis y caracterización de películas delgadas de TiSiN preparadas por depósito reactivo de plasmas cruzados de ablación láser*. México: Instituto Tecnológico de Toluca.
- Grätzel, M. (2004). "Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 3-14.
- Grätzel, M. (2005). "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells". *Inorganic Chemistry*, 6841-6851.
- H. Ito, N. T. (2004). "Synthesis of Anatase-Type TiO₂ Films by Reactive Laser Ablation of a Metallic Ti Target in Ambient O₂ Gas". *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1327-1329.
- H. Kikuchi, M. K. (2006). "Extending the Photoresponse of TiO₂ to the Visible Light Region: Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Thin Films Prepared by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method". *Journal of Physical Chemistry B*, 5537-5541.
- Henderson, M. A. (2011). "A Surface Science Perspective on TiO₂ Photocatalysis". *Surface Science Reports*, 185-267.
- Hernández, J. V. (2008). *Estudio electroquímico y termodinámico para la reducción de Cr VI a Cr III*. México: IPN.
- Herrmann, J. M. (1999). "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants". *Catalysis Today*, 115-129.
- Hussey, A. G. (1991). "Laser Deposition of YBa₂Cu₃O₇- Films Using a Pulsed Oxygen Source". *Applied Physics Letters*, 1211-1213 .
- I. Tatlıdil, E. B. (2012). "A Short Literature Survey on Iron and Cobalt Ion Doped TiO₂ Thin Films and Photocatalytic Activity of These Films Against Fungi". *Journal of Alloys and Compounds*, 80-86.
- J. Pérez Álvarez, L. E. (2007). "Caracterización de bicapas TiO₂/SnO₂ depositadas por ablación láser para fotocatalisis". *Superficies y Vacío*, 12-16.
- J. Pettersson, B. R. (2006). "A Review of the Latest Developments in Electrodes for Unitized Regenerative Polymer Electrolyte Fuel Cells". *Journal of Power Sources*, 28-34.
- Jareño, N. A. (2012). *Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂ anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos*. España: Universidad Autónoma de Madrid.
- K. Esquivel, M. G.-A.-F. (2011). "Titanium Dioxide Doped with Transition Metals (M_xTi_{1-x}O₂, M: Ni, Co): Synthesis and Characterization for its Potential Application as Photoanode". *Journal of Nanoparticle Research*, 3313-3325.

- K. Hashimoto, H. I. (2005). "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospect". *Japanese Journal of Applied Physics*, 8269-8285.
- K. M. Reddy, B. B. (2005). "S-, N- and C-doped Titanium Dioxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Redox Charge Transfer Study". *Journal of Solid State Chemistry*, 3362-3368.
- K. Madhusudan Reddy, S. V. (2002). "Bandgap Studies on Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles". *Materials Chemistry and Physics*, 239-245.
- Kiwi, J. (1994). "Role of Oxygen at TiO₂ Interface During Photodegradation of Biologically Difficult to Degrade Anthraquinone Sulfonate Dyes". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1569-1575.
- L. Escobar Alarcón, D. A. (2013). "Effect of Aluminum Plasma Parameters on the Physical Properties of Ti-Al-N Thin Films Deposited by RCBPLD". *Applied Surface Science*, 808-812.
- L. Escobar Alarcón, E. H. (1999). "Growth of Rutile TiO₂ Thin Films by Laser Ablation". *Surface Engineering*, 411-414.
- L. Escobar Alarcón, V. M.-C. (2011). "Microstructural Characterization of Ti-C-N Thin Films Prepared by Reactive Crossed Beam Pulsed Laser Deposition". *Applied Surface Science*, 9033-9037.
- L. Escobar-Alarcón, E. H.-P.-L.-G.-J.-P. (1999). "Structural Characterization of TiO₂ Thin Films Obtained by Pulsed Laser Deposition". *Applied Surface Science*, 38-44.
- Lee, Y. (2010). *The Origin of Magnetism in Anatase Co-doped TiO₂ Magnetic Semiconductors*. Korea del Sur: University of Twente.
- M. Hamdani, R. S. (2010). "Co₃O₄ and Co-Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes". *International Journal of Electrochemical Science*, 556-577.
- Martínez, R. Q. (2006). *Determinación electroquímica del coeficiente de difusión para Gd (III)*. México: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Oro, P. P. (2005). *Desarrollo de materiales basados en TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas*. España: Universidad Rey Juan Carlos.
- P. Morales Gil (2001). *Síntesis y caracterización de óxidos de cobalto-níquel para la reacción de formación de oxígeno*. Tesis de licenciatura. México: Universidad Autónoma del Estado de México, cap. 1.
- Pérez, J. A. (2008). *TiO₂ obtenido por ablación láser modificado con Co₃O₄ y sus propiedades como fotoánodo*. México: UAEM.
- R. Pärna, U. J. (2011). "Effect of Cobalt Doping and Annealing on Properties of Titania Thin Films Prepared by Sol-Gel Process". *Applied Surface Science*, 6897-6907.
- R. S. Sonawane, S. H. (2002). "Preparation of Titanium(IV) Oxide Thin Film Photocatalyst by Sol-Gel Dip Coating". *Materials Chemistry and Physics*, 744-750.

- S. Lei, W. D. (2008). "Highly Active Mixed-Phase TiO₂ Photocatalysts Fabricated at Low Temperature and the Correlation between Phase Composition and Photocatalytic Activity". *Journal of Environmental Sciences*, 1263-1267.
- S. M. Fernández, J. P. (2008). "TiO₂/Co₃O₄ Films Obtained by Pulsed Laser Deposition and Sol-Gel for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media". *Proceedings of the 17th World Hydrogen Energy Conference*, 601-604.
- Schoonen, Y. A. (2000). "The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals". *American Mineralogist*, 543-556.
- Tseng, D. J. (2012). "Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in TiO₂ Aqueous Suspension". *International Journal of Photoenergy*, 1-9.
- U.G. Akpan, B. H. (2009). "Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review". *Journal of Hazardous Materials*, 520-529.
- Urtasun, M. M. (2005). *Perovskite Thin Films Deposited by Pulsed Reactive Crossed Beam Laser Ablation as Model Systems for Electrochemical Applications*. Suiza: Universität Zürich.
- V. Baglio, A. D. (2008). "Synthesis, Characterization and Evaluation of IrO₂-RuO₂ Electro catalytic Powders for Oxygen Evolution Reaction". *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 105-108.
- W. Sun, A. H. (2011). "Palladium-Coated Manganese Dioxide Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media". *Journal of Power Sources*, 4491-4498.
- W. Yan, Z. S. (2009). "Oxygen Vacancy Effect on Room-Temperature Ferromagnetism of RutileCo:TiO₂ Thin Films". *Applied Physics Letters*, 042508-3.
- Y. Jua, J. Q. (2013). "Photodegradation of Malachite Green Using UV-Vis Light from Two Microwave-Powered Electrodeless Discharge Lamps (MPEDL-2): Further Investigation on Products, Dominant Routes and Mechanism". *Chemical Engineering Journal*, 353-362.
- Zoski, C. G. (2007). *Handbook of Electrochemistry*. New Mexico, USA: Elsevier.

CAPÍTULO 2

SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂ POR EROSIÓN CATÓDICA Y SU NITRURACIÓN POR MEDIO DE UN PLASMA DE MICROONDAS

*Victor Hugo Castrejón Sánchez^{a,b}, Enrique Camps^c
y Marco Camacho López^d*

INTRODUCCIÓN

La fase anatasa del dióxido de titanio (α -TiO₂) en forma de película delgada ha sido ampliamente estudiada debido a sus bien valoradas propiedades, como una alta transmitancia en los intervalos del visible y del infrarrojo, un alto índice de refracción y una buena estabilidad tanto química como mecánica. Aunado a esto, el α -TiO₂ es un excelente candidato como material fotocatalítico para la degradación de contaminantes orgánicos. Un inconveniente que presenta el α -TiO₂ y que limita su uso potencial como fotocatalizador es que su ancho de banda prohibida (3.2 eV) permite sólo la absorción de la radiación UV ($\lambda=387$ nm). Por esta razón, los esfuerzos actuales están enfocados en tratar de potenciar su actividad fotocatalítica con el fin de aprovechar la parte visible del espectro solar. Se han intentado dos maneras para lograrlo:

- a) Dopando anatasa pura con metales y no metales
- b) Usando mezcla de fases anatasa/rutilo

^a Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, carretera Toluca-Atlaconulco Km. 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín, Jocotitlán, México, C.P. 50700.

^b Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan, Toluca, México, C.P. 50110.

^c Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apartado postal 18-1027, México, Ciudad de México, C.P. 11801.

^d Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlaconulco, México.

Dentro del inciso a), se ha hecho dopado aniónico con no metales, particularmente con nitrógeno, el cual ha sido estudiado como una posible solución para la reducción de la banda prohibida del α -TiO₂ (G. Sauthier, 2010). La búsqueda por el dopado con nitrógeno de películas delgadas y de polvos de TiO₂ (TiO₂:N) fue fomentada por el descubrimiento de Asahi (R. Asahi T. O., 2001), en el que el dióxido de titanio se vuelve fotoactivo cuando es irradiado con luz visible. Desde la publicación de este trabajo, muchos esfuerzos han sido dedicados al desarrollo de diferentes estrategias de dopado y a tratar de comprender por qué el material es fotoactivo en el visible (P. Romero-Gómez, 2009).

1. DEPÓSITO POR LA TÉCNICA DE EROSIONADO CATÓDICO

El erosionado catódico es quizá una de las formas de depósito físico de vapor más ampliamente usadas. En esta técnica, un electrodo es erosionado por un plasma de Ar (Figura 1) producido por medio de corriente eléctrica directa (dc) o radiofrecuencia (rf).

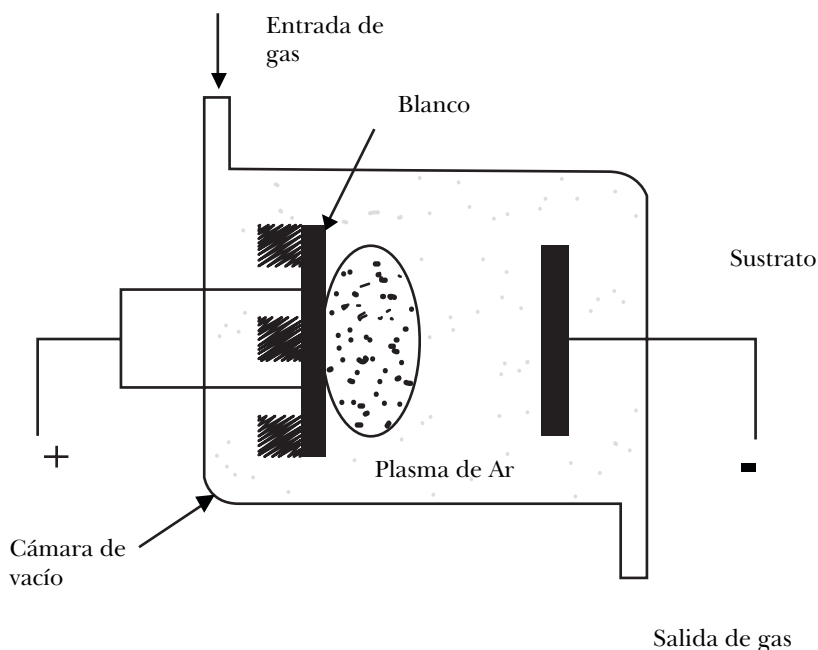


Figura 1. Esquema representativo de un sistema de erosión catódico (Davis, 1993).

El cátodo está representado por el blanco y el ánodo es la envoltura del magnetrón que se conoce como escudo. La descarga se produce entre los dos electrodos ionizando el Ar que se acelera hacia el cátodo, erosionándolo. El material desprendido del blanco produce el plasma que posteriormente se expande y llega al sustrato, que se encuentra colocado frente al magnetrón y sobre el cual se deposita la película. El plasma es sostenido por la ionización causada por los electrones secundarios emitidos por el cátodo debido al bombardeo de iones. Estos electrones son acelerados hacia el plasma, los cuales son acelerados por la envoltura del plasma. Dado que este método da un rendimiento muy bajo en el erosionado blanco, se colocan imanes detrás del blanco (erosionado catódico con magnetrón) para lograr que los electrones se muevan en espiral a lo largo de las líneas de campo magnético (cerradas) que incrementan la longitud de su trayectoria para, como consecuencia, obtener una mayor ionización del plasma. El magnetrón es una clase de dispositivo de descarga de cátodo frío que se usa generalmente en modo de diodo (Davis, 1993; Robertson, 2002).

Debido a la captura efectiva de los electrones secundarios energéticos cerca de la superficie del cátodo, una alta densidad de plasma puede mantenerse a presiones de trabajo relativamente bajas en comparación con las utilizadas para un cátodo convencional. Un magnetrón es capaz de operar a presiones que van desde cerca de 1-2 mTorr hasta 30 o 40 mTorr. Por su parte, el típico diodo cátodo de rf o dc necesita operar entre 15 y 200 mTorr. La baja presión de trabajo resulta en una disminución significativa en la dispersión del gas entre los átomos erosionados y el gas de fondo. Al final, se logra un incremento efectivo en la energía cinética promedio de los átomos erosionados y, por lo tanto, un aumento en la probabilidad de transportar los átomos del cátodo al sustrato.

El resultado de altas corrientes de descarga es la habilidad para erosionar el cátodo a velocidades altas. Las velocidades de depósito a distancias entre 5 y 10 cm del cátodo pueden ser tan altas como algunas micras/minuto para materiales con altos rendimientos de erosionado (Stephen M. Rossnagel, 1990).

El material es transportado desde el blanco hasta el sustrato donde se forma la película. De esta forma, se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles. Adicionalmente, se pueden depositar materiales compuestos por erosionado catódico, utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente (Davis, 1993; Stephen M. Rossnagel, 1990; D. Heřman, 2006).

Heřman *et al.* (Heřman, 2006) han depositado películas de $\text{TiO}_2:\text{N}$ por erosionado catódico reactivo con magnetrón, utilizando blancos de titanio. Los depósitos fueron realizados sobre sustrato de vidrio a temperatura ambiente. Los

resultados mostraron que era posible obtener películas delgadas con una amplia variedad de propiedades, como puede verse en la Tabla 1.

Tabla 1
Propiedades de películas delgadas de TiO_xN_y
(D. Heřman, 2006), donde P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno

P_{O_2} (Pa)	N (%at)	Ti (%at)	O (%at)	O/Ti	h (nm)	aD (nm/ min)	Apariencia	Estructura	E_g (eV)
0.00	40.3	52.2	7.4	0.14	2870	23.9	Opaca	c-TiN	---
0.01	26.4	42.2	31.5	0.75	2790	23.3	Opaca	a-TiO _x N _y	---
0.02	19.6	38.9	41.5	1.07	2820	23.5	Opaca	a-TiO _x N _y	---
0.03	8.8	32.6	58.5	1.79	3430	22.9	Opaca	a-TiO _x N _y	---
0.04	8.1	31.5	60.3	1.92	2440	20.3	Amarilla	a-TiO _x N _y	2.7
0.05	6.3	31.7	61.9	1.95	5560	14.2	Amarillenta	a-TiO _x N _y	3.16
0.06	6.2	31.9	61.8	1.95	2200	12.2	Amarillenta	a-TiO _x N _y	3.23
0.08	5.9	31.8	62.3	1.96	2300	10.5	Transparente	Anatasa + rutilo	3.10
0.10	5.1	31.5	63.4	2.00	205	8.5	Transparente	Anatasa + rutilo	3.12

Recientemente se ha demostrado que al dopar las películas de TiO_2 con N éstas exhiben un corrimiento de su borde de absorción hacia el rojo. Partiendo de lo anterior, los autores estudiaron las muestras depositadas por medio de espectroscopía UV-vis (Figura 2) para conocer el comportamiento del borde de absorción (D. Heřman, 2006).

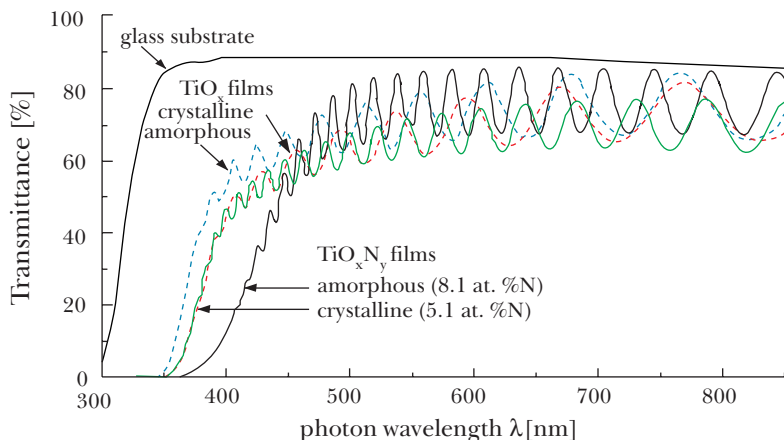


Figura 2. Espectro de transmitancia para películas amorfas y cristalinas TiO_2 y de TiO_xN_y en sustratos de vidrio (D. Heřman, 2006).

La estructura, las propiedades ópticas y la fotoactividad tienen una fuerte dependencia de la cantidad de N que se incorpora en ellas. Adicionalmente, se encontró que

- Un incremento en la cantidad de N en las películas resulta en un deterioro de la cristalinidad; las películas con contenido mayor o igual a 6 % atómico presentan un componente amorfo.
- La brecha óptica E_g de las películas de TiO_xN_y disminuye hasta valores cercanos a 2.7, conforme se incrementa el contenido de nitrógeno hasta 8.1 % atómico.
- Las películas de TiO_xN_y cristalinas con un contenido aproximado de 5 % atómico también muestran una reducción de E_g en comparación con la anatasa en bulto ($E_g = 3.2$ eV).
- Un decremento en E_g resulta en un desplazamiento de la absorción en el UV hacia la región visible del espectro (Heřman, 2006).

Películas delgadas de TiO_2 han sido depositadas sobre sustratos de vidrio por erosión catódica con magnetrón de corriente directa utilizando una mezcla de argón (99.9% pureza) y oxígeno (99.9% pureza) (S. Boukrouh, 2008). Se estudió la influencia del tiempo de depósito ($15 \leq t_d \leq 90$ min) y del tratamiento térmico (temperatura entre 450 y 900°C) en la morfología, en la composición y en la estructura de las películas. Estas propiedades fueron estudiadas por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (EPRX), elipsometría y espectroscopía Raman.

Los experimentos permitieron encontrar que para tiempos de depósito cortos (15 min) las películas estaban compuestas por TiO_2 amorfo, pero conforme se incrementaba t_d se podía apreciar un cambio en la estructura del material. Para $t_d=30$ min, se encontró un ensanchamiento de los picos en los patrones de DRX y en el espectro Raman. Éstos indican la formación de fases cristalinas de anatasa y rutilo junto con una fase amorfa de TiO_2 . Se encontró que para tiempos más largos de depósito la fase anatasa predominaba sobre la fase rutilo, aunque la fase amorfa seguía presente. El resumen de los resultados puede verse en la Tabla 2. Un tratamiento térmico posterior de las películas en aire a una temperatura de 450°C induce una cristalización en el TiO_2 . Para todos los tiempos de depósito, las películas recocidas están compuestas principalmente por la fase anatasa e incluyen una pequeña cantidad de rutilo.

Tabla 2
Espesor de las películas y fases encontradas como función del tiempo
y la temperatura de recocido (S. Boukrouh, 2008)

t_d (min)	Temperatura de recocido (°C)	Espesor (nm)	Estructura
15	---	---	Amorfa
15	450	---	Anatasa
20	---	175	Amorfa
30	---	284	Amorfa, anatasa*, rutilo*
30	450	---	Anatasa, rutilo(m)
40	---	370	---
50	---	420	---
60	---	510	Amorfa, anatasa, rutilo(m)
60	450	---	Anatasa, rutilo (m)
60	900	---	Rutilo

*Fase pobremente cristalizada, m= fase minoritaria.

Chan *et al.* (Mu-Hsuan Chan, 2009) han producido películas de $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ por medio de la técnica de erosionado catódico reactivo de corriente directa con magnetrón, usando una mezcla de aire/Ar en diferentes proporciones (desde 1.2 hasta 2.0) a una presión base de 1.3×10^{-2} Pa. Utilizaron aire como gas reactivo (en vez de la mezcla convencional N_2/O_2) porque permite realizar el proceso a presiones relativamente altas (bajo vacío), teniendo como consecuencia una reducción del tiempo de proceso. Las películas fueron estudiadas con la ayuda de EFRX, DRX de ángulo rasante, MEB y espectroscopía UV-Vis para conocer su composición química, las fases cristalinas presentes, la morfología y sus propiedades ópticas, respectivamente.

Los resultados indicaron la presencia de dos tipos de fases: una mezcla de la cual no sabían la composición exacta y la fase anatasa. Las muestras compuestas de fase anatasa podían contener nitrógeno hasta 7.5% atómico (% at.) y las de fases mezcladas se les podía incorporar cerca de 23% at. de acuerdo con los datos obtenidos por EFRX.

Se encontró que la proporción existente en la relación aire/Ar tenía un efecto importante en la brecha óptica de las películas depositadas (Figura 3a). Un mayor contenido de nitrógeno en la estructura de las películas ocasiona que el borde de absorción se desplace hacia longitudes de onda en el visible. La brecha óptica correspondiente a la películas en fase anatasa se encuentra entre 3.05 y 3.11 eV. Para las películas con mezcla de fases, variaba entre 2.77 y 3.00 eV (Figura 3b).

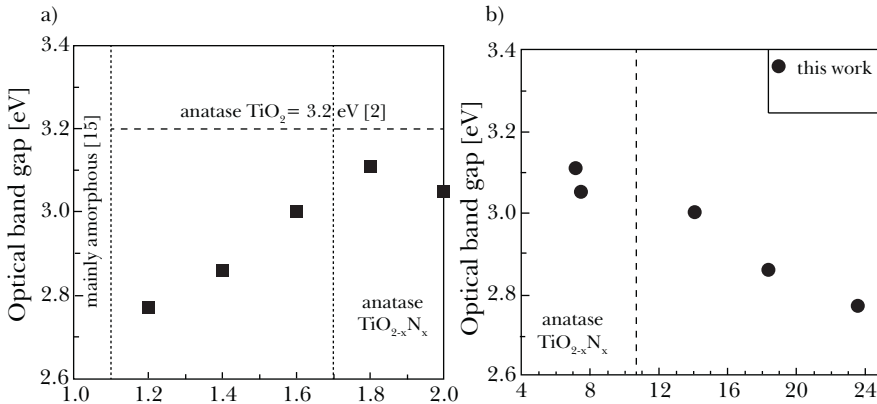


Figura 3. a) Brecha óptica como función de la relación aire/Ar. b) Brecha óptica como función del contenido de nitrógeno en las películas (Mu-Hsuan Chan, 2009).

La Figura 3 nos permite apreciar la correlación que existe entre el contenido de nitrógeno y la brecha óptica. La brecha óptica decrece casi linealmente con un incremento de la concentración de nitrógeno en las películas, lo cual es benéfico porque ayuda a optimizar las propiedades fotocatalíticas del material en el visible. Estos resultados coinciden con los encontrados por D. Heřman (2006).

El método de erosión catódica es una de las técnicas más prometedoras en el depósito de películas de TiO_2 porque permite el control en la estructura, de la composición y de las propiedades mediante un ajuste apropiado de las condiciones de depósito (Davis, 1993; Robertson, 2002; S. Boukrouh, 2008).

Algunos estudios han demostrado que películas de TiO_2 producidas por evaporación reactiva o por métodos de depósito químicos en fase vapor asistida por plasma (PACVD, *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) se caracterizan por su baja densidad y formación en estado amorfo para temperaturas de sustrato alrededor de los 300 °C. Por otro lado, métodos caracterizados por el uso de partículas altamente energéticas, como el caso de la erosión catódica o métodos asistidos por haz de iones, producen películas tanto amorfas como cristalinas para temperaturas de sustrato alrededor de los 200 °C. Las propiedades del material serán afectadas tanto por las condiciones del depósito (presión parcial de oxígeno, temperatura de sustrato, potencia, etc.) como por tratamientos post-depósito, entre otros (P. Zeman, 2002; A. Shibata, 1993).

Shibata (1993) ha reportado que la presencia de la fase rutilo es debida a la reacción del Ti^+ con O_2^- , siendo la concentración de O_2^- mucho mayor a presiones bajas cuando estos iones son producidos por colisiones inelásticas con electrones que poseen alta energía. También reportó la obtención de películas delgadas

de TiO_2 mediante el uso de erosionado catódico. Por medio de este método, la fase anatasa es resultado de la reacción entre átomos neutros de O_2 o iones O_2^- . Por otro lado, para generar la fase rutilo se necesita una mayor energía de activación para su formación (comparada con la fase anatasa), se requiere de bajas presiones, y de un mayor bombardeo energético por parte de los iones del plasma sobre la película en formación.

Löbl (1994) sugiere que la temperatura de sustrato y la energía de las partículas incidentes sobre el sustrato, durante la formación de películas delgadas de TiO_2 mediante procesos de erosión catódica, son parámetros que deben ser tomados en cuenta por su relevancia en la formación de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita. En otras palabras, determinan la estructura de la película (O. Treichel, 2000).

2. PROCESO DE NITRURACIÓN

La nitruración con un plasma débilmente ionizado (o iónica) se realiza por medio de la descarga luminiscente generada por la aplicación de una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo. El cátodo está constituido por la pieza a nitrurar y el ánodo por la pared de un contenedor donde circula una mezcla de gases adecuada a baja presión. La superposición de los campos eléctricos intensos va acompañada, a diferencia de la nitruración convencional, de la formación de iones N_2^+ . Los iones de nitrógeno, que se encuentran bajo la influencia de la energía del campo electrostático, adquieren una velocidad cuyo vector de cantidad de movimiento está dirigido hacia el cátodo. Durante el bombardeo del cátodo, la energía cinética provoca el calentamiento de la superficie de la pieza hasta la temperatura de saturación y el desprendimiento de electrones y átomos del material.

Como resultado de la interacción de las microondas con el gas de fondo, se producen especies neutras y ionizadas, ambas excitadas, que se identifican como N_2 y N_2^+ en toda la longitud del reactor de tratamiento. El N_2^+ resultante reacciona con el sustrato de la muestra y se difunden en éste. La concentración de N en la muestra está en función de la concentración de N_2^+ en la atmósfera del reactor (Palafox, 1998; M. A. Lieberman, 1994; Northrop, 1994).

3. GENERALIDADES DE LA RESONANCIA CICLOTRÓNICA DEL ELECTRÓN (ECR, *ELECTRON CYCLOTRON RESONANCE*)

El proceso de nitruración asistido por una fuente de plasma generado por la resonancia ciclotrónica del electrón tiene grandes ventajas en comparación con

los métodos tradicionales como el uso de descarga de resplandor y los métodos químicos.

Una fuente de plasma de tipo ECR típica se muestra en la Figura 4 (se puede encontrar su descripción en E. Camps O. O.-T., 1995). El sistema de microondas consta de un generador tipo magnetrón de frecuencia constante ($\omega=2\pi f$, $f=2.45$ GHz) y una potencia variable (0-500W), dos guías de onda y una cavidad resonante.

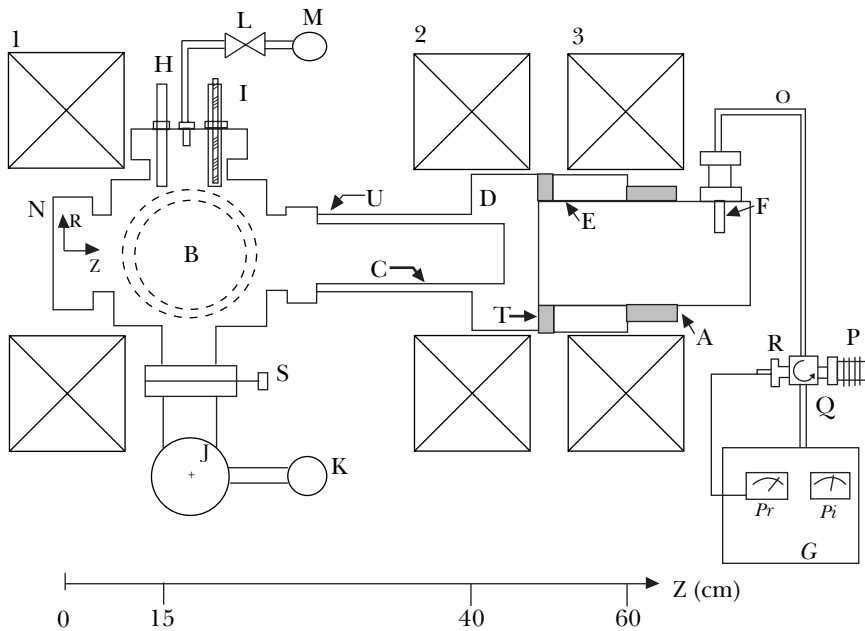


Figura 4. Representación esquemática de una fuente de plasma por microondas (E. Camps O. O.-T., 1995).

El campo eléctrico de alta frecuencia se introduce en la cavidad resonante por medio de la guía de onda E (Figura 4) en la cual se excita el modo básico TE_{11} (transversal eléctrico), usando una antena de longitud variable (parte O); la altura del resonador, con el objeto de excitar el modo TE_{111} en su interior, es de 7.13 cm. Mediante el uso de un circulator (Q) y una carga (P) se protege el magnetrón de la potencia reflejada, y por medio de un acoplador direccional se miden los valores de las potencias incidente (P_i) y reflejada (P_r).

Para realizar el rompimiento de la descarga, se utiliza el resonador, que permite aplicar menores cantidades de potencia de la onda de bombeo para obtener las intensidades de campo eléctrico necesarias para la ionización del gas. Bajo la presencia de un campo magnético que cumpla la condición de resonancia (Ecuación 1):

$$B = \frac{mc\omega}{e} \quad (1)$$

donde m y e son la masa y la carga del electrón, respectivamente, y c es la velocidad de la luz. El rompimiento de la descarga se facilita aún más, siendo suficiente un campo del orden de 30 V/cm.

Con la guía de ondas U se trabaja en el régimen de encendido, su diámetro es tal que $\lambda > \lambda_c$, siendo λ la longitud de onda de la frecuencia de bombeo (12.24 cm) y λ_c es la longitud de onda crítica. La finalidad de esta guía es dar acceso al contenedor del plasma dentro de la cavidad resonante, sin que salga la radiación de alta frecuencia.

Las bobinas magnéticas se encuentran en la periferia de la cavidad resonante y de la cámara de reacción. La frecuencia ciclotrónica electrónica (Ecuación 2):

$$\omega_{ce} = \frac{eB}{mc} \quad (2)$$

puede variarse cambiando el valor del campo magnético hasta hacerla coincidir con la frecuencia de la microonda (w) para obtener la condición ECR, es decir, cuando $w = w_{ce}$, lo cual corresponde a un valor de $B = 875$ G. (E. Camps O. O.-T., 1995; Hernández, 1996; Arias, 2012).

En este capítulo se presentan los resultados del depósito de películas delgadas de TiO_2 en fase anatasa, que posteriormente fueron nitruradas utilizando una fuente de plasma generado por microondas, con la intención de modificar sus propiedades ópticas y así poder utilizarlas como fotocatalizadores en el rango del visible.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Depósito de películas delgadas de TiO_2 por medio de erosionado catódico

Las películas delgadas de dióxido de titanio se prepararon utilizando un sistema de erosionado catódico de dc con Magnetron de Intercovamex (Figura 5) que se encuentra en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). El equipo se operó en modo de potencia regulada, la cual se fijó en 250 W; la presión base

es de 2.5×10^{-6} Torr. Se utilizó un blanco de titanio de alta pureza (99.999%) con diámetro de 2" y espesor de $\frac{1}{4}$ "; la presión de trabajo fue de 7.5×10^{-3} Torr. El gas de trabajo utilizado fue una mezcla de Ar/O_2 , con una proporción 80/20. El sustrato utilizado es sílice fundida y se calentó hasta $240^\circ C$ por medio de un horno eléctrico no comercial.

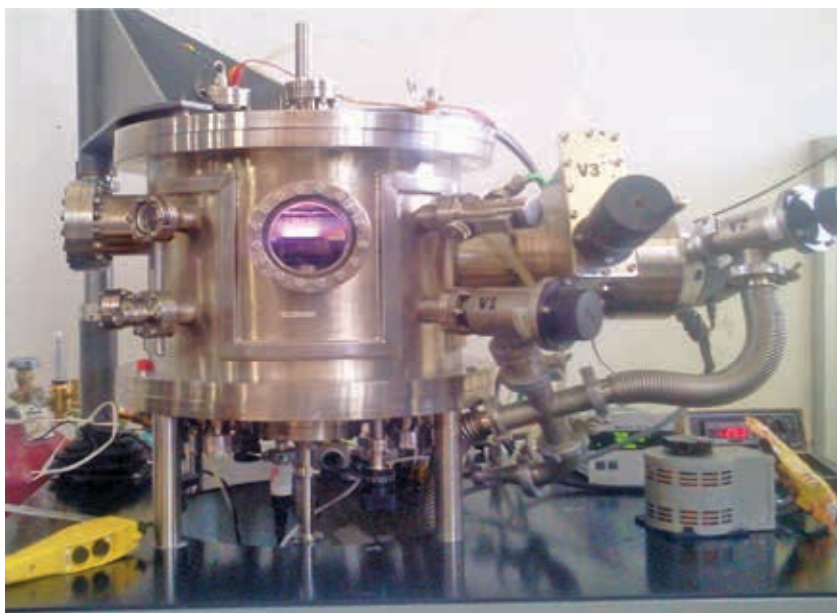


Figura 5. Equipo de erosionado catódico con magnetrón.

Los parámetros de operación del equipo se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3
Características del equipo de erosionado catódico con magnetrón y parámetros experimentales para la preparación de las películas de TiO_2

<i>Erosionado catódico con corriente directa</i>	
Dimensiones de la cámara de vacío	Diámetro 44.5 cm
	Alto 38 cm
	Acero Inoxidable, refrigerada
Modo de operación	Potencia regulada (máx. 500 W)
	Corriente regulada (máx. 1 Amp)
	Voltaje regulado(máx. 500 V)
Bajo vacío	Bomba mecánica
	mín. 7.5×10^{-3} Torr

Continúa...

Erosionado catódico con corriente directa

Alto vacío	Bomba Turbomolecular 8x10 ⁻⁷ Torr @ 27000 rpm
Gas de trabajo	Ar/O ₂ (80 %/20 %) @ 7.5x10 ⁻³ Torr
Blanco	Titanio (99.999 % pureza) Diámetro 2" Espesor 1/4"
Temperatura de sustrato	250 °C
Sustrato	Sílice fundida (1/2" x 1/2")
Distancia blanco sustrato	40 mm
Tiempo de depósito	60 min

4.2 Proceso de nitruración

El proceso de nitruración se llevó a cabo utilizando una fuente de microondas que se encuentra en el ININ, el cual se muestra en la Figura 4. El dispositivo es de fabricación casera y consta de tres partes:

1. El sistema de microondas consiste de un oscilador de potencia de microondas (National Electronics) de frecuencia fija de 2.45 GHz y una potencia de salida variable (P_i). El generador es alimentado con un circulador y una carga artificial (Q, P) para proteger el magnetrón de la potencia reflejada (P_r). Un acoplador direccional colocado dentro del generador permite medir la potencia incidente y reflejada. Este sistema también incluye dos guías de onda (U, E) y la cavidad cilíndrica (D).
2. La guía de onda U fue construida para trabajar en el régimen de corte, es decir, este diámetro está dado de manera que $\lambda > \lambda_c$. El objeto de esta guía es proporcionar un acceso a la cavidad resonante. El campo magnético externo es formado por una configuración de tres solenoides enfriados por agua (1, 2, 3) con 400 espiras de AWG-6 (4 mm de diámetro) de alambre de cobre. El diámetro interior de las bobinas es de 16 cm. El campo magnético a lo largo del dispositivo puede variarse desde 0 hasta 1000 G, cambiando la corriente que circula por las bobinas.



Figura 6. Equipo de Resonancia Ciclotrónica del Electrón (ECR).

3. El sistema incluye una cámara de reacción cúbica de 20 cm por lado de acero inoxidable no magnético, en la cual las bridas y las ventanas permiten la introducción del gas de trabajo y las sondas para el diagnóstico del plasma (H, I), así como las conexiones del sistema de vacío (S). En una de las bridas (N) se coloca el portasustratos acoplado al calentador, el cual servirá para calentar la muestra e inducir la difusión del nitrógeno en ésta.

Las condiciones de operación del equipo de plasmas por microondas utilizadas para la nitruración de películas delgadas de TiO_2 se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4
Condiciones experimentales para la nitruración
de películas delgadas de TiO_2

<i>Equipo ECR</i>	
Dimensiones internas de la cámara de vacío	Cúbica, 20 cm por lado Acero inoxidable
Modo de operación	Potencia regulada 500 W
Bajo vacío	Bomba mecánica mín. 7.5×10^{-3} Torr
Alto vacío	Bomba Turbomolecular 3×10^{-6} Torr @ 27000 rpm

Continúa...

<i>Equipo ECR</i>	
Gas de trabajo	Ar/N ₂ (60 %/40 %) @ 7.5x10 ⁻⁴ Torr
Temperatura de sustrato	~230 °C
Sustrato	Película delgadas de TiO ₂
Tiempo de tratamiento	15 min

4.2.1 Diagnóstico del plasma

Usamos una sonda electrostática cilíndrica inmersa en el plasma para determinar parámetros como temperatura electrónica, densidad del plasma, voltaje flotante, etc. La sonda consiste en un alambre de tungsteno (W) con un diámetro de 0.3 mm y 5 mm de largo. La sonda se conecta a un generador de rampa que envía pulsos de voltaje (-100 a 2 V, duración del pulso 10 μ s) a la sonda, lo cual la polariza y genera una corriente registrada por un osciloscopio.

4.3 Caracterización del material

4.3.1 Micro-espectroscopía Raman

Con el fin de determinar la fase cristalina de las películas depositadas por erosionado catódico, se realizó la caracterización de las mismas por micro-espectroscopía Raman. Los espectros Raman se registraron mediante un sistema MicroRaman (LabRam HR-800 de Jobin Yvon Horiba). La dispersión Raman se induce por medio de un láser Nd:YAG en su segundo armónico ($\lambda = 532$ nm). Un objetivo de microscopio de 50x fue usado para enfocar el haz láser sobre la superficie de la muestra y para coleccionar la luz dispersada. Se utilizó la rejilla de difracción de 600 líneas/mm. 100 adquisiciones fueron promediadas con un tiempo de exposición de 5 segundos cada una.

4.3.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (EFRX)

El contenido de nitrógeno de las películas delgadas nitruradas de TiO₂ fue determinado por EFRX, con un equipo K-alpha Thermo Scientific. Los experimentos se realizaron usando la línea K del Al (1486 eV) como fuente de rayos X. Los resultados fueron obtenidos después de un erosionado ligero con iones de argón durante 60 segundos, con la intención de remover la contaminación superficial.

4.3.3 Espectroscopía UV-Vis

Las propiedades ópticas del material se evaluaron usando espectroscopía UV-Vis. Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35, equipado con una esfera de integración. Los espectros se obtuvieron en el intervalo de 200-1100 nm, con una velocidad de barrido de 480 nm/min.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Capas de TiO_2 por erosionado catódico

Bajo las condiciones experimentales descritas en la Tabla 3, se obtienen recubrimientos de dióxido de titanio en fase anatasa. El tiempo de depósito de una hora, con el cual se obtuvieron espesores de aproximadamente $380 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$. En la Figura 7 se presenta un espectro Raman típico de las películas depositadas, donde se pueden observar picos en 144 , 197 , 399 , 519 y 639 cm^{-1} , los cuales indican que el material cristalizó en la fase anatasa (R. Parnä, 2011).

5.2 Proceso de nitruración

Con el arreglo experimental propuesto, es posible obtener la curva I-V característica del plasma (Figura 8).

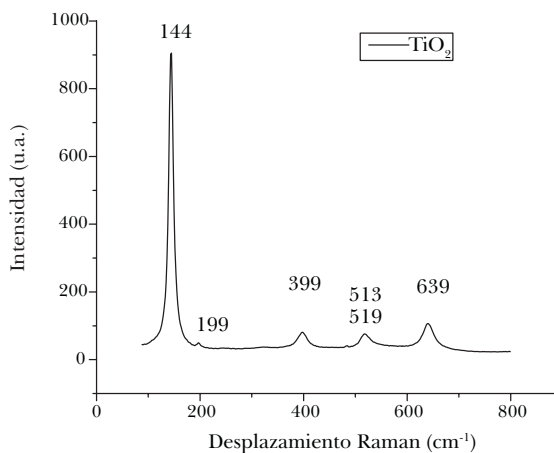


Figura 7. Espectro Raman típico de las muestras de TiO_2 depositadas por erosión catódica.

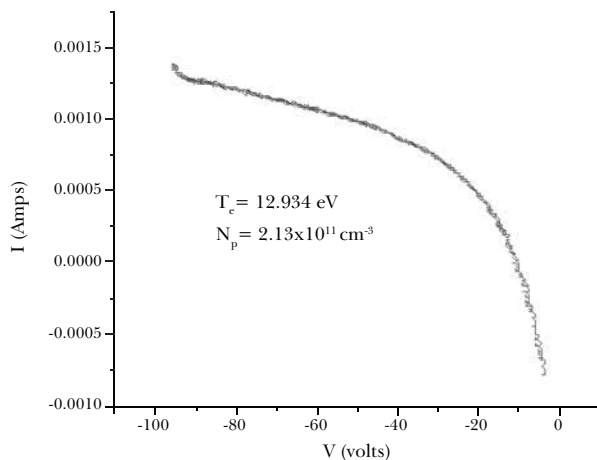


Figura 8. Curva I-V característica de un plasma generado por microondas.

Usando un software desarrollado en el ININ (Enrique Camps, 1991), el cual emplea la teoría iónica de sondas electrostáticas, es posible conocer los parámetros del plasma. Para el tratamiento de las películas de TiO_2 , se usó una temperatura electrónica de 13 eV y una densidad de plasma de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ por un periodo de 15 minutos.

5.3 Capas de TiO_2 nitruradas

Se midió el contenido de nitrógeno de varias muestras utilizando EFRX. La Figura 9 muestra tres espectros de EFRX, correspondientes a tres capas de TiO_2 que se trataron bajo las mismas condiciones experimentales. Fue posible observar la presencia del nitrógeno en las películas usando el espectro de alta resolución para el N 1s, el cual está ubicado aproximadamente en 397 eV. Por esta razón, se asume que el N es sustitucional, porque la señal se encuentra cercana a 397.2 eV, que corresponde al TiN. Estas mediciones confirman la incorporación del nitrógeno en las películas de TiO_2 tratadas. Dado que los parámetros del plasma, la temperatura del sustrato y el tiempo de tratamiento se mantienen constantes, el contenido de nitrógeno fue estimado en 14.5 % atómico (% at.) para la muestra 1 (Figura 9a), 18.9 % at. para la muestra 2 (Figura 9b) y de 16 % at. para la muestra 3 (Figura 9c); en promedio se obtiene 16.5 % at. de contenido de nitrógeno con una desviación estándar de 1.8 %.

Los espectros de reflectancia difusa fueron tratados mediante el modelo de Kubelka-Munk (Murphy, 2007) para obtener la absorbancia y después, usando el modelo de Tauc (J. Tauc, 1966), calcular la brecha de energía (E_g) de las capas de TiO_2 . En la Figura 10 se muestran los espectros después de la transformación de Kubelka-Munk para una muestra de anatasa y para la misma muestra después de ser nitrurada. La brecha de energía para la capa de anatasa pura tiene un valor de 3.34 eV que excede el valor del material en bulto reportado, que es de 3.2 eV. Este incremento en el ancho de banda puede ser atribuido al bien conocido efecto de confinamiento cuántico (Brus, 1984; D. V. Bavykin, 2006).

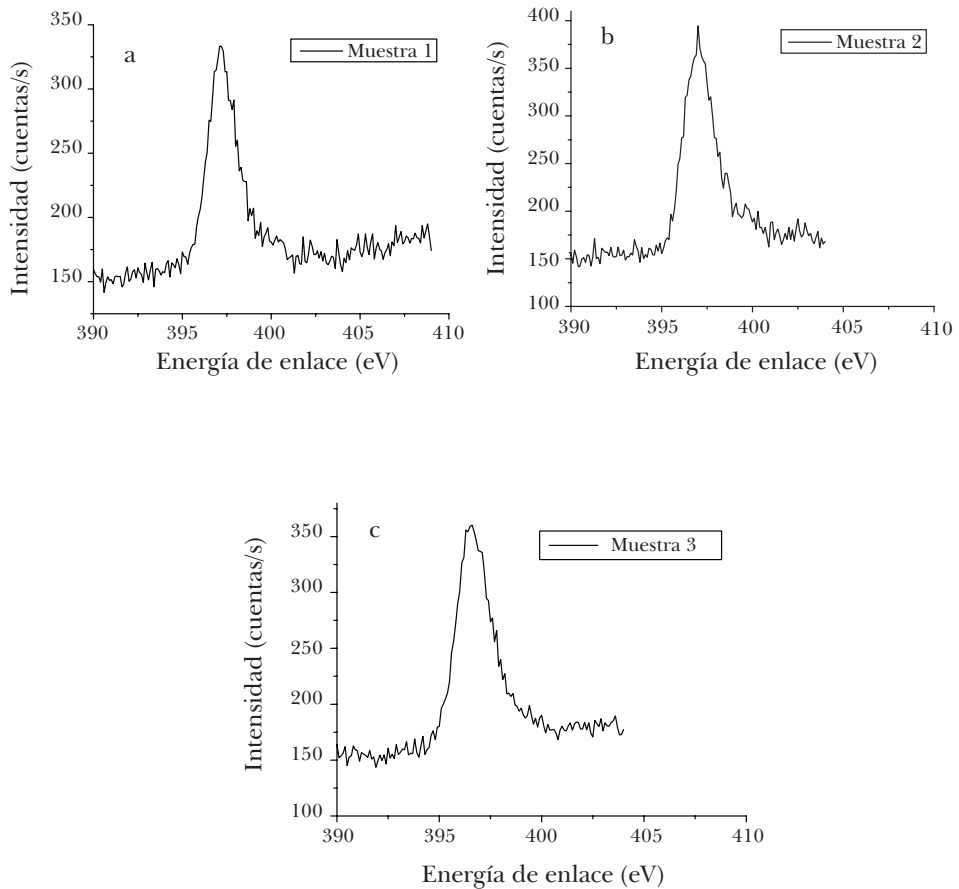


Figura 9. Espectro EPRX para varias películas de TiO_2 nitruradas.

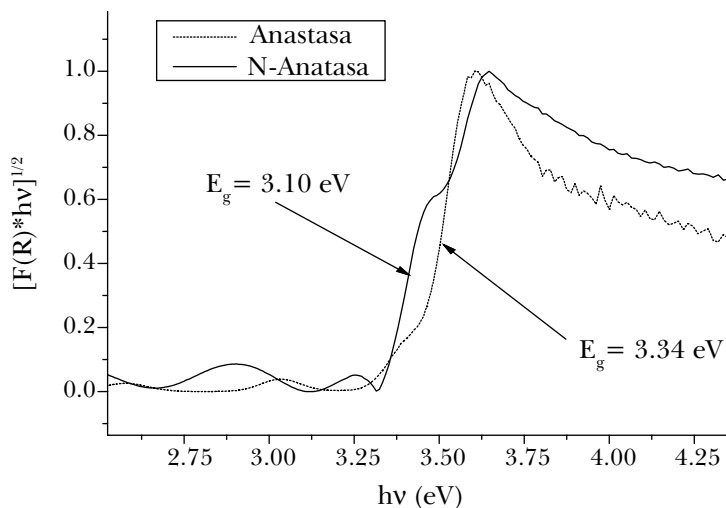


Figura 10. Espectro de reflectancia para muestras con y sin nitrógeno.

Con la incorporación del nitrógeno se presenta una disminución en el valor de la brecha de energía hacia el visible. Las películas de anatasa nitruradas tienen un valor de E_g igual a 3.10 eV. De acuerdo con los cálculos de las densidades de estados hechas por Asahi (R. Asahi T. M., 2001), los estados p del nitrógeno, al mezclarse con los estados 2p del oxígeno, pueden contribuir a la reducción del ancho de banda. Por otro lado, Ihara (2003) encontró que para el caso de muestras policristalinas es necesario tomar en cuenta las fronteras de grano y la creación preferencial de vacancias de oxígeno para explicar la absorción de luz visible.

También se asegura que la incorporación de nitrógeno y los defectos del oxígeno en el oxinitruro de titanio modifican la banda de valencia y la de conducción de TiO_2 , permitiendo su actividad con luz visible. Se presume que el N sustitucional no sólo introduce niveles intermedios discretos en el ancho de banda prohibida, sino que cambia el borde de la banda de valencia. Además, los defectos del oxígeno no sólo forman niveles energéticos defectuosos en la banda prohibida del TiO_2 , sino que también bajan el nivel de la banda de conducción (G. Sauthier, 2010).

CONCLUSIONES

Se depositaron películas de TiO_2 por medio de erosionado catódico con magnetron sobre sustratos de cuarzo; se mantuvieron constantes los parámetros

de depósito como la potencia aplicada, la temperatura de sustrato, la presión de trabajo y la distancia de depósito. Estas condiciones de trabajo han permitido obtener películas delgadas de TiO₂ en fase anatasa. Posteriormente, las películas de delgadas de TiO₂ fueron nitruradas por medio de un plasma producido mediante la Resonancia Ciclotrónica del Electrón (ECR), mediante un control adecuado de los parámetros del plasma, como la temperatura electrónica, la densidad del plasma, entre otros. Los resultados muestran que la incorporación de nitrógeno en la estructura del TiO₂ permite obtener valores de ancho de banda tan bajos como 3.1 eV, el cual es un valor que se encuentra en el rango del visible.

REFERENCIAS

- A. Fujishima, K. H. (1992). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature*, 37.
- A. Linsebigler, G. L. (1995). "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results". *Chem. Rev.* 95, 735.
- A. Mills, S. H. (1997). "An Overview of Semiconductor Photocatalysis". *Photochem. Photobiol. A* 108, 1.
- A. Shibata, K. O. (1993). "Effect of Heating Probe on Reactively Sputtered TiO₂ Film Growth". *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 5666.
- Arias, L. M. (2012). *Efecto de la nitruración y el recocido en la actividad fotocatalítica de películas de TiO₂ crecidas por la técnica de pulverización catódica*. Tesis de maestría en Ciencias-Física. Cali: Facultad de Ciencias Universidad del Valle.
- Boer, K. (1990). *Survey of Semiconductor Physics*. Nueva York: Van Nostrand Reinhold.
- Brus, L. (1984). "Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State". *J.Chem. Phys.* 80, 4403.
- D. Herman, J. Š. (2006). "Magnetron Sputtering of TiO_xNy Films". *Vacuum* 81, 285.
- D.V. Bavykin, J. F. (2006). "32. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications". *Adv. Mater.* 18, 2807.
- D. F. Ollis, H. A.-E. (1993). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- Davis, R. F. (1993). *Diamond Films and Coatings, Developments, Properties and Applications*. Inglaterra: Noyes Publications.
- E. Camps, L. E.-A.-L. (2010). "Visible-Light Photocatalytic Activity of Nitrided TiO₂ Thin Films". *Materials Science and Engineering B* 174, 80.

- E. Camps, O. O.-T. (1995). "Characteristics of a Microwave Electron Cyclotron Resonance". *Rev. Sci. Instrum.* 66, 3219.
- E. Camps, R. O. (1991). "Programa de cómputo para el diagnóstico de plasmas con sondas eléctricas". *Rev. Mex. Fis. Vol. 38, núm. 5*, 825.
- G. Sauthier, F. F. (2010). "Growth and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Thin Films Prepared by Reactive Pulsed Laser Deposition". *Thin Solid Films* 519, 1464.
- Hernández, J. A. (1996). *Propiedades del a-Si:H depositado utilizando un plasma de microondas*. Tesis de Licenciatura en Física. Toluca: Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México.
- Herrmann, J. (1999). "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants". *Catalysis Today* 53, 115.
- J. Tauc, R. G. (1966). "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium". *Phys. Stat. Sol.* 15, 627-637.
- Jiaguo Yu, X. Z. (2001). "Photocatalytic Activity of Nanometer TiO₂ Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method". *Materials Chemistry and Physics* 69, 25.
- L. K. Ranediya, A. B. (2007). "Photoelectrochemical and Structural Properties of TiO₂ an N-Doped Thin Films Synthetized Using Pulsed Direct Current Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition". *J. Phys. Chem. C.*, 18334.
- M. A. Lieberman, A. L. (1994). *Principles of Plasma Discharges and Material Processing*. Nueva York: Jhon Wiley and Son.
- M. R Hoffiman, S. M. (1995). "Enviromental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chem. Rev.* 95, 69.
- Mu-Hsuan Chan, F.-H. L. (2009). "Characterization of N-Doped TiO₂ Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering Using Air/Ar Mixtures". *Thin Solid Films* 518, 1369.
- Murphy, A. (2007). "Band-Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Semiconductor Films, and Application to Photoelectrochemical Water-Splitting". *Solar Energy Material and Solar Cells* 91, 1326-1337.
- Northrop, T. (1994). *The Adiabatic Motion for Charges Particles; Interscience Publishers 1993*. Nueva York: Interscience publishers.
- O. Treichel, V. K. (2000). "The Influence of Pulsed Magnetron Sputtering on Topography and Cristallinity of TiO₂ Films on Glass". *Surface and Coating Technology*, 268.
- P. Löbl, M. H. (1994). "Nucleation and Growth in TiO₂ Films Prepared by Sputtering and Evaporation". *Thin Solid Films* 251, 72.

- P. Romero-Gómez, V. R.-E. (2009). "Chemical State of Nitrogen and Visible Surface and Schottky Barrier Driven Photoactivities of N-Doped TiO₂ Thin Films". *J. Phys Chem. C* 113, 13341.
- P. Zeman, S. T. (2002). "Effect of Total and Oxygen Partial Pressures on Structure of Photocatalytic TiO₂ Films Sputtered on Unheated Substrate". *Surface and Coating Technology* 153, 93.
- Palafox, F. J. (1998). *Estudio paramétrico de la nitruración de aceros en condiciones de post-descarga asistida por micro-ondas*. Tesis de maestría en Sistemas de Manufactura. Toluca: Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey campus Estado de México.
- Panagoitas Bouras, E. S. (2007). "Pure Versus Metal-Ion-Doped Nanocrystalline Titania for Catalysis". *Applied Catalysis* 73, 51.
- R. Asahi, T. M. (2001). "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides". *Science* 293, 269.
- R. Mechiakh, R. B. (2006). "Analysis of Optical and Structural Properties of Sol-Gel TiO₂ Thin Films". *M.J Condensed Mater* 7, 54.
- R. Parnä, U. J. (2011). "Effect of Cobalt Doping and Annealing on Properties of Titania Thin Films Prepared by Sol-Gel Process". *Applied Surface Science* 257, 6897.
- Robertson, J. (2002). "Diamond Like Amorphous Carbon". *Material Science and Engineering: Reports* 37, 129.
- S. Boukrouh, R. B. (2008). "Reactive Direct Current Magnetron Sputtered TiO₂ Thin Films With Amorphous to Crystalline Structures". *Thin Solid Films*, 6353.
- Stephen M. Rosnagel, J. C. (1990). *Handbook of Plasma Processing Technology*. New Jersey: Noyes Publications.
- T. Ihara, M. M. (2003). "Visible-Light-Active Titanium Oxide Photocatalyst Realized by an Oxygen-Deficient Structure and by Nitrogen Doping". *Appl. Catal. B* 42, 403.
- U. Stafford, K. G. (1996). "Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Halophenols and Phenols". *Heterogeneous Chemistry Reviews* 3, 77.

CAPÍTULO 3

RECUBRIMIENTOS POR PLASMA DE POLIANILINA EN SUSTRATOS METÁLICOS PARA APLICACIONES EN IMPLANTES

*Lidia Ma. Gómez^{a,b}, Guillermo J. Cruz^{*b},
Ma. Guadalupe Olayo^b, Víctor Sánchez Mendieta^{c,d},
Maribel González Torres^{a,b}, Francisco González Salgado^{a,e}*

INTRODUCCIÓN

Una de las principales causas de muerte en la población es la disminución transitoria del flujo sanguíneo en el sistema circulatorio ocasionada por coágulos y/o grasa acumulada en las paredes de venas y arterias. Una alternativa para solucionar este problema es implantar en la zona de restricción un dispositivo metálico cilíndrico denominado “stent”, que agranda el área transversal del ducto obstruido y restablece parcialmente la circulación sanguínea. Los stents tienen configuraciones geométricas basadas en estructuras metálicas expandibles, cuyas características superficiales usualmente causan reacciones de rechazo de diferente magnitud, de tal forma que generan nuevamente coágulos y obstrucciones en el sistema circulatorio.

Para evitar la reobstrucción posterior al implante, se han recubierto stents con biomateriales compatibles con el sistema circulatorio y fármacos anticoagulantes, antiinflamatorios y antiproliferativos (Mireia, 2003: 17). Los stents así recubiertos

^a Posgrado en Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan y Colón, Toluca, Edo. Méx., CP 52000, México.

^b Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Km. 36.5, Carr. México-Toluca, CP 52750, Ocoyoacac, Edo. Méx., México.

^c Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable. CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, Km 14.5, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

^d Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Facultad de Química. Paseo Colón y Tollocan S/N, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

^e Departamento de Posgrado, Instituto Tecnológico de Toluca, Ex-rancho La Virgen S/N, Metepec, Edo. Méx., CP 52140, México.

han presentado efectos menos nocivos que los no recubiertos. Sin embargo, la reobstrucción siempre está presente debido principalmente a limitaciones en la biocompatibilidad del recubrimiento con la fisicoquímica de la sangre, y al desprendimiento total o parcial del recubrimiento ocasionado por la constante erosión del flujo sanguíneo.

Considerando esta problemática, en este capítulo se presenta un estudio sobre recubrimientos por plasma de polímeros derivados de anilina sobre superficies metálicas de composición similar a los stents del sistema circulatorio. Se consideran estos polímeros, ya que algunas polianilinas han resultado ser biocompatibles con las células de la sangre (Chen *et al.*, 2000: 54). El estudio se centra en obtener suficiente adherencia del polímero con el metal para resistir el flujo sanguíneo por largo tiempo. En esta tarea se estudian diferentes tratamientos a la superficie metálica para que el recubrimiento de polianilina por plasma se desarrolle sobre superficies sensibilizadas que puedan reaccionar químicamente con las primeras capas del polímero y adherirse así con fuerza suficiente para resistir la erosión.

1. BIOMATERIALES

Los biomateriales son sustancias naturales o sintéticas con propiedades físicas y químicas compatibles con el cuerpo humano. Pueden ser metálicos, cerámicos, poliméricos o combinaciones de ellos. Los biomateriales poliméricos son creados a partir de moléculas grandes que se obtienen por la repetición de dos o más monómeros. Sus principales aplicaciones son en prótesis corporales, en material quirúrgico, en implantes de retina, marcapasos, etcétera.

Los biomateriales compuestos son combinaciones de dos o más materiales diferentes, debido a lo cual sus propiedades no son las mismas en todo el volumen y la adhesión entre ellos es más difícil mientras más diferentes sean. La combinación de propiedades es usualmente sinérgica y depende del tipo de arreglo que se haya diseñado. En combinaciones metal-polímero, el metal podría aportar la fuerza y el polímero la compatibilidad con los tejidos orgánicos.

2. RECUBRIMIENTOS

El proceso de recubrir consiste en formar una capa de espesor finito de algún material sobre la superficie de otro (véase Figura 1). Los recubrimientos son materiales generalmente usados para mejorar algunas propiedades de la superficie del sustrato, como hidrofiliidad, resistencia a la corrosión, dureza, funcionalización del producto terminado, etc. En el campo médico se usan para generar materia-

les biocompatibles con diversos tejidos en el cuerpo humano, con el objetivo de incrementar la funcionalidad de implantes o la proliferación de células.

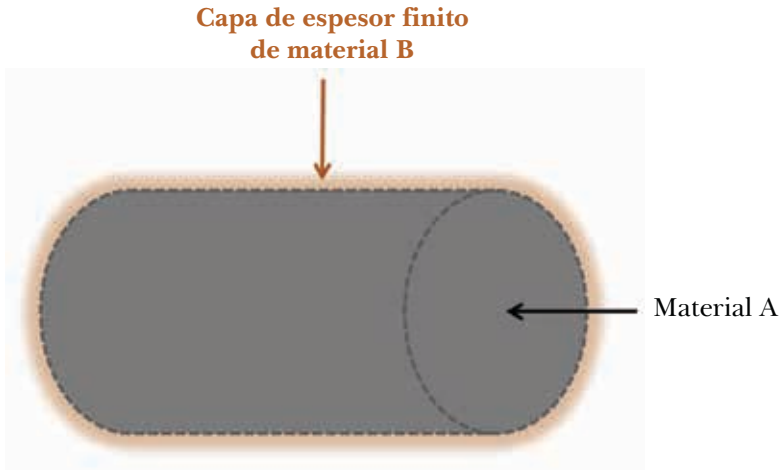


Figura 1. Recubrimiento de material B sobre material A.

Los recubrimientos de polímeros sobre metales se pueden aplicar por diversas técnicas físicas y químicas. Las técnicas físicas se basan en fundir o evaporar el polímero y solidificarlo sobre el metal. Sin embargo, no todos los polímeros se pueden fundir o evaporar, por lo que en estos casos se recurre a técnicas químicas que enlazan los átomos metálicos con los poliméricos en la interfase (Heimann, 1996: 6; Palacios *et al.*, 2002: 530; Ramarathnam *et al.*, 1992: 484-s). Para incrementar la fuerza de unión, se necesita preparar la superficie metálica para recibir el polímero que se sintetiza sobre ella, y para ambos casos se requieren técnicas de alta energía como los tratamientos por plasma.

3. ACONDICIONAMIENTO POR PLASMA

El plasma es una mezcla neutra de moléculas, iones y electrones. En el plasma las reacciones ocurren debido a la alta energía de las especies ionizadas y excitadas. El proceso de ionización del plasma se produce cuando un átomo o molécula absorbe suficiente energía y pierde electrones o se rompe alguno de sus enlaces, formando una amplia variedad de iones y radicales libres en descargas eléctricas (Boenig, 1982: 37). El considerable número de iones y moléculas excitadas que se forman puede recombinarse por medio de muchas rutas diferentes. El plasma producido mediante descargas eléctricas es el más utilizado para síntesis de ma-

teriales debido a que la energía entre partículas se puede dosificar para alcanzar los niveles necesarios para dirigir las reacciones químicas en la dirección deseada (Denes *et al.*, 2004: 818).

Existen varias técnicas para acondicionar sustratos, entre las que destacan métodos químicos, electroquímicos, por plasma, de desgaste abrasivo, por fatiga o por impacto e incremento de temperatura. Los objetivos son la eliminación de la contaminación superficial que impida la adhesión y la generación de grupos químicos específicos y morfología que favorezcan la adhesión (véase Figura 2). Durante el acondicionamiento por plasma, se puede erosionar, oxidar o activar la superficie dependiendo de los iones o radicales libres usados (Ramarathnam *et al.*, 1992: 484-s; De Jesús *et al.*, 2012: 158).

La técnica de acondicionamiento y recubrimiento por plasma es utilizada para incrementar la reactividad de las superficies, favorecer la adhesión de metales u otros compuestos en la superficie, incrementar la humectabilidad o modificar la biocompatibilidad de los materiales (López *et al.*, 2008: 225; Chu *et al.*, 2002: 143; Jacobs *et al.*, 2012: 1039). Una ventaja de usar plasmas para el acondicionamiento del sustrato es que inmediatamente después se puede recubrir la superficie sin ningún otro paso intermedio, ya que no se requiere eliminar impurezas o reactivos empleados en el proceso de acondicionamiento, porque no los hay.

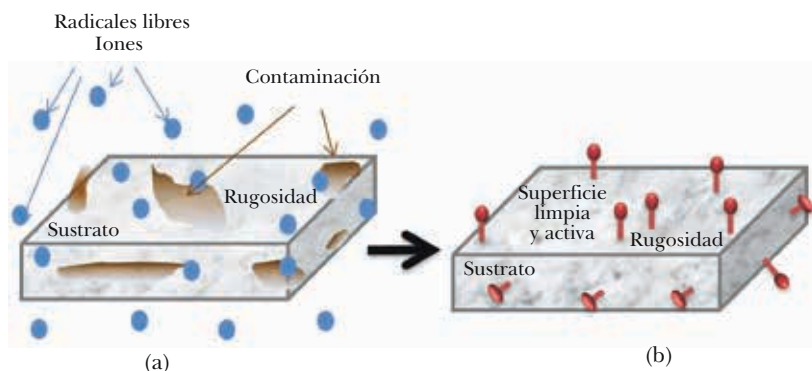


Figura 2. (a) Proceso de acondicionamiento superficial y (b) sustrato acondicionado.

4. RECUBRIMIENTO POR PLASMA

Con el acondicionamiento se erosiona y activa la superficie metálica, generando espacios donde el polímero se puede adherir gradualmente. Durante la síntesis, los monómeros forman aniones, cationes y/o radicales libres (véase Figura 3a) que reaccionan entre sí y con el sustrato, para formar el polímero (Figura 3b). Las

películas resultantes pueden ser adherentes a una gran variedad de superficies, como otros polímeros, vidrios y metales (D'Agostino, 1990: 57).

El recubrimiento de polímeros por plasma sobre materiales metálicos se ha utilizado para incrementar la humectabilidad, modificar la biocompatibilidad de los materiales y favorecer la adhesión de metales, incrementando la reactividad de las superficies, entre otros (Elkin *et al.*, 1999: 836; Dai *et al.*, 2000: 46).

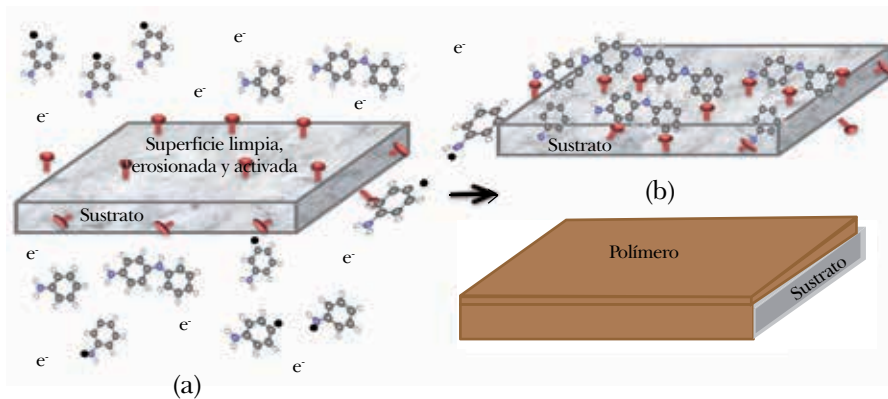


Figura 3. (a) Colisión de monómeros con las partículas del plasma. (b) Formación del polímero y recubrimiento polímero-metal.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La anilina es un compuesto orgánico aromático. Es un líquido amarillo, poco soluble en agua y soluble en disolventes orgánicos. Su fórmula molecular es C_6H_7N (véase Figura 4a). Su peso molecular es 93.13 g/mol. A 1 bar, su punto de ebullición es de 184 °C. Su densidad a 25 °C es de 1.0217 g/cm³.

La polimerización por plasma de anilina puede formar cadenas poliméricas que contienen grupos nitrogenados que podrían inhibir la agregación de plaquetas y, por tanto, reducir la reobstrucción posterior al implante de stents (Wu *et al.*, 1995: 1973). Trabajos publicados de recubrimientos de polianilina (PAn, Figura 4b) sobre metales indican que el polímero presenta alta adherencia en acero inoxidable con resistencia ante disoluciones fosfatadas a diferentes valores de pH (Mirmohseni *et al.*, 2000: 105; Dominis *et al.*, 2003: 43; Ciric-Marjanovic *et al.*, 2013: 1).

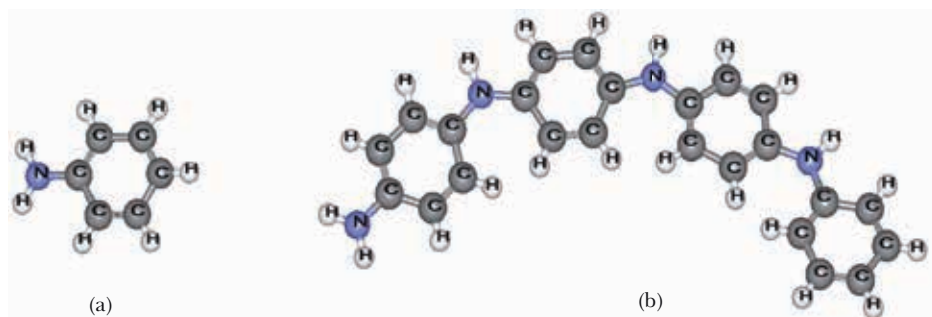


Figura 4. Moléculas de (a) anilina y (b) polianilina.

Los sustratos metálicos se recubrieron con polianilina en un reactor tubular de vidrio de 1200 cm³ (véase Figura 5). El reactor tiene electrodos y bridas de acero inoxidable en los extremos con tres accesos cada una. En un acceso se colocan un medidor de presión tipo Pirani 945 MKS Instruments HPSTM y el sistema de vacío que consta de una bomba para vacío Alcatel Pascal 2015 C1 y un condensador Alcatel LNT 25 S.

Anilina (Aldrich, 99.5 %) y agua oxigenada (RAB) se colocaron en recipientes herméticos separados con volumen aproximado de 90 ml. Los recipientes cuentan con una válvula de alto vacío J. Young Sigma Aldrich, con una salida de 6 mm de diámetro y se conectaron al reactor por diferentes accesos. El monómero y el agua son líquidos a condiciones atmosféricas, pero debido a la expansión ocasionada por la diferencia de presión entre el contenedor y el reactor, se gasifica en este último.

Los sustratos que se usaron para estos experimentos fueron resortes y alambres de ortodoncia, los cuales simulan las curvaturas y la composición química de los stents, la cual es la siguiente en % atómico: resortes de acero inoxidable (C:26.2 %, Al:2.6 %, Si:1.1 %, Cr:14.5 %, Fe:49.9 %, Ni:5.7 %), alambres de aleación Ni-Ti (Ni:51.2 %, Ti:48.8 %) y láminas de Ti (Aldrich, 99.7 %; C:14 %, Ti:86 %).

Los sustratos metálicos se sometieron a un lavado inicial en baño sónico durante 15 min. Posteriormente, se eliminó la grasa con acetona (J. T. Baker, 99.6 %). Los sustratos se colocaron en el electrodo que va conectado a la entrada rf de una fuente de radiofrecuencia Dressler Cesar Modelo VM1000A, con el fin de erosionarlos y oxidarlos con plasmas de Argón y agua oxigenada por descargas de resplandor a 13.56 MHz a 100 W y 10⁻¹ mbar durante 30 min. El Ar es un gas inerte que colisiona con la superficie metálica, causando erosión sin reaccionar

químicamente. Sin embargo, el H_2O_2 forma iones OH^- , O_2^- y H^+ que impactan sobre la superficie metálica, causando erosión, oxigenando y/o hidrogenando la superficie. El recubrimiento posterior por plasma de anilina fue a 10^{-2} mbar y 20 W durante 10 min.

Se tomaron micrografías ópticas de los recubrimientos con un microscopio óptico digital (MO) Dino Lite Premier Modelo AM7013MZT4 y micrografías electrónicas de barrido (MEB) con un microscopio JEOL JSM-5900LV. El análisis elemental de los recubrimientos se realizó con un espectrómetro XPS Thermo K-Alpha con una fuente monocromada de rayos X de Al (1486.6 eV). La hidrofiliicidad de los recubrimientos se evaluó midiendo el ángulo de contacto de las superficies con disoluciones fosfatadas (PBS) con concentración salina similar a la sangre (NaCl :24; Na_2HPO_4 :10; KH_2PO_4 :3 mM). El ángulo de contacto de los recubrimientos se evaluó con agua desionizada, una disolución de PBS y una disolución Krebs-Ringer (KR) con concentración salina similar a otros fluidos humanos (NaCl :118, KH_2PO_4 :1.3, KCl :4.7, CaCl_2 :2.5, MgSO_4 :1.17, NaHCO_3 :25 mM) para evaluar el efecto de la concentración salina en implantes diferentes a los cardiovasculares. El ángulo de contacto se midió con un goniómetro Ramé-Hart Modelo 250 en modo estático de avance a volúmenes de gota de 2 a 30 μL con incrementos de 2 μL . La adherencia del polímero se evaluó por inmersión de los recubrimientos en las disoluciones PBS indicadas anteriormente a $\text{pH} \sim 7.4$ a 37 °C durante un día y un mes para simular las condiciones de la sangre.

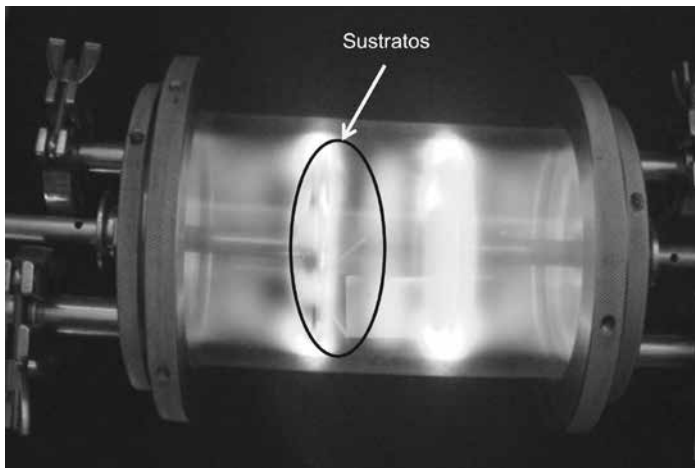


Figura 5. Recubrimiento por plasma de polianilina sobre sustratos metálicos.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Morfología

En la Figura 6 se muestran imágenes de MO de los sustratos metálicos sin recubrir de Ni-Ti (Figura 6a), acero inoxidable (Figura 6b) y titanio (Figura 6c). Los sustratos presentan ralladuras usuales debidas a su manufactura y manipulación. El diámetro de los alambres de Ni-Ti y resorte de Acero Inoxidable es de 0.4 y 0.3 mm, respectivamente.

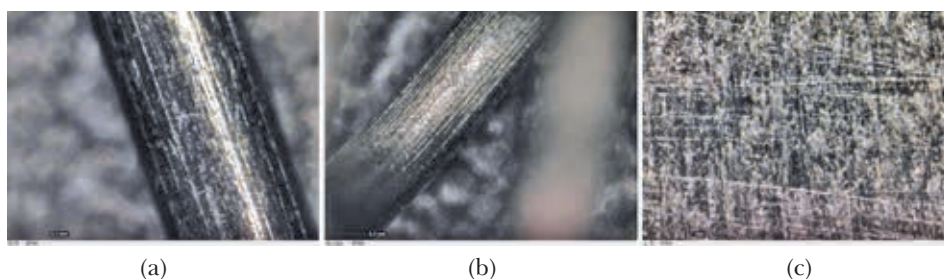


Figura 6. Imágenes MO a un aumento de 470X de la superficie de los sustratos metálicos sin recubrir: (a) alambre Ni-Ti, (b) resorte acero inoxidable y (c) lámina de Ti.

Las micrografías de barrido electrónico de los alambres de Ni-Ti, resortes de acero inoxidable y láminas de titanio sin recubrir con aumento de 5000X se presentan en las figuras 7a, 7b y 7c, respectivamente. En esta amplificación se observan algunos detalles de la superficie debidos al proceso de manufactura. El Ni-Ti presenta ralladuras y protuberancias en la superficie (Figura 7a). El acero inoxidable y el titanio presentan más irregularidades que el Ni-Ti debido a que tienen menos dureza.

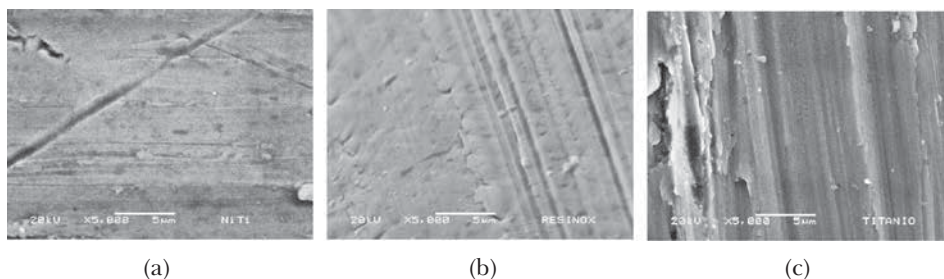


Figura 7. Micrografías MEB de los sustratos metálicos sin recubrir: a) alambre Ni-Ti, (b) resorte acero inoxidable y (c) lámina de Ti.

Los sustratos recubiertos con PAn a 10^{-2} mbar y 20 W durante 10 min con previa erosión de 30 min a 100 W con H_2O_2 se presentan en las figuras 8a-c, y los erosionados con Ar a 100 W se muestran en las Figura 8d-f. Mediante microscopía óptica no se observa desprendimiento del recubrimiento en zonas rectas, curvas ni en puntas, donde se aplicó esfuerzo para cortar el sustrato.

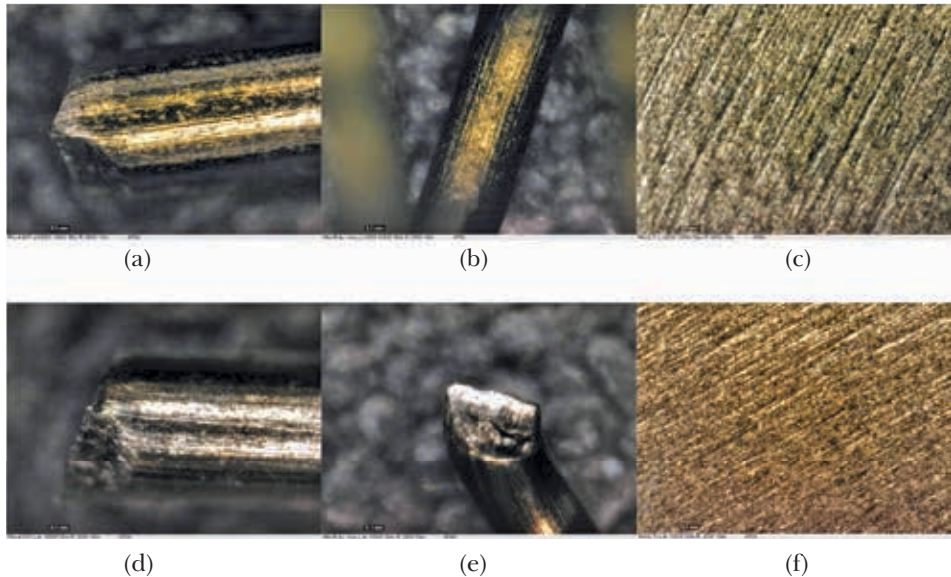


Figura 8. Imágenes MO a 470X de sustratos recubiertos con PAn erosionados con H_2O_2 : a) Ni-Ti, b) acero inoxidable, c) titanio. Erosionados con Ar: d) Ni-Ti, e) acero inoxidable, f) titanio.

Las micrografías MEB de los sustratos recubiertos con PAn se presentan en la Figura 9. El recubrimiento sigue la morfología de la superficie y cubre las ralladuras y protuberancias del sustrato. Los recubrimientos erosionados con H_2O_2 mostraron mayor adhesión, sin desprendimiento aparente (figuras 9a-c), mientras que los recubrimientos de PAn sobre Ni-Ti y Ti con erosión de Ar (figuras 9d y f) resultaron ser mejores que el recubrimiento sobre acero inoxidable, en el cual se observa desprendimiento parcial del polímero (Figura 9e).

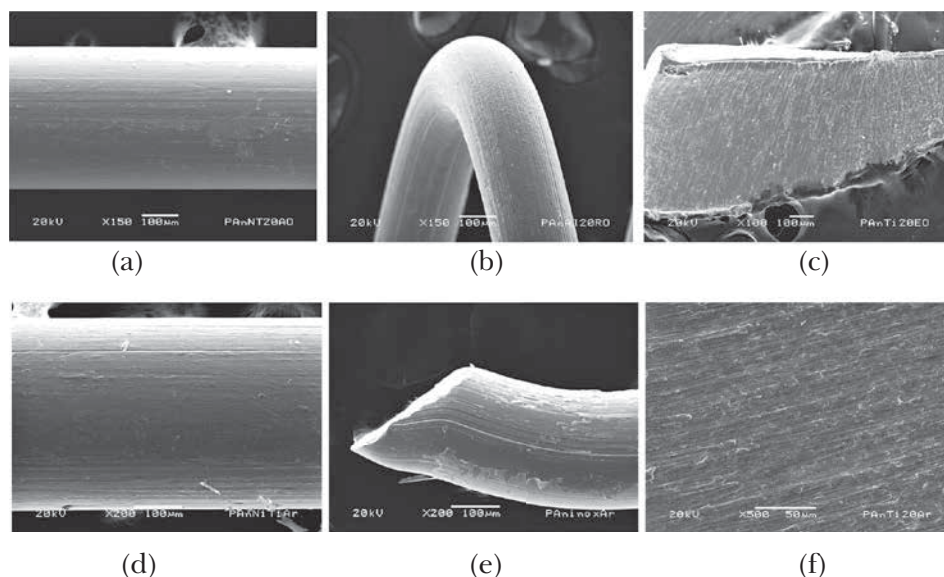


Figura 9. Imágenes MEB de PAN erosionado con H_2O_2 : a) Ni-Ti, b) acero inoxidable y c) titanio. Erosionado con Ar: d) Ni-Ti, e) acero inoxidable y f) titanio.

6.2 Análisis elemental de la superficie de los recubrimientos

La superficie de un material es importante para cualquier aplicación, ya que ésta será la que se encuentre en contacto directo con el medio donde será aplicada. En un biomaterial es aún más importante, pues estará en contacto directo con las células. La superficie de los recubrimientos de PAN sobre Titanio tiene C, N, O y Si. C y N son átomos que forman la estructura de la anilina (Tabla 1). Los átomos de O son atribuidos a oxidación del material por interacción atmosférica, mientras que los de Si corresponden a contaminación por el vidrio usado durante la síntesis.

La relación estequiométrica C/N para la anilina es de 6, es decir, por cada seis átomos de carbono hay uno de nitrógeno. La relación C/N en los recubrimientos sobre Ti con erosión de H_2O_2 es de 15.6 y de 12.8 para los erosionados con Ar. La relación de C/N es mayor a la estequiométrica debido a que con esta técnica sólo se analizan los primeros nanómetros del material que estarán en contacto con las células; por lo tanto, la cantidad de C en la superficie parece estar afectada por otros procesos, como la interacción atmosférica.

Tabla 1
Porcentaje atómico superficial por XPS de PAN sobre Titanio

<i>Orbital</i>	<i>Acondicionamiento</i>	
	<i>H₂O₂</i>	<i>Ar</i>
C1s	73.3	76.5
N1s	4.7	6.0
O1s	18.4	11.7
Si2p	3.6	5.8
C/N	15.6	12.8

6.3 Ángulo de contacto

En la Figura 10 se presenta la evolución del ángulo de contacto de avance con respecto al volumen de gota (2 a 30 μL) para agua desionizada, y las disoluciones PBS y KR sobre los recubrimientos. Los ángulos que se estudian corresponden al promedio de 10 mediciones para cada gota.

Los ángulos de contacto para los sustratos sin recubrir (Ti-H₂O, Ti-PBS y Ti-KR) están entre 54.4°-65.3°; para los recubrimientos acondicionados con H₂O₂ (PAN/Ti-H₂O H₂O₂, PAN/Ti-PBS H₂O₂ y PAN/Ti-KR H₂O₂), están en el intervalo 64.7°-80.5°, y para los acondicionados con Ar (PAN/Ti-H₂O Ar, PAN/Ti-PBS Ar y PAN/Ti-KR Ar) son de 77.8°-89.35°. Los recubrimientos de polianilina sobre Ti presentan ángulos de contacto mayores que los del sustrato metálico sin recubrir. Sin embargo, los ángulos son menores a los reportados ($\theta=94^\circ$) (Stejskal *et al.*, 2008: 1360) y se encuentran en el intervalo de los materiales hidrofílicos. El sustrato sobre el cual es colocado el polímero, la técnica de acondicionamiento y polimerización influyen en la reducción del ángulo de contacto.

Los resultados indican que en el recubrimiento, la cantidad de iones en las disoluciones no influye de manera determinante en los ángulos de contacto, probablemente debido a que la tensión superficial de las gotas de las disoluciones usadas es similar (H₂O=72.8, PBS=74.02 y KR=75.58 Din/cm). El ángulo de contacto de avance tiene pequeñas oscilaciones a los diferentes volúmenes, sin embargo es parecido para cada caso en casi todas las disoluciones.

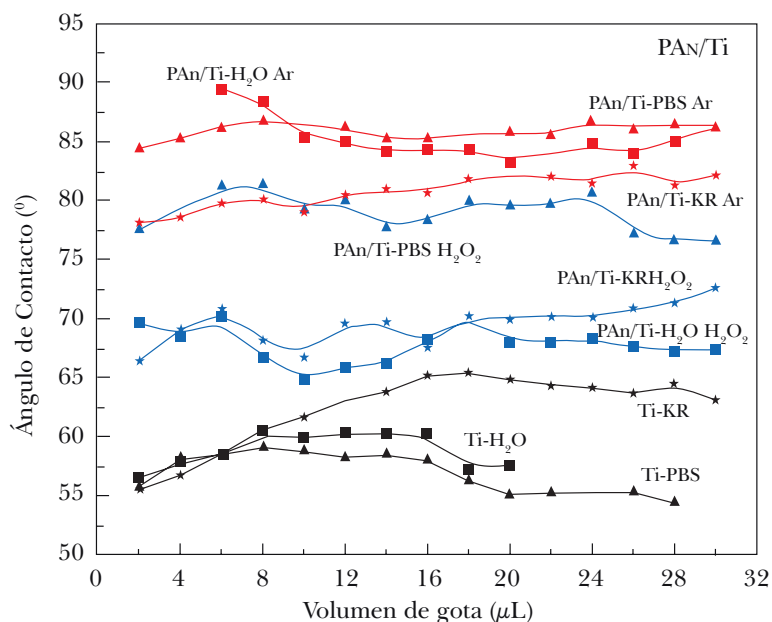


Figura 10. Ángulo de contacto de los recubrimientos de polianilina a diferentes volúmenes de gota de H₂O desionizada, PBS y KR.

6.4 Inmersión en disolución PBS

En el caso de implantes en el cuerpo humano, el tiempo es fundamental, ya que se desencadenan procesos a causa de la respuesta del organismo al implante (Cruz *et al.*, 2010: 20). Por ello se evaluó la adherencia del polímero al metal en el tiempo mínimo en el que se presentan reportes de reobstrucción en stents recubiertos con fármacos (Mireia, 2003: 17). En este tiempo probablemente el recubrimiento y/o fármaco ya fueron liberados total o parcialmente, dejando al descubierto la superficie metálica del stent. Si el polímero es biocompatible y puede evitar la reobstrucción (Mireia, 2003: 17), puede que sea aceptado por tiempos mucho más largos. Para simular el primer mes después del implante, los recubrimientos fueron sumergidos en disolución PBS durante un día y un mes, y se evaluó su adherencia empleando microscopías óptica y electrónica de barrido.

Las micrografías de los recubrimientos sumergidos en disolución PBS durante un día a 37 °C se presentan en la Figura 11. Los recubrimientos de PAn sobre Ni-Ti (Figura 11a), acero inoxidable (Figura 11b) y titanio (Figura 11c) erosionados con H₂O₂ no presentan desprendimiento causado por el contacto con la

disolución PBS, pero sí presentan acumulación de sales provenientes de la disolución. Los recubrimientos de PAn sobre Ni-Ti (Figura 11d), acero inoxidable (Figura 11e) y titanio (Figura 11f) erosionados con Ar presentan pocas zonas con desprendimiento debido a la interacción del material con la disolución. En las zonas donde no se observa desprendimiento de película, al igual que en los otros recubrimientos, también hay acumulación de sales.

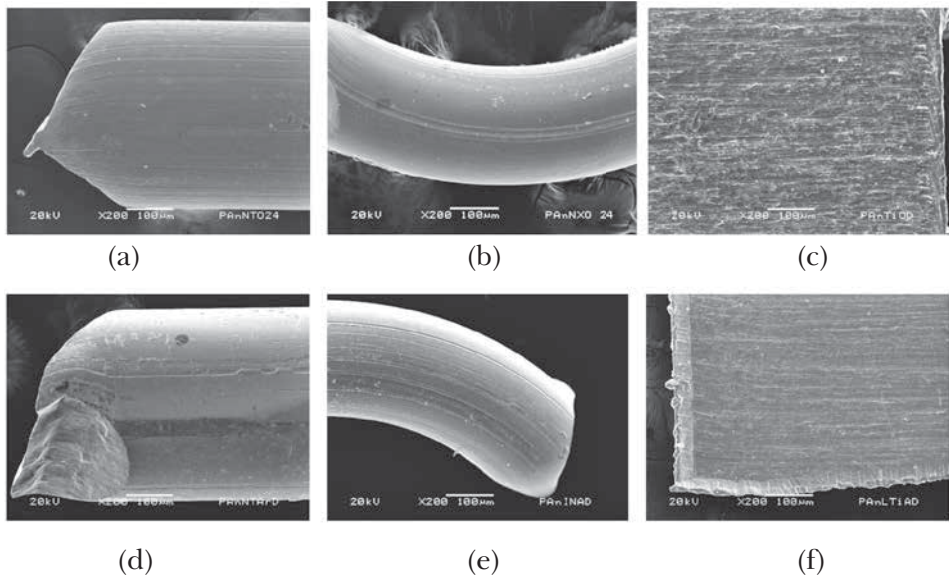


Figura 11. Micrografías MEB de recubrimientos de PAn sobre (a) Ni-Ti, (b) acero inoxidable y (c) titanio erosionados con H₂O₂. Recubrimientos de PAn sobre (d) Ni-Ti, (e) acero inoxidable y (f) titanio erosionado con Ar. Inmersión en PBS durante 1 día a 37 °C.

Los recubrimientos sumergidos en disolución PBS durante un mes a 37°C se presentan en las micrografías de la Figura 12. Los recubrimientos de PAn sobre Ni-Ti (figuras 12a y d), acero inoxidable (figuras 12b y e) y titanio (figuras 12c y f) erosionados con H₂O₂ y Ar, respectivamente, no presentan desprendimiento causado por el contacto con la disolución PBS, indicando que probablemente las primeras capas presentan una alta adherencia al metal. Al igual que en los otros recubrimientos, hay acumulación de sales.

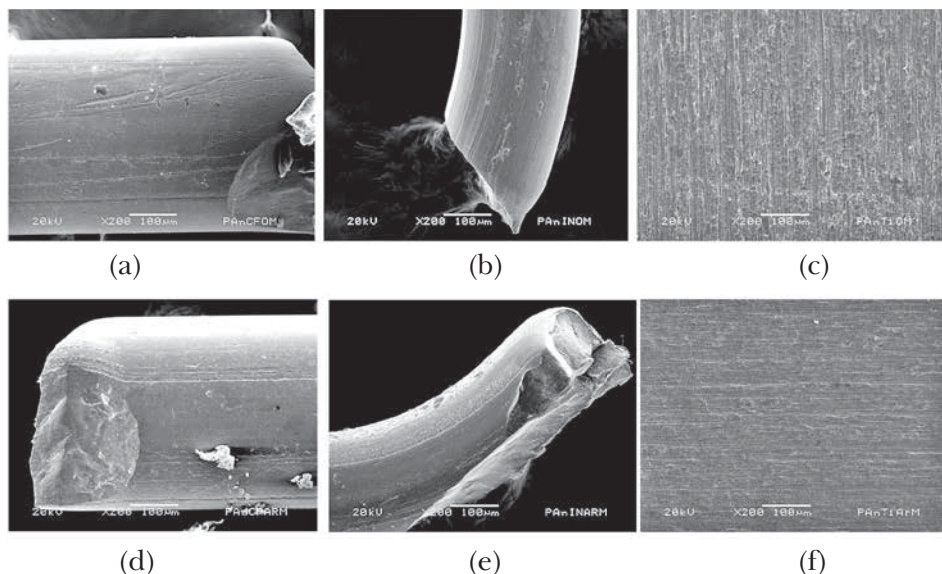


Figura 12. Micrografías MEB de recubrimientos de PAn sobre (a) Ni-Ti, (b) acero inoxidable y (c) titanio erosionados con H_2O_2 . Recubrimientos de PAn sobre (d) Ni-Ti, (e) acero inoxidable y (f) titanio erosionado con Ar. Inmersión en PBS durante 1 mes a 37 °C.

CONCLUSIONES

Se acondicionaron y recubrieron con polianilina por plasma superficies de alambres de Ni-Ti, resortes de acero inoxidable y láminas de Ti, con el objetivo de simular las condiciones de stents recubiertos con polímeros en el sistema circulatorio. El acondicionamiento del sustrato indica que los iones Ar que se generan en el plasma colisionan con la superficie del metal erosionándola sin reaccionar químicamente, mientras que en el acondicionamiento con H_2O_2 se produce erosión combinada con oxidación y/o hidrogenación. Con esas reacciones químicas, los recubrimientos de PAn crecieron con una mayor adherencia al metal y presentaron mayor hidrofiliidad. Independientemente del acondicionamiento usado, el recubrimiento creció siguiendo de cerca la morfología superficial del sustrato en capas consecutivas debido a ligeros cambios en la presión durante la polimerización y a las protuberancias en la superficie. La adhesión de los recubrimientos se probó sumergiéndolos durante una hora y un mes en disoluciones PBS de pH y temperatura similar a la de la sangre en el sistema humano. Los recubrimientos de PAn sobre Ni-Ti, acero inoxidable y lámina de Ti, acondicio-

nados con Ar y H₂O₂, mostraron resistencia a la disolución PBS durante un mes. Los recubrimientos de acero inoxidable acondicionados con Ar presentaron baja adherencia desde el inicio, comparadas con los de Ni-Ti y Ti obtenidos bajo las mismas condiciones.

REFERENCIAS

- Boenig, H. V. (1982). *Plasma Science and Technology*. EU: Cornell University Press.
- Chen, Y., E. T. Kang, K. G. Neoh, P. Wang y K. L. Tan (2000). "Surface Modification of Polyaniline Film By Grafting of Poly Ethylene Glycol/for Reduction in Protein Adsorption and Platelet Adhesion", *Synthetic Metals*, vol. 110, pp. 47-55.
- Chu, P. K., J. Y. Chen, L. P. Wang y N. Huang (2002). "Plasma-Surface Modification of Biomaterials", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 36, pp. 143-206.
- Ciric-Matjanovic, G. (2013). "Recent Advances in Polyaniline Research: Polymerization Mechanisms, Structural Aspects, Properties and Applications", *Synthetic Metals*, vol. 177, pp. 1-47.
- Cruz Cruz, G. J., M. G. Olayo González, H. Salgado Ceballos, A. Díaz Ruiz, L. C. Ríos Castañeda, R. Olayo González, J. Morales Corona, R. Mondragón Lozano y A. Morales Guadarrama (2010). "Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la ciencia y la tecnología en México. Aplicaciones de los plasmas en la modificación de materiales en medio ambiente y en medicina". México: ININ, pp. 1-28.
- Dai, L., H. A. W. StJohn, J. Bi, P. Zientek, R. C. Chatelier y H. J. Griesser (2000). "Biomedical Coatings by the Covalent Immobilization of Polysaccharides Onto Gas Plasma-Activated Polymer Surfaces", *Surface and Interface Analysis*, vol. 29, pp. 46-55.
- D'Agostino, R. (1990). *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. EU: Academic Press.
- De Jesús C., G. J. Cruz, M. G. Olayo, L. M. Gómez, O. G. López-Gracia, G. García-Rosales, A. Ramírez-Santiago y L. C. Ríos (2012). "Coatings by Plasmas of Pyrrole on Nitinol and Stainless Steel Substrates", *Superficies y Vacío*, vol. 25(3), pp. 157-160.
- Denes, F. S. y S. Manolache (2004). "Macromolecular Plasma-Chemistry: An Emerging Field of Polymer Science", *Polymer Science*, vol. 29, pp. 815-885.
- Dominis, A. J., G. M. Spinks y G. G. Wallace (2003). "Comparison of Polyaniline Primers Prepared with Different Dopants for Corrosion Protection of Steel", *Progress in Organic Coatings*, vol. 48, pp. 43-49.

- Elkin B., J. Mayer, B. Schindler y U. Vohrer (1999). "Wettability, Chemical and Morphological Data of Hydrophobic Layers by Plasma Polymerization on Smooth Substrates", *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, pp. 836-840.
- Heimann, R. (1996). *Plasma Spray Coating*. EU: Wiley-VCH.
- Jacobs T., R. Morent, D. de Geyter, P. Dubruel y C. Leys (2012). "Plasma Surface Modification of Biomedical Polymers: Influence on Cell-Material Interaction", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 32, pp. 1039-1073.
- López C., F. Yubero, J. Cotrino, A. Barranco y A. R. González (2008). "Plasmas and Atom Beam Activation of the Surface of Polymers", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, pp. 225-209.
- Mireia Espallargues, G. O. (2003). "Stents recubiertos de fármacos antiproliferativos para el tratamiento de la estenosis coronaria", *Agència d'Avaluació de Tecnologia i Recerca Mèdiques*, p. 17.
- Mirmohseni, M. y A. Oladegaragoze (2000). "Anti-Corrosive Properties of Polyaniline Coating on Oron", *Synthetic Metals*, vol. 114(2), pp. 105-108.
- Palacios, J. C., M. G. Olayo, G. J. Cruz, J. Morales y R. Olayo (2002). "Plasma Formation of Polymer-Metal Composites", *International Journal of Polymeric Materials*, vol. 51, pp. 529-536.
- Ramarathnam G., M. Libertucci, M. M. Sadowski y T. H. North (1992). "Joining of Polymers to Metal", *Journal of American Welding Society* [en línea], pp. 483-s-490-s, disponible en <http://www.aws.org/wj/supplement/WJ_1992_12_s483.pdf> [accesado el 2 de junio de 2014].
- Trchová (2008). "Reprotonation of Polyaniline: A Route to Various Conducting Polymer Materials", *Reactive and Functional Polymers*, vol. 68, pp. 1355-1361.
- Wu, C. C., F. N. Ko, S. C. Kuo, F. Y. Lee y C. M. Teng (1995). "YC-1 Inhibited Human Platelet Aggregation through NO-Independent Activation of Soluble Guanylate cyclase", *British Journal of Pharmacology*, vol. 116, pp. 1973-1978.

CAPÍTULO 4

LIOFILIZACIÓN DE COPOLÍMEROS POR PLASMA PARA INDUCIR POROSIDAD

*Maribel González Torres^{a,b}, Guillermo J. Cruz^b,
Victor Sánchez Mendieta^{c,d}, Ma. Guadalupe Olayo^e,
Lidia Ma. Gómez^{a,b} y Francisco González Salgado^{b,e}*

1. POROSIDAD

La porosidad se puede definir como la relación del volumen de poros entre el volumen total del material (Ishizaki *et al.*, 1998: 1). Muchas propiedades de los materiales porosos dependen de su morfología, ya que los poros pueden tener diferentes tamaños y formas, como cuello de botella, cerrados o que atraviesen por completo el material, y pueden estar aislados o interconectados con la posibilidad de formar grandes redes (Zeleniakiene *et al.*, 2003: 358). Los modelos más comunes de poros se representan en la Figura 1. La forma, conexión y la superficie accesible influyen en la capacidad de sorción y funcionalización del material. Cada tipo de poro tiene su propia aplicación. Los poros abiertos son requeridos en casi todos los procesos industriales; sin embargo, los poros cerrados tienen usos principalmente como aislantes térmicos y de sonidos.

^a Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseos Tolloca y Colón, Toluca, CP 52000, México.

^b Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Km. 36.5, Carr. México-Toluca, CP 52750, Ocoyoacac, Edo. Méx., México.

^c Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable. CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco, Km 14.5, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

^d Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Facultad de Química, Paseo Colón y Tolloca S/N, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

^e Departamento de Posgrado, Instituto Tecnológico de Toluca, Ex-rancho La Virgen S/N, Metepec, Estado de México, CP 52140, México.

Las aplicaciones de los materiales porosos son numerosas. Se han empleado como adsorbentes, como tamices moleculares o catalizadores en diferentes procesos industriales. Una aplicación reciente es en dispositivos optoelectrónicos (Herino, 1997: 965). Los materiales macroporosos (diámetro > 50 nm) son particularmente útiles debido a sus propiedades de transporte con aplicaciones como membranas en procesos de adsorción, separación, difusión o filtración (Ulbricht, 2006: 2217).

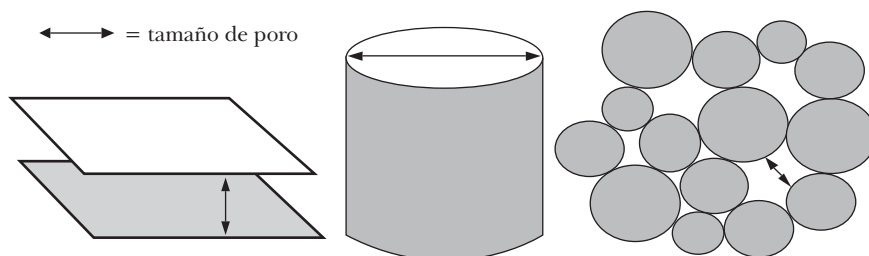


Figura 1. Modelo de poros.

La composición de la estructura porosa permite el desarrollo de materiales con nuevas propiedades eléctricas, térmicas, ópticas o magnéticas (Zareba-Grodz *et al.*, 2005: 261). Por ejemplo, materiales macroporosos periódicos con alta área superficial tienen aplicación en baterías (Roshandel *et al.*, 2007: 179). Por otra parte, matrices de sílice macroporosa con poros de TiO_2 recubiertos en oro y alúmina porosa se han configurado con iones especiales para ser usadas como sensores biológicos (Yang *et al.*, 2010: 1535). Estructuras ordenadas en dimensiones nanométricas pueden tener aplicaciones como elementos ópticos, biosensores, dispositivos para el almacenamiento de información o microelectrónicos. Además, los canales que se forman pueden servir como vías de difusión o de separación en diferentes procesos (Mosquera *et al.*, 2003: 951).

Otro campo para la aplicación de materiales porosos se encuentra en la medicina. Una posible solución para diferentes enfermedades y males relacionados con la falla de órganos es el uso de la ingeniería de tejidos para crecer tejidos y órganos en un ambiente controlado para reemplazar parcial o totalmente algunos órganos enfermos (Patel *et al.*, 2011: 20). Por ello, es de suma importancia diseñar biopolímeros porosos que provean factores de crecimiento específicos de las células del órgano al cual van a servir. Estas estructuras deberán tener alta porosidad, interconexión extensa y grandes áreas superficiales, de tal forma que las células tengan espacio adecuado para crecer; adicionalmente, la estructura

polimérica no debería exhibir toxicidad. Se han desarrollado varios métodos para obtener polímeros con estas características, entre los que destacan los sintetizados por plasma.

1.1 Polimerización por plasma

Un plasma es esencialmente un gas parcialmente ionizado en el cual coexisten iones, electrones y partículas neutras de manera simultánea. El plasma puede producirse por altas temperaturas o por campos electromagnéticos con generadores de corriente directa (DC), radio frecuencia (RF) o microondas (MW). El efecto que tiene el campo electromagnético es el de remover electrones de las moléculas en la fase gaseosa y acelerarlos, lo que produce colisiones con otras partículas del gas, y con ello se forma una gran variedad de especies reactivas, como electrones adicionales, radicales libres e iones. Cualquier sustancia colocada en un plasma estará sujeta a este bombardeo, haciéndola susceptible de reacciones químicas (Poncin-Epaillard *et al.*, 2003: 1005).

Los polímeros pueden ser sintetizados por plasma a bajas presiones. Los plasmas generados bajo esta condición están compuestos de partículas a bajas temperaturas termodinámicas (323-373 K) y energía de electrones relativamente alta 1-10 eV (1 eV \approx 11,600 K). La temperatura puede ser expresada en términos de energía y viceversa. Los tratamientos por plasma han sido usados para promover la funcionalización en polímeros debido a que se pueden agregar muchos elementos y grupos a la superficie, como aminas, carbonilos, hidroxilos y carboxilos, que mejoran la interacción entre moléculas poliméricas y sistemas biológicos. Comúnmente, la hidrofiliidad de los materiales se incrementa debido a los grupos funcionales superficiales que se forman durante el constante impacto de partículas en el plasma (Todorka, 2010: 2). Pueden mezclarse dos o más monómeros para formar iones y radicales que reaccionan entre ellos, construyendo así moléculas más complejas.

1.2 Compuestos a utilizar en polímeros porosos

Con etilenglicol y pirrol es posible formar copolímeros por plasma libres de agentes externos a las reacciones químicas que puedan resultar nocivos a los tejidos biológicos. Otros componentes pueden sumarse a la mezcla, como por ejemplo yodo, que puede incorporarse a la estructura del material con el objetivo de incrementar las propiedades conductoras.

El etilenglicol es un compuesto químico en fase líquida, espeso e incoloro. Contiene dos grupos hidroxilo (-OH) en su estructura, por lo que pertenece al

grupo de los dioles (la Figura 2 muestra su estructura química). Su punto de ebullición es de 197.6 °C, su temperatura de fusión es de -13 °C. Tiene un peso molecular de 62.07 g/mol, es soluble en agua, alcoholes alifáticos y acetona. Se usa como anticongelante, difusor de calor y disolvente, entre otros (Wang *et al.*, 2001: 581).

El polietilenglicol es un polímero soluble en agua que tiene el potencial de fusionar membranas celulares, revirtiendo así la permeabilización de la membra-

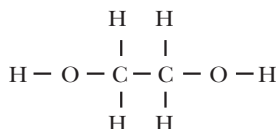


Figura 2. Estructura química del etilenglicol.

na producida por daño o enfermedad. Tiene aplicación médica en donde la permeabilidad provoca muerte celular o atrofia del tejido (Mirau *et al.*, 2002: 751).

El pirrol es uno de los monómeros más estudiados en polímeros potencialmente conductores con aplicaciones en dispositivos eléctricos, electrocrómicos y en el área de los biomateriales. La combinación de polipirrol (PPy) con enzimas puede usarse en biosensores, como soporte en el crecimiento de células nerviosas y como sustrato para interfases electrónicas entre neuronas y microelectrodos. La Figura 3 muestra la fórmula molecular del pirrol; tiene peso molecular de 67.1 g/mol, temperatura de ebullición de 129 °C y punto de fusión de -23 °C. Su densidad y presión de vapor a 20 °C es 0.976 g/cm³ y 0.01 bar, respectivamente (Weidlich *et al.*, 2001: 741).

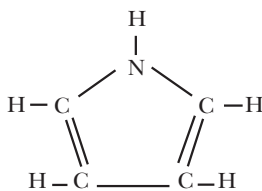


Figura 3. Estructura química del pirrol.

2. SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS POR PLASMA

La copolimerización de etilenglicol y pirrol se realizó dentro de un reactor tubular de vidrio con 9 cm de diámetro y 29 cm de longitud con volumen aproximado de 1500 cm³. El reactor tiene dos bridas de acero inoxidable, cada una con tres

puertos de entrada en donde se acopla un electrodo de acero inoxidable con diámetro de 6 cm.

Por un lado del reactor se conecta una bomba de vacío y un medidor de presión Pirani 945 MKS Instruments HPSTM. El sistema de vacío está conformado de una bomba de vacío Alcatel Pascal 2015 C1 y un condensador Alcatel LNT 25S, que es enfriado mediante nitrógeno líquido. Las entradas del reactor que no se usan se sellan para evitar la entrada de aire. En el otro lado del reactor, se conectan los recipientes que contienen a los monómeros para realizar la síntesis, etilenglicol, pirrol y yodo como dopante, por puertos separados para que todos los componentes se mezclen en el interior del reactor.

Para realizar la síntesis, se reduce la presión hasta 10^{-2} mbar y se aplican descargas de resplandor con acoplamiento resistivo con una fuente de radio frecuencia RFX-600 Advanced Energy a 13.56 MHz. La señal de la fuente es conectada a cada uno de los electrodos del reactor como se muestra en la Figura 4. Los monómeros y el dopante se introducen al reactor en fase vapor debido a la diferencia de presión entre el contenedor de los monómeros y el reactor mismo.

Con esa configuración se sintetizaron por plasma polietilenglicol, polipirrol y copolímeros etilenglicol-pirrol dopados con yodo. Para este último caso, el primer monómero a introducir es etilenglicol (Tecsiquim, 99.5 %); posteriormente, se introduce pirrol (Aldrich, 98 %); por último, se introduce el yodo (Aldrich, 99.8 %).

En el reactor, la energía de las partículas aceleradas por los campos eléctricos aplicados hace que reaccionen los monómeros y dopantes ya sea ionizándolos, excitándolos o como radicales libres formando polímeros con estructura derivada de la de los monómeros. Para retirar el copolímero de las paredes del reactor, se hincha la película con agua destilada en ciclos de humectación-secado y, una vez desprendida la película, se retira con una espátula.

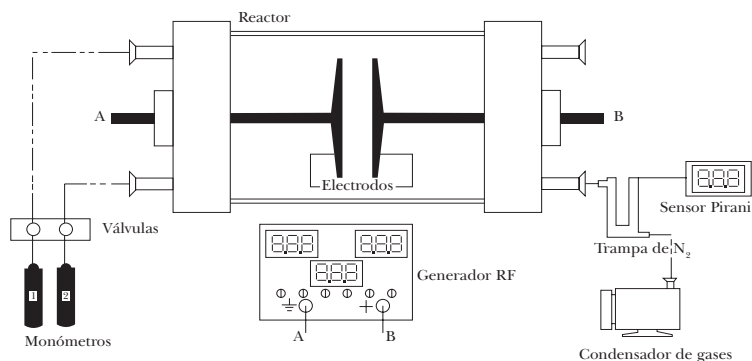


Figura 4. Esquema representativo del reactor y dispositivos periféricos.

2.1 Liofilización

La liofilización es un proceso ampliamente utilizado para la conservación de alimentos y productos biofarmacéuticos (Kasper *et al.*, 2013: 162). Consiste principalmente en la humectación y el congelamiento súbito del agua en los materiales con posterior cambio de fase sólido-líquido-vapor y extracción de esa misma agua. Este proceso modifica la morfología del material tratado; si el material ya tiene agua, la humectación puede omitirse (Muzzio *et al.*, 2011: 2274).

El líquido comúnmente usado es agua, sin embargo otro tipo de disolventes pueden ser utilizados. Los líquidos tienen la función de penetrar el material para después ser congelados, creando espacios que hospedan al líquido congelado dentro del material. Cuando el sólido se derrite y evapora, los espacios vacíos permanecen en el material. Este proceso puede tener variaciones para adaptarse al material y los disolventes con capacidad para disolverlo parcialmente. En esta tarea, se pueden combinar disolventes a diferentes temperaturas para regular el poder de disolución de la mezcla que influye en el tamaño, la forma y distribución de los poros.

Ya que uno de los objetivos del estudio es obtener un biopolímero poroso que combine las características de ambos monómeros para potencializar su función, los copolímeros fueron liofilizados sumergiéndolos en agua destilada por 3 min y, posteriormente, en nitrógeno líquido durante aproximadamente 15 min; después se secaron a temperatura ambiente. Este proceso fue repetido usando etanol y una combinación 1:1 de agua-etanol.

2.2 Tamaño de poro

Se tomaron micrografías con el microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-5900LV con amplificaciones entre 500x y 10000x, para medir los diámetros de poro, apoyados con el programa de distribución libre Olympus Measure IT. Estos datos fueron procesados para obtener la distribución normal de tamaño de poro. Se usaron 250 mediciones para cada muestra. La Ecuación 1 muestra la función de distribución normal usada para estudiar el tamaño de poro, en donde $f(\phi)$ es la función de distribución normal, ϕ el diámetro de poro, μ la media armónica y σ la desviación estándar.

$$f(\phi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\phi-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (1)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Morfología

La Figura 5a muestra micrografías MEB donde se aprecia la morfología del polietilenglicol antes de ser liofilizado. Es una película lisa con irregularidades en la superficie, compuesta de capas superpuestas sin poros. La Figura 5b muestra al polietilenglicol después de ser liofilizado con agua-etanol; los resultados son similares que con agua y etanol por separado. Se observa separación y fragmentación de las capas compactas que forman el polímero, pero también se observa que la liofilización no formó poros.

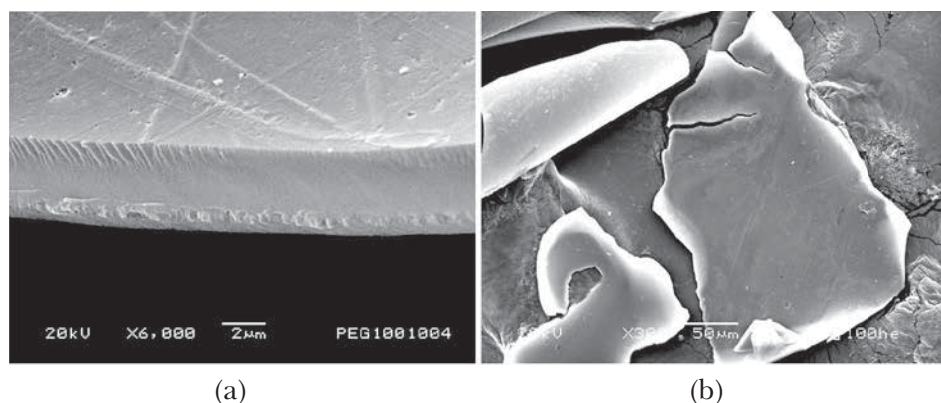


Figura 5. Micrografías MEB donde se aprecia la morfología de polietilenglicol a) sin liofilizar y b) liofilizado con agua-etanol.

En la Figura 6a las micrografías MEB muestran las películas de polipirrol sintetizadas; son sólidas con capas superpuestas y superficie irregular, sin poros. En las Figuras 6b, 6c y 6d se presentan los polipirroles liofilizados con agua, etanol y la combinación agua-etanol. Con agua, el polímero presenta poros de diferentes tamaños distribuidos aleatoriamente. Al liofilizar con etanol, no se obtuvieron poros; hay fragmentación y separación de las capas superpuestas que conforman el polímero. La liofilización con etanol-agua produce poros de diferentes tamaños distribuidos aleatoriamente; sin embargo, se obtuvieron en menor cantidad que en el caso de liofilización con agua. La obtención de poros al liofilizar con agua es consecuencia del cambio de fase al que se somete el agua, puesto que al solidificarse aumenta su volumen generando poros en el polímero. El etanol al solidificarse no presenta diferencia considerable en su volumen, por lo que no promueve la formación de poros, sólo separación y fragmentación en el polímero.

Al usar agua-etanol, se obtiene una combinación de los resultados obtenidos con agua y con etanol por separado.

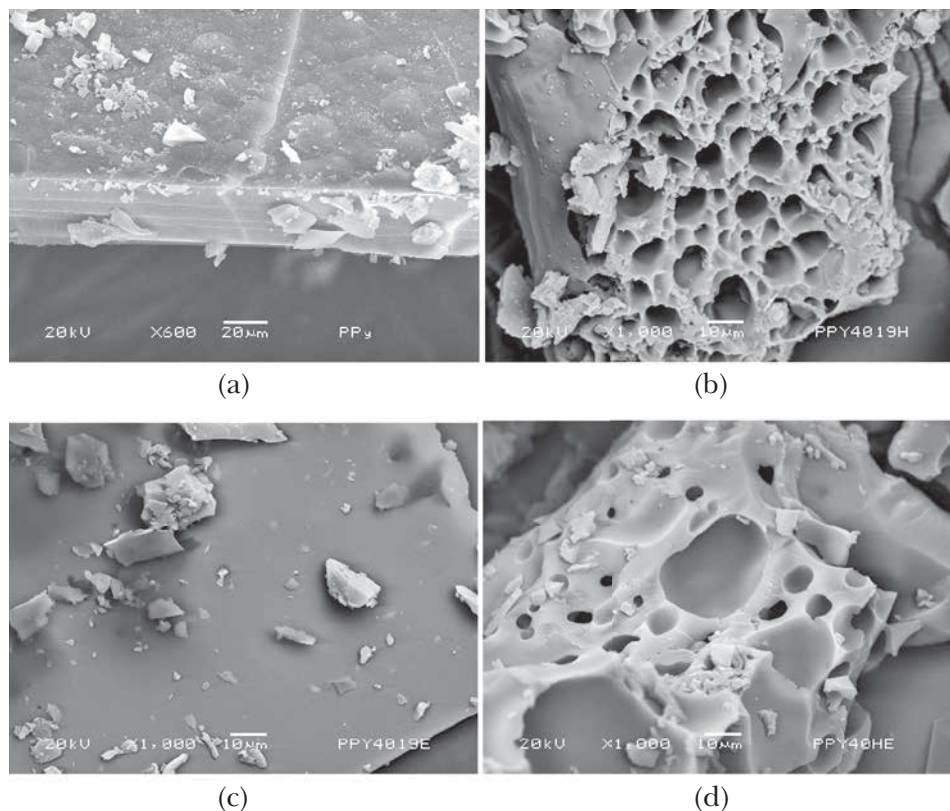


Figura 6. Micrografías MEB muestran la morfología de polipirrol a) sin liofilizar; y liofilizado con b) agua, c) etanol y d) agua-etanol.

La Figura 7a muestra la morfología del copolímero polietilenglicol/polipirrol/yodo sin liofilizar. Se observa que tiene una superficie irregular y que está conformado de capas superpuestas y compactas; no hay poros inicialmente. Una vez obtenido el copolímero, se somete a tratamiento de liofilización con agua, etanol y etanol-agua. Al liofilizar con agua (Figura 7b), se observa que los poros inducidos están distribuidos aleatoriamente con tamaño y forma similares. Al liofilizar con etanol (Figura 7c), se obtienen poros de diferentes tamaños, distribuidos aleatoriamente en la superficie del polímero y diferentes entre sí. En la Figura 7d

se muestran los poros obtenidos con la combinación agua-etanol, distribuidos de forma irregular en la superficie del material con diferentes formas y tamaños.

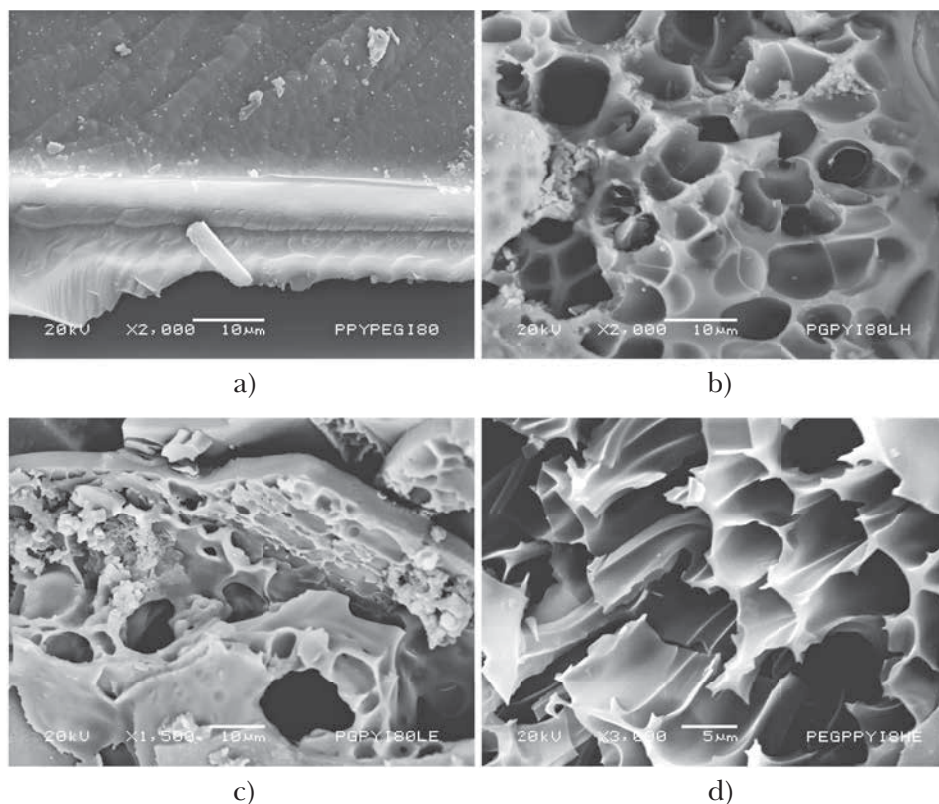


Figura 7. Micrografía MEB muestra la morfología del copolímero polietilenglicol/polipirrol/yodo a) sin liofilizar y liofilizado con b) agua, c) etanol y d) agua-etanol.

La Figura 8 presenta una comparación entre los diámetros de poro en el copolímero liofilizado. Al usar agua como disolvente, el diámetro se encuentra entre 0.36 y $9.30 \mu\text{m}$ con media armónica de $2.10 \mu\text{m}$. Con etanol, está entre 0.17 y $6.10 \mu\text{m}$ con media de $1.44 \mu\text{m}$. Al utilizar la combinación etanol-agua, el diámetro se encuentra en el intervalo de 0.42 a $9.81 \mu\text{m}$ con media de $2.80 \mu\text{m}$. Se puede observar en la gráfica que los diámetros de poro producidos por la combinación agua-etanol son mayores que los obtenidos con agua y etanol por separado. Se observa que, al liofilizar el copolímero, se obtuvieron poros con los tres disolventes debido al cambio de fase y aumento de volumen que tiene cada disolvente durante el proceso. La aparición de poros en el copolímero al usar

etanol puede ser debida a que disuelve las fracciones que quedaron dentro del copolímero. La combinación de agua-etanol presenta una combinación de ambos efectos.

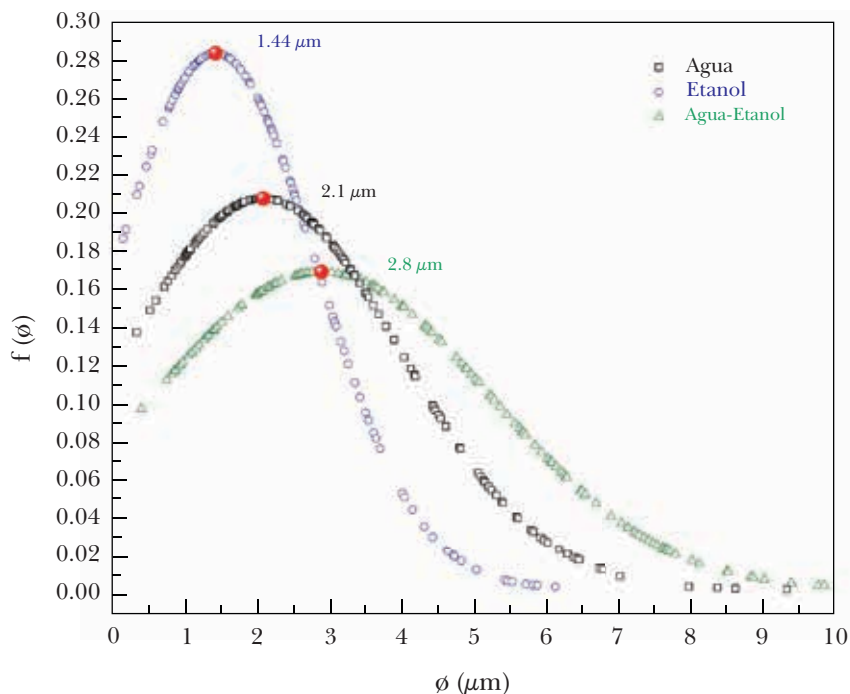


Figura 8. Comparación de diámetro de poro en polietilenglicol/polipirrol/yodo después de liofilizar con agua, etanol y agua-etanol.

En la Figura 9 se observa la morfología de los poros obtenidos en el copolímero al calentar a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ los mismos disolventes y, posteriormente, liofilizar el copolímero. La Figura 9a muestra la liofilización con agua; se observa que los poros están en todo el material distribuidos aleatoriamente con diferentes diámetros. Al liofilizar con etanol (Figura 9b), los poros se distribuyen de manera irregular en la superficie, y también tienen diferentes formas y tamaños. La Figura 9c presenta los poros obtenidos al utilizar agua-etanol; se observa que los poros están localizados principalmente en la superficie formando redes.

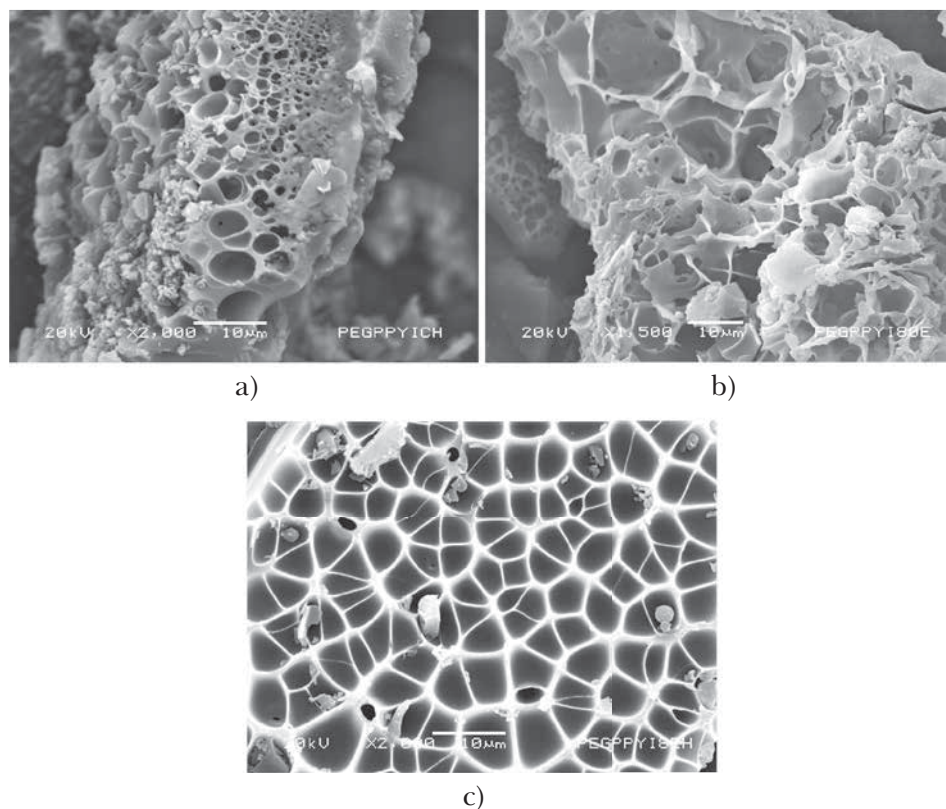


Figura 9. Micrografías MEB del copolímero polietilenglicol/polipirrol/yodo liofilizado con calentamiento con a) agua, b) etanol y c) agua-etanol.

Los diámetros de poro se comparan en la Figura 10. Al liofilizar con agua, el diámetro se encuentra entre 0.12 y $8.00 \mu\text{m}$ con media armónica de $0.50 \mu\text{m}$. Al usar etanol, los diámetros se encuentran en el intervalo de 0.32 a $8.72 \mu\text{m}$ con media en $1.66 \mu\text{m}$. Usando la combinación agua-etanol, el diámetro se encuentra entre 0.67 y $9.48 \mu\text{m}$, con media de $3.28 \mu\text{m}$. De los tres procesos, el que reporta poros más pequeños al calentar los disolventes es el obtenido con agua, y los de mayor tamaño con o sin calentamiento son los logrados con agua-etanol.

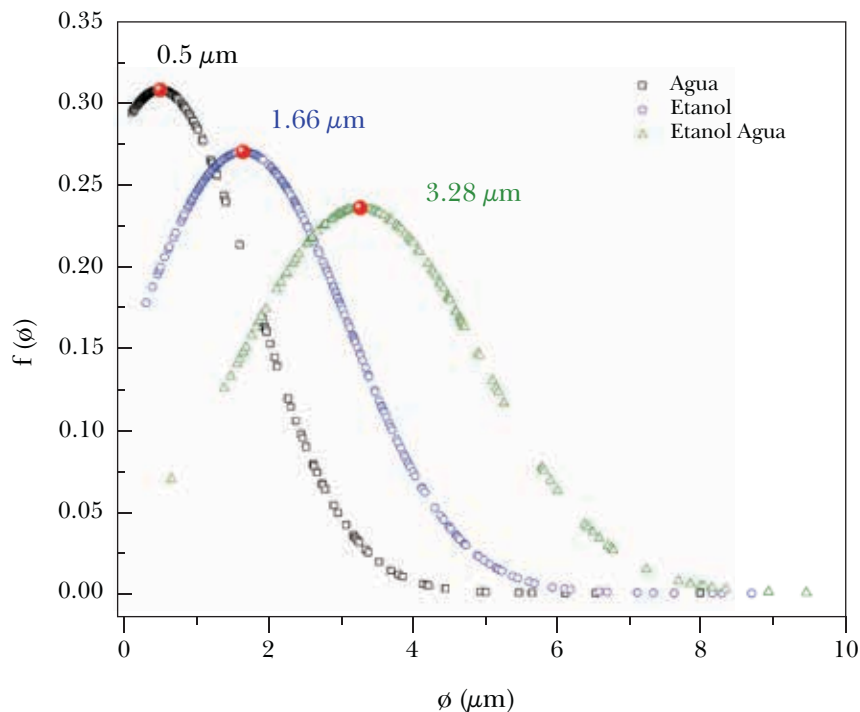


Figura 10. Comparación de diámetro de poros en polietilenglicol/polipirrol/yodo al calentar y liofilizar con agua, etanol y agua-etanol.

Al comparar los poros obtenidos mediante liofilización con agua con y sin calentamiento (Figura 11a), se observa que los poros de menor tamaño son los obtenidos con calentamiento, con tamaños de 0.12 a 8.00 μm . Sin embargo, la liofilización sin calentamiento genera mayor variedad en los diámetros, con tendencia a mayor tamaño. En la Figura 11b se presentan los poros obtenidos al liofilizar con etanol con y sin calentamiento. Se observa que los tamaños de poro son similares, de 0.17 a 8.00 μm , y la media armónica sólo varía en 0.22 μm , lo que indica que no hay gran diferencia en los poros obtenidos con un método y el otro. La Figura 11c muestra la comparación de tamaños de la liofilización de agua-etanol con y sin calentamiento; se observa que sin calentamiento se obtiene mayor dispersión de tamaño, mientras que con calentamiento se producen poros de mayor tamaño.

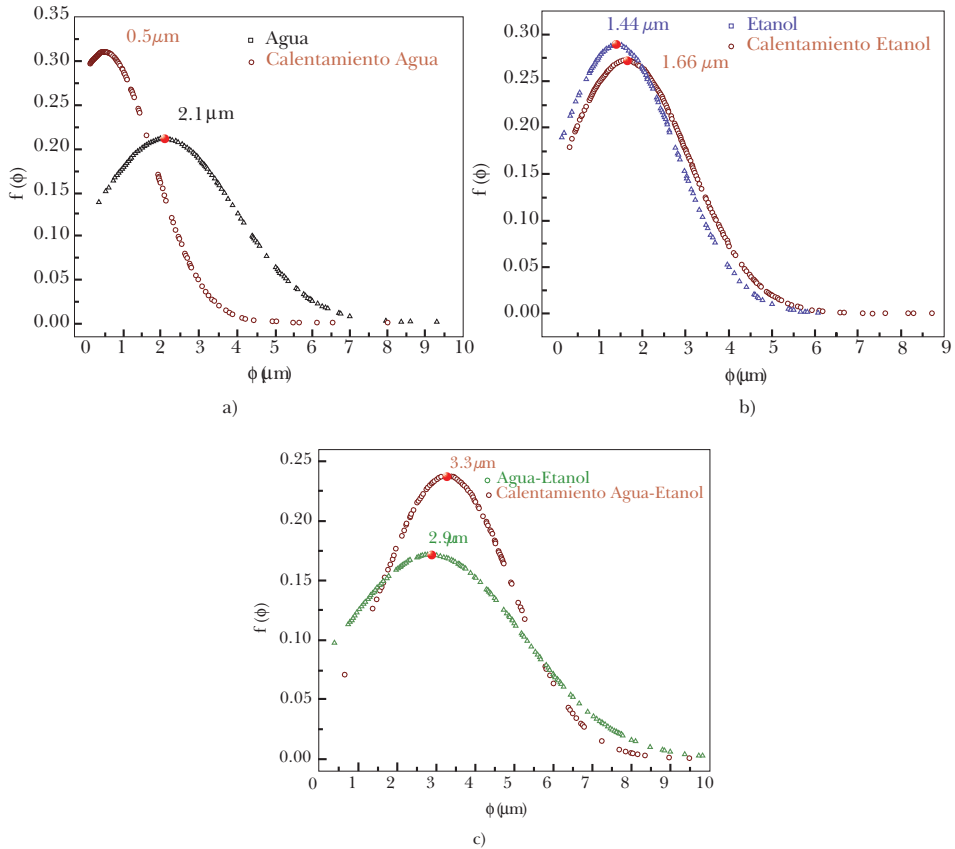


Figura 11. Comparación de diámetro de poro en polietilenglicol/polipirrol/yodo con y sin calentamiento liofilizando con a) agua, b) etanol y c) agua-etanol.

Estos resultados indican que al calentar los disolventes, se promueve la solubilización de las fracciones que forman parte del copolímero, generando poros de mayor tamaño en comparación con los obtenidos de la liofilización sin calentamiento previo del disolvente.

3.2 Análisis estructural

Los análisis infrarrojos (IR) de los copolímeros se realizaron con un espectrofotómetro infrarrojo Thermo Scientific Nicolet iS5, aplicando 100 barridos donde se utilizó el método de reflectancia total atenuada (ATR). El objetivo de este estu-

dio sobre los principales grupos funcionales del copolímero es encontrar si hay fracciones del material que se separaron con la solubilización parcial a la que fue sometido.

La Figura 12 muestra los espectros IR del copolímero polietilenglicol/poli-pirrol/yodo antes y después de la liofilización. Los espectros tienen absorciones similares. En términos generales, los disolventes no afectan la estructura química de los polímeros, sólo pueden disolverlos o separar fracciones si es que están conformados así. Esto se puede ver comparando bandas de absorción. La banda extensa centrada en 3298 cm^{-1} que incluye a los grupos N-H, O-H y =C-H reduce su intensidad después de la liofilización, en especial cuando participa etanol. Por otro lado, la absorción en 2944 cm^{-1} que corresponde al grupo -C-H alifático de los segmentos de etilenglicol y de la fragmentación de algunos anillos de pirrol aumenta después de liofilizar el material. Cuando una banda reduce, la otra aumenta, indicando que el disolvente separa algunas fracciones con mayor participación de pirrol en la liofilización.

Durante la síntesis, el polímero aleatorio se forma combinando moléculas de pirrol, etilenglicol y fragmentos de estas moléculas, formados por colisiones entre partículas. Las estructuras pueden tener diferente tamaño, configuración y entrecruzamiento, por lo que al someter el material a diferentes disolventes, algunas estructuras pequeñas pueden ser separadas del resto del polímero; estos cambios se dan en relación con el poder del disolvente. Este efecto es precisamente el precursor de los poros durante la liofilización.

La banda centrada en 2356 cm^{-1} aparece después de liofilizar con los tres disolventes. Esta absorción corresponde a enlaces triples o dobles consecutivos o a la conjugación de enlaces, originados principalmente por la deshidrogenación causada por las colisiones de las partículas aceleradas en el plasma (Morales *et al.*, 2002: 1850). Los radicales libres creados de esa manera entre carbonos vecinos pueden neutralizarse entre ellos formando enlaces dobles o triples en casos extremos. Esta banda y la de 2218 cm^{-1} , identificada con enlaces triples, se han reportado como bandas características de los polímeros obtenidos por plasma (Cruz *et al.*, 2010: 4316).

Todas estas señales son indicios de que hay varias fracciones poliméricas que se separan durante el proceso. Pueden ser pequeñas fracciones o posiblemente oligómeros que se formaron durante la síntesis por plasma que fueron extraídas, dejando la estructura principal del copolímero; este es otro efecto de la liofilización, aunque con esta técnica no se pueden identificar las características químicas específicas de esas fracciones, sólo señalar su existencia.

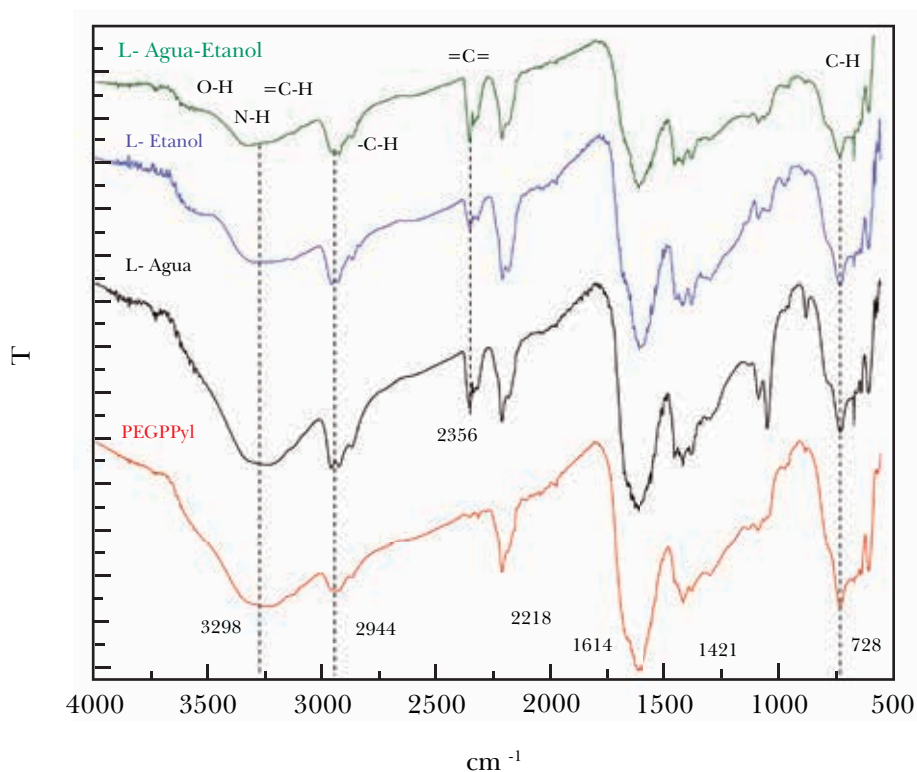


Figura 12. Espectros IR del copolímero polietilenglicol/polipirrol/yodo liofilizado con agua, etanol y agua-etanol.

3.3 Contenido elemental en la superficie

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés) fue realizada en un espectrómetro fotoelectrónico Thermo K-Alpha equipado con un haz monocromado de Al (1486.6 eV). El área de análisis fue de $400 \mu\text{m}$. El espectro general (survey) XPS para polietilenglicol/polipirrol/yodo antes y después de liofilizar se presenta en la Figura 13. Se puede observar que en el contenido elemental participan C, N, O, I y Si, siendo C el elemento predominante en el material; y como Si no es parte del copolímero, puede ser considerado como contaminación superficial. Con las liofilizaciones, esa contaminación desaparece (véase la evolución de la señal en 100 y 150 eV). De manera similar, el I superficial del copolímero desaparece una vez que la muestra es liofilizada (véase la señal en aproximadamente 620 eV).

Coincidiendo con el análisis infrarrojo, el análisis superficial XPS indica que además de generar porosidad en el copolímero, el proceso de liofilización retira algunas partes del material y, de alguna manera, desempeña un proceso de separación de fracciones y de dopante en el copolímero, y de limpieza de impurezas de Si. Como ya se discutió en la sección de análisis IR, hay separación de fracciones con la liofilización; en esta sección se muestra que también hay separación superficial del dopante y de impurezas de Si, aunque para analizar las fracciones orgánicas que se separaron, se necesitaría llevar a cabo estudios más profundos.

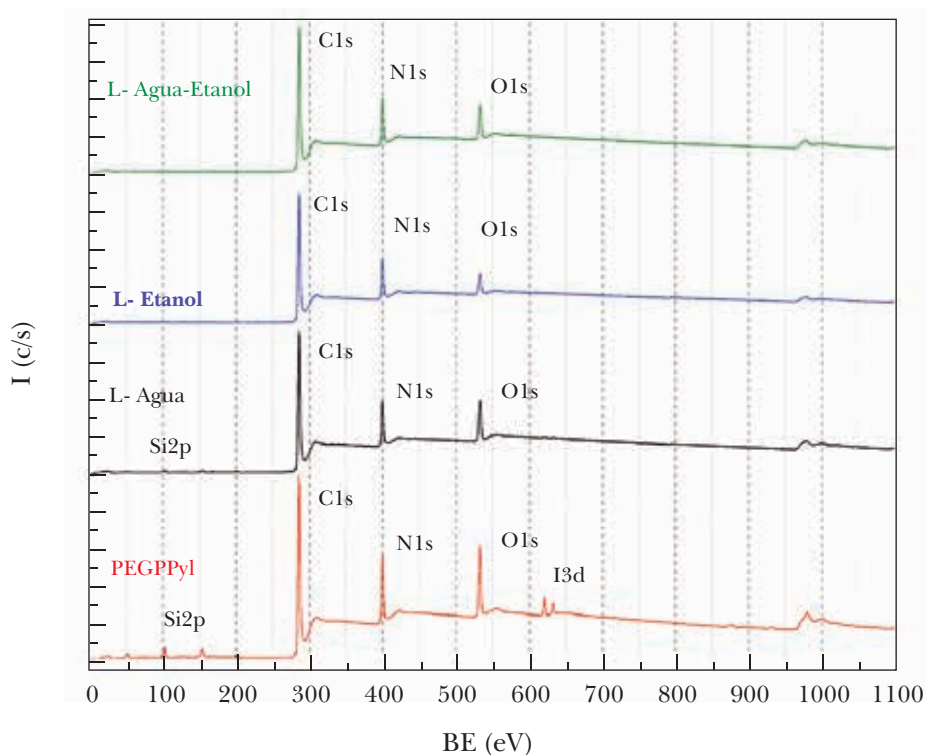


Figura 13. Espectro XPS survey de polietilenglicol/polipirrol/yodo a 80 W.

Las relaciones atómicas superficiales C/N, C/O y C/I calculadas con base en los datos obtenidos por XPS se presentan en la Tabla 1. Se observa, además, que después de liofilizar el copolímero, el % atómico de C en el material liofilizado aumenta en comparación con la cantidad de C que se tenía antes de liofilizar. En el caso de N y O, el % atómico tiende a disminuir y para el dopante (I) desaparece

al liofilizar con etanol y etanol-agua. Al liofilizar con agua el I, disminuye drásticamente aunque aún aparece como elemento en el copolímero.

Extrapolando la relación atómica de los monómeros a los respectivos homopolímeros, PPy tendría $C/N=4$ con $C/O=\infty$, puesto que no tiene oxígeno en su estructura. Por razones similares, PEG tendría $C/N=\infty$ con $C/O=1$. Sin embargo, en un copolímero aleatorio con una combinación de 1/1 de ambos polímeros las relaciones serían $C/N=6$ y $C/O=3$. Por ello, si C/N es menor a 6, los pirroles tienden a predominar. Un razonamiento similar puede ser aplicado al oxígeno si C/O es menor a 3; los etilenglicoles tienen mayor presencia.

La relación C/N en el polímero sin liofilizar es ligeramente menor a 6, y liofilizado es ligeramente mayor, lo que indica que la composición de monómeros en el copolímero está en los alrededores de 1:1, y que la liofilización afecta ligeramente a la fracción de pirroles. La relación C/O , por su parte, es mucho mayor a 3 en todos los casos, lo que sugiere una gran reducción en la fracción de etilenglicoles.

Tabla 1
% Atómico promedio de los elementos del copolímero

<i>Elemento</i>	<i>PPy/PEG/I</i>	<i>L Agua</i>	<i>L Etan</i>	<i>LA+E</i>
C	72.91	77.41	81.53	79.92
N	13.08	12.44	13.03	12.96
O	9.86	8.91	5.45	7.12
I	0.2	0.01	--	--
C/N	5.57	6.22	6.26	6.17
C/O	7.39	8.69	14.96	11.22

CONCLUSIONES

Al copolimerizar por plasma diferentes monómeros con dopantes, se pueden obtener materiales poliméricos nuevos con características y propiedades combinadas de los homopolímeros individuales. Este es el caso de copolímeros aleatorios de etilenglicol y pirrol que fueron obtenidos como películas compactas. Con el fin de inducir porosidad en los copolímeros, se sometieron a liofilización utilizando agua, etanol y una combinación 1:1 de etanol-agua. Los poros obtenidos al liofilizar con agua fueron los de menor tamaño, y al utilizar etanol y agua-etanol el diámetro de poro se incrementó. Una manera de manipular el tamaño de poro es por medio del calentamiento del disolvente previo a la liofilización.

Los resultados son particulares para cada disolvente, pero en general el calentamiento tiene mayor impacto en la dispersión del tamaño de poro.

Los resultados de la estructura química de los copolímeros antes y después de las liofilizaciones indican que hay separación de algunas fracciones del copolímero que se sintetizaron simultáneamente con la estructura principal del material, oligómeros y algunos contaminantes como compuestos de silicio.

La aplicación de este trabajo está orientada a utilizar los copolímeros como implantes en lesiones de médula espinal, en donde los poros serían interconectados y tendrían tamaño suficiente para alojar al núcleo de las células neuronales, que está entre 5 y 10 μm . El diámetro medio de los poros de este trabajo es un poco menor a este tamaño, pero la mitad superior de la distribución de diámetro ya está en el intervalo de aplicación neuronal de estos materiales.

REFERENCIAS

- Cruz, G. J., M. G. Olayo, O. G. López, L. M. Gómez, J. Morales, R. Olayo (2010). "Nanospherical Particles of Polypyrrole Synthesized and Doped by Plasma", *Polymer*, vol. 51, pp. 4313-4318.
- Herino, R. (1997). "Porous Silicon for Microelectronics and Optoelectronics", *Material Science and Technology*, vol. 13, num. 11, pp. 965-970.
- Ishizaki, K., S. Komarneni y M. Nanko (1998). *Porous Materials: Process Technology and Applications. Materials Technology Series*. EU: Ed. Springer.
- Kasper J. C., G. Winter, F. Wolfgang (2013). "Recent Advances and Further Challenges in lyophilization", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 85, pp. 162-169.
- Mirau, P. A., L. W. Jelinski, F. A. Bovey, T. E. Long, J. E. McGrath, S. Richard (2002). *Encyclopedia of Physical Science and Technology. Polymers*. EU: Ed. Academic Press, pp. 208, 751-755, 859-863.
- Morales J., M. G. Olayo, G. J. Cruz, R. Olayo (2002). "Synthesis by Plasma and Characterization of Bilayer Aniline-Pyrrole Thin Films Doped with Iodine", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 40, pp. 1850-1856.
- Mosquera, M. J., M. Bejarano, N. Rosa-Fox, L. Esquivias (2003). "Producing Crack-Free Colloid-Polymer Hybrid Gels by Tailoring Porosity", *Langmuir*, vol. 19, pp. 951-957.
- Muzzio, C. R., N. G. Dini (2011). "Simulation of Freezing Step in Vial lyophilization Using Finite Element Method", *Computers and Chemical Engineering*, vol. 54, pp. 2274-2283.
- Patel H., M. Bonde y G. Srinivasan (2011). "Biodegradable Polymer Scaffold for Tissue Engineering", *Trends Biomater. Artif. Organs*, vol 25, num. 1, pp. 20-29.

- Poncin-Epaillard, F. y G. Legeay (2003). "Surface Engineering of Biomaterials with Plasma Techniques", *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 14, pp. 1005-1028.
- Roshandel R. y B. Farhanieh (2007). "Numerical Simulation of Nonuniform Gas Diffusion Layer Porosity Effect on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performance", *International Journal of Engineering. Transactions B: Application*, vol. 20, num. 2, pp. 179-192.
- Vladkova, T. G. (2010). "Surface Engineered Polymeric Biomaterials with Improved Biocontact Properties", *International Journal of Polymeric Science*, vol. 2010, pp. 1-22.
- Ulbricht, M. (2006). "Advanced Functional Polymer Membranes", *Polymer*, vol. 47, pp. 2217-2262.
- Wang P., K. L. Tan, F. Zhang, E. T. Kang y K. G. Neoh (2001). "Synthesis and Characterization of Poly(Ethylene Glycol)-Grafted Polyaniline", *Chemistry of Materials*, vol. 13, pp. 581-587.
- Weidlich, C., K. M. Mangold y K. Jüttner (2001). "Conducting Polymers as Ion-Exchangers for Water Purification", *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 741-745.
- Yang, J. y S. M. Weiss (2010). "Design Parameters and Sensitivity Analysis of Polymer-Cladded Porous Silicon Waveguides for Small Molecule Detection", *Biosensor and Bioelectronics*, vol. 25, pp. 1535-1538.
- Zareba-Grodz, I., W. Mista, A. Sikora, T. Gotszlk, W. Strek, K. Hermanowicz y K. Maruszewski (2005). "Textural Properties of Silica-Based Organic-Inorganic Polymer Hybrid Xerogels", *Materials Science-Poland*, vol. 23, num. 1, pp. 261-268.
- Zeleniakienė D., T. Kleveckas, J. Liukaitis y G. Marazas (2003). "The Influence of Porosity on Stress and Strainstate of Porous Polymer Materials", *Materials Science*, vol. 9, núm. 4, pp. 358-362.

CAPÍTULO 5

NANOODONTOLOGÍA: BRACKETS ESTÉTICOS (Al₂O₃) UTILIZADOS COMO SOPORTE PARA NANOPARTÍCULAS DE Ag, TiO₂ Y Ag-TiO₂, UNA FORMA DE PREVENIR CARIES EN EL TRATAMIENTO ORTODÓNICO

*Paola Ariselda Sánchez Reyna^a, Raúl Alberto Morales Luckie^a,
Oscar Fernando Olea Mejía^a y Norma Margarita Montiel Bastida^b*

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología se puede definir como “el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia, la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala”. Cuando se manipula la materia en un nivel tan minúsculo de átomos y moléculas, muestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, la nanotecnología se ha utilizado para desarrollar materiales, aparatos y sistemas novedosos a bajo costo y con propiedades únicas (Wilson, 2002).

La nanotecnología ofrece grandes ventajas: 1) la posibilidad de crear materiales con propiedades diferentes; 2) los dispositivos a nanoescala requieren menor cantidad de material para elaborarlos; 3) los dispositivos nanométricos consumen menores cantidades de energía y de otros consumibles; 4) la función de los dispositivos nanométricos puede ser mejorada manipulando sus dimensiones, y 5) los dispositivos nanométricos pueden tener un amplio rango de aplicación.

Los nanomateriales se encuentran en al menos una escala de longitud característica dentro del intervalo nanométrico (de 1 a 100 nm, en 3D bloques o celdas, 2D películas delgadas, 1D alambres delgados y 0D nanopartículas) que influye en sus propiedades físicas o químicas. Pueden consistir de fases amorfas, cristalinas, y ser metales, cerámicos, semiconductores, polímeros y composites. Se ha demostrado que sus propiedades dependen del tamaño de la nanopartícula,

^a Facultad de Química, Centro Conjunto en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM Carretera Toluca Atlacomulco, Km 12.5, San Cayetano, Toluca, México, CP 50120, <rmoralesl@uaemex.mx>).

^b Facultad de Odontología, Centro de Investigación y Estudios Avanzados en Odontología, UAEM.

incluyendo propiedades magnéticas, ópticas, puntos de fusión, calor específico y reactividad superficial. Puede haber una gran cantidad de combinaciones de dos, tres o más elementos con partículas de varios tamaños. Estos nuevos materiales abarcan muchos campos de estudio, donde el aspecto más relevante es la síntesis (Schubert, 2000; Klabunde, 2001).

Las investigaciones dirigidas a la búsqueda de otras alternativas para el tratamiento de las infecciones causadas por bacterias y virus resistentes se incrementan cada día. Dentro de la gama de compuestos cuya actividad bactericida se está investigando, las nanopartículas de plata (AgNPs) surgen como un prometedor agente antibacteriano que podría ser utilizado para enfrentar a las bacterias resistentes a los antibióticos.

La plata es hasta ahora un agente antimicrobiano y antifúngico por su fuerte efecto citotóxico contra una amplia gama de microorganismos y también por su baja toxicidad humana en comparación con otros iones de metales pesados. La actividad antibacteriana de la plata se debe a iones Ag^+ que se unen fuertemente a los grupos tiol presentes en la membrana celular bacteriana, rompiendo así la pared celular por los radicales libres que se derivan de la superficie de las AgNPs y que, por lo tanto, destruyen la célula (Anindita *et al.*, 2010).

Los beneficios potenciales de los nanomateriales como la Ag han sido reconocidos incluso por muchas industrias no sólo por su fuerte actividad antimicrobiana de amplio espectro de bacterias, virus y hongos, sino también por la baja tasa de desarrollo a la resistencia, problema común en el caso de los antibióticos comerciales. Debido a estas características únicas, las AgNPs han sido utilizadas en diversas aplicaciones médicas e incluso como materiales biomédicos, como en el cemento óseo, la piel artificial, etc., así como en la prevención de la infección bacteriana y fúngica relacionada con el uso de dispositivos médicos (Anindita *et al.*, 2010).

Se ha determinado que las AgNPs tienen efecto en bacterias Gram negativas, como *Escherichia coli* (Lok *et al.*, 2006), *Vibrio cholera* y *Pseudomonas aeruginosa* (Morones *et al.*, 2005; Sondi *et al.*, 2004; Yoon *et al.*, 2008), y en Gram positivas como *Bacillus subtilis* (Yoon *et al.*, 2008), *Staphylococcus aureus* (Shrivastava *et al.*, 2007) y *Enterococcus faecalis* (Panacek *et al.*, 2006).

Por tanto, el recubrimiento de dióxido de titanio (TiO_2) formado por un acoplamiento de AgNPs sobre TiO_2 podría exhibir actividad antibacteriana superior contra microorganismos orales (Anindita *et al.*, 2010). Las nanopartículas derivadas de la plata presentan nuevas funciones y propiedades, como modificaciones en su luminiscencia, su conductividad o su actividad catalítica (Jain *et al.*, 2005).

El TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más utilizados en la degradación de la materia orgánica, empleándose, por ejemplo, en la purificación de aire, en el

tratamiento de agua y en la degradación bacteriana. El TiO_2 es químicamente estable bajo luz ultravioleta (UV) y es transparente a la luz visible. Además, las películas de TiO_2 se pueden sintetizar fácilmente a través de métodos químicos con buena adherencia a los sustratos con una geometría compleja (Jung-Yoon *et al.*, 2009). En odontología, se ha usado el TiO_2 en la desinfección de las superficies de los espejos dentales (Funakoshi *et al.*, 2007), la producción de implantes dentales (Suketa *et al.*, 2005) y la fabricación de material de curación antibacteriano para endodoncia (Mi-Jin *et al.*, 2007).

El TiO_2 es un material importante en aplicaciones ambientales que van desde la energía fotovoltaica a la fotocatalisis y en sensores. La mayoría de estas aplicaciones se basan en las propiedades del TiO_2 como un fotocatalizador eficiente y ambientalmente benigno. La actividad fotocatalítica de un semiconductor en gran medida depende de tres factores: (a) las propiedades de absorción de luz, (b) la reducción y las tasas de oxidación en la superficie por el par electrón-hueco y (c) la velocidad de recombinación del par electrón-hueco (Peng *et al.*, 2008).

En la actualidad, el TiO_2 es el material semiconductor fotocatalítico más utilizado debido a su elevada estabilidad y a su banda favorable de energías prohibidas en torno a 3.0 eV. El TiO_2 , tanto en forma de películas delgadas como en su forma monolítica, presenta propiedades eléctricas explotables para el diseño y producción de materiales electroactivos. El TiO_2 es intrínsecamente un semiconductor tipo "n" que, inmerso en un fluido electrolítico, puede regular su concentración de defectos electrónicos, en el cual, mediante la aplicación de un campo eléctrico, el dopado con aceptores o donadores y/o la introducción de iones son capaces de modificar su estructura cristaloquímica (Moreno *et al.*, 2009). Es interesante mencionar que los efectos fotocatalíticos pueden ser mejorados mediante la adición de metales nobles, tales como platino (Pt) y plata (Ag), a la superficie de TiO_2 (Choi *et al.*, 2007).

Cuando el TiO_2 está dopado con cationes pentavalentes, aumenta la concentración de electrones; sin embargo, cuando está dopado con iones trivalentes se generan huecos electrónicos dando lugar a semiconductores tipo p. De esta manera puede controlarse la aniquilación de cargas móviles por recombinación y adecuar la estructura para el movimiento apropiado de iones y electrones (Moreno *et al.*, 2009).

En la cavidad oral se encuentran diversas poblaciones de microorganismos que comprenden por lo menos 37 géneros de bacterias. Los primeros en colonizar son los *Streptococcus*, que constituyen de 47 a 85 % de los microorganismos detectados dentro de las primeras 4 horas después de una limpieza dental profesional (Özyıldız *et al.*, 2010).

El *Streptococcus mutans* es el principal agente causante de la caries dental; es el productor de la enzima glucosiltransferasa, que cataliza la formación de los enlaces solubles e insolubles de α -glucanos a partir de la sacarosa. Los glucanos promueven la adhesión y acumulación de microorganismos cariogénicos sobre la superficie del diente, lo que forma la placa dentobacteriana que, con el tiempo, contribuye a la formación de caries (Özyıldız *et al.*, 2010).

Los *Lactobacillus acidophilus*, entre otros organismos patógenos, se acumulan y colonizan en la placa dentobacteriana. Los lactobacilos no juegan un papel importante en la iniciación de la caries dental, pero sí para la progresión de la lesión cariosa. Con un pH ácido, aumenta el número de *Lactobacillus* y el número de *Streptococcus mutans* disminuye, contribuyendo a la desmineralización de los dientes una vez que las lesiones cariosas se establecen (Alok *et al.*, 2011).

La *Candida albicans* es la especie de hongo que se detecta con mayor frecuencia en la cavidad bucal; generalmente se encuentra en la lengua, la mucosa, la dentina, la raíz del diente, la subgingiva y las bolsas periodontales. La *Candida albicans* puede producir biopelículas sobre las superficies dentales, lo que la hace resistente a los antifúngicos, y participar sobre todo en las infecciones de los conductos radiculares (Siqueira *et al.*, 2004).

La desmineralización del esmalte, o lesiones de mancha blanca alrededor de los brackets de ortodoncia, es un efecto secundario no deseado de un tratamiento de ortodoncia. La aparatología fija en el medio ambiente oral proporciona las condiciones ideales para la colonización de los microorganismos, sobre todo cuando los pacientes tienen dificultad para mantener una higiene oral adecuada, por lo que los componentes de la aparatología fija ofrecen sitios adicionales para que se unan y se acumulen los microorganismos sobre su superficie (Alok *et al.*, 2011).

METODOLOGÍA

Todos los reactivos fueron usados como fueron recibidos, nitrato de plata (AgNO_3), borohidruro de sodio (NaBH_4), tetracloruro de titanio (TiCl_4), nanopartículas de dióxido de titanio (NPs de TiO_2) 10% en peso dispersas en agua, dodecil sulfato de sodio (SDS) e hidracina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Todos los reactivos fueron adquiridos en la compañía SIGMA-ALDRICH, St Louis MO, USA.

Síntesis de nanopartículas de Ag

Se sintetizaron AgNPs por dos diferentes métodos:

- *Método 1.* Se prepararon AgNPs donde el bracket de alúmina (ORMCO, USA) fue colocado en una disolución de NaOH al 10 % M por 10 minutos. Posteriormente, el bracket de alúmina fue colocado en una disolución de AgNO₃ en una concentración de 10⁻² M, permaneciendo ahí por 60 minutos. Para hacer la reducción, se colocó el bracket de alúmina en una disolución de NaBH₄ al 0.04 % M, dejándolo sumergido durante 5 minutos.
- *Método 2.* Se prepararon AgNPs usando el método propuesto por Tanusheree Bala. El bracket de alúmina fue colocado en una disolución de 10⁻² M de ácido oleico con metanol, la cual se agitó a 500 rpm hasta la evaporación total de metanol. Después, se le agregó al bracket de alúmina una disolución acuosa de AgNO₃ en una concentración de 10⁻² M, permaneciendo en la disolución por 24 horas. La reducción se logró al añadir una disolución acuosa de NaBH₄ al 0.04 % M, dejándolo reaccionar durante 30 minutos. Por último, el bracket fue lavado con agua desionizada para eliminar excedentes, y secado en una estufa a 100 °C durante una hora (Bala *et al.*, 2011).

Síntesis de nanopartículas de TiO₂

Se realizaron dos diferentes métodos para la síntesis de nanopartículas de TiO₂:

- *Método 1.* Se prepararon nanopartículas de TiO₂ sobre el bracket de alúmina, utilizando como precursor TiCl₄ a una concentración 3M, el cual se adicionó mediante goteo lento a 75 ml de agua desionizada. La disolución fue homogenizada mediante agitación suave y calentada a 50°C. Posteriormente, se agregó una disolución de ácido acético glacial y de NH₄OH al 30 % en peso. Por último, el bracket de alúmina fue secado en un horno a 70 °C por 24 horas y calcinado en una mufla a 450 °C por 3 horas.
- *Método 2.* El bracket de alúmina fue sumergido en una disolución 10 mM de nanopartículas de TiO₂, partiendo de una disolución cuya concentración es 10 % en peso, durante 12 horas, y después se lavó para eliminar excedente.

Síntesis de nanopartículas de Ag-TiO₂

El compuesto de Ag-TiO₂ sobre el bracket de alúmina se obtuvo de la siguiente manera: se mezcló una disolución 10 mM de nanopartículas TiO₂ dispersas en

agua, con una disolución acuosa 10^{-2} M de AgNO_3 . A esta mezcla se le adicionó una disolución al 10 % de dodecil sulfato de sodio (SDS), agitando magnéticamente durante 30 minutos. Posteriormente, se le agregó una disolución (108 mM) de hidracina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como agente reductor, continuando la agitación magnética por 30 minutos. Por último, el bracket de alúmina con nanopartículas de Ag-TiO_2 fue retirado de la mezcla de reacción, lavado con agua desionizada para eliminar excedentes y, posteriormente, secado en una estufa a 70°C durante 24 horas.

Microbiología

La actividad antibacteriana del soporte con AgNPs fue evaluada tanto por Gram negativos como por Gram positivos, incluyendo especies de *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, utilizando el método de difusión en agar (Bauer *et al.*, 1966). Luri Bertani (lb) y caldo de agar fueron utilizados para el cultivo de *E. coli*. *S. aureus* se cultivó en BHI y agar. Todos los organismos se cultivaron aeróbicamente a 37°C . Las cajas Petri se inocularon utilizando un hisopo estéril con los microorganismos, *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* (1:100 de dilución), colocándose un bracket proveniente de cada método de síntesis, incubándose a 37°C por 24 horas.

Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó difracción de rayos X al soporte (bracket de alúmina), utilizando un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance LinxEye que tiene una fuente de rayos X con ánodo de cobre ($K_{\alpha 1} = 0.1540 \text{ \AA}$).

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Se obtuvieron micrografías del soporte (bracket) con el microscopio de fuerza atómica Marca VEECO modelo CP-II: SPM Digital. Se emplearon modos de contacto y tapping, escáner de 5 micras.

Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS)

Se realizaron micrografías al soporte (bracket) y los sistemas bracket/Ag, bracket/Ag-TiO₂, en el microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV con

filamento de tungsteno, acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de dispersión de energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

Microscopia electrónica de transmisión

Se realizaron micrografías utilizando un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL-2100 de 200 kV con filamento de LaB6, con una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea. La adquisición de las micrografías se llevó a cabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200. Se tiene acoplado un detector de rayos X para análisis por Dispersión de Energía (EDS) marca NORAN.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del soporte (bracket de alúmina)

Se realizó DRX a la superficie del bracket de alúmina y después se comparó con la tarjeta JCPDS-ICCD-46-1212, dando como resultado que el material es Al_2O_3 en su fase alfa (Figura 1). Se realizó un análisis de AFM al bracket de alúmina, en donde se observó la topografía de la superficie (Figura 2).

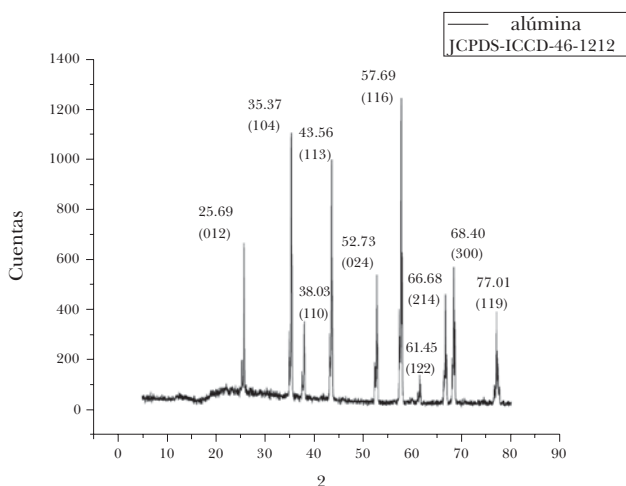


Figura 1. Patrón de DRX del soporte (bracket). Los picos corresponden a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

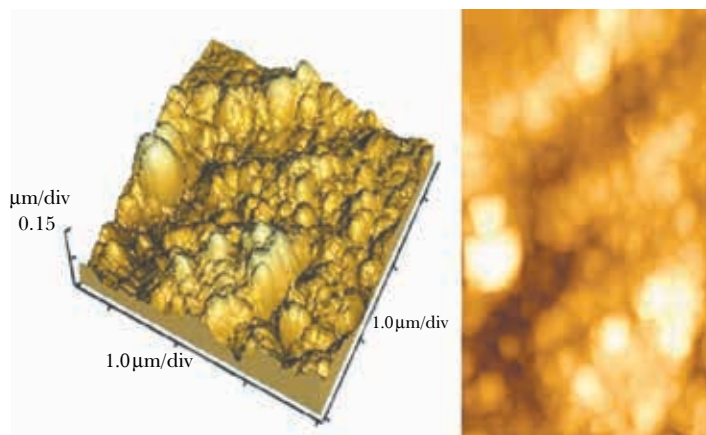


Figura 2. Imagen 3D de AFM del soporte (bracket).

En las micrografías realizadas por SEM se encontró que la composición del material era Al y O (Figura 3).

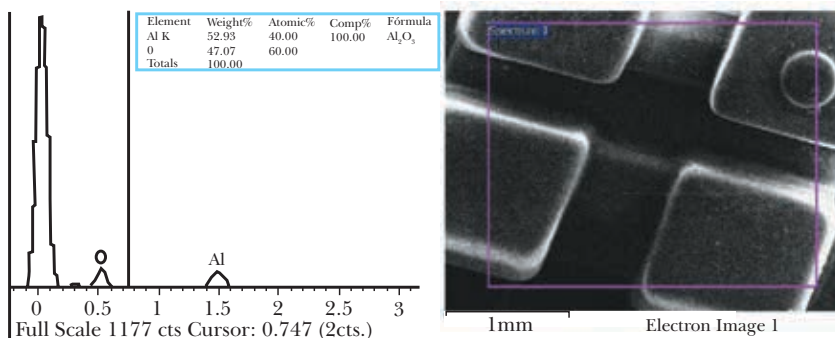


Figura 3. SEM-EDS. a) Microscopía del soporte, b y c) componentes del soporte aluminio y oxígeno, tomada a 10 KeV y 500x.

Caracterización de nanopartículas de Ag sobre Al₂O₃

El método propuesto por Tanusheree Bala para el anclaje de las AgNPs sobre Al₂O₃ (Bala *et al.*, 2011) sigue el mecanismo que se muestra en la Figura 4. En la primera etapa de la reacción, el ácido oleico interactúa con la superficie de Al₂O₃ (la cual es rica en grupos hidroxilo) a través de los grupos funcionales carboxílicos libres. La adición de AgNO₃ y posteriormente su reducción con NaBH₄ se realizó

para la generación de AgNPs. Los iones de Ag^+ , que se unieron a la capa de ácido oleico periférica, se redujeron para formar nanopartículas, por lo que permanecieron anclados en la superficie. La interacción del ácido oleico es importante, ya que en su ausencia la generación de AgNPs es mucho menor.

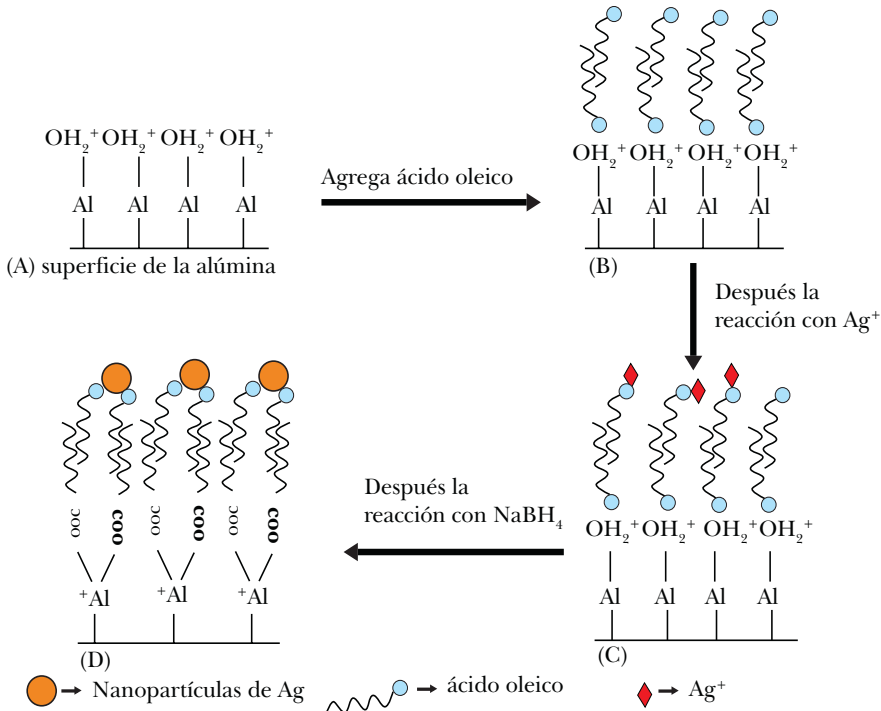


Figura 4. Anclaje de nanopartículas de Ag sobre Al_2O_3 . Esquema tomado de Bala *et al.*, 2011.

Se realizó el análisis con la técnica SEM-EDS, por el cual se comprobó el anclaje sobre la superficie del bracket de alúmina. En ambos métodos de síntesis se encontró AgNPs formando agregados, obteniendo mayor concentración y mejor distribución en el segundo método que en el primero (Figura 5).

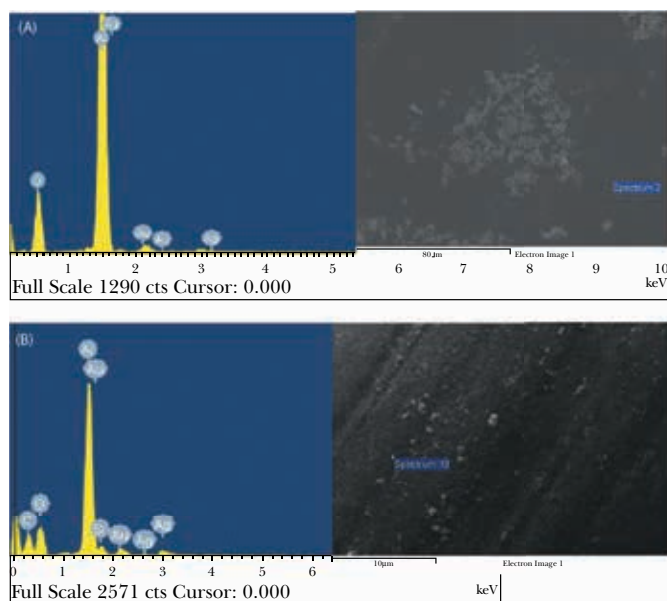


Figura 5. Composición química de las nanopartículas obtenidas por EDS y micrografía SEM de AgNPs sobre el bracket de Al_2O_3 , sintetizadas por (A) el método 1 y (B) el método 2.

Caracterización de nanopartículas de TiO_2 sobre Al_2O_3

Las nanopartículas de TiO_2 se presentan en dos formas estructurales que pueden tener actividad fotocatalítica: anatasa y rutilo. La anatasa (cadenas de TiO_6 octaédricos que comparten dos bordes) tiene una brecha de banda óptica más amplia de 3.2 eV y la brecha de banda de rutilo (cadenas de TiO_6 octaédrica que comparten cuatro bordes) es de 3.0 eV (Mogyorosi *et al.*, 2003). La anatasa y el rutilo se forman a menudo al mismo tiempo durante el proceso de obtención de las nanopartículas de TiO_2 . En su estructura la anatasa tiene una actividad fotocatalítica mayor que en su estructura de rutilo, por lo cual se busca su síntesis selectiva mediante distintos métodos de preparación. Diversos métodos y condiciones de preparación producen diferentes tamaños de partículas y composiciones del TiO_2 nanoestructurado, que muestran diferentes características morfológicas, estructurales y superficiales, propiedades físico-químicas y fotocatalíticas (Addamo *et al.*, 2004; Andersson *et al.*, 2002).

Mediante SEM-EDS, se comprobó la composición de la superficie de las nanopartículas de TiO_2 depositadas sobre el bracket de Al_2O_3 . Se puede observar que en ambos métodos se encontró titanio y oxígeno. Para el primer método, se

aprecia la formación de agregados, todos localizados; para el segundo, una mayor concentración de nanopartículas de TiO_2 depositadas con una buena distribución sobre el bracket (Figura 6).

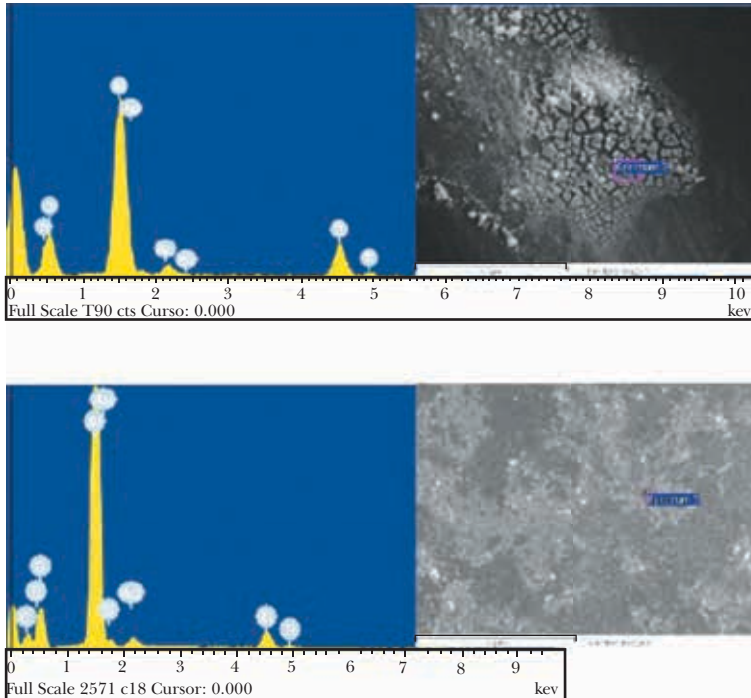


Figura 6. Determinación de la composición química de las nanopartículas mediante SEM-EDS. (A) Nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por el método 1. (B) Nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por el método 2.

Caracterización de nanopartículas de Ag-TiO_2 sobre Al_2O_3

Se obtuvieron micrografías por tem para determinar la forma y distribución de tamaños de las nanopartículas de Ag y TiO_2 depositadas en la superficie de Al_2O_3 . Como se muestra en la Figura 7, una pequeña cantidad de nanopartículas de Ag y TiO_2 con tamaños menores de 50 nm se depositaron sobre la superficie de Al_2O_3 . Igualmente, se confirma que las AgNPs se depositan sobre la superficie de los cristallitos individuales de TiO_2 (Figura 7). La composición de la superficie de las nanopartículas de Ag-TiO_2 depositadas sobre el bracket se determinó cualitativamente mediante EDS, al igual que la distribución por medio del mapeo

químico elemental. Por lo tanto, se puede concluir que las nanopartículas de Ag-TiO₂ se depositan en la superficie de Al₂O₃ (Figura 8).

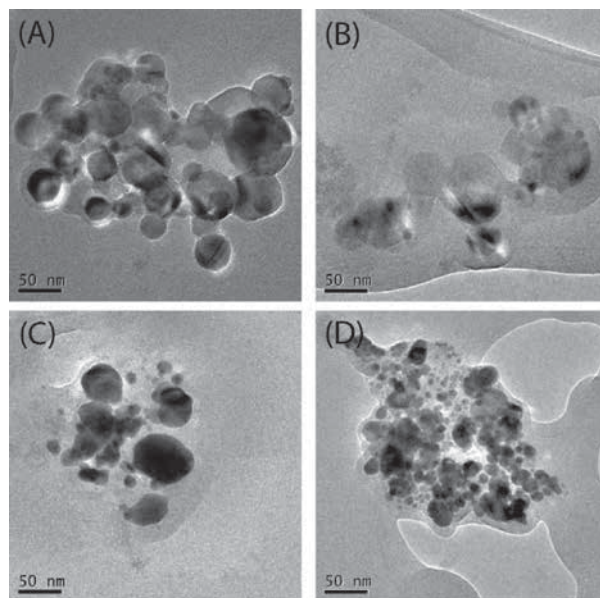


Figura 7. A), B), C) y D) Se muestran micrografías en TEM de Nanopartículas de Ag-TiO₂.

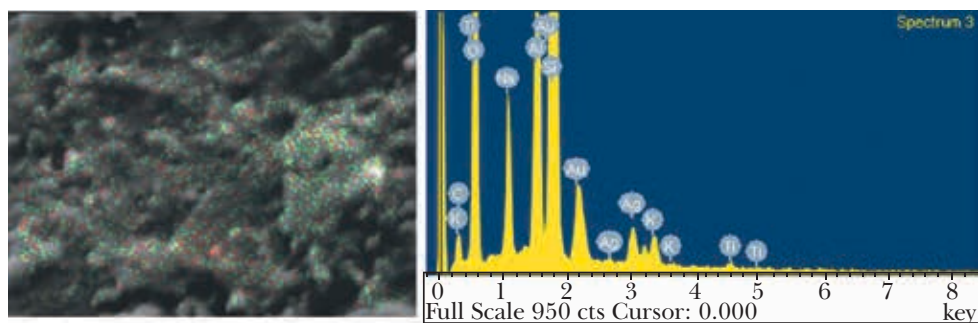


Figura 8. Mapeo químico elemental Ti(Rojo)|Ag(Verde)|sobre Al₂O₃ y determinación de la composición química de las nanopartículas mediante SEM-EDS.

Pruebas microbiológicas

Las muestras preparadas con nanopartículas de Ag, TiO₂ y Ag-TiO₂ sobre Al₂O₃ presentaron un efecto bactericida considerable, el cual se puede observar mediante la formación del halo inhibitorio. Éste se presenta en ambos microorganismos *E. coli* y *S. aureus*, Gram (+) y Gram (-), respectivamente; este halo inhibitorio lo podemos contrastar en las figuras 9 y 10 con respecto al bracket control (a).

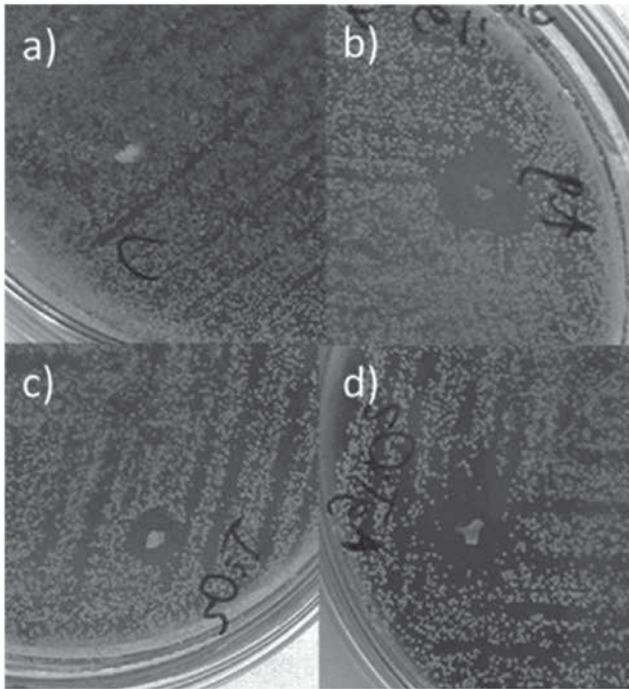


Figura 9. Muestra de los halos inhibitorios de los brackets sobre *E. coli*: a) bracket control, b) bracket con AgNPs, c) bracket con nanopartículas de TiO₂ y d) bracket con Ag-TiO₂.

El halo inhibitorio generado por las nanopartículas de TiO₂ tanto para *E. coli* como para *S. aureus* es apreciable. Sin embargo, en ambos microorganismos se observa que el halo inhibitorio es mayor para AgNPs y Ag-TiO₂. Se puede apreciar entonces la influencia de las AgNPs en el compuesto Ag-TiO₂ en el efecto bactericida.

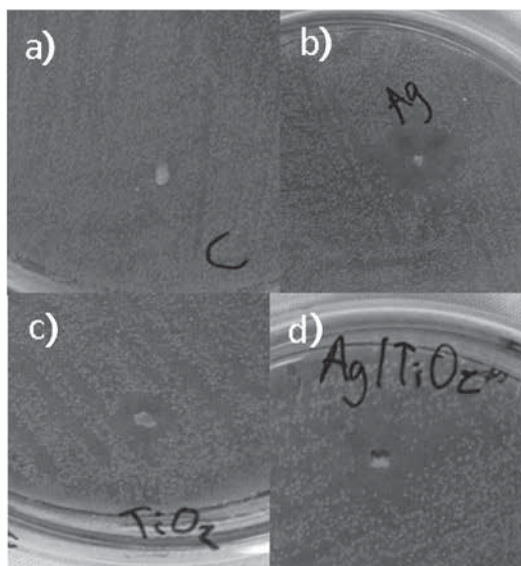


Figura 10. Muestra de los halos inhibitorios de los brackets sobre *S. aureus*: a) bracket control, b) bracket con AgNPs, c) bracket con nanopartículas de TiO_2 y d) bracket con Ag-TiO_2 .

CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanopartículas de Ag , TiO_2 y Ag-TiO_2 sobre la superficie de Al_2O_3 por métodos simples y de bajo costo. Para la síntesis de AgNPs, se obtuvieron mejores resultados modificando la superficie del soporte (Al_2O_3) con ácido oleico. En la síntesis de TiO_2 , se encontró que las nanopartículas de TiO_2 pueden anclarse al soporte con sólo sumergirlo en nanopartículas de TiO_2 . Por último, para las nanopartículas del compuesto híbrido Ag-TiO_2 , el SDS realizó su función de agente surfactante, lo que permitió que las nanopartículas de Ag-TiO_2 se encontraran dentro de la escala nanométrica y con una buena distribución sobre la superficie del bracket de Al_2O_3 .

REFERENCIAS

Addamo, M.; Augugliaro, V.; Paola, A. D.; García-López, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Molinari, R.; Palmisano, L. y Schiavello, M. (2004). "Preparation, Characterization, and Photoactivity of Polycrystalline Nanostructured TiO_2 Catalysts", *J Phys Chem B*, vol. 108, núm. 10, pp. 3303-3310.

- Alok, Girish Shaha; Pradeep Chandra Shettyb; C. S. Ramachandrac; N. Sham Bhatb y S. M. Laxmikanthb (2011). "In Vitro Assessment of Photocatalytic Titanium Oxide Surface Modified Stainless Steel Orthodontic Brackets for Antiadherent and Antibacterial Properties Against *Lactobacillus Acidophilus*", *Angle Orthod*, vol. 81, núm. 6, pp. 1028-1035.
- Andersson, M.; Osterlund, L.; Ljungstrom, S. y Palmqvist, A, (2002). "Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO₂ by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol", *J Phys Chem B*, vol. 106, núm. 41, pp. 10674-10679.
- Anindita Mukhopadhyay, Sujit Basak, Jugal Kishore Das, Samar Kumar Medda, Krishnananda Chattopadhyay y Goutam De (2010). "Ag-TiO₂ Nanoparticle Codoped SiO₂ Films on ZrO₂ Barrier-Coated Glass Substrates with Antibacterial Activity in Ambient Condition", *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 2, núm. 9, pp. 2540-2546.
- Bala, T.; Armstrong, G.; Laffir, F. y Thornton, R. (2011). "Titania-Silver and Alumina-Silver Composite Nanoparticles: Novel, Versatile Synthesis, Reaction Mechanism and Potential Antimicrobial Application", *J Colloid and Interface Science*, vol. 356, núm. 2, pp. 395-403.
- Bauer, A. W., Kirby, W. M., Sherris, J. C. y Turck, M. (1966). "Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Disk Method", *Am J Clin Pathol*, vol. 45, núm. 4, pp. 493-496.
- Choi, J. Y., Kim, K. H., Choy, K. C., Oh, K. T. y Kim, K. N. (2007). "Photocatalytic Antibacterial Effect of TiO₂ Film Formed on Ti and TiAg Exposed to *Lactobacillus acidophilus*", *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 80, núm. 2, pp. 353-359.
- F. Özyildiz, M. Güden, A. Uzel, I. Karaboz, O. Akil y H. Bulut, (2010). "Antimicrobial Activity of TiO₂-Coated Orthodontic Ceramic Brackets against *Streptococcus Mutans* and *Candida albicans*", *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, vol. 15, núm.4, pp. 680-685.
- Funakoshi, K. y T. Nonami, (2007). "Photocatalytic Treatments on Dental Mirror Surfaces Using Hydrolysis of Titanium Alkoxide", *J Coatings Tech Res*, vol. 4, núm. 3, pp. 327-333.
- Jain, P. y Pradeep, T. (2005). "Potential of Silver Nanoparticle-Coated Polyurethane Foam as an Antibacterial Water Filter", *Biotechnol Bioeng*, vol. 90, núm. 1, pp. 59-63.
- Jung-Yoon Choi, Chooryung Judi Chung, Keun-Taek Oh, Yoon-Jeong Choi y Kyung-Ho Kim (2009). "Photocatalytic Antibacterial Effect of TiO₂ Film of TiAg on *Streptococcus Mutans*", *The Angle Orthodontist*, vol. 79, núm. 3, pp. 528-532.

- Ki Do Kim, Dae Nam Han, Jae Bok Lee y Hee Taik Kim (2006). "Formation and Characterization of Ag-Deposited TiO₂ Nanoparticles by Chemical Reduction Method", *Scripta Materialia*, vol. 54, núm. 2, pp. 143-146.
- Klabunde, Kenneth J (2001). *Nanoscale Materials in Chemistry*. EU: Wiley-Interscience.
- Lok, C. N., Ho, C. M., Chen, R., He, Q. Y., Yu, W. Y., Sun, H., Tam, P. K., Chiu, J. F. y Che, C. M. (2006). "Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles", *J Proteome Res*, vol. 5, núm. 4, pp. 916-924.
- Mi-Jin Chun, Eunju Shim, Eun-Hee Kho, Keum-Joo Park, Jarang Jung, Jin-Man Kim, Byunghoon Kim, Ki-Heon Lee, Dong-Lyun Cho, Dong-Hoon Bai, Syng-Ill Lee, Hyeon-Shik Hwang y Seung-Ho Ohk (2007). "Surface Modification of Orthodontic Wires with Photocatalytic Titanium Oxide for its Antiadherent and Antibacterial Properties", *The Angle Orthodontist*, vol. 77, núm. 3, pp. 483-488.
- Mogyorosi, K.; Dekany, I.; Fendler, H. J. (2003). "Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles", *Langmuir*, vol. 19, núm. 7, pp. 2938-2946.
- Moreno, B., Caraballo, M., Jurado, J. R. y Chinarro, E. (2009). "Una revisión del uso del TiO₂ en terapias e ingeniería tisular", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 48, núm. 6, pp. 321-328.
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Tapia, J. y Yacaman, M. J. (2005). "The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles", *Nanotechnology*, vol. 16, núm. 10, pp. 2346-2353.
- Panacek, A., Kvittek, L., Pucek, R., Kolar, M., Vecerova, R., Pizurova, N., Sharma, V. K., Nevecna, T. y Zboril, R. (2006). "Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and their Antibacterial Activity", *J Phys Chem B*, vol. 110, núm. 33, pp. 16248-16253.
- Peng, H., Li, J., Li, S. S. y Xia, J. B. (2008). "First-Principles Study on Rutile TiO₂ Quantum Dots", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, núm. 36, pp. 13964-13969.
- Schubert, Ulrich (2000). *Synthesis of Inorganic Materials*. Alemania: Wiley-VCH, pp. 311-314.
- Shrivastava, S., Bera, T., Roy, A., Singh, G., Ramachandrarao, P. y Dash, D. (2007). "Characterization of Enhanced Antibacterial Effects of Novel Silver Nanoparticles", *Nanotechnology*, vol. 18, núm. 22, pp. 1-9.
- Siqueira, J. F. y B. H. Sen (2004). "Fungi in Endodontic Infections", *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, vol. 97, núm. 5, pp. 632-641.
- Sondi, I. y Salopek-Sondi, B. (2004). "Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on *E. coli* as a Model for Gram-Negative Bacteria", *J Colloid Interface Sci*, vol. 275, núm. 1, pp. 177-182.

- Suketa, N., Sawase, T., Kitaura, H., Naito, M., Baba, K., Nakayama, K. y Atsuta, M. (2005). "An Antibacterial Surface on Dental Implants, Based on the Photocatalytic Bactericidal Effect", *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, vol. 7, núm. 2, pp. 105-111.
- Wilson, Michael (2002). *Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies*. EU: Ed. Chapman and Hall/CRC, pp. 4-17.
- Yoon, K. Y., Byeon, J. H., Park, J. H., Hi, J. H., Bae, G. N. y Hwang, J. (2008). "Antimicrobial Characteristics of Silver Aerosol Nanoparticles against *Bacillus Subtilis* Bioaerosols", *Environmental Engineering Science*, vol. 25, núm. 2, pp. 289-294.
- Zhu, X., Kim, K., Ong, J. L. y Jeong, Y. (2001). "Surface Analysis of Anodic Oxide Films Containing Phosphorus on Titanium", *Int J Oral Maxillofac Implants*, vol. 17, núm. 3, pp. 331-336.

CAPÍTULO 6

CARACTERIZACIÓN DE MICROENCAPSULADOS DE ACEITE ESENCIAL DE COCO Y SUS EMULSIONES PRECURSORAS

*José Francisco Barrera Pichardo^a, César Pérez Alonso^a,
Víctor Sanchez Mendieta^a y Eduardo Jaime Vernon Carter^b*

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los países ubicados entre los trópicos son países con grados de desarrollo muy bajos. Sus economías están basadas en los sectores primarios; es decir, son productores de bienes básicos, pero carecen o es muy pobre su infraestructura para poder darle a sus productos un valor agregado. Los países latinoamericanos, entre ellos el nuestro, son considerados en la parte agrícola economías de postre, ya que su producción agrícola, particularmente los frutos, es exportada prácticamente en su forma natural con muy poco o sin algún valor agregado.

Para lograr un crecimiento económico, estos países deben generar una infraestructura para transformar su producción básica a productos con características específicas, de buena calidad y con un alto valor agregado, que les permita competir en un mercado cada vez más globalizado. De ahí la importancia de vincular la investigación con el sector agrícola e industrial para el desarrollo de nuevas tecnologías con las que se logre un mejor manejo y aprovechamiento de las materias primas producidas.

México es el quinto país productor de coco en el mundo, cubriendo un segmento de mercado equivalente a 3.78 %. La producción de aceite esencial de coco ha presentado un incremento favorable durante los últimos años. En 2011, las exportaciones de este aceite alcanzaron un valor de 806 millones de dólares

^a Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan esq. Paseo Colón S/N, CP 50120, Toluca, Estado de México, México.

^b Departamento de BT e IPH, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco #186, CP 09340, México, Ciudad de México, México.

(USD), ubicando al país como el quinto país exportador de aceite de coco hacia Estados Unidos con una participación de 4.04% (FAOSTAT, 2014). En México, los principales estados productores de coco son Guerrero, Tabasco, Michoacán, Colima, Veracruz, Oaxaca y Chiapas, y la transformación de este fruto a productos con un alto valor (como el aceite, el agua, entre otros) es posible.

Además, México posee una gran diversidad biológica, fuente potencial de biomateriales susceptibles de emplearse ventajosamente como emulsificantes y materiales de pared para emulsiones y microencapsulados de ingredientes alimenticios, en sustitución de productos de importación, lo cual es una tendencia a nivel mundial. Bouyer *et al.* (2013) sugieren que con la sustitución de estabilizadores y emulsificantes sintéticos por biopolímeros naturales como polisacáridos y proteínas es posible alcanzar un desarrollo sustentable.

Por otra parte, puede hacerse uso de la capacidad instalada existente en el país y establecerse condiciones adecuadas de preparación de microcápsulas mediante secado por aspersión, aprovechando las ventajas tecnológicas y económicas de este tipo de secado, además de permitir la obtención de productos estables, funcionales y de menor costo en comparación con otras técnicas de encapsulación.

Para que el desarrollo de un producto sea útil, no sólo se requiere obtener un producto funcional y económicamente viable; también se necesita entender los mecanismos por los que ésta mejora funcional se da. En este capítulo se explica la importancia y funcionalidad de mezclas de biopolímeros empleados como emulsificantes y materiales de pared, para emulsiones y microencapsulados de aceite esencial de coco. Para ello, se realizan estudios reológicos a las emulsiones precursoras de las microcápsulas así como análisis de estabilidad térmica de los microencapsulados.

En la actualidad, un gran número de consumidores se preocupa no solamente por el sabor de sus alimentos, sino que busca que sean de alta calidad, baratos y saludables (Chung *et al.*, 2014). Es por esto que la industria alimentaria está enfocada en cumplir con las expectativas de los consumidores, quienes buscan también que los productos tengan una vida de anaquel prolongada y que sean económicamente viables, por lo que se está trabajando continuamente en la generación de conocimientos en la encapsulación de saborizantes (Madene *et al.*, 2006) y en la relación entre las propiedades funcionales y estructurales de emulsiones alimenticias (Chung *et al.*, 2014).

Los aceites esenciales reciben su nombre de la planta de la cual son extraídos (aceite esencial de coco, aceite esencial de limón, aceite esencial de oliva, etc.). Para obtenerlos de la fuente natural, se utilizan principalmente dos métodos, la destilación por arrastre de vapor y la extracción, que puede ser por presión en frío o mediante disolventes.

La mayor parte de la producción de aceites esenciales se emplea en el sector alimentario en áreas como confitería, pastelería, rellenos, margarinas, glaseados, y como condimentos de productos industrializados, representando aproximadamente 60 %, según datos de la Secretaría para Agricultura Extranjera del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA FAS). Cerca de 30 % de la producción se emplea en el sector industrial como componente de fragancias, cosméticos, perfumes, así como en la elaboración de jabones y cremas de afeitar (Adamiec y Kalemba, 2006), y como biodiesel (Zanuttini *et al.*, 2014) u otros biocombustibles (Cloin, 2007).

Estos aceites esenciales son mezclas de varias sustancias químicas sintetizadas por plantas y animales. Están constituidos principalmente por terpenoides volátiles formados por unidades de isopreno unidas en estructuras monoterpenoides (10 carbonos) y sesquiterpenoides (15 carbonos), responsables de proporcionar un aroma característico. Las sustancias responsables del olor suelen poseer en su estructura química grupos funcionales como aldehídos, cetonas, ésteres, etc. (Judd *et al.*, 2002).

Los aceites esenciales son muy concentrados, por lo que sólo se necesitan cantidades del orden de miligramos para lograr el efecto deseado; asimismo, muestran una importante variedad de aplicaciones en la industria alimentaria, cosmética, farmacéutica, entre otras, debido a sus características y propiedades. Por ejemplo, el aceite de *Thaumatococcus daniellii* contiene ácido oleico, que favorece el desarrollo y la supervivencia de las neuronas (Abiodun *et al.*, 2014); los aceites de menta y lavanda poseen propiedades antioxidantes (Cherrat *et al.*, 2014), al igual que el aceite de orégano (Olmedo *et al.*, 2014); Hsiu-Fang *et al.* (2014) reportan efectos antidiabéticos en 29 aceites esenciales.

El consumo y comercio de aceites vegetales presentó un crecimiento de 6.36 millones de toneladas a finales de 2006 y de hasta 7.8 millones en 2009, según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO) (FAOSTAT, 2010). El Banco Mexicano para el Comercio Exterior (Bancomext) prevé que continuará aumentando alrededor de 3 % anual (Bancomext, 2014). En México, la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (Sagarpa) reportó que en 2013 se alcanzó un nivel de producción de 189,300 toneladas métricas (Sagarpa, 2014), lo que representó un crecimiento de 14 % respecto al año anterior.

El aceite de coco (*Cocos nucifera* L.) es uno de los cuatro aceites con mayor demanda y utilización a nivel mundial. Estados Unidos y la Unión Europea importan más de 60 % de la producción mundial de aceite de coco (FAOSTAT, 2014). Durante 2011, los países miembros de la Unión Europea (UE) importaron aceite

de coco por un valor superior a 1,530 millones de USD, mientras que Estados Unidos lo hizo por un valor superior a 1,039 millones de USD.

El aceite de coco es un aceite vegetal conocido también como mantequilla de coco; es una sustancia que contiene cerca de 90 % de ácidos saturados. Sus principales componentes son el ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico (Parfane *et al.*, 2013; Tàngsuphoom y Coupland, 2005).

Una desventaja que presentan los aceites esenciales es su inestabilidad: son volátiles, frágiles y alterables con la luz. Por ello es importante el empleo de técnicas de encapsulación para protegerlos, conservarlos y prolongar su vida útil, logrando con ello que no pierda sus propiedades funcionales. También se emplea la encapsulación para un mejor manejo del producto, en lugar de manejar líquidos se emplean sólidos para disminuir costos de transportación. En la industria alimentaria, farmacéutica, cosmética, de salud y en la petroquímica secundaria, una tecnología de uso común es la microencapsulación.

La microencapsulación de ingredientes alimenticios se emplea por razones que incluyen la protección contra factores ambientales (humedad, luz, oxígeno, ácido), prevenir su evaporación, protección contra aromas, mejorar su estabilidad durante su procesamiento o uso, lograr una liberación controlada del material encapsulado y obtener polvos que fluyan libremente, que no se apelmacen y que sean fácilmente mezclables con otros ingredientes secos (Martins *et al.*, 2014; Kashappa y Hyun, 2005; Shahidi y Han, 1993).

Existen varias técnicas de microencapsulación que se pueden clasificar en tres grupos de acuerdo con el tipo de método de preparación (Madene *et al.*, 2006; Shahidi y Han, 1993):

- Métodos físicos, secado por aspersión y lecho fluidizado
- Métodos químicos, inclusión molecular y polimerización interfacial
- Métodos fisicoquímicos, coacervación y separación de fase orgánica

En México, el secado por aspersión es la técnica comúnmente usada en la industria alimentaria, misma que se aplica en la producción de bebidas en polvo, leche en polvo, café instantáneo, producción de maltodextrinas, sucedáneos de leche, etcétera.

En cuanto a la tecnología de microencapsulación, la gran mayoría está dirigida a la encapsulación de sabores y colorantes (Carneiro *et al.*, 2013). Una microcápsula puede definirse como una estructura o membrana protectora que recubre un material activo o incrustado en ella. La membrana protectora o material de barrera es comúnmente de origen polimérico (Hogan *et al.*, 2001). La funcionalidad del material activo encapsulado y las propiedades fisicoquímicas de la mi-

croscápsula quedan en función de las propiedades y estructura de esta membrana protectora, las que a su vez dependen de la interacción entre los biopolímeros y otros ingredientes que lo constituyen y de los mecanismos difusivos que puedan darse a través de ésta.

Una encapsulación adecuada para aceites esenciales depende principalmente del agente encapsulante, por lo que la selección de estos materiales está en función de la naturaleza química de los componentes del sabor, del proceso de encapsulación y del uso que se le dé a las microcápsulas, por ejemplo, si las cápsulas contienen saborizantes y si éstas serán adicionadas a alimentos. Un requisito fundamental es que el material de la pared debe ser comestible, inerte a los componentes del sabor y a los componentes del alimento, no tóxico y libre de olores fuertes (Augustin *et al.*, 2001).

El material de pared (encapsulante) ideal debe tener las siguientes características: (Shahidi y Han, 1993) buenas propiedades reológicas a altas concentraciones y fácil manipulación durante el proceso de encapsulación; capacidad de dispersar y emulsificar el material activo y estabilizar la emulsión producida; no debe reaccionar con el material a ser encapsulado durante el proceso y/o durante un almacenamiento prolongado; capacidad de retener material activo dentro de su estructura durante el proceso y/o durante un almacenamiento prolongado; liberación completa del disolvente o de otros materiales usados durante el proceso de encapsulación, durante el secado u otras condiciones de desolventación; capacidad de proveer máxima protección al material activo contra las condiciones ambientales (calor, luz, humedad, etc.); solubilidad en disolventes aceptados por la industria alimentaria (agua, etanol, etc.); no reaccionar químicamente con el material activo; capacidad de cubrir las propiedades especificadas o deseadas de solubilidad de la cápsula; propiedades de liberación del material activo, y ser económico.

El proceso de encapsulación por secado por aspersion comienza con la preparación de una emulsión. Comúnmente, las emulsiones se clasifican como del tipo aceite en agua (O/W) en la cual el aceite es la fase dispersa y el agua la fase continua (Chung *et al.*, 2014; Ré, 2006, 1998). Primero, los materiales de pared se diluyen en un disolvente y a continuación se agrega el material activo que es inmisible (si se trata de un líquido) o insoluble (en caso de un sólido) en el disolvente. Un mezclado vigoroso genera la emulsión o suspensión. Una emulsión estable depende del uso de elementos anfífilicos, cuya función no sólo es formar la emulsión, sino también mejorar su estabilidad (Chung y McClements, 2014). Las gomas utilizadas poseen esa característica, misma que no presenta la malto-dextrina, razón por la cual no produce por sí misma emulsiones.

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables y tienen una tendencia natural a romperse a través de distintos mecanismos como la flocula-

ción, coalescencia, cremado, entre otros (Chung *et al.*, 2014). En productos alimenticios, la estabilidad de emulsiones es de suma importancia para mantener sus propiedades durante toda la vida de anaquel. Para mejorar su estabilidad y prevenir la coalescencia de las gotas durante el proceso de secado, la emulsión al final deberá tener pequeñas gotas del material activo. La distribución del tamaño volumétrico de las gotas que conforman la emulsión es amplia y depende de parámetros emulsificantes como la relación entre el material emulsificante y el material emulsificado, de la relación de fase volumétrica y de los agentes emulsificantes empleados (gomas, maltodextrinas, proteínas, almidones, etc.). En trabajos de emulsión de aceites, se han encontrado tamaños que van desde 1 hasta 15 mm (Beristain *et al.*, 2002; Rodríguez Huevo *et al.*, 2004). Cabe reiterar que la finalidad es formular emulsiones con tamaños de gota lo más pequeños posibles para obtener una emulsión estable.

El siguiente paso en la preparación de microcápsulas es el secado por aspersión, que es por definición la transformación de un fluido a un sólido seco por medio de la aspersión de la alimentación dentro de un medio de secado caliente (Vidovic *et al.*, 2014; Carvalho *et al.*, 2014). Es una operación de proceso continuo que involucra atomización del fluido, mezclado de rocío y aire, evaporación del disolvente y separación de productos (Kashappa y Hyun, 2005). Las partículas secas consisten en matrices secas en las cuales el material del núcleo está mantenido en una microdispersión (King, 1995).

Una microencapsulación exitosa, mediante secado por aspersión, debe garantizar una alta retención del material encapsulado en el núcleo y muy poco en la superficie (Carneiro *et al.*, 2014). La retención del material encapsulado está íntimamente ligada a la estructura química y grosor de la matriz, tamaños de poros resultantes, integridad superficial de las microcápsulas, y al grado de interacción resultante entre el material encapsulado y la matriz.

Los principales agentes encapsulantes utilizados en combinación con la técnica de secado por aspersión han sido las gomass (arábiga, mezquite, guar, gelana, etc.), los almidones modificados y las maltodextrinas (Carneiro *et al.*, 2014; Vidovic *et al.*, 2014; Carvalho *et al.*, 2014; Pérez-Alonso *et al.*, 2008; Beristain *et al.*, 2002; Shahidi y Han, 1993; Kenyon, 1995). La goma arábica, históricamente, ha sido el agente microencapsulante más extensamente utilizado en la técnica de secado por aspersión debido a sus magníficas propiedades de retención de aceites, de formación de películas y de vida de anaquel que le provee a los materiales encapsulados. Ali *et al.* (2013) resaltan la protección que ofrece la goma arábica a los agentes antioxidantes del tomate; sin embargo, su uso se ha vuelto cada vez más inconveniente por constantes problemas de suministro debido a guerras

y sequías en las zonas productoras, y al incremento estratosférico en su precio (Kenyon, 1995; King, 1995).

Por otro lado, las maltodextrinas carecen de propiedades lipofílicas, por lo que constituyen pésimos agentes emulsificantes y tienen una baja capacidad de retención de aceites, aunque brindan una buena protección al aceite que logran encapsular en combinación con otros compuestos (Carneiro *et al.*, 2013; Vidovic *et al.*, 2014; Krishnan *et al.*, 2005; Kenyon, 1995).

La microencapsulación mediante secado por aspersión en productos para consumo humano directo limita el uso de materiales poliméricos formadores de barrera, ya que éstos deben estar aprobados por las agencias de salud (Amrita *et al.*, 1999). Con el surgimiento constante de nuevos biopolímeros con propiedades funcionales mejoradas y por motivos económicos, son escasos los desarrollos tecnológicos que contemplan el uso de tan sólo un biopolímero para conformar el material de pared. La tendencia es usar mezclas de biopolímeros que permitan lograr con mayor facilidad la protección del material que se pretende encapsular (Carneiro, 2013; Vaidya *et al.*, 2006; Rodríguez-Huezo *et al.*, 2004; Kagami *et al.*, 2003).

MATERIALES

Los agentes encapsulantes empleados en este trabajo son la goma arábiga (GA), que es un aditivo alimenticio ampliamente usado en las industrias alimenticia y farmacéutica, obtenido como un exudado arbóreo proveniente de los países africanos de la región del Sáhel. Es un polisacárido altamente ramificado donde 93 % de su estructura está asociada a un núcleo de carbohidratos (Nie, 2013). La goma arábiga contiene D-ácido glucurónico, L-ramnosa, D-galactosa y L-arabinosa, con 2 a 5% de proteína, resultando en una mezcla de complejos arabino-galactana-proteína. La pequeña cantidad de proteína que contiene la goma es la responsable de que este biopolímero tenga excelentes propiedades como agente emulsionante y estabilizante. El peso molecular promedio de la goma arábiga es de 5.8×10^5 Da (Dickinson, 2003).

La goma de mezquite (GM) es una sal neutra de un polisacárido ramificado de naturaleza acídica formado por un núcleo de residuos de β -D-residuos de galactosa, constituyendo un esqueleto de uniones (1,3) y ramificaciones (1,6) que contiene L-arabinosa (formas cíclicas de piranosa y furanosa), L-ramnosa, β -D-glucuronato y 4-O-metil- β -D-glucuronato como azúcares simples o cadenas laterales de oligosacáridos. También contiene una pequeña cantidad de proteína (0.7-5.8 %) ubicada en la parte central de la estructura primaria completa (Orozco-Villafuerte *et al.*, 2003). De igual forma que la goma arábiga, esta canti-

dad de proteína es la responsable de sus propiedades como agente emulsificante y estabilizante.

La GM y la GA comparten muchas propiedades fisicoquímicas, son altamente solubles en agua y forman estructuras globulares compactas, lo que les permite actuar como emulsificantes y estabilizadores, ya que pueden reducir la tensión superficial sin generar un incremento importante en la viscosidad (López-Franco *et al.*, 2012).

Las maltodextrinas (MD) son polisacáridos nutritivos no dulces que consisten de α -(1 \rightarrow 4)-D-glucosa. Un ejemplo de ellos son los almidones parcialmente hidrolizados. Para ser llamadas maltodextrinas, deben tener un equivalente de dextrosa (DE) con un valor <20 . Si DE es ≥ 20 , ellas se llaman sólidos de jarabe de maíz (Shahidi y Han, 1993).

El aceite esencial de coco a utilizar es un producto natural mexicano que tiene un mercado potencial de exportación; este aceite está constituido principalmente por ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico (Tangsuphoom y Coupland, 2005).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con la maltodextrina, goma de mezquite y goma arábiga se realiza un diseño experimental de simple centroide (Simplex Centroid) (Pedroza-Islas *et al.*, 1999), utilizando el paquete estadístico STATISTICA versión 6.0, con el que se diseñarán las mezclas de biopolímeros.

Se formulan emulsiones aceite en agua (O/W) con el aceite esencial de coco, empleando como agentes emulsificantes todas las mezclas de biopolímeros arrojadas por el diseño experimental de simple centroide, y variando las relaciones de material de pared a material encapsulado (2:1 y 4:1) con una fracción volumétrica de la fase dispersa (ϕ O/W) de 0.10, teniendo un total de 200 g de emulsión.

El procedimiento consiste en que la fase oleosa (O) es añadida gota a gota a la fase acuosa (W) y emulsificada con un homogeneizador Ultra-Turrax T50 basic (IKA[®]-WERKE Works Inc., Wilmington, NC, E.U.A.) a una velocidad de 5800 r.p.m. durante 10 min, con un baño de hielo para mantener la emulsión a 30 °C (Rodríguez-Huezo *et al.*, 2004).

Por medio de un analizador de partículas Malvern serie 2600, se determina el diámetro medio volumétrico $D_{4,3}$, el cual se toma como parámetro para estudiar el efecto que tiene la concentración de biopolímero a través del tiempo sobre las emulsiones con el objeto de tener emulsiones estables cinéticamente (Ré, 2006; Dickinson, 2003).

La morfología de las emulsiones O/W se caracteriza en función de la distribución y el tamaño de las gotas, las cuales se monitorean mediante un analizador de imágenes que contiene un software Image-Pro plus (Media Cybernetics, Silver Spring, Md., E.U.A.) versión 2.0, acoplado a un microscopio óptico triocular (modelo MCA Motic) y una cámara digital Moticam 2300 con Filmless Zoom.

Se llevan a cabo mediciones oscilatorias dinámicas con un Reómetro Dinámico de Corte Physica DSR 4000 (Physica Messtechnik, Stuttgart, Alemania) con una geometría de cilindros concéntricos. Se realizan barridos de amplitud de 0.01 a 100 % de deformación a 1 Hz para determinar el módulo de almacenaje (G') y el módulo de pérdida (G'') con el software que tiene el equipo de reología. Gráficos de G' vs. % deformación y G'' vs. % deformación se elaboran mediante el paquete Origin Scientific Graphing and Analysis versión 7.0 (Origin Lab Co., Northampton, MA, E.U.A.) para determinar la regiones viscoelásticas lineales y no-lineales.

Para formar las microcápsulas, las emulsiones O/W se secan en un secador por aspersion a diferentes temperaturas del aire a la entrada y diferentes presiones de atomización para encontrar las condiciones más apropiadas para llevar a cabo la formación de microcápsulas.

La estructura de las microcápsulas se determina colocando una muestra en un portamuestras de microscopía electrónica de barrido, usando una cinta adhesiva por ambos lados (Ted Pella, Redding, Calif., E.U.A.) para examinar su estructura superficial. Las muestras son recubiertas con oro (Rosenberg y Young, 1993) en un Fine Coat Ion Sputter JFC 1100 (JEOL Ltd., Akishima, Japón). La morfología se estudia con un microscopio electrónico de alto vacío JEOL a 25 kV.

Se determina la estabilidad térmica oxidativa del aceite esencial de coco, del material de pared y de las microcápsulas en función del espesor de la pared (Pérez-Alonso *et al.*, 2008) por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) no isotérmico en régimen dinámico empleando un calorímetro TA Instruments modelo 2010 (New Castle, DE, USA), haciendo un barrido desde 30 °C hasta los 230 °C (o hasta 400 °C de ser necesario), aplicando rampas de calentamiento de 4, 6, 8 y 10 °C min⁻¹ y usando un flujo de oxígeno de 25 cm³ min⁻¹. Las pruebas se hacen por duplicado.

RESULTADOS

Como resultado del diseño, se obtienen 10 diferentes mezclas, tres de biopolímeros puros y siete mezclas, de las cuales tres son binarias y cuatro ternarias, mismas que se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1
Mezclas resultantes del diseño experimental. GA: goma arábiga;
GM: goma de mezquite; MD: maltodextrinas

<i>Material de pared o mezcla</i>	<i>GA (%)</i>	<i>GM (%)</i>	<i>MD (%)</i>
GA	100		
GM		100	
MD			100
GA-GM	50	50	
GA-MD	50		50
GM-MD		50	50
GA-GM-MD	33.33	33.33	33.33
GA-GM-MD	66	17	17
GA-GM-MD	17	66	17
GA-GM-MD	17	17	66

La preparación de la emulsión es el primer paso involucrado en el proceso de encapsulación por secado por aspersión. El proceso inicia con la disolución de los biopolímeros (materiales de pared) en el disolvente (agua). Ya con la disolución preparada, se agrega a continuación el material activo que es inmisible (el aceite de coco) en el disolvente. Un mezclado vigoroso, mediante el homogeneizador, genera la emulsión. Se busca que la emulsión formulada tenga tamaño de gotas pequeño para tener estabilidad y prevenir la coalescencia de las mismas durante su almacenamiento y el proceso de secado. A partir de las mezclas de biopolímeros, se decidió emplear dos diferentes cantidades de biopolímeros para tener relaciones de material de pared a material encapsulado de 2:1 y 3:1, con lo que se prepararon 18 tipos de emulsiones aceite-en-agua (O/W) de las 20 esperadas, nueve de ellas con relaciones de material de pared a material encapsulado de 2:1 y las otras nueve con relación 3:1 de material de pared a material encapsulado. Las dos faltantes corresponden a las emulsiones de maltodextrina pura, que por sí sola no formó las emulsiones.

Una vez preparadas, se monitorea cada emulsión empleando un sistema de análisis de imágenes que contiene un software Image-Pro plus (Media Cybernetics, Silver Spring, Md., E.U.A.) versión 2.0, acoplado a un microscopio óptico triocular (modelo MCA Motic) y una cámara digital Moticam 2300 con Filmless Zoom. A continuación, en la Figura 2 se muestra una imagen correspondiente a la emulsión con relación 2:1 de material de pared a material encapsulante con mezcla GM50-GA50.

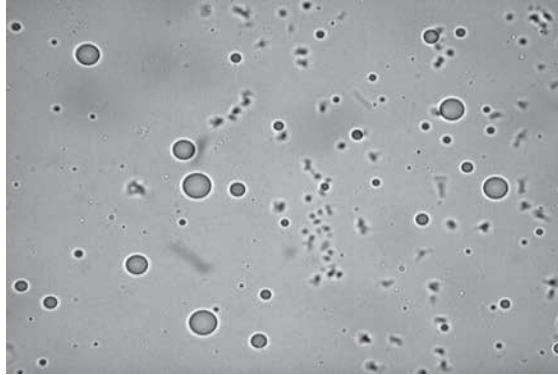


Figura 1. Fotografía emulsión GM50-GA50 relación 2:1.

Pueden distinguirse gotas uniformes y sin presencia de coalescencia. El área superficial promedio de gota ($D_{3,2}$) de las emulsiones (O/W) se mide empleando un analizador de tamaño de partícula y gota Malvern serie 2600 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Reino Unido). La Figura 2 muestra la distribución de tamaño de partícula para la emulsión con relación 2:1 de material de pared a material encapsulante con mezcla GM50-GA50.

Las mediciones del área superficial promedio de gota ($D_{3,2}$) muestran distribuciones uniformes unimodales en un intervalo de 0.679 hasta 1.353 μm para las nueve emulsiones con relación 2:1. La Tabla 2 presenta los resultados, mientras la Tabla 3 muestra la comparación de los diámetros de las mezclas binarias en las dos relaciones de material de pared a material encapsulante.

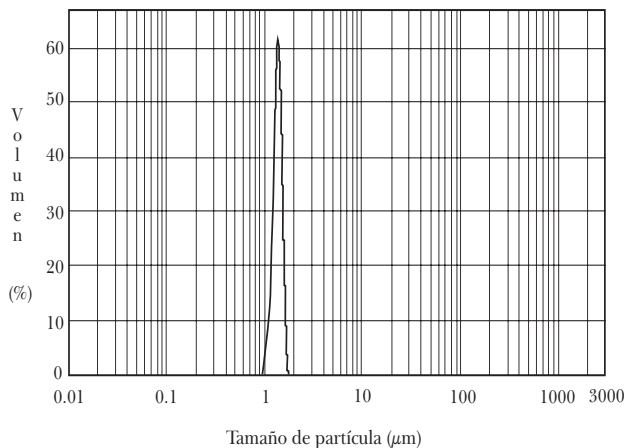


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula para la mezcla GM50-GA50 relación 2:1.

Tabla 2
Área superficial promedio emulsiones 2:1

<i>Muestra</i>	<i>Área superficial promedio μm</i>
GA100	1.239
GM100	1.222
GA50-GM50	1.353
GA50-MD50	0.681
GM50-MD50	1.353
GA33-GM33-MD33	1.215
GA66-GM17-MD17	0.680
GA17-GM66-MD17	0.683
GA17-GM17-MD64	0.679

Tabla 3
Área superficial promedio emulsiones binarias 2:1 y 3:1

<i>Área superficial promedio</i>	<i>GM50-GA50</i>		<i>GM50-MD50</i>		<i>GA50-MD50</i>	
	<i>2 a 1</i>	<i>3 a 1</i>	<i>2 a 1</i>	<i>3 a 1</i>	<i>2 a 1</i>	<i>3 a 1</i>
<i>D [3, 2] μm</i>	1.3525	0.341	0.6805	0.3045	0.6805	0.3105

Puede observarse en esta última tabla cómo el área superficial es por lo menos 50 % menor en las emulsiones 3:1.

Posteriormente, con el fin de determinar la estabilidad de las emulsiones ante procesos deteriorativos, se mide el índice de cremado (IC), para lo cual se toman 40 mL de emulsión que se colocan en un tubo de ensaye de 15 mm de diámetro interno y 125 mm de altura; las muestras se mantienen a temperatura ambiente. El índice de cremado se determina midiendo la altura de la capa opaca (capa superficial, H_1) y la altura de la capa semitransparente, H_2 ; la altura total de la emulsión es:

$$H_3 = H_1 + H_2$$

y se calcula como un porcentaje:

$$IC = 100 \frac{H_1}{H_3}$$

Las emulsiones con relación 3:1 son más estables, ya que el inicio del proceso de cremado se presenta, en la menos estable de éstas (GA50-MD50), cinco días después de su preparación, mientras que en la más estable (GA50-GM50) el cremado inicia 19 días después.

Posteriormente, las emulsiones se someten a pruebas reológicas para determinar sus curvas de flujo y su carácter elástico. Las curvas de flujo son conocidas como curvas de esfuerzo-deformación y nos dan un panorama de cómo se comporta el fluido cuando se le aplica un esfuerzo. Esta información nos indica si existen o no interacciones entre los biopolímeros (efectos sinérgicos). En este caso, la Figura 3 muestra un decremento en la viscosidad de las emulsiones al incrementar el esfuerzo.

Las curvas pueden ser estudiadas con base en muchos modelos, newtonianos y no-newtonianos; no obstante, en este trabajo se analizan a partir de cuatro modelos: Carreau y Cross para fluidos newtonianos y Hersey-Burkley y Casson para no newtonianos. Los fluidos newtonianos son aquellos en los que la viscosidad depende únicamente de la temperatura, mientras que en los no-newtonianos la viscosidad debe determinarse según la temperatura y el esfuerzo aplicado.

Los resultados de R^2 para los ajustes con base en estos cuatro modelos se muestran en la Tabla 4. Podemos observar cómo las emulsiones binarias con 50 % de GA ajustan al modelo de Casson, en tanto que el resto se ajustan mejor al modelo de Hersey-Burkley (H-B), ambos, modelos generalizados de fluidos no-newtonianos.

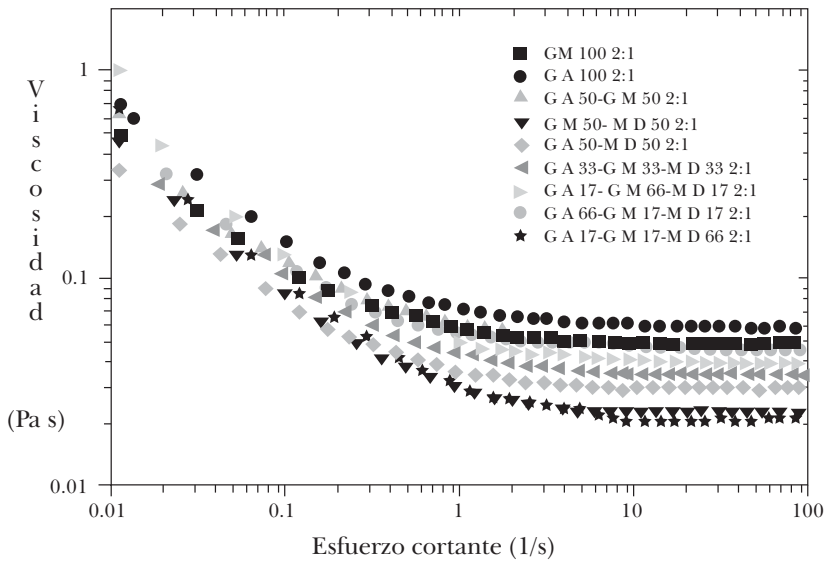


Figura 3. Curvas de flujo para emulsiones con relación 2:1.

Tabla 4
R² para los ajustes en base a estos cuatro modelos

<i>Emulsión</i>	<i>Casson</i>	<i>Carreau</i>	<i>Cross</i>	<i>H-B</i>
GM100	0.99193	0.88963	0.92617	0.99242
GA100	0.9915	0.777	0.91472	0.99934
GM50-GA50	0.9821	0.74832	0.71805	0.95995
GM50-MD50	0.9934	NC	0.67366	0.99358
GA50-MD50	0.99391	0.75593	0.96699	0.99337
GM33-GA33- MD33	0.95658	NC	0.8715	0.97079
GM66-GA17- MD17	0.94922	NC	0.91454	0.99599
GM17-GA66- MD17	0.98953	NC	0.97197	0.99808
GM17-GA17- MD66	0.97794	NC	0.61312	0.99776

NC: no converge; H-B: Hersey-Burkley.

El comportamiento viscoelástico es particularmente importante en situaciones de movimiento inconstante, por lo que la respuesta dinámica de los materiales viscoelásticos puede ser utilizada para obtener información de aspectos estructurales de un sistema a nivel molecular, o predecir su comportamiento a escala macroscópica. Un comportamiento viscoso es aquel que, al aplicar un esfuerzo de corte a un líquido, éste tenderá a deformarse en mayor o menor grado, y al suspender el esfuerzo el líquido no regresa a su estado original; mientras que a un sólido elástico, si se le aplica el mismo esfuerzo, éste regresará a su estado original al suspender el esfuerzo. Por otra parte, un comportamiento viscoelástico es un comportamiento intermedio escrito por el modelo de Maxwell. A partir de este último, se pueden determinar los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') que caracterizan el comportamiento.

La Figura 4 muestra el comportamiento de G' y G'' para las emulsiones 2:1 de GA100 y GM100, donde se aprecia una región viscoelástica lineal con valores de G'' mayores a los de G' para ambas emulsiones.

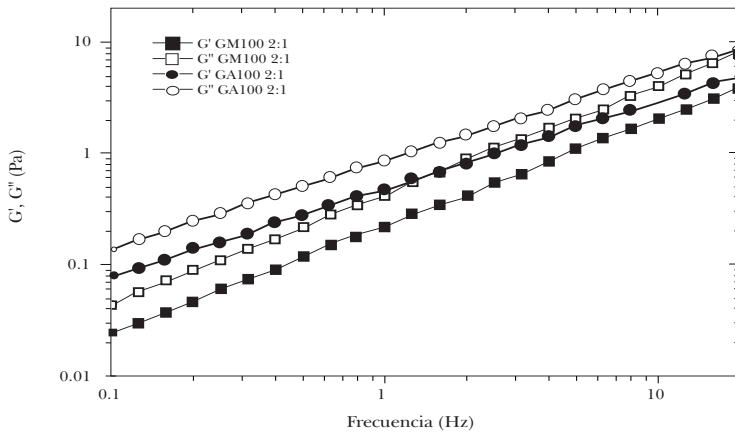


Figura 4. G' y G'' emulsiones 2:1 GA100 y GM100.

La siguiente parte del trabajo consiste en la preparación y estudio de microcápsulas obtenidas a partir de las emulsiones mediante secado por aspersión. Primeramente, se determinan las condiciones de operación más adecuadas para el proceso de secado, con el fin de obtener las microcápsulas; se probaron intervalos de presión de atomización de 2 a 4 Kg cm⁻² y temperatura de 95 a 140 °C, encontrando las mejores condiciones para el secado en 2.5 Kg cm⁻² y 100 °C.

La estabilidad térmica-oxidativa de las microcápsulas se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en régimen dinámico desde 30 hasta 400 °C, empleando rampas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C por minuto con atmósfera de oxígeno UHP (100 cm³min⁻¹), y empleando microcápsulas con una actividad acuosa constante ($a_w=0.436$). La Figura 5 muestra los termogramas para la emulsión GA50-GM50 con relación 2:1 en las cuatro rampas de calentamiento.

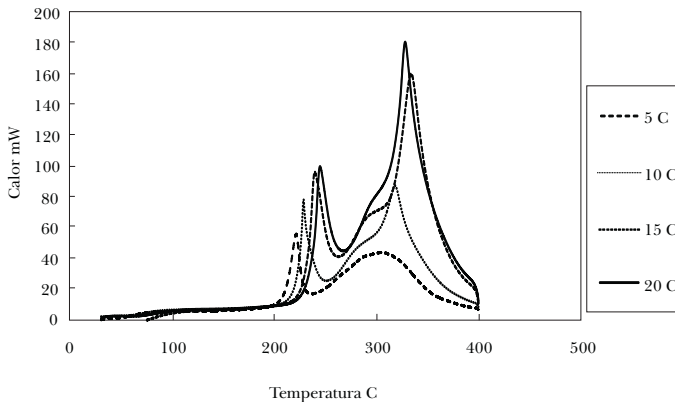


Figura 5. Termogramas a cuatro rampas de calentamiento, emulsión 2:1 GA50-GM50.

La energía de activación (E_a) del proceso de oxidación en las microcápsulas se estima conforme al método ASTM-Estándar-E-474.

Los valores de E_a se encuentran en el intervalo de 38 a 119 kJ/mol para relaciones 2:1 y de 33 a 127 kJ/mol para relaciones 3:1. Esta energía representa una medida de la cantidad de energía requerida para que dé inicio la descomposición del material, y es una medida de la estabilidad térmico-oxidativa de las microcápsulas, es decir, de la protección térmica que se le da al material encapsulado. La Tabla 5 contiene las energías de activación estimadas para las microcápsulas con relación 2:1.

Tabla 5
Energías de activación de microcápsulas

<i>Mezcla</i>	<i>E_a (kJ/mol) 2:1</i>	<i>E_a (kJ/mol) 3:1</i>
GM100	109.25	125.85
GA100	108.87	112.50
GM50-GA50	113.51	124.02
GM50-MD50	48.07	82.55
GA50-MD50	83.11	86.36
GM33-GA33-MD33	113.39	115.70
GM66-GA17-MD17	119.47	127.25
GM17-GA66-MD17	116.39	116.83
GM17-GA17-MD66	38.24	41.09

La eficiencia de encapsulamiento en las microcápsulas se evalúa determinando la retención de aceite a partir de la extracción del aceite esencial de coco, empleando n-hexano como disolvente en una relación de 40 mL de n-hexano por gramo de microcápsulas, para lo cual se empleó un equipo de Extracción Büchi B-811. Se observa para relaciones 2:1 que las microcápsulas ofrecen eficiencias que van de 71 a 89 %, mientras que las microcápsulas con relaciones 3:1 muestran eficiencias de 15 a 88 %.

La Tabla 6 contiene las eficiencias de encapsulado para las microcápsulas con relación 2:1, misma que se calcula como el aceite extraído de las microcápsulas entre el aceite teórico contenido en ellas; el resultado se expresa en porcentaje. Puede verse que las microcápsulas con mezcla de dos gomas y maltodextrina (ternarias) con cantidades mayores de gomas son las que presentan mayor eficiencia en el encapsulado de aceite, mientras que la menor retención la tienen las microcápsulas ternarias con un porcentaje mayor de maltodextrina, lo que concuerda con lo establecido en la literatura (Carneiro, 2013; Vidovic, 2014).

Tabla 6
Eficiencias de encapsulado, microcápsulas 2:1

<i>Mezcla 2:1</i>	%
GM100	75.5
GA100	73.9
GM50-GA50	76.0
GM50-MD50	74.3
GA50-MD50	73.9
GM33-GA33-MD33	83.0
GM66-GA17-MD17	89.0
GM17-GA66-MD17	86.3
GM17-GA17-MD66	71.0

Finalmente, se observa la estructura de las microcápsulas, mediante microscopía electrónica de barrido, antes y después del proceso de extracción de aceite. Las figuras 6 y 7 muestran las imágenes de las microcápsulas con relación 3:1 con mezcla GA17-GM66-MD17 antes y después de la extracción de aceite, respectivamente.

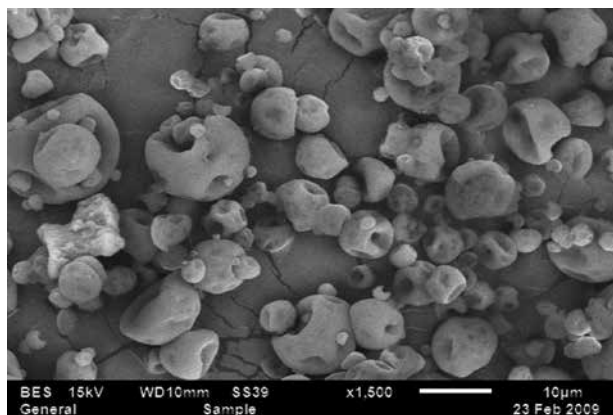


Figura 6. Micrografía microcápsulas 3:1 GA17-GM66-MD17 antes de la extracción.

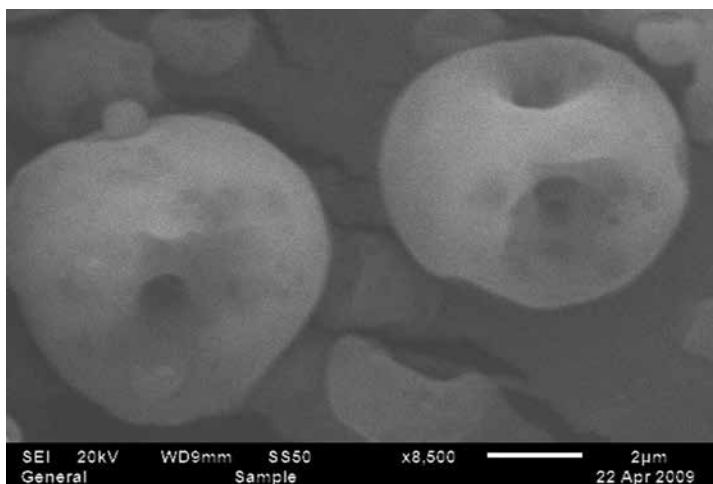


Figura 7. Micrografía microcápsulas 3:1 GA17-GM66-MD17 después de la extracción.

Se muestran en ambos casos superficies abolladas con un alto grado de integridad, ya que no se observan grietas o poros en su superficie externa. Las micrografías infieren que el proceso de extracción de aceite se llevó a cabo por difusión.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A lo largo de la experimentación, se puede notar cómo las emulsiones y microcápsulas de aceite de coco presentan características que dependen tanto de los biopolímeros seleccionados (Bouyer *et al.*, 2012) como de las cantidades empleadas y las condiciones de proceso bajo las cuales se producen.

En la Figura 1 se muestra el aceite de coco como fase dispersa; las gotas son uniformes y no se distingue la presencia de procesos deteriorativos como la coalescencia. La Figura 2 confirma la homogeneidad en el tamaño de las gotas de aceite. El gráfico muestra un solo pico estrecho cuyo valor extremo superior a 60 % para un tamaño de partícula de 1.353mm, siendo ésta la emulsión con tamaño de gota más grande. El estudio de la estabilidad muestra que a mayor cantidad de biopolímeros (relaciones 3:1 *vs.* 2:1), las emulsiones son más estables, debido a que existe mayor cantidad de gomas funcionando como estabilizadores. También se observa que el tamaño de la gota de la fase dispersa es menor. Las medidas del área superficial promedio de las gotas de aceite en las emulsiones 3:1 tienen valores de menos de la mitad y hasta una cuarta parte del área con la cuentan las de relación 2:1. Ésta es otra variable que permite una estabilidad mayor de las

emulsiones. Bengoechea *et al.* (2010), después de realizar pruebas en emulsiones con proteína de soya, sugieren que puede incrementarse la estabilidad de emulsiones realizando ajustes de pH a éstas una vez preparadas, ya que el pH tiene influencia en la distribución del tamaño de partícula.

Adicionalmente, está reportado que las gomas empleadas en este trabajo poseen propiedades antioxidantes y medicinales, lo que es un valor agregado a la protección que se da al aceite de coco (Tatar *et al.*, 2014; Ali *et al.*, 2013; Bouyer *et al.*, 2013; García-Andrade *et al.*, 2013; Oses *et al.*, 2009; Ali *et al.*, 2009).

Posteriormente, se determinan sus curvas de flujo de las emulsiones. La Figura 3 muestra que, sin importar el tipo de mezcla, todas las emulsiones tienen un comportamiento no-newtoniano. Puede distinguirse cómo disminuye la viscosidad al aumentar el esfuerzo aplicado hasta llegar a una zona lineal en valores de frecuencia superiores a 6 s^{-1} . Los datos se ajustan a los modelos no-newtonianos. Las emulsiones GA50-GM50 y GA50-MD50 se describen con el modelo de Casson y el resto con el modelo de Hershey-Burkly. Una característica importante de ambos modelos es la presencia del esfuerzo de fluencia s_0 (*yield stress*), el cual representa una tensión finita requerida para lograr el flujo. Simultáneamente, se determinan los módulos de almacenaje (G') y pérdida (G''). En la Figura 4 se aprecia una región viscoelástica lineal con valores de G'' mayores a los de G' para ambas emulsiones, lo que representa una tendencia ligeramente mayor hacia un comportamiento viscoso, ya que en una fracción volumétrica relativamente baja, las gotas tienen poca relación entre ellas (Pal, 2011). Wulff-Pérez *et al.* (2011) han mostrado que el comportamiento de los módulos se invierte en emulsiones más concentradas.

Posteriormente, las emulsiones fueron alimentadas a un secador por aspersión para producir microcápsulas. Las condiciones de operación más adecuadas se determinaron como 2.5 Kg cm^{-2} de presión de atomización y $100 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura del aire de alimentación.

La protección térmico-oxidativa que los materiales de pared ofrecen al material del núcleo se relaciona a través de la energía de activación calculada según el método ASTM-Estándar-E-474 (Pérez-Alonso *et al.*, 2008). Los resultados mostrados en la Tabla 5 señalan comportamientos similares en ambas relaciones de pared. Las microcápsulas ternarias y la binaria con mayor contenido de gomas tienen energías de activación más altas, lo que indica que se requiere una mayor cantidad de energía para iniciar su proceso de descomposición térmica-oxidativa. En las relaciones 2:1, por ejemplo, las energías de estas microcápsulas son mayores a 110 KJmol^{-1} , seguidas por las microcápsulas elaboradas con las gomas puras cuyos valores están entre 100 y 110 KJmol^{-1} , y por último están las microcápsulas con

mayores contenidos de maltodextrina cuyas energías de activación tienen valores menores a 100 KJmol^{-1} .

Las microcápsulas se someten a pruebas de retención de aceite. En la Tabla 6 se observa que las microcápsulas formadas con biopolímeros donde la cantidad de gomas es mayor, presentan eficiencias mayores a 80 %, alcanzando 89 % las formadas por la mezcla GM66-GA17-MD17; en el resto, la eficiencia es superior a 70 %. Esta eficiencia depende en gran medida del material a encapsular así como de los materiales de pared utilizados. Wu *et al.* (2014) reportan eficiencias menores a 40 %, empleando también goma arábica y maltodextrina al encapsular sulforafano.

CONCLUSIÓN

Los parámetros en la formulación de emulsiones, como la relación de material de pared a material encapsulado, contenido de sólidos totales, la fracción volumétrica y la composición del material de pared, así como las propiedades fisicoquímicas de las emulsiones, influyen de manera directa en las características y propiedades funcionales de los microencapsulados de aceite de coco. Los microencapsulados obtenidos presentaron características propias; por ende, cada uno de ellos puede ser aplicado ventajosamente en procesos industriales aprovechando dichas características. No existe un microencapsulado o una emulsión que sea mejor o peor; eso será definido con base en el uso que pretenda dársele.

REFERENCIAS

- Adamic, J. y Kalemba, D. (2006). "Analysis of Microencapsulation Ability of Essential Oils during Spray Drying", *Drying Technology*, vol. 24, pp. 1127-1132.
- Amrita, K., Dabur, R. S. y Kapoor, C. M. (1999). "Application of Microencapsulation Technology in Dairy Industry", *Indian Food Industry*, vol. 18, pp. 57-64.
- Augustin, M. A., Sanguansri, L., Margetts, C. y Young, B. (2001). "Microencapsulation of Food Ingredients", *Food Australia*, vol. 53, pp. 220-223.
- Abiodun, O. A., Akinoso, R., Olosunde, O. O., Adegbite, J. A. y Omolola, O. A. (2014). "Nutritional Quality and Essential Oil Compositions of *Thaumatococcus Danielli* (Benn.) Tissue and Seed", *Food Chemistry*, vol. 160, pp. 286-291.
- Ali, A., Maqbool, M., Alderson, P. G. y Zahid, N. (2013). "Effect of Gum Arabic As an Edible Coating on Antioxidant Capacity of Tomato (*Solanum Lycopersicum L.*) Fruit during Storage", *Postharvest Biology and Technology*, vol. 76, pp. 119-124.
- Ali, B. H., Ziada, A. y Blunden, G. (2009). "Biological Effects of Gum Arabic: A Review of Some Recent Research", *Food and Chemical Toxicology*, vol. 47, pp. 1-8.

- Bancomext (2014). *Aceites y otros derivados vegetales en la industria alimenticia* [en línea]. México. Disponible en <www.bancomext.gob.mx> [accesado el 18 de junio de 2014].
- Bengoechea, C., Romero, A., Aguilar, J. M., Cordobés, F. y Guerrero, A. (2010). "Temperature and pH As Factors Influencing Droplet Size Distribution and Linear Viscoelasticity of O/W Emulsions Stabilized by Soy and Gluten Proteins", *Food Hydrocolloids*, vol. 24, pp. 783-791.
- Beristain, C. I., Azuara, E. y Vernon-Carter, E. J. (2002). "Effect of Water Activity on the Stability to Oxidation of Spray-Dried Encapsulated Orange Peel Oil Using Mesquite Gum (*Prosopis Juliflora*) As Wall Material", *Journal Food Science*, vol. 67, pp. 206-211.
- Bouyer, E., Mekhloufi, G., Huang, N., Rosilio, V. y Agnely, F. (2013). "β-Lactoglobulin, Gum Arabic, and Xanthan Gum for Emulsifying Sweet Almond Oil: Formulation and Stabilization Mechanisms of Pharmaceutical Emulsions", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 433, pp. 77-87.
- Bouyer, E., Mekhloufi, G., Rosilio, V., Grossiord, J. L. y Agnely, F. (2012). "Proteins, Polysaccharides, and Their Complexes Used As Stabilizers for Emulsions: Alternatives to Synthetic Surfactants in the Pharmaceutical Field?", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 436, pp. 359-378.
- Carneiro, H. C. F., Tonon, R. V., Grosso, C. R. F. y Hubinger, M. D. (2013). "Encapsulation Efficiency and Oxidative Stability of Flaxseed Oil Microencapsulated by Spray Drying Using Different Combinations of Wall Materials", *Journal of Food Engineering*, vol. 115, pp. 443-451.
- Carvalho, A. G. S., Silva, V. M. y Hubinger, M. D. (2014). "Microencapsulation by Spray Drying of Emulsified Green Coffee Oil with Two-Layered Membranes", *Food Research International*, vol. 61, pp. 236-245.
- Cherrat, L., Espina, L., Bakkali, M., Pagán, R. y Laglaoui, A. (2014). "Chemical Composition, Antioxidant and Antimicrobial Properties of Mentha Pulegium, Lavandula Stoechas and Satureja Calamintha Scheele Essential Oils and an Evaluation of Their Bactericidal Effect in Combined Processes", *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 22, pp. 221-229.
- Chung, C. y McClements, D. J. (2014). "Structure-Function Relationships in Food Emulsions: Improving Food Quality and Sensory Perception", *Food Structure*, vol. 1, pp. 106-126.
- Cloin, J. (2007). "Coconut Oil as a Fuel in the Pacific Islands", *Natural Resources Forum*, vol. 31, pp. 119-127.
- Dickinson, E. (2003). "Hydrocolloids at Interfaces and the Influence on the Properties of Dispersed Systems", *Food Hydrocolloids*, vol. 17, pp. 25-39.

- Food and Agriculture Organization of the United Nations (2014). *Statics Division of the FAO*. Italia. Disponible en <faostat.fao.org> [accesado el 5 de junio de 2014].
- García-Andrade, M., González-Laredo, R. F., Rocha-Guzmán, N. E., Gallegos-Infante, J. A., Rosales-Castro, M. y Medina-Torres, L. (2013). "Mesquite Leaves (*Prosopis laevigata*), a Natural Resource with Antioxidant Capacity and Cardioprotection Potential", *Industrial Crops and Products*, vol. 44, pp. 336-342.
- Hogan, S. A., McNamee, B. F., O'Riordan, E. D. y O'Sullivan, M. (2001). "Microencapsulating Properties of Whey Protein Concentrate", *Food Engineering and Food Properties*, vol. 66, pp. 675-680.
- Hsiu-Fang, Y., Chi-Ting, H., Tusty-Jiuan, H., Fang-Rong, C. y Chin-Kun, W. (2014). "In Vitro Anti-Diabetic Effect and Chemical Component Analysis of 29 Essential Oils Products", *Journal of Food and Drug Analysis* XXX, 1-6 in press.
- Judd, W. S., Campbell, C. S., Kellogg, E. A., Stevens, P. F. y Donoghue, M. J. (2002). *Plant Systematics: A Phylogenetic Approach*, second edition. Sinauer Assoc, EU. Capítulo 4, "Secondary Plant Compounds", pp. 215-216.
- Kagami, Y., Sugimura, S., Fujishima, N., Matsuda, K., Kometani, T. y Matsumura, Y. (2003). "Oxidative Stability, Structure, and Physical Characteristics of Microcapsules Formed by Spray Drying of Fish Oil with Protein and Dextrin Wall Materials", *Journal Food Science*, vol. 68, pp. 2248-2255.
- Kashappa, G. H. D. y Hyun, J. P. (2005). "Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients", *Drying Technology*, vol. 23, pp. 1361-1394.
- Kenyon, M. M. (1995). "Modified Starch, Maltodextrin, and Corn Syrup As Wall Materials for Food Encapsulation", en S. J. Risch y G. A. Reineccius (eds.), (pp. 42-50). *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*, ACS Symposium Series 590, American Chemical Society, Washington, D.C., EU, pp. 42-50.
- King, A. H. (1995). "Encapsulation of Food Ingredients", en S. J. Risch y G. A. Reineccius (eds.), *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*, Washington D.C.: ACS Symposium Series 590, American Chemical Society, pp. 26-39.
- Krishnan, S., Bhosale, R. y Singhal, R. S. (2005). "Microencapsulation of Cardamom Oleoresin: Evaluation of Blends of Gum Arabic, Maltodextrin and a Modified Starch As Wall Materials", *Carbohydrate Polymers*, vol. 61, pp. 95-102.
- López-Franco, Y., Córdova-Moreno, R. E., Goycoolea, F. M., Valdez, M. A., Juárez-Onofre, J. y Lizardi-Mendoza, J. (2012). "Classification and Physicochemical characterization of Mesquite Gum (*Prosopis* spp.)", *Food Hydrocolloids*, vol. 26, pp. 159-166.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J. y Desobry, S. (2006). "Flavour Encapsulation and Controlled Release-a Review", *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 41, pp. 1-21.

- Martins, I., Barreiro, M. F., Coelho, M. y Rodrigues, A. E. (2014). "Microencapsulation of Essential Oils with Biodegradable Polymeric Carriers for Cosmetic Applications", *Chemical Engineering Journal*, vol. 245, pp. 191-200.
- Nie, S. P., Wang, C., Cui, S. W., Wang, Q., Xie, M. Y. y Phillips, G. O. (2013). "A Further Amendment to the Classical Core Structure of Gum Arabic (*Acacia senegal*)", *Food Hydrocolloids*, vol. 31, pp. 42-48.
- Olmedo, R., Nepote, V. y Grosso, N. R. (2014). "Antioxidant Activity of Fractions from Oregano Essential Oils Obtained by Molecular Distillation", *Food Chemistry*, vol. 156, pp. 212-219.
- Orozco-Villafuerte, J., Cruz-Sosa, F., Ponce-Alquicira, E. y Vernon-Carter, E. J. (2003). "Mesquite Gum: Fractionation and Characterization of the Gum Exuded from *Prosopis laevigata* Obtained from Plant Tissue Culture and from Wild Trees", *Carbohydrate Polymers*, vol. 54, pp. 327-333.
- Pal, R. (2011) "Rheology of Simple and Multiple Emulsions", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 16, pp. 41-60.
- Parfene, G., Horincar, V., Tyagi, A. K., Malik, A. y Bahrim, G. (2013). "Production of Medium Chain Saturated Fatty Acids with Enhanced Antimicrobial Activity from Crude Coconut Fat by Solid State Cultivation of *Yarrowia Lipolytica*", *Food Chemistry*, vol. 136, pp. 1345-1349.
- Pedroza-Islas, R., Vernon Carter, E. J., Durán-Domínguez, C. y Trejo-Martínez, S. (1999). "Using Biopolymer Blends for Shrimp Feedstuff Microencapsulation-I. Microcapsule Particle Size, Morphology and Microstructure", *Food Research International*, vol. 32, pp. 367-374.
- Pedroza Islas, R., Álvarez Ramírez, J. y Vernon Carter, E. J. (2000). "Using Biopolymer Blends for Shrimp Feedstuff Microencapsulation-II: Dissolution and Floatability Kinetics As Selection Criteria", *Food Research International*, vol. 33, pp. 119-124.
- Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Barrera-Pichardo, J. F., Rodríguez-Huezo, M. E., Báez-González, J. G. y Vernon-Carter, E. J. (2008). "DSC Thermo-Oxidative Stability of Red Chili Oleoresin Microencapsulated in Blended Biopolymers Matrices", *Journal of Food Engineering*, vol. 85, pp. 613-624.
- Ré, M. I. (1998). "Microencapsulation by Spray Drying", *Drying Technology*, vol. 16, pp. 1195-1236.
- Ré, M. I. (2006). "Formulating Drug Delivery Systems by Spray Drying", *Drying Technology*, vol. 24, pp. 433-446.
- Rodríguez-Huezo, M. E., Pedroza-Islas, R., Prado-Barragán, L. A., Beristain, C. I. y Vernon-Carter, E. J. (2004). "Microencapsulation by Spray-Drying of Multiple Emulsions Containing Carotenoids", *Journal Food Science*, vol. 69, pp. 351-359.

- Rosenberg, M. y Young, S. L. (1993). "Whey Proteins As Microencapsulating Agents. Microencapsulation of Anhydrous Milkfat Structure Evaluation", *Food Structure*, vol. 12, pp. 31-41.
- Shahidi, F. y Han, X. (1993). "Encapsulation of Food Ingredients. Critical Review", *Food Science Nutrition*, vol. 33, pp. 501-547.
- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (2014). *Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera* [en línea]. México. Disponible en <www.siap.gob.mx> [accesado el 6 de enero 2015].
- Tangsuphoom, N. A. y Coupland, J. N. (2005). "Effect of Heating and Homogenization on the Stability of Coconut Milk Emulsions", *Journal of Food Science*, vol. 70(8), pp. 466-470.
- Tatar, F., Tunc, M. T., Dervisoglu, M., Cekmecelioglu, D. y Kahyaoglu, T. (2014). "Evaluation of Hemicellulose As a Coating Material with Gum Arabic for Food Microencapsulation", *Food Research International*, vol. 57, pp. 168-175.
- Vaidya, S., Bhosale, R. y Singhal, R. (2006). "Microencapsulation of Cinnamon Oleoresin by Spray Drying Using Different Wall Materials", *Drying Technology*, vol. 24, pp. 983-992.
- Vidović, S. S., Vlačić, J. Z., Vaštag, Z. G., Zeković, Z. P. y Popović, L. M. (2014). "Maltodextrin As a Carrier of Health Benefit Compounds in Satureja Montana Dry Powder Extract Obtained by Spray Drying Technique", *Powder Technology*, vol. 258, pp. 209-215.
- Wu, Y., Zou, L., Mao, M., Huang, J. y Liu, S. (2014). "Stability and Encapsulation Efficiency of Sulforaphanemicroencapsulated by Spray Drying", *Carbohydrate Polymers*, vol. 102, pp. 497-503.
- Wulff-Pérez, M., Torcello-Gómez, A., Martín-Rodríguez, A., Gálvez-Ruiz, M. J. y De Vicente, J. (2011). "Bulk and Interfacial Viscoelasticity in Concentrated Emulsions: The Role of The Surfactant", *Food Hydrocolloids*, vol. 25, pp. 677-686.
- Zanuttini, M. S., Pisarello, M. L. y Querini, C. A. (2014). "Butia Yatay Coconut Oil: Process Development for Biodiesel Production and Kinetics of Esterification with Etanol", *Energy Conversion and Management*, vol. 85, pp. 407-416.

CAPÍTULO 7

PARTÍCULAS DE POLIFURANO POR PLASMA

*Raquel Zúñiga^{a,b}, Guillermo J. Cruz^b, Víctor Sánchez Mendieta^{c,d},
Ma. Guadalupe Olayo^b y Alfredo R. Vilchis Néstor^c*

INTRODUCCIÓN

Los polímeros basados en monómeros heteroaromáticos tienen gran potencial en aplicaciones biomédicas y fotoelectrónicas debido a su estructura conjugada. Furano, pirrol y tiofeno son los monómeros más comunes de anillos de 5 miembros basados en 4 átomos de carbono, con un quinto elemento que es oxígeno, nitrógeno o azufre, respectivamente. Polipirroles (PPy) y politiofenos (PTh) se han utilizado como biomateriales y en aplicaciones fotoactivas. Sin embargo, los polifuranos (PFu) han sido poco estudiados, probablemente porque han mostrado dificultad en su síntesis (Balbás *et al.*, 2001: 142; Shilabin *et al.*, 2000: 2006; Salzner *et al.*, 1998: 178), aunque se han sintetizado copolímeros basados en combinaciones furano/pirrol (Wan *et al.*, 1999: 23), furano/2-metilfurano (Demirboga *et al.*, 1999: 238) y PFu/PTh en película (Talu *et al.*, 2001: 1176). Al igual que con las síntesis químicas, las síntesis por plasma de PFu han sido también poco estudiadas (Abraham *et al.*, 1988: 353; Kumar, 2000a: 1176, y 2000b: 4427; Gok *et al.*, 2007: 1905; Satulu *et al.*, 2010: 631).

^a Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseos Tollocan y Colón, Toluca, CP 52000, México.

^b Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Km 36.5, Carr. México-Toluca, CP 52750, Ocoyoacac, Edo. Mex., Mexico.

^c Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, Km 14.5, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

^d Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Facultad de Química. Paseo Colón y Tollocan S/N, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

En el trabajo de investigación reportado en este capítulo se presenta la síntesis por plasmas de baja energía de polímeros particulados de furano, que pueden ser formados por entrecruzamiento intenso. Usualmente, los polímeros obtenidos por plasmas se sintetizan en películas delgadas que pueden ser depositadas sobre diferentes sustratos. El motor de la síntesis es la deshidrogenación que se produce por el constante impacto de partículas cargadas eléctricamente y aceleradas en campos eléctricos. El resultado de la deshidrogenación parcial de los anillos de furano puede originar enlaces entre ellos, produciendo redes entrecruzadas tridimensionales y, por lo tanto, partículas.

1. EL HETEROAROMÁTICO OXIGENADO: FURANO

El furano es un compuesto orgánico heterocíclico y aromático. Es un líquido color marrón sensible a la luz, de olor intenso, irritante e inflamable. Su fórmula molecular es C_4H_4O (heterociclo: $-CH=CH-CH=CH-O-$) con peso molecular de 68.07 g/mol.

Las características más importantes de este monómero heteroaromático es su presión de vapor de 0.65 bar a 20 °C y de 2.22 bar a 55 °C. A 1 atm, su punto de ebullición es de 31.3 °C. Su densidad a 25 °C es de 0.94 g/cm³ con solubilidad en agua de 10 g/L.

El furano tiene una estructura plana pentagonal con interacción de los orbitales p del oxígeno y los orbitales π de los dobles enlaces C=C, que forman un sistema π deslocalizado (Figura 1). Debido a esto, la estructura del furano es particularmente fuerte. La deslocalización de los electrones en el sistema π reduce la densidad electrónica sobre el oxígeno, aumenta la densidad electrónica sobre los carbonos y crea separación de cargas (Gutsche *et al.*, 1979: 290). Cada carbono aporta un electrón mientras que el oxígeno aporta dos a la nube deslocalizada, teniendo seis electrones deslocalizados. Los carbonos tienen una hibridación sp^2 .

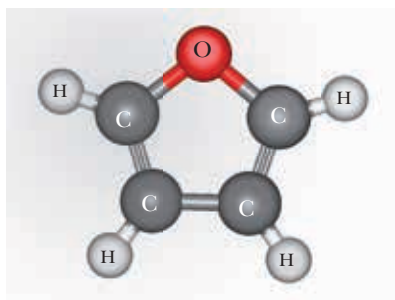


Figura 1. Estructura molecular de furano.

La mayoría de los autores han utilizado furano como monómero para la síntesis de polifurano, a excepción de Zotti (1990: 337), Nessakh (1990: 263) y Glenis (1993: 12519), quienes obtuvieron polifurano por reducción de 2, 5-dibromofurano (DBFu) y terfurano, respectivamente. El terfurano es empleado como monómero debido su potencial de oxidación más bajo (~ 1.5 V) en comparación con el del propio furano (2.3 V). Algunas síntesis electroquímicas de polifurano se han llevado a cabo a altas temperaturas. Demirboga y Onal (1999: 238) encontraron que la temperatura está relacionada con la obtención del polímero.

En la electropolimerización de furano, Wan (1999: 23) analizó el efecto de agua en el medio y encontró que la actividad electroquímica del polifurano se pierde, en parte, en disoluciones de acetonitrilo (MeCN) seco y en disoluciones acuosas. Sin embargo, González-Tejera y colaboradores (2000: 447) encontraron un medio electrolítico anhidro para mejorar la obtención de PFu. La polimerización oxidativa catiónica de furano con catalizadores de ácido de Lewis suaves es otro método químico utilizado para obtener PFu. McConnell (2004: 697) usó un agente oxidante suave como el clorocromato de piridinio (PCC) para reducir la apertura de anillos de furano durante la síntesis. En la actualidad se sigue utilizando el mismo método oxidativo para obtener PFu y copolímeros de Fu con el objetivo de evitar la apertura del anillo. Ballav y Biswas (2005: 725) obtuvieron homopolímeros conductores de PFu y nanocompuestos de PFu con Al_2O_3 y arcilla de montmorillonita (MMT). Algunos métodos químicos se han utilizado para obtener PFu semiconductores.

Abraham y Sathianandan (1988: 353) fueron de los primeros en publicar la polimerización por plasma de furano, obteniendo películas delgadas de PFu con espesores entre 700 y 1500 Å. La polimerización por plasma se ha utilizado para modificar las propiedades superficiales de materiales (Boenig, 1982: 284). El mecanismo de polimerización es iniciado a partir de radicales libres generados por la eliminación de hidrógenos en la estructura del furano. En plasma, las polimerizaciones no necesariamente se desarrollan por los dobles enlaces, y los polímeros formados son amorfos e insolubles en disolventes orgánicos debido a su reticulado y estructuras ramificadas.

Kumar (2000a: 1176; 2000b: 4427) sintetizó películas de PFu en el intervalo de 100-500 nm de espesor en un plasma a presión de vapor del monómero de 26.7 Pa, y estudió el efecto de la temperatura en la conductividad eléctrica de películas delgadas de PFu. Gok (2007:1905) sintetizó PFu por plasma a presión atmosférica y encontró que el polímero formado sobre sustratos de vidrio se puede usar como soporte para biosensores. En 2010 Satulu y colaboradores (2010:631) sintetizaron películas delgadas de PPy, PFu y PTh por plasma de radiofrecuencia para estudiar la conductividad eléctrica en este tipo de polímeros.

2. ESTADO PLASMA

La forma física en que la materia se encuentra depende de las condiciones de presión y temperatura. En el estado sólido, los átomos poseen altas fuerzas de atracción que los mantienen unidos en estructura rígida (Figura 2a). Al aumentar la energía interna de un sólido, el movimiento de los átomos crece alcanzando el estado líquido (Figura 2b). Si se continúa aumentando la energía interna del líquido, se llega a la fase gaseosa, donde las moléculas se mueven libremente (Figura 2c).

Si se calienta aún más el gas, se puede alcanzar suficiente energía para disociar las moléculas y los átomos en electrones e iones, formando un gas ionizado. Se produce entonces un nuevo estado de la materia, ahora descompuesta en componentes más elementales: el estado plasma (Figura 2d). A escala macroscópica, los plasmas son eléctricamente neutros, ya que el número de cargas positivas y negativas es igual.

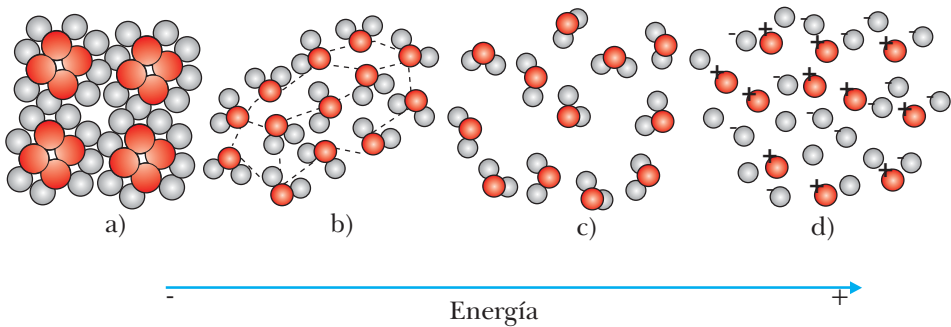


Figura 2. Estados de la materia del agua: a) sólido, b) líquido, c) gaseoso y d) plasma.

2.1 Tipos de plasma

Se pueden clasificar los plasmas como de alta y baja energía cinética. La alta energía involucra un nivel energético similar en la mayoría de las partículas (>10 eV), lo que se considera como equilibrio térmico. Se caracteriza por un alto grado de ionización (cercano a 100%) y una alta densidad de partículas ($>10^{12}/\text{cm}^3$) con frecuentes choques inelásticos. Se pueden encontrar en descargas eléctricas de arco, en las estrellas y en máquinas especiales de confinamiento para producir reacciones de fusión nuclear.

En los plasmas de baja energía o en desequilibrio térmico, la energía cinética de cada grupo de partículas es diferente, ya que las partículas más ligeras se mueven más rápido que las más pesadas; la densidad es menor que en el caso anterior (10^9 - $10^{12}/\text{cm}^3$) y los choques inelásticos entre partículas son menos frecuentes. Las fuentes eléctricas utilizadas para producir estos plasmas pueden ser por corriente directa (DC), corriente alterna (AC), radiofrecuencia (RF) o microondas (MW). Las descargas comunes en estas condiciones son de resplandor y de barrera dieléctrica.

Los electrones que se liberan en presencia de campos eléctricos pueden provocar, por medio de colisiones con las demás partículas del gas, la aparición de nuevos átomos ionizados y emisión de luz, creando así los plasmas por descargas de resplandor (Figura 3), que son los más utilizados en la síntesis y modificación superficial de materiales. Estos sistemas permiten realizar procesos de polimerización por plasma y formación de partículas (Boenig, 1982: 173).

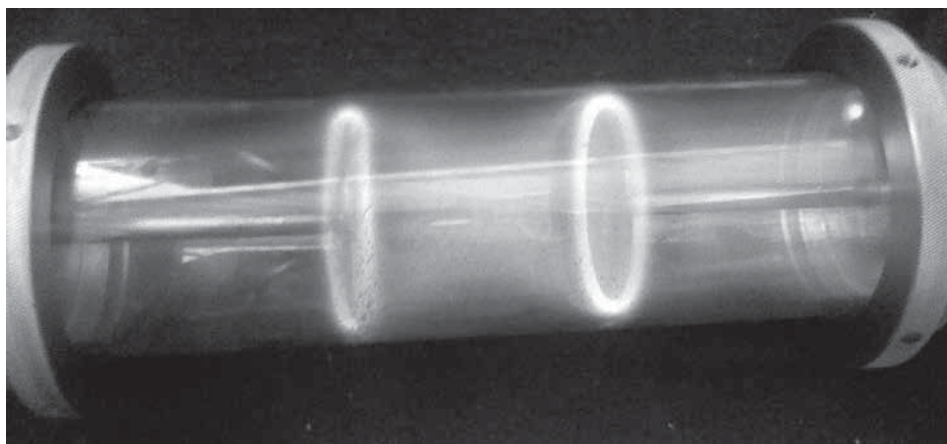


Figura 3. Plasma de furano por descarga de resplandor.

2.2 Polimerización

La polimerización es la formación de macromoléculas por la unión química de cientos o miles de moléculas iguales. Los diferentes tipos de uniones de los monómeros participantes pueden originar distintos tipos de polímeros como cadenas lineales (Figura 4a), ramificadas (Figura 4b) o redes entrecruzadas (Figura 4c), determinantes en las propiedades del polímero.

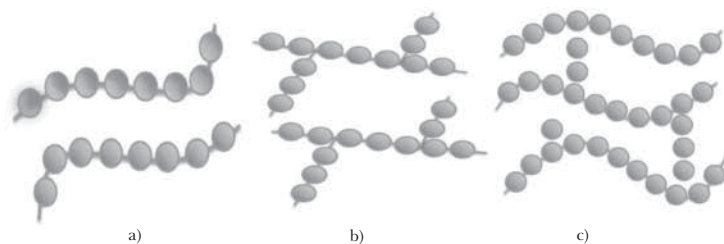


Figura 4. Tipos de cadena de polímeros: a) lineal, b) ramificada y c) red interconectada.

La polimerización por plasma es una técnica en fase gaseosa, en donde los monómeros absorben energía bajo la influencia de campos eléctricos, solos o con otros gases ionizables, donde polimerizan. No necesitan agentes externos como iniciadores o catalizadores de reacciones químicas, por lo tanto, los materiales obtenidos están libres de residuos de esos agentes químicos (Olayo *et al.*, 2008: 819). Los polímeros por plasma no son necesariamente lineales, tienden al entrecruzamiento y, por lo tanto, tienen composición y propiedades fisicoquímicas diferentes a los sintetizados por los mecanismos de polimerización convencionales (Cruz *et al.*, 1997:217). Con esta técnica, los polímeros se obtienen en película o partículas, dependiendo de las condiciones de polimerización.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis por plasma de polifurano

Los polímeros particulados de furano se sintetizaron en un reactor de vidrio en forma cilíndrica de 9 cm de diámetro interno y 26 cm de longitud, con volumen aproximado de 1500 cm³. Los elementos del reactor se detallan en la Figura 5. El reactor tiene bridas de acero inoxidable en los extremos con tres entradas cada una. En el acceso central se colocan electrodos de acero inoxidable con longitud de 21.5 cm y diámetro de 7 cm (Figura 6b). La presión se mide a través de un medidor tipo Pirani 945 MKS Instruments HPSTM. El sistema de reducción de presión consta de una bomba de vacío Alcatel Pascal 2015 C1 y un condensador Alcatel LNT 25 S enfriado con nitrógeno líquido, con el propósito de condensar los gases y vapores de la reacción antes de que lleguen a la bomba de vacío.

El reactor está conectado a una fuente de radiofrecuencia RFX-600 Advanced Energy (Figura 6c). La separación entre los electrodos es de 6 cm, espacio en el cual se colocan portaobjetos de vidrio de 2.6 x 7.6 cm, cubiertos por película o partículas durante el proceso de síntesis.

El furano (Aldrich $\geq 99\%$) se coloca en un recipiente hermético con volumen aproximado de 90 mL y se alimenta al reactor por otro punto de acceso. El recipiente cuenta con una válvula para vacío con una salida de 6 mm de diámetro (Figura 6d). El monómero es líquido a condiciones atmosféricas, pero debido a la expansión ocasionada por la diferencia de presión entre el contenedor y el reactor, se introduce en fase gas. Por su alta presión de vapor, el furano tiende a evaporarse rápidamente a condiciones ambientales, por lo que la temperatura del monómero influye fuertemente en el transcurso de la reacción. Durante la síntesis de partículas de polifurano, el monómero se mantuvo en el intervalo de temperatura de -1° a -5°C , evitando así la evaporación rápida durante el proceso.

El plasma para la síntesis de las partículas de PFu se generó con descargas de resplandor a 13.56 MHz, 10^{-1} mbar, potencias de 20 a 120 W y tiempo de reacción de 180 min. Este tiempo es similar al reportado para partículas de polipirrol (Cruz *et al.*, 2010: 4314) y politiofeno (Olayo *et al.*, 2010: 18). La frecuencia de 13.56 MHz es una de las permitidas legalmente para síntesis de materiales. El tiempo se fijó para evaluar la influencia de la variación de potencia en la formación de partículas de polifurano. Las descargas eléctricas se iniciaron con el aire residual que había en el reactor; después, el vapor de furano sustituyó al aire residual atmosférico con el que se llevó a cabo la polimerización. Las partículas se colectaron y, posteriormente, se estudió su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), y su composición elemental mediante espectroscopia de energía dispersiva.

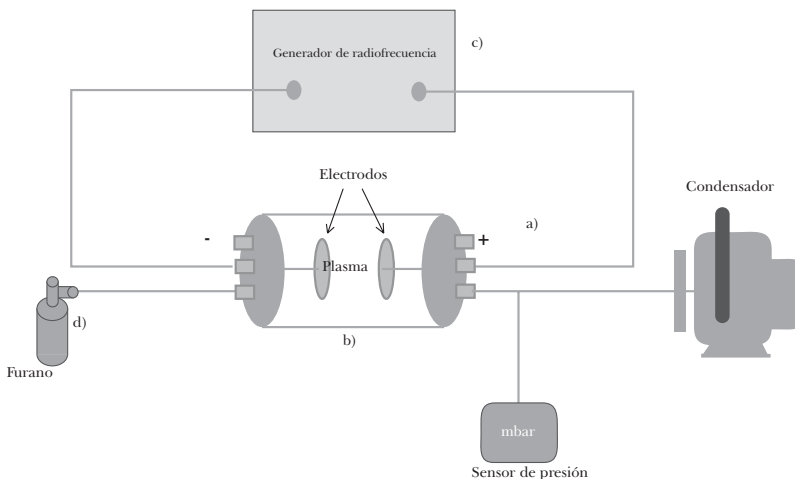


Figura 5. Diagrama del reactor de síntesis.

4. RESULTADOS

4.1 Partículas obtenidas por plasmas de furano

Los polifuranos son polvos de coloración amarilla formados por partículas esféricas individuales y por sus aglomerados (véase Figura 6). Al incrementar la energía de síntesis, las partículas se aglomeran (Figura 7).

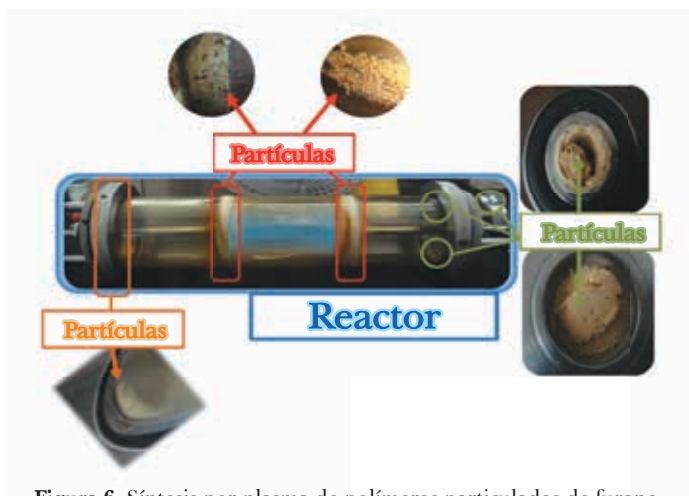


Figura 6. Síntesis por plasma de polímeros particulados de furano.



Figura 7. Polímeros particulados de furano a las energías de síntesis estudiadas: a) 20 W, b) 40 W, c) 60 W, d) 80 W, e) 100 W y f) 120 W.

En la Figura 8 se presenta la masa de las partículas obtenidas como función de la energía de síntesis, que varió de 0.16 a 3.13 mg. La velocidad de crecimiento de la masa de las partículas en el intervalo de las potencias de estudio es de 0.03 mg/W. Se observa que, en términos generales, la cantidad de material obtenido incrementa linealmente conforme aumenta la potencia de síntesis.

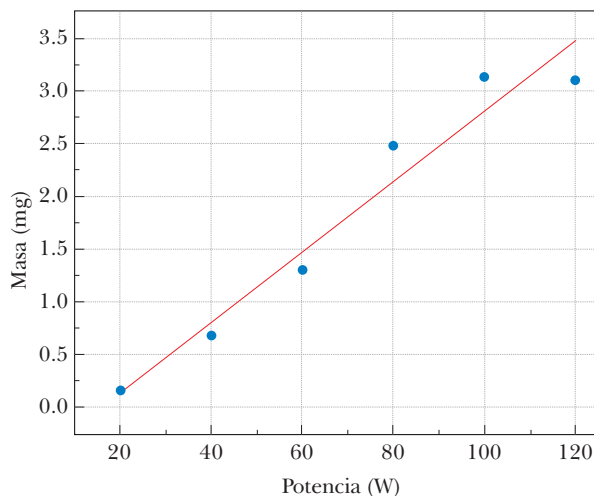


Figura 8. Masa promedio de partículas de PFu obtenidas de la síntesis por plasma.

4.2 Análisis morfológico

La polimerización por plasma de baja energía permite obtener partículas poliméricas en forma esférica con textura lisa (círculos negros, Figura 9) y tamaños desde nanométrico hasta micrométrico, que pueden originar aglomerados (círculos blancos) con diversas estructuras (veáanse las micrografías MEB de las figuras 9a-f). Con esta técnica también se obtiene polifurano en forma laminar, aunque en este capítulo sólo se presentan estudios sobre las partículas esféricas obtenidas.

Se usó MET para estudiar la morfología de las partículas más pequeñas. Las imágenes de campo claro se obtienen a partir de un haz que atraviesa la muestra sin interacción. Cuando este haz se transmite sobre un objeto (partículas), se logra la imagen de las partículas en tono oscuro sobre un fondo brillante. Si, por el contrario, se utilizan electrones dispersados, la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. A esta técnica se le denomina Formación de Imagen en Campo Oscuro. En este trabajo sólo se presentan las imágenes de campo claro (véase Figura 10).

Antes del análisis, las partículas de polifurano se sometieron a baño ultrasónico en etanol para dispersarlas. El análisis por MET fue realizado en el modo STEM (Scanning TEM), utilizado para observar muestras sensibles al haz electrónico, como los polifuranos. Se logró la obtención de imágenes mediante la proyección del haz de electrones sobre la muestra de la misma forma en que se realiza en el microscopio de barrido, sólo que en lugar de detectar los electrones secundarios, se captaron los electrones transmitidos, ya que éstos se dispersan por la muestra. Las micrografías MET se presentan en las figuras 11a-f y permiten observar que las partículas tienen forma esférica y composición homogénea.

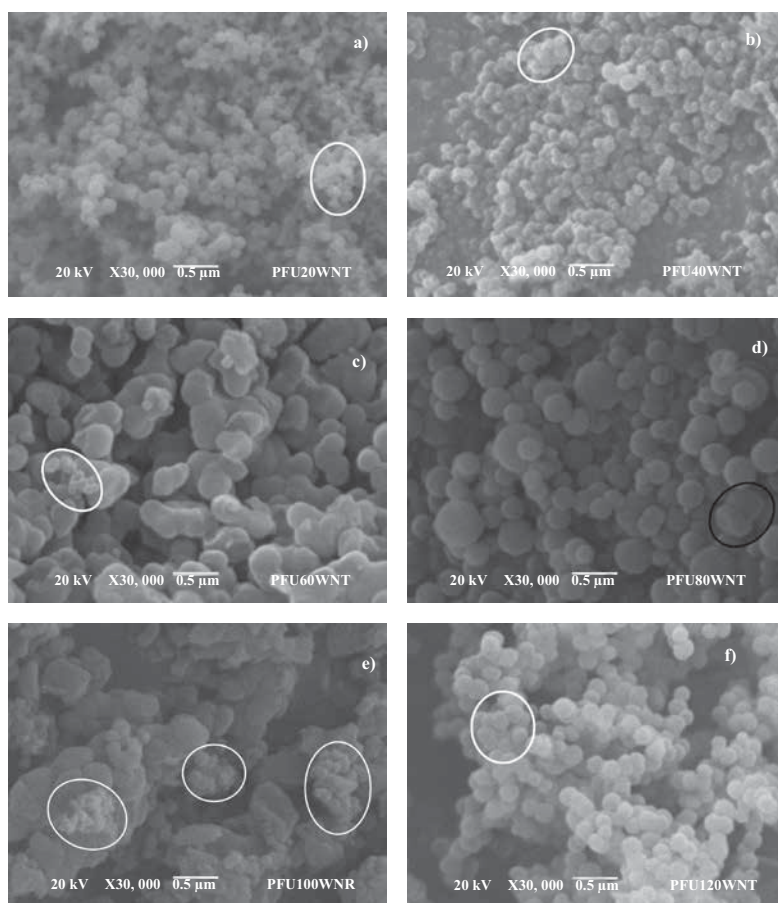


Figura 9. Imágenes MEB a 30,000X de la morfología de partículas de polifurano sintetizadas por plasma a: a) 20 W, b) 40 W, c) 60 W, d) 80 W, e) 100 W y f) 120 W.

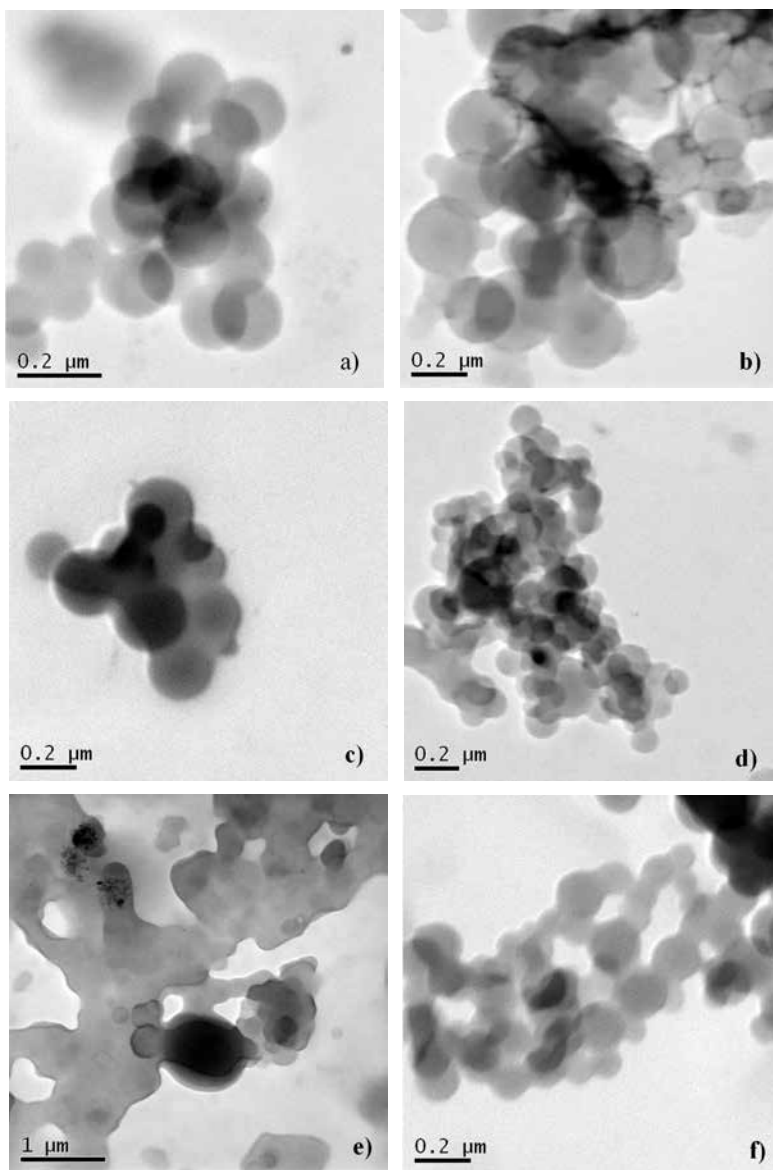


Figura 10. Micrografías MET en modo STEM de campo claro de la morfología interna de las partículas de furano sintetizadas por plasma a: a) 20 W, b) 40 W, c) 60 W, d) 80 W, e) 100 W y f) 120 W.

4.3 Tamaño de partícula

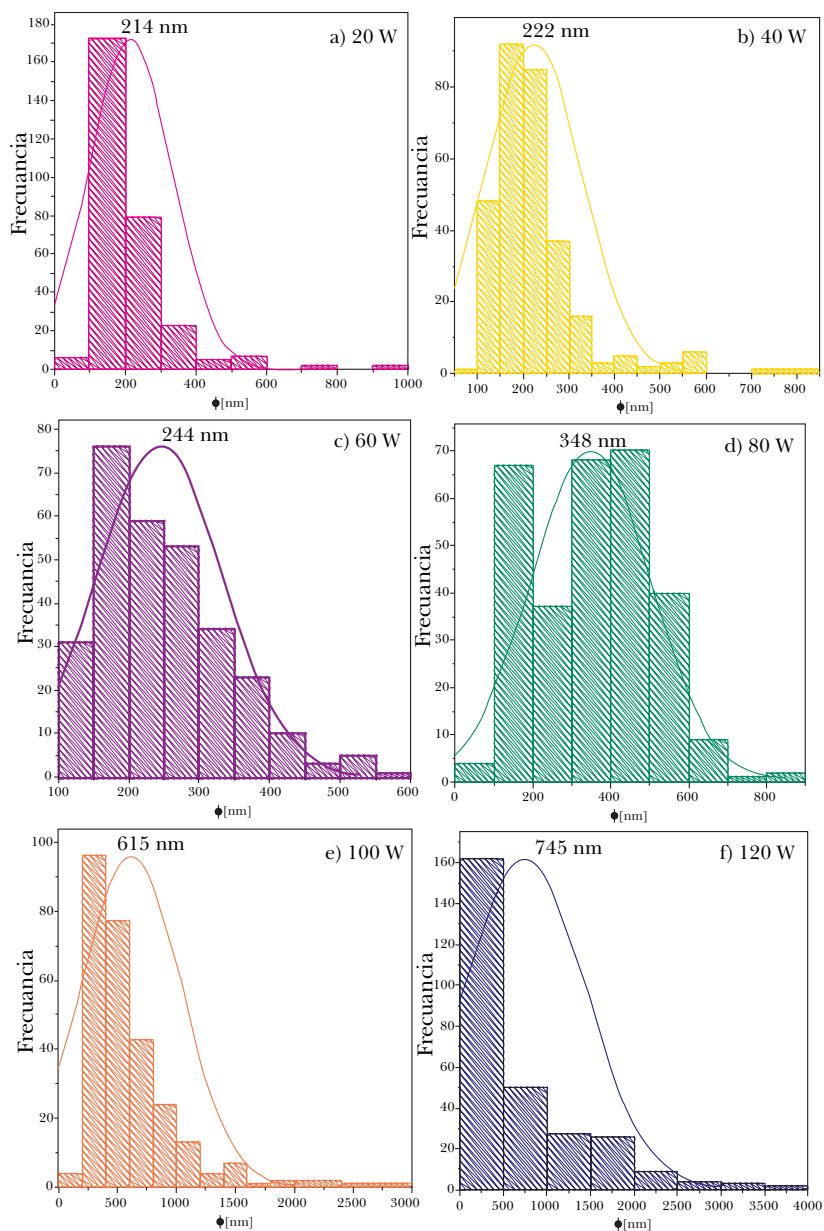


Figura 11. Distribución de diámetro de partículas de poliurano sintetizadas por plasma a) 20 W, b) 40 W, c) 60 W, d) 80 W, e) 100 W y f) 120 W.

Las micrografías obtenidas en MET y MEB se procesaron en el programa Olympus Measure IT donde se midieron las partículas más representativas (aproximadamente 300 para cada energía de síntesis). Con estos datos se obtuvo la gráfica de distribución de frecuencias que permite conocer el diámetro promedio para cada energía de síntesis, y medir la mayor o menor repetición de los valores de diámetro. El valor máximo en cada distribución corresponde al diámetro promedio de las partículas en esa energía (véase Figura 11), donde se muestran los diámetros promedio. La tendencia indica que las síntesis a mayores potencias producen los diámetros de partícula más altos, de 20 a 60 W. Los diámetros tienen poca diferencia, pero a potencias mayores, el diámetro crece con tendencia exponencial (véase Figura 12). Esto puede deberse a una mayor polimerización ya que las partículas están en un ambiente más energético que produce mayor excitación e ionización, que son los promotores de las reacciones químicas.

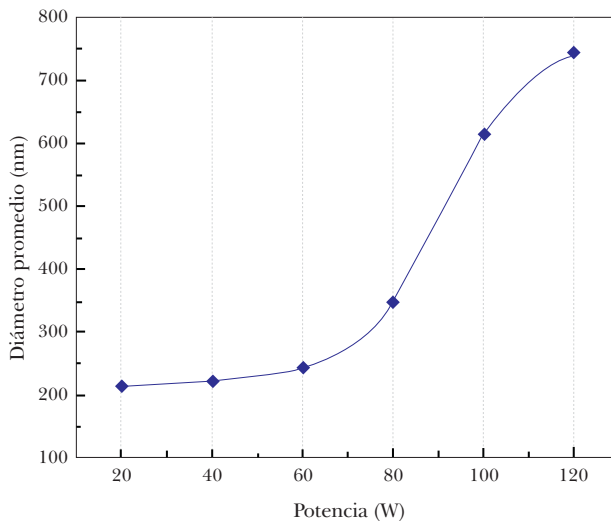


Figura 12. Diámetro de partícula en función de la potencia de síntesis.

4.4 Análisis elemental

La Tabla 1 muestra la relación atómica C/O en las partículas sintetizadas. Los valores fueron obtenidos por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) con una sonda de rayos X marca Oxford modelo ISIS, con diferencia de potencial de 20 kV, aplicando ampliaciones de 500X a 30,000X, y son el promedio de 5 puntos analizados en la superficie de las partículas. La relación estequiométrica C/O

para el furano es de 4, es decir, por cada cuatro átomos de carbono hay uno de oxígeno. En algunas potencias la relación C/O es mayor a 4, lo que indica que hay pérdida de oxígeno en la síntesis, posiblemente por fragmentación del furano. En general, se pierde un oxígeno por cada 2 anillos de furano.

Tabla 1
Relación atómica C/O en las partículas polifurano sintetizadas por plasma

Elemento	20W	40W	60W	80W	100W	120W
C	85.0	75.0	78.2	84.8	84.0	84.7
O	15.0	25.0	21.8	15.2	15.9	15.3
C/O	5.66	3	3.58	5.57	5.28	5.53

CONCLUSIONES

Se sintetizaron por plasma partículas de polifurano con descargas eléctricas de resplandor en modo resistivo, donde sólo el furano participó en la síntesis; no hubo iniciadores, aceleradores o disolventes que influyeran en las reacciones químicas o que dejaran residuos indeseables. La técnica de polimerización utilizada destaca por la obtención de partículas de polifurano, ya que no existen trabajos de otros autores donde se reporte su formación. Las partículas obtenidas tienen morfología esférica, son sólidas, homogéneas, con textura lisa y diámetro que incrementa en función de la potencia aplicada en la síntesis, de 214 a 745 nm. Las partículas tienen una relación atómica C/O promedio de 4.8, un poco diferente de la relación estequiométrica de 4, que indica que se formaron fragmentos de furano durante la síntesis, que se recombinaron en las partículas.

REFERENCIAS

- Abraham, P. K. y K. Sathianandan (1988). "Switching Behaviour of Plasma-Polymerized Thin Polyfuran Films", *Thin Solid Films*, vol. 164, pp. 353-356.
- Balbás, A., M. J. González Tejera y J. Tortajada (2001). "Influence of the Electron Correlation on Computed Properties Polyfuran Oligomers", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 1-3, núm. 572, pp. 141-150.

- Ballav, N. y M. Biswas (2005). "Conducting Composites of Polythiophene and Polyfuran with Acetylene Black", *Polymer International*, vol. 54, núm. 4, pp. 725-729.
- Boenig, H. V. (1982). *Plasma Science and Technology*. EU: Cornell University Press.
- Cruz, G. J., J. Morales, M. M. Castillo-Ortega y R. Olayo (1997). "Synthesis of Polyaniline Films by Plasma Polymerization", *Synthetic Metals*, vol. 88, pp. 213-218.
- Cruz, G. J., M. G. Olayo, O. G. López, L. M. Gómez, J. Morales y R. Olayo (2010). "Nanospherical Particles of Polypyrrole Synthesized and Doped by Plasma", *Polymer*, vol. 51, pp. 4314-4318.
- Demirboga, B. y A. M. Onal (1999). "Electrochemical Polymerization of Furan and 2-Methylfuran", *Synthetic Metals*, vol. 99, núm. 3, pp. 237-246.
- Glenis S., M. Benz, E. LeGoff, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf y M. G. Kanatzidis (1993). "Polyfuran: A New Synthetic Approach and Electronic Properties", *Journal of American Chemistry Society*, vol. 115, pp. 12519-12525.
- Gok, A. y L. Oksuz (2007). "Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Polyfuran", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 44, pp. 1095-1099.
- González-Tejera, M. J., I. Carrillo Ramiro e I. Hernández-Fuentes (2000). "Cyclic Voltammetric Behaviour of Polyfuran Perchlorate Doped Films", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, núm. 4, pp. 447-453.
- Gutsche, C. D. y D. J. Pasto (1979). "Fundamentos de Química Orgánica". Ed. Reverté.
- Kumar, D. S. (2000a). "Structure and Effect of Pyrolysis on Plasma Polymerized Polyfuran Thin Films", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 75, núm. 9, pp. 1176-1179.
- Kumar, D. S. (2000b). "On the Mechanism of Electrical Conduction in Plasma Polymerized Furan Films", *Journal of Material Science*, vol. 35, pp. 4427-4430.
- McConnell, R. M., W. E. Godwin, S. E. Baker, K. Powell, M. Baskett y A. Morara (2004). "Polyfuran and Co-Polymers: A Chemical Synthesis", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 53, num. 8, pp. 697-708.
- Nessakh B., Z. Kotkowska-Machnik, F. J. Tedjar (1990). "Electrochemical Behaviour of Furan, 2-Methylfuran and 2,5-Dimethylfuran in Acetonitrile", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 296, núm. 1, pp. 263-268.
- Olayo, M. G., G. J. Cruz, S. López, J. Morales y R. Olayo (2010). "Conductivity and Activation Energy in Polymers Synthesized by Plasmas of Thiophene", *Journal of the Mexican Chemistry Society*, vol. 54, núm. 1, pp. 18-23.
- Olayo, R., C. Ríos, H. Salgado-Ceballos, G. J. Cruz, J. Morales, M. G. Olayo, M. Alcaraz-Zubeldia, A. L. Álvarez, R. Mondragón, A. Morales y A. Díaz-Ruiz

- (2008). "Tissue Spinal Cord Response in Rats After Implants of Polypyrrole and Polyethylene Glycol Obtained by Plasma", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 19, núm. 2, pp. 817-826.
- Salzner, U., J. B. Lagowski, P. G. Pickup y R. A. Poirier (1998). "Comparison of Geometries and Electronic Structures of Polyacetylene, Polyborole, Polycyclopentadiene, Polypyrrole, Polyfuran, Polysilole, Polyphosphole, Polythiophene, Polyselenophene and Polytellurophene", *Synthetic Metals*, vol. 3, núm. 96, pp. 177-189.
- Satulu, V., B. Mitu, A. C. Galca, G. V. Aldica y G. Dinescu (2010). "Polymer-Like Thin Films Obtained by RF Plasma Polymerization of Pentacyclic Monomers", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 12, núm. 3, pp. 631-636
- Shilabin, A. G. y A. A. Entezami (2000). "Electrochemical Behaviour of Conducting Polyfuran Derivatives Containing Pyrrole, Thiophene and Ethylenic Spacers", *European Polymer Journal*, vol. 36, pp. 2005-2020.
- Talu, M., M. Kabasakaloglu, F. Yildirim y B. Sarı (2001). "Electrochemical Synthesis and Characterization of Homopolymers of Polyfuran and Polythiophene and Bipolymer Films Polyfuran/Polythiophene and Polythiophene/Polyfuran", *Applied Surface Science*, vol. 10, núm. 181, pp. 51-60.
- Wan, X., W. Zhang, S. Jin, G. Xue, Q. D. You y B. Che (1999). "The Electrochemical Copolymerization of Pyrrole and Furan in a Novel Binary Solvent System", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 1, núm. 470, pp. 23-38.
- Zotti, G., G. Schiavon, N. Comisso, A. Berlin y G. Pagani (1990). "Electrochemical Synthesis and Characterization of Poly Conjugated Polyfuran", *Synthetic Metals*, vol. 36, núm. 3, pp. 337-351.

CAPÍTULO 8

FIBRAS NATURALES Y RADIACIÓN GAMMA COMO HERRAMIENTAS PARA EL MEJORAMIENTO DEL CONCRETO POLIMÉRICO

*Gonzalo Martínez Barrera^a
y Miguel Martínez López^a*

INTRODUCCIÓN

El desarrollo científico y tecnológico de los últimos 50 años no hubiera sido posible sin el desarrollo de materiales novedosos, entre ellos, aleaciones metálicas, cerámicos avanzados y, primordialmente, composites. Los novedosos métodos de preparación y diseño de estos últimos involucran la optimización de propiedades físicas y químicas, incluidos el tamaño, la concentración y morfología de los materiales constituyentes.

El desarrollo de nuevos materiales nace de la necesidad de contar con aquellos que posean propiedades poco convencionales. Los materiales compuestos (también conocidos como composites) se elaboran mediante la combinación de materiales con diferentes propiedades, específicamente metales, polímeros y cerámicos. El objetivo de elaborar un material compuesto es que sus propiedades tengan valores mayores que los de los materiales constituyentes (Verna, 2013: 263; Jayabal, 2011: 1563). Un material compuesto es aquel que combina una matriz y un refuerzo, siendo la matriz el material mayoritario. En términos generales, la matriz otorga al composite ductilidad, tenacidad y transmite los esfuerzos a los refuerzos cuando se aplica algún tipo de fuerza. Los refuerzos son en forma de fibras, whiskers o partículas, y permiten incrementar los valores de las propiedades mecánicas del composite (Callister, 2007: 375; Mohanty, 2005: 15).

En la actualidad, se obtienen alrededor de 30 millones de toneladas de fibras naturales en el mundo y son utilizadas comúnmente en cordelería, vestido

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

y tapicería, entre otros sectores de la industria. El interés actual en utilizar fibras naturales como refuerzo de composites se debe a la creciente preocupación por la preservación del medio ambiente; se buscan fibras naturales que puedan reemplazar a las fibras sintéticas, como las de vidrio. Las fibras naturales son utilizadas, actualmente, en composites de matriz polimérica, por ejemplo, en la industria automotriz, donde se usan en la producción de materiales para los interiores de los autos (Mohanty, 2005: 15; Verna, 2013: 263).

1. FIBRAS NATURALES

Las fibras naturales se dividen en fibras animales y de plantas. En estas últimas hay seis tipos principales: líber, hoja, frutas, hierba, paja y otros tipos (madera y raíces, etc.) (Figura 1).

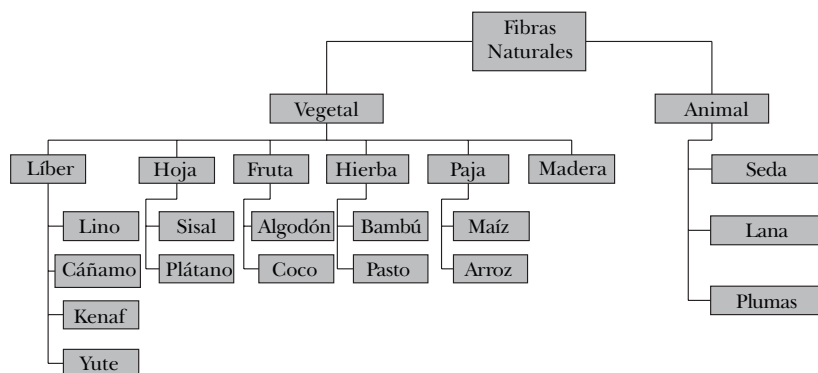


Figura 1. Clasificación de fibras naturales.

Las fibras naturales tienen una estructura química compleja. Están compuestas principalmente por celulosa (60-80 %), hemicelulosa, lignina (5-20 %), pectina y ceras, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1
Composición química y contenido de humedad de fibras vegetales

Fibra	Celulosa (% peso)	Hemicelulosa (% peso)	Lignina (% peso)	Pectina (% peso)	Ceras (% peso)	Humedad (% peso)
Sisal	73	12	12	10	2	16
Lino	71	19.6	2.2	2.3	1.7	10

Continúa...

<i>Fibra</i>	<i>Celulosa (% peso)</i>	<i>Hemicelulosa (% peso)</i>	<i>Lignina (% peso)</i>	<i>Pectina (% peso)</i>	<i>Ceras (% peso)</i>	<i>Humedad (% peso)</i>
Sisal	73	12	12	10	2	16
Lino	71	19.6	2.2	2.3	1.7	10
<i>Fibra</i>	<i>Celulosa (% peso)</i>	<i>Hemicelulosa (% peso)</i>	<i>Lignina (% peso)</i>	<i>Pectina (% peso)</i>	<i>Ceras (% peso)</i>	<i>Humedad (% peso)</i>
Cáñamo	72	20.1	4.7	0.9	0.8	9
Yute	66	17	12.5	0.2	0.5	13
Plátano	64	10	5	11	-	-
Kenaf	51	21.5	10.5	3-5	-	-
Paja	42	23	16	8	-	-
Henequén	78	4-8	13.1	-	-	-

Debido a la abundancia de fibras naturales y sus propiedades (Tabla 2), hay mucho interés en investigar su impacto como refuerzo en composites (Zini, 2011: 1905; Nguong, 2013: 33).

Tabla 2
Propiedades físicas y mecánicas de fibras naturales

<i>Fibra</i>	<i>Longitud (in)</i>	<i>Diámetro (in)</i>	<i>Gravedad específica</i>	<i>Módulo de elasti- cidad (kpsi)</i>	<i>Resistencia a la tensión (kpsi)</i>	<i>Elongación (%)</i>	<i>Absorción de agua (%)</i>
Sisal	-	-	-	1880-3770	40.0-82.4	3-5	60-70
Lino	20	-	-	14500	145.0	1.8-2.2	-
Yute	7-12	0.004- 0.008	1.02-1.04	3770-4640	36.2-50.7	1.5-1.9	-
Plátano	-	-	-	200	13.3	5.9	-
Coco	2-4	0.004- 0.016	1.12-1.15	2750-3770	17.4-29.0	10-25	130-180
Caña de azúcar	-	0.008- 0.016	1.2-1.3	2175-2750	26.6-42.0	-	70-75
Bambú	-	0.002- 0.016	1.5	4780-5800	50.7-72.5	-	40-45
Musamiba	-	-	-	130	12.0	9.7	-
Madera	0.1-0.2	0.001- 0.003	1.5	-	101.5	-	50-75

Sisal. La fibra se obtiene del *Agave sisalana*, nativo de México. Es dura e inadecuada para textiles o telas, resistente y elástica; no absorbe humedad fácilmente, resiste el deterioro del agua salada y tiene una textura superficial fina. Es usada como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica, particularmente en la industria automotriz y en la fabricación de muebles.

Lino. Es una fibra vegetal que se obtiene a partir de la planta de lino. Es resistente y flexible. Se presenta en forma de fibras alargadas, entre 20 y 50 cm; sin embargo, en la actualidad se han obtenido fibras de entre 1.0 y 1.5 m de longitud.

Cáñamo. Se usa en materiales de bio-construcción, materiales aislantes, piezas plásticas y textiles para automóviles.

Yute. Conocido como la “fibra dorada”, tiene una longitud de 1 a 4 m y un diámetro de entre 17 a 20 micras. Las fibras pueden extraerse mediante procesos biológicos y químicos.

Coco. Se obtiene como fibras de los frutos del cocotero. Se compone de una fracción granular, a modo de “copos”, que también es conocida como “turba de coco”, y de otra fracción fibrosa, que son los restos de fibras. Es un subproducto ecológico y renovable; su extracción y posterior eliminación no representa ningún tipo de impacto ambiental (Nguong, 2013: 33).

Abacá. La planta se compone principalmente de celulosa, lignina y pectina. Su altura puede alcanzar 5 m. La fibra es obtenida del tallo y la longitud de sus filamentos es de alrededor de 4 m. Es utilizada para producir papel de alta calidad, así como en la industria textil, en la fabricación de papel moneda y filtros. También se utiliza en la fabricación de cordones y en combinación con polímeros en la industria de automóviles.

2. CONCRETO POLIMÉRICO

De los materiales de construcción existentes, el concreto hidráulico, también llamado concreto convencional o concreto a base de cemento Pórtland (CCP), es el material más utilizado para estructuras en el mundo. Algunas de las razones son su simplicidad en la preparación, la disponibilidad y el bajo costo de sus componentes, y, sobre todo, las propiedades finales de las estructuras.

No obstante, presenta algunas desventajas, como el grado de porosidad, que se evita con la extracción de aire al momento de su elaboración. Los poros se convierten en los puntos de entrada de agua líquida, vapor de agua, gases y sustancias químicas que pueden ser perjudiciales para el concreto. Otras desventajas que afectan directamente su rendimiento y limitan sus aplicaciones son la débil adherencia a ciertos materiales y la baja resistencia a medios agresivos y al agua salada, así como su resistencia al calor y el pobre aislamiento eléctrico.

Debido a la demanda cada vez más frecuente en la tecnología del concreto, los expertos están respondiendo positivamente al proponer nuevas formulaciones que incorporan otros materiales, como materiales poliméricos, con los cuales se han logrado mejorar las resistencias a la compresión, tracción y flexión cuando son sometidos a esfuerzos mecánicos.

Los concretos que utilizan polímeros se clasifican en I) Concreto Modificado con Polímeros (CMP), que consiste en utilizar el polímero junto con el cemento; II) Concreto Impregnado con Polímeros (CIP), en el cual se introduce un monómero o polímero en la red de poros del concreto –ya endurecido– y posteriormente se polimeriza *in situ*; y el Concreto Polimérico (CP), en el cual el aglutinante es un polímero que sustituye a la pasta de cemento (Islam, 2011: 55; Barbuta, 2008: 13).

El concreto polimérico (CP) es un material compuesto que consiste de una matriz de resina termoestable y de agregados minerales más un catalizador que inicia el curado de la resina, a diferencia de los concretos hidráulicos que utilizan cemento tipo Portland y agua como cementante. Las resinas de poliéster son las más utilizadas debido a sus bajos costos y su alta resistencia a la corrosión (Martínez, 2008: 1210; Barbuta, 2008: 13; Reis, 2004: 523). Los agregados minerales pueden ser silicatos, piedra de cuarzo, grava, piedra caliza, granito, arcilla, cenizas, arena sílice, entre otros (Reis, 2006: 673; Reis, 2003: 149). Son de uso común peróxidos como agentes de curado con altas velocidades de reacción y eficientes para el entrecruzamiento de la resina (Byung-Wan, 2006: 219).

Las características de los concretos poliméricos son las siguientes:

- Ligereza: 1/10 a 1/3 del peso del concreto hidráulico.
- Alta resistencia: resistencia a la compresión, flexión y tracción desde tres hasta cinco veces mayor que la del concreto hidráulico.
- Menores costos de instalación, fácil de manejar, no son necesarios equipos especiales.
- Estable bajo condiciones de congelación/descongelación.
- Baja absorción de agua: menor de 1% según la norma ASTM D-570.
- Resistente a la corrosión: resistente a ataques químicos, al ambiente y otras formas de deterioro.
- Rentable: supera a los materiales convencionales por más tiempo de vida útil.
- No conductor: no requieren de conexión a tierra.

Dado que el concreto polimérico es más ligero que el concreto hidráulico, los elementos prefabricados son favorecidos al tener menores tamaños y espesores. Esta ligereza los hace competitivos, compensando el mayor precio con menores costos de transporte y colocación. Además, se logran altas resistencias en poco

tiempo debido a la rapidez de endurecimiento (Reis, 2011: 326; Reis, 2009: 269). Su elaboración sigue los procedimientos estándar en cuanto a equipos de mezclado y compactación.

3. CONCRETO REFORZADO CON FIBRAS

En la actualidad el uso de fibras naturales como el sisal, coco, bagazo de caña, plátano, palma, etc., se limita a la producción de telas, cuerdas y esteras (Nguong, 2013: 33). Algunas de las propiedades que se mejoran al adicionar fibras a los concretos son la resistencia a la tracción, a la compresión, el módulo de elasticidad, la durabilidad, fatiga, resistencia al impacto y a la abrasión, estabilidad térmica y la resistencia al fuego, además del mejoramiento en la tenacidad, principalmente después del agrietamiento, y se obtiene un mejor control y distribución de grietas, con reducciones en el ancho de la fisura (Alamri, 2012: 810). Los beneficios que las fibras proporcionan en resistencia a la tensión y tenacidad hacen que el concreto se utilice en losas de aeropuertos y carreteras, en la reparación de piezas con problemas de cavitación, en depósitos, muelles y rompeolas.

Las fibras se utilizan con éxito para hacer láminas delgadas de cemento, que son colocadas en paredes y techos. Cabe mencionar que los productos hechos con cemento Pórtland y fibras naturales, como la fibra de coco, sisal, bagazo de caña, bambú, yute, madera y fibras vegetales, han sido probados con éxito y utilizados en los edificios en al menos 40 países diferentes (James, 2002: 2). No obstante, una limitante es la durabilidad. Estudios recientes indican que la adición de fibras naturales a concretos hidráulicos disminuye ligeramente la resistencia a la compresión, pero la resistencia a la tracción, a la flexión y la tenacidad son sustancialmente incrementados (James, 2002: 2).

Los valores de la resistencia a la compresión de concretos poliméricos han alcanzado los 150 MPa. La variación de estos valores depende del tipo de resina utilizada (por ejemplo poliéster y epoxi) y del tipo de agregados utilizados en la elaboración (arena sílice, carbonato de calcio, mármol etc.), así como de las concentraciones utilizadas. La resistencia a la flexión también se ve afectada por las variables anteriormente mencionadas. Se han alcanzado valores de 45 y 50 MPa para concretos elaborados con resina epoxi y poliéster, respectivamente. Estos valores dependen de la concentración y de las propiedades de los componentes utilizados (agregados) (Martínez-Barrera, 2011: 37).

La zona de interfaz matriz-fibra que se desarrolla es por lo general débil, lo cual implica una transferencia de carga deficiente a las fibras y, en consecuencia, la disminución en los valores de resistencia a la tensión. En la Tabla 3 se mues-

tran los factores que afectan las propiedades de concretos reforzados con fibras naturales.

Tabla 3
Factores que afectan las propiedades de concretos reforzados con fibras naturales.

<i>Factor</i>	<i>Variable</i>
<i>Tipo de fibra</i>	Coco, sisal, bambú, yute, madera, de origen vegetal (plátano, musaba, caña de agua, etc.).
<i>Geometría</i>	Longitud, diámetro, sección transversal, anillos y forma de extremos.
<i>Forma</i>	Monofilamento, hebras, rizado y onduladas.
<i>Superficie</i>	Rugosa, presencia de ceras.
<i>Propiedades de la matriz</i>	Tipo, agregado, tamaño de partícula, aditivos.
<i>Concentraciones</i>	Agua, trabajabilidad, agentes deformantes, contenido de fibra.
<i>Método de mezcla</i>	Tipo de mezclado, secuencia en que se agregan los materiales y fibras, duración y rapidez de mezclado.
<i>Método de colocación</i>	Vibración convencional, deshidratación al vacío, extrusión y gutinado.
<i>Técnica de vaciado</i>	Presión de vaciado.
<i>Método de curado</i>	Métodos convencional y especiales.

Se pueden lograr mejores interfaces mediante la modificación química de las fibras o por tratamiento químico de la superficie de las fibras. Estas opciones pueden ser poco atractivas debido al aumento en costos al utilizar sustancias químicas. Sin embargo, los beneficios del uso de fibras naturales en composites podrían superar cualquier desventaja. Una opción es la pirólisis, donde se lleva a cabo una descomposición química de las fibras naturales, se modifica la estructura química, existen cambios de fase y se produce una capa carbonizada que ayuda a aislar a la lignocelulosa (Nguong, 2013: 33).

Diversos estudios señalan los principales inconvenientes del uso de fibras naturales como agregados en composites, entre ellos el alto contenido de grupos hidroxilo de la celulosa, el cual hace que las fibras sean susceptibles a la absorción de agua (Figura 2) y, por tanto, afecten las propiedades mecánicas (Nguong, 2013: 33).

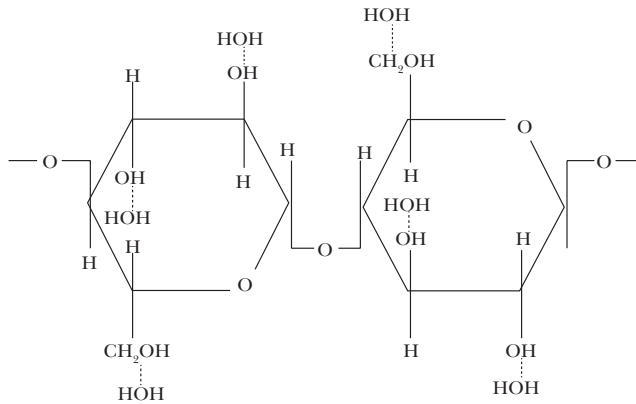


Figura 2. Esquema de la absorción de humedad de la fibra natural.

Además, existe la posibilidad de que el agua retenida pueda formar otra capa sobre las moléculas de agua previamente absorbidas, lo que afectaría aún más las propiedades. El agua retenida actúa como un agente de separación en la interfaz fibra-resina, como se ilustra en la Figura 3.

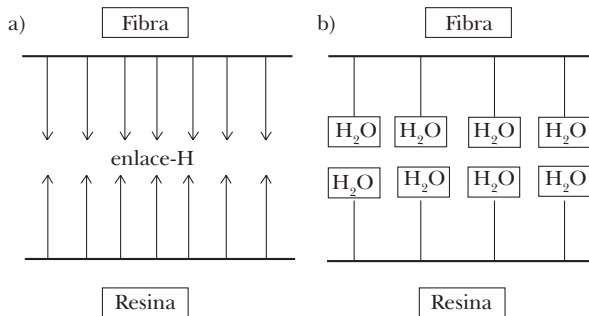


Figura 3. a) Enlaces de hidrógeno entre la fibra y la resina sin moléculas de agua y b) el agua actúa como capa de separación entre la resina y la fibra.

Otros factores importantes son la humedad y la producción de poros en la resina. Debido a la humedad de la atmósfera, los fenómenos de absorción y desorción presentes en la fibra natural pueden causar “inflamación” de la fibra en ambientes húmedos y la “contracción” en ambientes secos. Debido a lo anterior, las fibras naturales presentan valores bajos en las propiedades mecánicas, razón por la cual el proceso de secado de la fibra natural es muy importante (Nguong, 2013: 33).

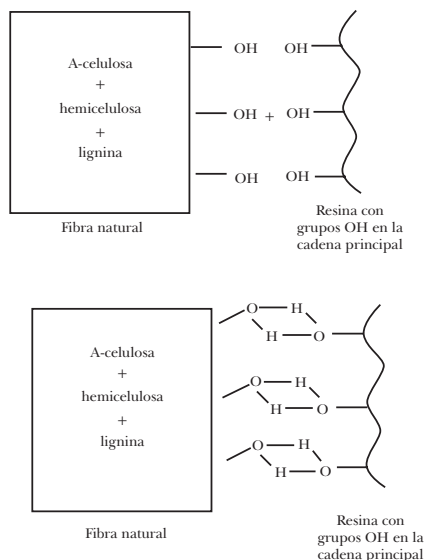


Figura 4. Formación de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo de la fibra natural.

Los tres factores importantes que afectan a los enlaces de hidrógeno en el material compuesto son el anclaje mecánico, las fuerzas de atracción molecular física (Van der Waals e hidrógeno) y los enlaces químicos entre la fibra y la resina.

El enlace de hidrógeno se forma por la reacción de grupos hidroxilo (-OH) en la cadena principal de la resina y la fibra natural (Figura 4). La resina sin grupo hidroxilo en la cadena principal tiene una unión más débil porque no forma enlaces de hidrógeno, por lo tanto, muestra propiedades adhesivas con valores bajos (Nguong, 2013: 33).

Diversas fibras naturales y su influencia en las propiedades mecánicas de composites han sido estudiadas. También se ha estudiado cómo disminuir el porcentaje de agua en las fibras naturales. Por ejemplo, se ha añadido nano-carburo de silicio (n-SiC) a composites, encontrándose disminución de agua y mejoramiento en las propiedades mecánicas. En composites de resina epoxi reforzados con fibras de sisal se añadió nano-arcilla (1, 3 y 5 % en peso), con lo cual se disminuyó considerablemente la cantidad de agua (Alamri, 2012: 620).

Existe muy poca información sobre concretos poliméricos que incorporen fibras (naturales o sintéticas). Algunos estudios reportan el uso de fibras de vidrio, carbono, boro, así como de fibras naturales como coco o bagazo de caña (James, 2002: 2).

En concretos poliméricos que utilizan resina poliéster, el uso de pequeñas concentraciones de fibras asegura una mezcla con una distribución homogénea de las fibras. Se estima que hay una concentración óptima de fibra en función del contenido de resina.

4. RADIACIÓN GAMMA

Cuando se somete un polímero (natural o sintético) a la acción de radiaciones ionizantes se producen efectos físicos y químicos que dependen en su intensidad de la dosis aplicada y de la naturaleza de los polímeros en cuestión. La ventaja de trabajar con polímeros es la gran sensibilidad a cambios en los enlaces químicos, que permiten obtener materiales con propiedades diferentes en cristalinidad, densidad, coeficiente de expansión térmica, módulo de elasticidad, permeabilidad, así como en resistencia a la corrosión, la abrasión y a disolventes.

La irradiación de polímeros por rayos gamma produce diferentes efectos en las cadenas que los constituyen como la formación de enlaces entre cadenas (cross-linking), rotura de cadenas (chain scission), daño en regiones cristalinas, desprendimiento de radicales que integran las unidades monoméricas u oxidación, e inclusive la modificación del peso molecular de algunos polímeros por cambios en propiedades físicas y químicas. En general, todos estos mecanismos contribuyen, en mayor o en menor medida, a modificar el comportamiento mecánico de los polímeros. La influencia de cada proceso depende no sólo de la estructura química de la muestra y de la dosis de radiación absorbida por ella, sino también de la tasa de dosis, de la atmósfera y la temperatura, a la cual se realiza la irradiación, y del tratamiento post-irradiación (Curling, 2008: 87; Divos, 2005: 87).

Los efectos de la irradiación sobre los polímeros suelen evaluarse a través de la estructura química de la muestra irradiada (mediante el análisis de la distribución de pesos moleculares, el aumento de las ramificaciones de las cadenas, del mayor reticulado de la muestra, etc.) y de su comportamiento mecánico. Las propiedades mecánicas que suelen evaluarse como parámetros característicos de las modificaciones micro-estructurales debidas a la irradiación son la tensión, la deformación máxima y la deformación a la ruptura. La irradiación puede constituir un efecto beneficioso para un polímero si se desea incrementar el grado de polimerización o el reticulado de la estructura macromolecular (Loos, 1992: 261; Sheikh, 1993: 179; Shuler, 1991: 49).

Los efectos de radiación gamma en los componentes de la fibra de Luffa se muestran en la Tabla 4, a modo de ejemplo.

Tabla 4
Influencia de radiación gamma en los principales
componentes de la fibra de luffa

<i>Propiedad</i>	<i>Cambios</i>	<i>Dosis de radiación (KGy)</i>
Grado de cristalinidad de la celulosa	Sin cambios	< 1000
	Comienza la reducción	1000
	50 % de reducción	0.95×10^6
	100 % de reducción	1.9×10^6
Grado de polimerización (DP) de la celulosa	Enlace entre cadenas	$> 1 \times 10^{-3}$
	Disminución del DP	10
Celulosa	Sin cambios	< 31.6
	6-12 % de degradación	31.6
	82 % de degradación	1.77×10^3
	Degradación completa	6.55×10^3
Lignina	Sin cambios	< 31.6
	10 % de degradación	1.77×10^3
	15 % de degradación	19×10^3

5. CONCRETO POLIMÉRICO REFORZADO CON FIBRAS DE LUFFA

Los composites reforzados con fibras naturales son cada vez más estudiados por la ciencia e ingeniería de materiales. Las fibras naturales son un recurso ambientalmente limpio, renovable y biodegradable. Para ser utilizadas como refuerzo en composites, se deben tomar en cuenta la estructura química y la polaridad.

Una fibra natural que ha captado la atención de los investigadores es la de luffa, esto debido a las propiedades fisicoquímicas que presenta. Las fibras de luffa se componen principalmente de celulosa (54.2 %) y lignina (15.1 %), provienen de una planta subtropical de la familia Cucurbitacea, que produce una fruta con un sistema vascular fibroso de tamaños entre 15 cm y 1.5 m, y que tiene un diámetro promedio de 8 a 10 cm (Curling, 2008: 87; Divos, 2005: 87; Paglicawan, 2005: 113; Boynard, 2003: 1927).

Las plantas producen frutos conocidos como estropajos o esponjas vegetales. La estructura del sistema fibroso vascular de las esponjas secas se divide en dos regiones muy diferentes. Un núcleo central con una estructura parecida a un nido de abeja (Figura 5a) y las partes exteriores en las que las fibras están dispuestas en una matriz multidireccional que forman una estera natural (Figura 5b).

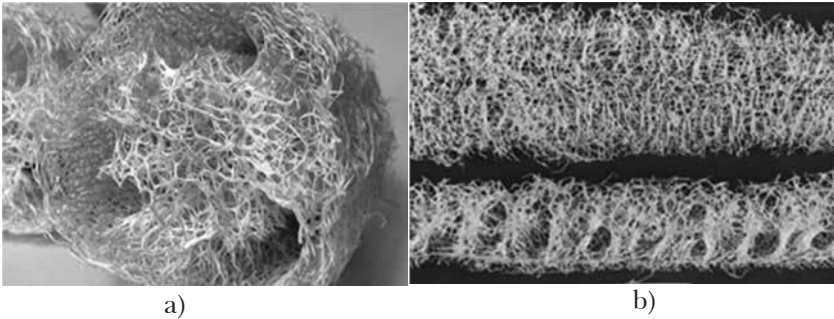


Figura 5. Fibras de luffa.

En la Tabla 5 se muestran las propiedades de la luffa.

Tabla 5
Propiedades de fibra de luffa

<i>Propiedad</i>	<i>Valores</i>
Capacidad de absorción de agua desionizada (g/g)	13.6
Área superficial (m ² /g)	123.0
Resistencia a la tensión (MPa)	21.3 ± 6.6
Módulo de elasticidad (GPa)	0.8 ± 0.3
Porcentaje de elongación (%)	4.5 ± 0.4

En un estudio realizado por los autores de este capítulo, se evaluó el efecto de la fibra de luffa en concretos poliméricos. Se realizaron ensayos de compresión y flexión. Se analizó el efecto de la fibra en la deformación de los concretos debido a esfuerzos de compresión y flexión. Se realizó la caracterización de las fibras de luffa mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Martínez, 2012: 5).

El estudio de la influencia de fibras naturales en las propiedades de composites a base de resina se encuentra en sus primeras etapas. Una de las principales características que se estudia es el comportamiento frente a la intemperie, ya que las fibras naturales absorben fácilmente humedad. Los resultados y los valores obtenidos de distintos ensayos mecánicos muestran que la fibra de luffa (sin tratamiento superficial) tiene un alto potencial como material de refuerzo en composites híbridos (Martínez, 2012: 5).

2 METODOLOGÍA

Las probetas de concreto polimérico (4 x 4 x 16 cm) se elaboraron con resina poliéster insaturada isoftálica (AROPOLIS 4633) (Tabla 6) y arena sílice comercializada con el nombre SP55 (Tabla 7).

Tabla 6
Propiedades de la resina poliéster insaturada

<i>Propiedad</i>	<i>Valores</i>
Resistencia a la tracción, MPa	60
Módulo a la tracción, GPa	4.1
Elongación a la ruptura, %	3.2
Resistencia a la flexión, MPa	105
Módulo a la flexión, GPa	3.8
Dureza Barcol	45

Tabla 7
Composición de la arena sílice

<i>Composición</i>	<i>%</i>
SiO ₂	99.00
Al ₂ O ₃	0.40
TiO ₂	0.10
Fe ₂ O ₃	0.07
Na ₂ O	0.05
CaO	0.03
MgO	0.03
K ₂ O	0.007

Las fibras de luffa utilizadas tienen un diámetro promedio entre 150-200 μm con las siguientes propiedades (Tabla 8):

Tabla 8
Propiedades de fibra de luffa

<i>Propiedad</i>	<i>Valores</i>
Capacidad de absorción de agua (desionizada) (g/g)	13.6
Área superficial (m ² /g)	123
Resistencia a la tensión (MPa)	21.3 \pm 6.6
Módulo de elasticidad (GPa)	0.86 \pm 0.34
Porcentaje de elongación (%)	4.55 \pm 0.47

Las probetas de concreto polimérico se elaboraron con 70 % de arena sílice y 30 % de resina poliéster, así como con tres diferentes porcentajes de fibra (0.3, 0.6 y 0.9 %). La Tabla 9 muestra los porcentajes de cada componente para la elaboración de los concretos poliméricos.

Tabla 9
Composición de las mezclas de concreto polimérico en volumen

Probeta (Código)	Resina	Arena	Fibra
L1	30.0	70.0	0.0
L2	30.0	69.7	0.3
L3	30.0	69.4	0.6
L4	30.0	69.1	0.9

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 6 muestra el efecto de la fibra de luffa en la resistencia a la compresión de los concreto poliméricos. Esta propiedad disminuye gradualmente al incrementar el porcentaje de fibra, mostrando una reducción de hasta 30 % para 0.9 % de fibras respecto al concreto control.

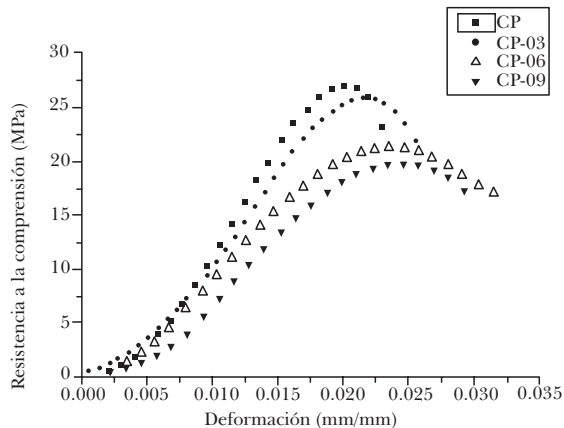


Figura 6. Curvas esfuerzo-deformación de concretos poliméricos con fibras de luffa: ■=% de fibra; ● = 0.3 % de fibra; Δ=0.6 %; ▼ = 0.9 %.

Para mejorar los valores en propiedades mecánicas y estudiar el efecto de la radiación gamma (energía ionizante), los concretos poliméricos con fibra de luffa se irradiaron con rayos gamma en el Instituto Nacional de Investigaciones

Nucleares (ININ), en un irradiador industrial JS-6500, el cual funciona con lápices de cobalto 60 (^{60}Co) (Martínez, 2012: 5). Se evaluó la resistencia a la compresión en función de la dosis de radiación y la concentración de fibra de tres diferentes tipos de concretos poliméricos: 1) control; 2) con fibras irradiadas, y 3) con fibras e irradiados.

Los resultados muestran que el concreto polimérico tipo 1 tomado como control (sin fibras y sin irradiación) presenta una resistencia a la compresión de 27 MPa. Este tipo de concreto, cuando se irradia durante 28 horas (alcanzando 100 kGy de dosis), incrementa la resistencia a la compresión hasta un máximo de 27 %. Tal incremento puede atribuirse a la modificación que sufre la resina polimérica debida a la radiación gamma, la cual promueve enlaces entre cadenas (*cross-linking*), reticulado del polímero e incremento en el grado de polimerización (Figura 7).

Los concretos poliméricos con fibras irradiadas (tipo 2) disminuyen la resistencia a la compresión conforme aumenta la concentración de fibras de luffa. El valor más bajo se obtiene al adicionar 0.9 % de fibras irradiadas a 100 kGy; este valor es 40 % menor respecto al de concreto tomado como control. La concentración de fibra irradiada es decisiva en la disminución de la resistencia a la compresión. Esto se debe en parte a la capacidad de absorción de agua (13.6 g/g) de la fibra de luffa. Otro factor para esta disminución es la porosidad de la fibra, la cual evita que las grietas se propaguen y se llegue al punto de ruptura, ya que durante el ensayo de compresión los poros actúan como “fallas” en el concreto.

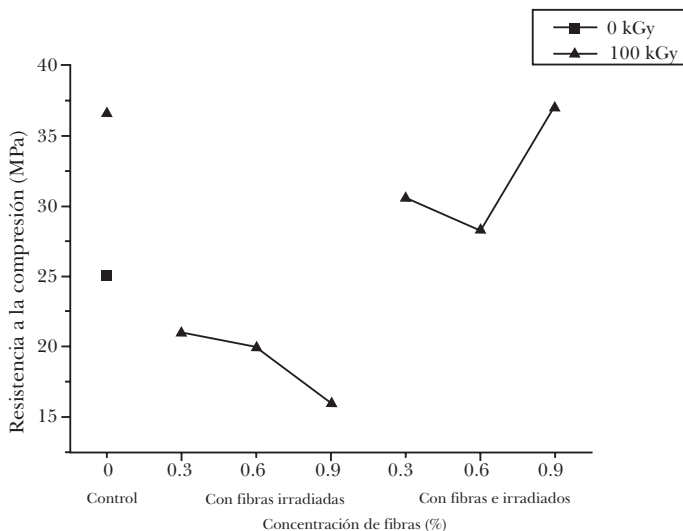


Figura 7. Resistencia a la compresión de concretos poliméricos.

Finalmente, en los concretos tipo 3 con fibras e irradiados se incrementa la resistencia a la compresión conforme aumenta la dosis de radiación. Los máximos incrementos, con respecto al concreto tomado como control, son de 11, 5 y 27 % para concentraciones de fibras de 0.3, 0.6 y 0.9 %, respectivamente (concretos irradiados a 100 kGy). Este aumento en la resistencia a la compresión se debe a que la energía ionizante produce la formación de enlaces entre cadenas poliméricas de la resina, incremento en el grado de polimerización y reticulado de la matriz.

Algo notable en los concretos poliméricos tipo 3 con fibras e irradiados directamente es el comportamiento que tienen concretos a una dosis fija conforme se incrementa la concentración de fibra. Para 100 kGy la resistencia se incrementa para 0.9 % de fibras.

Los diferentes comportamientos observados para la resistencia a la compresión de los concretos poliméricos pueden ser relacionados con las características de las superficies de las fibras de luffa observadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

La Figura 8 muestra la fibra de luffa sin irradiar obtenida por MEB. Se observa una superficie rugosa, partículas de lignina con diferentes formas (indicadas con las flechas), una fina capa de lignina que cubre las fibrillas celulósicas y grietas con anchuras de 2-3 μm .

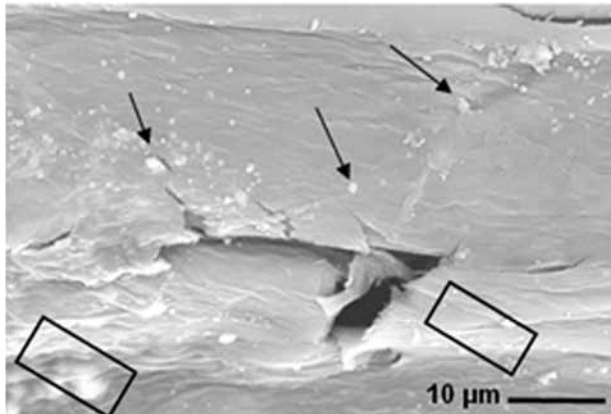


Figura 8. Imagen de SEM de fibras de luffa sin irradiar.

En la Figura 9 se muestran las superficies de las fibras de luffa irradiadas obtenidas por MEB. Para una dosis de 100 kGy no se observan cambios en la superficie, se mantiene la superficie rugosa cubierta de una delgada capa de lignina y hemicelulosa, que cubre las fibrillas celulósicas.

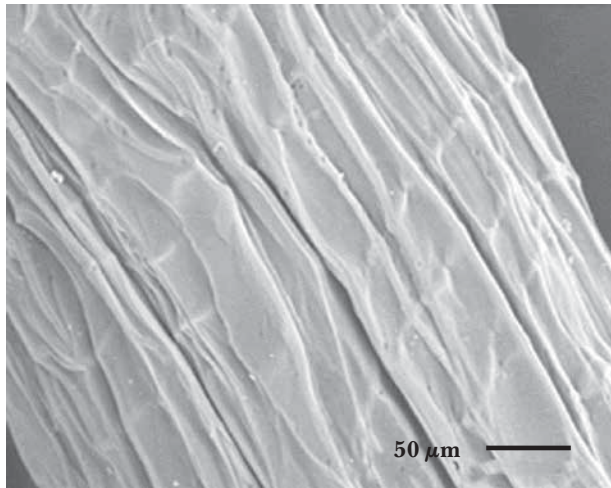


Figura 9. Imagen de SEM de fibras de Luffa irradiada a 100 kGy.

De acuerdo con los resultados para concretos con fibras sin irradiar y para los concretos con fibras irradiadas, la resistencia a la compresión disminuye al incrementar la concentración de fibra (sin irradiar e irradiada). Lo anterior se atribuye a las características de la superficie y la porosidad de la fibra. Las grietas de la superficie de la fibra no pueden ser llenadas por completo por arena o resina durante el proceso de elaboración del concreto, por lo que se generan poros en el interior del concreto. Estos poros actúan como fallas en el concreto durante el ensayo de compresión, lo que disminuye la resistencia (Martínez, 2012: 5).

La Figura 10 muestra la resistencia a la flexión de los concreto poliméricos. El concreto control presenta un valor de resistencia a la flexión de 10 MPa. Este tipo de concreto disminuye la resistencia cuando se irradia 100 kGy, hasta un 6 %. Al adicionar fibras irradiadas al concreto, la resistencia a la flexión disminuye cuando se incrementa la concentración de fibras. El valor más bajo se obtiene con 0.9 % de fibra, siendo 20 % menor respecto al concreto control.

Para concretos con fibras e irradiados suceden comportamientos diferentes: i) la resistencia a la flexión disminuye para 0.3 % de concentración de fibras, pero lo hace en mayor medida para 0.6 % de fibra (31 % menor), para finalmente volver a aumentar para 0.9 % de fibra; ii) respecto a la dosis de radiación, para cada una de las concentraciones de fibra, la variación es mínima: no mayor a 5 % para concreto con 0.3, 0.6 o 0.9 % de fibra.

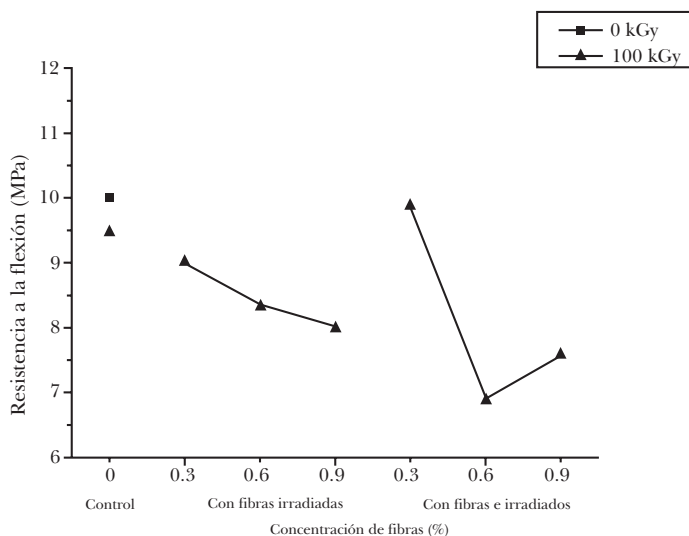


Figura 10. Resistencia a la flexión de concretos poliméricos con fibras de luffa.

A diferencia del comportamiento observado para la resistencia a la compresión en donde se incrementa esta propiedad, para la resistencia a la flexión sucede lo contrario: disminuye. Tanto en compresión como en flexión, el efecto de la fibra es contundente, controlando la resistencia.

La disminución registrada en la resistencia a la flexión se puede relacionar con las características superficiales de la fibra de luffa vista por MEB. Como se observa en la Figura 9, la superficie de la luffa presenta “canales” de diferentes tamaños, los cuales disminuyen la resistencia a la flexión de los concretos (Martínez, 2012: 5).

La Figura 11 muestra el efecto de la fibra de luffa en el módulo de elasticidad de los concretos poliméricos. El módulo de elasticidad de concretos sin fibras presenta un valor de 2.8 GPa. Estos concretos disminuyen su módulo al ser irradiados, hasta 32 % menor respecto al concreto tomado como control.

Para concretos con fibras irradiadas se presenta el mismo comportamiento: disminuyen los módulos al incrementar la concentración de la fibra. Esta disminución es de hasta 58 % para concreto con 0.9 % de fibra, respecto al concreto tomado como control.

Más notorio es este comportamiento para concretos con fibras e irradiados. La disminución en los módulos llega a ser hasta de 61 % respecto al concreto control. El módulo de elasticidad se ve afectado de manera considerable, ya que sus valores disminuyen notablemente para las distintas formulaciones al incre-

mentar la dosis de radiación y la concentración de fibra. Esto se debe a la mayor deformación que sufre el concreto por efecto de la fibra de luffa; es decir, durante el ensayo de compresión el concreto incrementa su deformación antes de llegar al punto de ruptura.

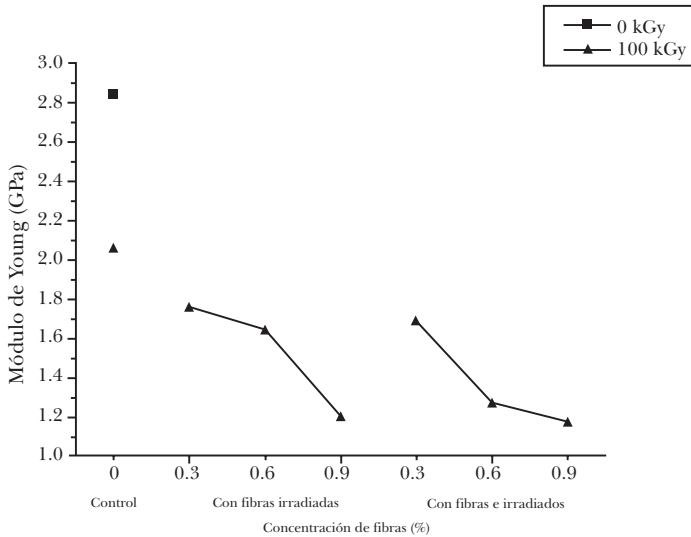


Figura 11. Módulo de elasticidad de concretos poliméricos con fibras de luffa.

Para concretos con fibras e irradiados, sucede un efecto contrario. Los módulos de elasticidad aumentan cuando se incrementa la dosis de radiación gamma, debido al incremento en el grado de polimerización y de reticulación.

En resumen, al añadir fibras de Luffa al concreto polimérico, se observaron varios comportamientos; en general, al incrementar la concentración de fibras de luffa, disminuye la resistencia a la compresión y la flexión. Este comportamiento es atribuido a la “porosidad” de la fibra y a su carácter hidrofílico. La resistencia a la compresión disminuye hasta 29 % para concentraciones de 0.9 % de fibra irradiada a 100 kGy, y hasta 18 % en la resistencia a la flexión.

La deformación de los concretos por esfuerzos de compresión y de flexión también es modificada por efecto de la fibra de luffa (Figura 12). Al incrementar el porcentaje de fibra, la deformación crece de manera considerable, lo cual se atribuye a una deformación sostenible de los concretos durante los ensayos mecánicos debido a las propiedades físicas de la fibra.

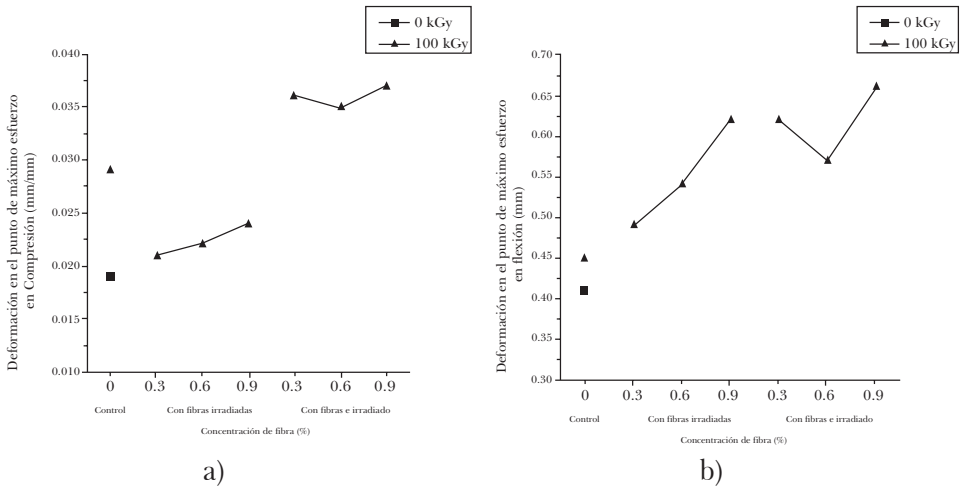


Figura 12. Deformación en el punto de máximo esfuerzo en a) compresión y b) flexión de concretos poliméricos.

CONCLUSIONES

La radiación gamma y la incorporación de fibras de *Luffa* al concreto polimérico modificaron las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión, a la flexión, el módulo de elasticidad estático y la deformación. Tales modificaciones dependieron de las concentraciones de fibra empleadas, y de la dosis aplicada tanto a las fibras como a los concretos.

En concretos sin fibras, la matriz de poliéster fue modificada por efecto de la radiación gamma, lo que se tradujo en un incremento gradual de la resistencia a la compresión, flexión y módulos de elasticidad, pero disminución gradual de los valores de deformación por cargas de compresión y flexión.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada para la realización de estudios de Maestría de Miguel Martínez López; a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Porto, por el apoyo brindado durante la estancia de investigación del alumno Martínez López, y a la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México por las facilidades prestadas para la realización de este capítulo.

REFERENCIAS

- Alamri, H. e I. M. Low (2012). "Mechanical Properties and Water Absorption Behaviour of Recycled Cellulose Reinforced Epoxy Composites", *Polymer Testing*, vol. 31, núm. 5, pp. 620-628.
- Alamri, H. e I. M. Low (2012). "Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of n-SiC filled Recycled Cellulose Fiber Reinforced Epoxy Ecomocomposites", *Polymer Testing*, vol. 6, núm. 1, pp. 810-818.
- Barbuta, M. y M. Harja (2008). "Properties of Fiber Reinforced Polymer Concrete", *Bul. Inst. Polit.*, vol. 43, núm. 3, pp. 13-21.
- Batayneh, M., I. Marie e I. Asi (2007). "Use of Selected Waste Materials in Concrete Mixes", *Waste Management*, vol. 27, pp. 1870-1876.
- Boynard, C. A., S. E. Monteiro y R. M. D'Almeida (2003). "Aspects of Alkali Treatment of Sponge Gourd (*Luffa Cylindrica*) Fibers on the Flexural Properties of Polyester Matrix Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, núm. 12, pp. 1927-1932.
- Byung-Wan, J., P. Seung-Kook y K. Cheol-Hwan (2006). "Mechanical Properties of Polyester Polymer Concrete Using Recycled Polyethylene Terephthalate", *ACI Structural Journal*, vol. 103, núm. 2, pp. 219-225.
- Callister, W. D. (2007). *Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales*. Barcelona, España: Reverte.
- Curling, S. y J. E. Winandy (2008). "Comparison of the Effects of Gamma Irradiation and Steam Sterilization on Southern Pine Sapwood", *Forest Products*, vol. 58, núm. 1, pp. 87-90.
- Divos, F. y L. Bejo (2005). "The Effect of Gamma Irradiation on the MOE of Various Species", *Wood Science and Technology*, vol. 40, núm. 2, 87-93.
- Islam, M. A., M. M. Rahman y M. Ahmed (2011). "Polymer-Modified Concrete: World Experience and Potential for Bangladesh", *The Indian Concrete Journal*, vol. 22, núm. 2, pp. 55-63.
- James, I. D., V. S. Gopalaratnam y M. A. Galinat (2002). "State-of-the-Art Report on Fiber Reinforced Concrete", *Manual of Concrete Practice*, vol. 21, pp. 2-66.
- Jayabal, S. y U. Natarajan (2011). "Drilling Analysis of Coir-Fibre-Reinforced Polyester Composites", *Bulleting of Materials Science*, vol. 34, núm. 7, pp. 1563-1567.
- Loos, W. E. (1992). "Effect of Gamma Radiation on the Toughness of Wood", *Forest Products*, vol. 12, núm. 5, pp. 261-264.
- Martínez Barrera, G. y W. Brostow (2008). "Compressive Strength of Gamma-Irradiated Polymer Concrete", *Polymer Composite*, vol. 29, núm. 11, pp. 1210-1217.

- Martínez Barrera, G., E. Viguera-Santiago, O. Gencel y H. E. Hagg Lobland (2011). "Polymer Concretes: A Description and Methods for Modification and Improvement", *Journal of Materials Education*, vol. 33, núm. 1-2, pp. 37-52.
- Martínez López, M. (2012). "Elaboración y caracterización de concreto polimérico: efecto del contenido de fibra de Luffa y de la radiación gamma", tesis de maestría. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca.
- Mohanty, A. K., M. Misra y L. Drzal (2005). "Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites". Michigan: Taylor y Francis.
- Nguong, C. W., S. N. B. Lee y D. Sujun (2013). "A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composites", *Chemical, Materials Science and Engineering*, vol. 7, núm. 1, pp. 33-40.
- Paglicawan, M. A., M. S. Cabillon, P. Rosito y O. E. Santos (2005). "Loofah Fiber as Reinforcement Material for Composite", *Philippine Journal of Science*, vol. 134, núm. 2, pp. 113-120.
- Reis, J. M. L. (2006). "Fracture and Flexural Characterization of Natural Fiber-Reinforced Polymer Concrete", *Construction and Building Materials*, vol. 20, núm 9, pp. 673-678.
- Reis, J. M. L. y A. J. Ferreira (2003). "Fracture Behavior of Glass Fiber Reinforced Polymer Concrete, Polymer Testing", vol. 22, núm 2, pp. 149-153.
- Reis, J. M. L. y A. J. Ferreira (2004). "Assessment of Fracture Properties of Epoxy Polymer Concrete Reinforced with Short Carbon and Glass Fibers", *Construction and Building Materials*, vol. 18, núm. 7, pp. 523-528.
- Reis, J. M. L. y M. A. Gadoy (2011). "Experimental Investigation on the Effects of Recycled Aggregate on Fracture Behavior of Polymer Concrete", *Materials Research*, vol. 14, núm. 3, pp. 326-330.
- Sheikh, N. y T. F. Afshar (1993). "Radiation Induced Polymerization of Vinyl Monomers and Their Application for Preparation of Wood-Polymer Composites", *Radiation Physics and Chemistry*, vol 42, núm. 3, pp. 179-182.
- Shuler, C. E. (1991). "Gamma Irradiation Effects On Modulus of Elasticity Of Engelmann Spruce", *Forest Products*, vol. 21, núm. 1, pp. 49-51.
- Verma, D., P. C. Gope, A. Shandilya, A. Gupta y M. K. Maheshwari (2013). "Coir Fibre Reinforcement and Application in Polymer Composites: A Review", *Materials and Environment Science*, vol. 4, núm. 2, pp. 263-276.
- Zini, E. y M. Scandola (2011). "Green Composites: An Overview", *Polymer Composites*, vol. 32, núm. 12, pp. 1905-1915.

CAPÍTULO 9

ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE CRECIMIENTO DE CRISTALES PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE HKUST-1

*José Miguel Arriaga Merced^a, Víctor Varela Guerrero^a,
Alfredo Rafael Vilchis Néstor^a y Víctor Sánchez Mendieta^{a,b}*

INTRODUCCIÓN

El avance de la Ciencia de Materiales a lo largo de los años ha visto un gran crecimiento. Es un campo en continua evolución en el que se pretende desarrollar materiales con mejores prestaciones y características que signifiquen un menor costo económico y ambiental. Por tanto, el desarrollo tecnológico e industrial exige ser más competitivo cada vez, lo que supone un gran interés en la investigación y el desarrollo de materiales avanzados como las MOF (del inglés “Metal-Organic Frameworks”).

Muchas de las aplicaciones en las que se involucran los materiales están relacionadas con procesos que tienen lugar en su superficie. Para entender el comportamiento de esos materiales, sus propiedades y su participación en esos procesos, es necesario un estudio minucioso que permita obtener pautas sobre cómo modificarlos para interpretar sus nuevas propiedades, haciéndolos más efectivos en sus aplicaciones finales (Vickerman *et al.*, 2009). Si se quiere lograr un conocimiento adecuado y eficaz de las superficies, se necesita que su estudio se lleve hasta niveles profundos, es decir, a escala atómica o molecular.

^aUniversidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco, Km 14.5, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

^bUniversidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Facultad de Química, Paseo Colón y Tollocan S/N, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

El presente capítulo tiene por objetivo mostrar al lector la forma sencilla en que se sintetizan las fascinantes estructuras metal-orgánicas conocidas comúnmente como MOFs. Comenzaremos describiendo un poco de su historia y evolución a través de los años en que han sido estudiadas, así como la versatilidad de sus propiedades inherentes y la forma de sintetizar películas y membranas con una de ellas en particular, la MOF 199 conocida como HKUST-1, formado por el ácido trimésico y una sal de cobre como precursor.

1. ANTECEDENTES

La investigación de nuevas clases de materiales cristalinos porosos ha llevado al desarrollo de estructuras de carácter híbrido orgánico-inorgánico como las denominadas MOF. En general, las estructuras de las MOF tienen dos componentes principales: los conectores orgánicos y las unidades de óxidos metálicos. Los conectores orgánicos actúan como “amortiguadores” que unen las unidades de óxidos metálicos, que a su vez actúan como “juntas”, en las que resulta una estructura órgano-metálica. Esta disposición produce estructuras porosas en las que moléculas de cierto tamaño pueden pasar a través de los poros sin comprometer la estructura original, e inclusive pueden ser modificadas en su superficie para captar moléculas específicas.

En 1970 Richard Robson fue el primero en reportar el descubrimiento de una estructura órgano-metálica (Robson *et al.*, 1970), y algunos años después él mismo propuso que estos materiales podrían ser sintetizados en estructuras poliméricas infinitas en tercera dimensión, prediciendo que llegarían a tener aplicaciones como tamices moleculares e intercambio iónico (Robson *et al.*, 1989). Para 1998, la primera estructura órgano-metálica porosa fue nombrada por el químico Omar Yaghi en la Universidad de Michigan (Li *et al.*, 1999), y actualmente más de 5,000 estructuras tridimensionales han sido dadas a conocer en investigaciones alrededor del mundo.

Es importante señalar que estas estructuras pueden ser ajustadas para diferentes propósitos, lo que les permite tener una superficie extremadamente porosa por unidad de área superficial –incluso en magnitud mayor a las zeolitas, el material poroso que actualmente se utiliza a gran escala comercial como absorbente para múltiples aplicaciones– (Li *et al.*, 1999). Se ha reportado que las MOF poseen áreas superficiales que van del orden de 2,000 a 6,500 m²/g. Por otro lado, recientemente el grupo del profesor Yaghi sintetizó el MOF-210, un carboxilato de zinc que presenta una superficie específica de más de 10,000 m²/g, un área mayor a la superficie de un campo de fútbol profesional (Furukawa *et al.*, 2010). Cabe

mencionar que algunas MOF han mostrado ser estables en el aire a temperatura ambiente y soportar temperaturas de hasta 450 °C. Las estructuras organometálicas son obtenidas con métodos sencillos de síntesis en disolución, de bajo costo y alto rendimiento. Estas propiedades, junto con la flexibilidad con la que se puede variar la composición de las unidades de óxido de metal y los vínculos orgánicos de una estructura dada, han dado lugar a una extensa investigación de las mismas en todo el mundo.

La versatilidad de estas estructuras metal-orgánicas permite su aplicación en diversas áreas, como dar solución a problemas de almacenamiento de energía (hidrógeno y metano), almacenamiento de dióxido de carbono, separación de gases de interés industrial, catálisis de polimerización altamente selectiva, desarrollo de sensores, aplicaciones biomédicas, incluyendo la separación y almacenamiento de fármacos de moléculas, así como adsorción y desorción de las mismas (Horcajada *et al.*, 2012).

Recientemente, investigadores de la empresa BASF desarrollaron un método de síntesis para obtener MOFs con estructuras altamente cristalinas y tamaño de poros nanométricos que permiten almacenar hidrógeno y otros gases de alto poder energético y bajo radio iónico (Caskey *et al.*, 2009). Las altas porosidades de estas estructuras las hacen capaces de retener grandes cantidades de gas en su interior con elevadas densidades volumétricas y gravimétricas. La ventaja principal del innovador método desarrollado por BASF radica en la eliminación de los costosos disolventes orgánicos; además, utilizando un medio acuoso, se alcanzan mayores rendimientos de síntesis, haciendo posible su fabricación a escala industrial.

Aunado a los estudios realizados con el diseño, la síntesis y caracterización de las estructuras metal-orgánicas, se ha generado un gran interés por llevar a cabo su uso a escala comercial y se han logrado producir a este nivel algunas de mayor interés en la investigación, como el ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework, por sus siglas en inglés). El ZIF-8 es una subclase de MOF que presenta en su estructura la unión del metal con el nitrógeno, enlaces con ángulos similares a los encontrados en las zeolitas y similitudes en su topología, de ahí su nombre. Adicionalmente, se han desarrollado técnicas enfocadas a la utilización de estos materiales en forma de películas y membranas debido a la necesidad de optimizar los procesos industriales que actualmente existen, en su mayoría dominados por las membranas de polímeros, dentro de las cuales se pretende la separación de gases como el metano, CO₂, hidrógeno y mezclas de éstos, así como la de propano/propileno por mencionar algunas; todo esto con el fundamento de que dichas membranas funcionan como tamiz molecular y son capaces de permitir este proceso con excelentes resultados a nivel laboratorio hasta ahora.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Estructuras metal-orgánicas, un acercamiento al diseño

Las MOF son compuestos metal-orgánicas que se pueden encontrar en estructuras tridimensionales (3D), bidimensionales (2D) y unidimensionales (1D). Son sólidos cristalinos porosos formados por la unión covalente coordinada de clústeres metálicos y moléculas orgánicas, denominadas ligandos. También son conocidos como materiales híbridos conformados por bloques moleculares de naturaleza orgánica, en cuya estructura están presentes grupos carboxilato, que enlazados a metales de transición permiten la formación de un enrejado 3D poroso (Rowsell *et al.*, 2005).

En los últimos años se ha empezado a sustituir el uso de las zeolitas (aluminosilicatos microporosos cristalinos) por el de las MOF, debido a los inconvenientes que las zeolitas muestran, como la limitada incorporación de sólo unos cuantos iones metálicos y tamaños de poro menores a 1 nm, que causan problemas de difusión dentro de su estructura, además de la fuerte interacción entre el disolvente y la estructura de la zeolita. La versatilidad del tamaño de poro y la funcionalidad química de las MOF se pueden adaptar de una manera más sencilla que en las zeolitas (Kaskel *et al.*, 2004). Gracias a los grandes volúmenes de poro y las áreas específicas de las MOF, éstas tienen sobre las zeolitas una importante ventaja: la disponibilidad de una amplia variedad de unidades orgánicas que ofrecen mayor potencial para un diseño preciso en cuanto al control de la forma, volúmenes y funcionalización de los poros (usualmente mayores a 1 nm). Con esto se obtienen estructuras más flexibles debido al efecto de “respiración” que les permite tener aperturas y contracciones dentro del esqueleto a nivel molecular, modificando así estos tamaños de apertura (Rosseinsky, 2004). Sin embargo, como desventaja presentan una menor estabilidad térmica, pues las zeolitas soportan más de 500 °C y sólo unas pocas permanecen sin afectación a las condiciones ambientales (Kaskel *et al.*, 2004). El hecho de que se conozcan alrededor de 5,000 estructuras de las MOF da una idea de la importancia de estos materiales en la actualidad (Martín-Calvo *et al.*, 2013). Estas entidades metal-orgánicas han tomado especial atención, resultado de su estructura abierta y modificable, siendo ampliamente estudiadas en aplicaciones potenciales para almacenamiento y separación de gases. Por otra parte, se comienzan a utilizar como nanorreactores, llevando a cabo las reacciones químicas y sintetizando los productos dentro de ellas, actuando también como nanomódulos que conducen a la monodispersidad calibrada de nanopartículas (Férey, 2008), y en aplicaciones emergentes que implican electrónica molecular y celdas de combustible de hidrógeno (Yaghi *et al.*, 2003), todo

ello gracias a las propiedades conductoras, magnéticas y ópticas de algunas MOF (Millward, 2006).

2.2 Bases para el diseño de estructuras metal-orgánicas

Gracias a la química inorgánica, se han logrado obtener sólidos porosos con propiedades interesantes y aptas para su uso en procesos de separación, almacenamiento de gases o como centros quirales para la catálisis. Sin embargo, la falta de control del carácter de estos materiales por los métodos de síntesis tradicionales se relaciona directamente con el hecho de que las entidades iniciales no conservan su estructura durante la reacción, dando lugar a una pobre correlación entre reactivos y productos (Yaghi *et al.*, 2003).

No obstante, en la pasada década, Yaghi y sus colaboradores demostraron que, en el caso de las MOF, se puede realizar el diseño de una red extendida, comenzando con bloques moleculares rígidos y bien definidos que mantienen su conjunto estructural durante la reacción (Millward, 2006). A estos bloques rígidos se les conoce como “bloques de construcción secundarios” (por sus siglas en inglés, *secondary building units*, SBU) y están definidos como figuras geométricas sencillas que representan los clústeres inorgánicos y orgánicos, tal como se aprecia en la Figura 1.

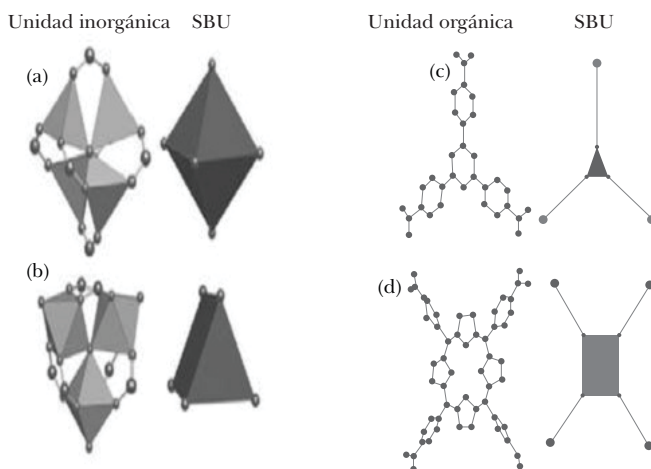


Figura 1. Ejemplos de SBUS de MOBS con ligandos carboxilato.

Los SBU inorgánicos corresponden a (Figura 1a) un clúster de acetato de zinc octaédrico (MOF-5 e IRMOFs) y a un trímero de prisma trigonal (Figura 1b)

(MIL-101), mientras que los orgánicos incluyen las bases conjugadas del (Figura 1c) 1, 3, 5-tris (4-carboxifenil) benceno y (Figura 1d) tetrakis (4-carboxifenil) porfirina (Yaghi *et al.*, 2003).

Estos bloques no se introducen directamente, sino que se forman *in situ* bajo condiciones de síntesis determinadas. El éxito de estas unidades dentro del diseño de estructuras abiertas recae en su rigidez y direccionalidad de enlace, cualidades que deben mantenerse en la reacción.

El proceso en el que se ensamblan los bloques moleculares rígidos unidos por enlaces fuertes para lograr de forma predeterminada estructuras ordenadas se conoce como *síntesis reticular* (Rowsell, 2004). Estas síntesis deben empezar con el conocimiento de la estructura objetivo y la identificación de los bloques requeridos para su montaje (Férey, 2008). Se caracterizan porque la integridad de la estructura y su rigidez no se altera durante las reacciones (Yaghi *et al.*, 2003). Por tanto, ésta es una opción viable para el diseño de estructuras extendidas, que ha resultado ser muy productiva en la química de estos materiales. Esto se debe a que, en muchos casos, la identificación de las condiciones de reacción con las que se forma *in situ* un SBU inorgánico con una geometría específica significa que, al añadir un SBU orgánico rígido, se obtendrá una estructura predeterminada con diferente tamaño de poro y funcionalidad. Yaghi produjo una serie de estructuras basadas en el esqueleto del MOF-5, construido a partir de clústeres Zn-O-C octaédricos unidos por ligandos tereftalato, en los que se varió la funcionalidad y el tamaño de poro sin alterar la topología cúbica original, obteniéndose un total de 16 MOF isorreticulares (Rowsell, 2004), como se muestra en la Figura 2.

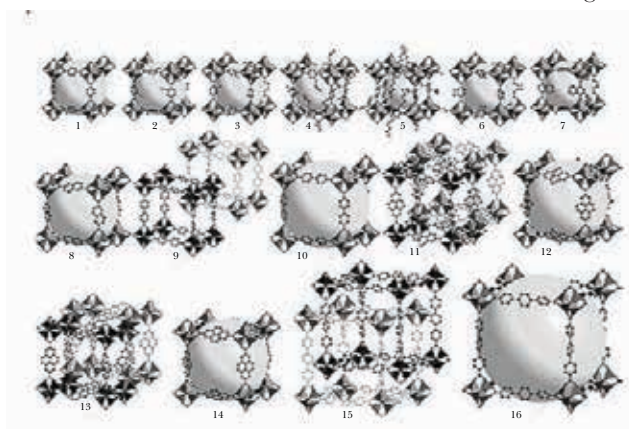


Figura 2. Estructuras de los IRMOF1-n (donde $n = 1-16$). Los átomos de Zn se sitúan en el centro de los tetraedros. Las esferas simbolizan las esferas de Van de Waals de mayor tamaño que llenarían las cavidades sin tocar las estructuras (Rowsell, 2004).

Con el fin de producir un material poroso y robusto, se puede representar su esqueleto como una conexión de componentes orgánicos y clústeres inorgánicos rígidos que hacen la función de unir la estructura (Rosi, 2005). Como el tamaño y el medio químico de los poros vacíos están definidos por la longitud y funcionalidad de las unidades orgánicas, la adaptabilidad de las propiedades de estos sólidos se puede conseguir con la elección adecuada de los materiales de partida. Así, la unión de los bloques dentro de la red determina enormemente las propiedades físicas de una MOF, entre las que se incluyen el intercambio magnético, las aplicaciones ópticas no lineales, la inclusión de centros quirales o centros reactivos y la definición de grandes canales disponibles para el paso de moléculas (Rowell, 2004). Por consiguiente, la síntesis de MOFs no sólo requiere de la selección y/o preparación de los bloques deseados, sino que también necesita la previsión de cómo éstos quedarán unidos en el sólido final (Rowell, 2004).

2.3 Síntesis de estructuras metal-orgánicas

Como regla, las MOF son sintetizadas bajo condiciones hidrotérmicas o empleando disolventes en presencia de una base. Un esquema típico de síntesis se representa en la Figura 3.

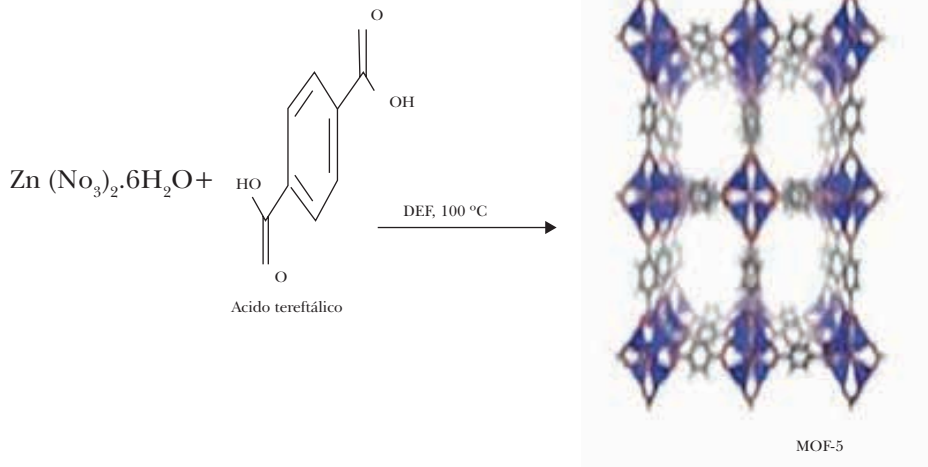


Figura 3. Esquema de la síntesis del MOF-5 (Caskey *et al.*, 2009).

Muchas MOF son preparadas con N, N-dietilformamida (DEF) o con N, N-dimetilformamida (DMF), los cuales son disolventes bien conocidos por sufrir una descomposición a temperaturas elevadas para generar lentamente una base de amina que desprotona las funcionalidades orgánicas del ligante y genera los grupos metal-orgánicos (Caskey *et al.*, 2009). También es muy socorrido el uso de metanol o etanol por su escasa reactividad con estos grupos en estudio. Las reacciones se llevan a cabo usualmente en viales o en reactores cilíndricos sellados herméticamente para evitar la evaporación del disolvente. La disolución se calienta entre 50 y 250 °C y se forman los materiales cristalinos. Posteriormente, el disolvente se elimina de los cristales lentamente para evitar fracturas en los mismos por esfuerzos debidos al estrés residual. Por último, los cristales obtenidos se filtran de la disolución y se secan al vacío a temperatura elevada para dejar completamente libres los poros (proceso de activación física de los poros).

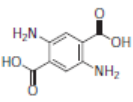
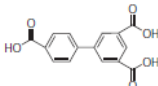
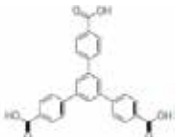
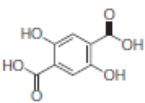
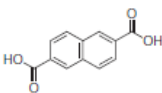
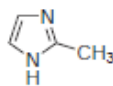

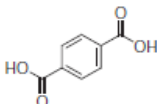
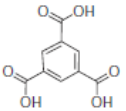
Una vez que la MOF es secada, es posible que se rehidrate al contacto con el aire. Algunos consejos para aprovechar al máximo el área superficial de una MOF incluyen el uso de DEF o DMF, los cuales se degradan al contacto con el aire, la sonicación y filtración de la mezcla reactiva antes del calentamiento y la desgasificación del disolvente con N₂. Cada uno de los pasos anteriores puede reducir los defectos y mejorar el área superficial del material (Caskey *et al.*, 2009).

En las tablas 1 y 2 se muestran los principales tipos de ligantes orgánicos que se han estudiado para sintetizar MOFs, así como las principales sales precursoras que han mostrado capacidad para formar estos compuestos híbridos órgano-metálicos.

Tabla 1
Principales sales precursoras para la síntesis de MOFs
(Caskey *et al.*, 2009)

Nombre	Estructura
Nitrato de Zinc Hidratado	Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O
Nitrato de Níquel Hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ • 6 H ₂ O
Nitrato de Magnesio Hexahidratado	Mg(NO ₃) ₂ • 6 H ₂ O
Nitrato de Cobre II Hidratado	Cu(NO ₃) ₂ • x H ₂ O
Nitrato Cúprico Hidratado	Cu(NO ₃) ₂ • 2.5 H ₂ O
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ • 6 H ₂ O
Nitrato de Aluminio Nonahidratado	Al(NO ₃) ₃ • 9 H ₂ O

Tabla 2
Tipos de ligantes orgánicos empleados para la síntesis de MOFs
(Caskey *et al.*, 2009)

Nombre	Estructura
2,5-Ácido diaminotereftálico	
Bifenil-3,4',5-ácido tricarboxílico	
1,3,5-Tris(4-carboxifenil)benzeno	
2,5-Ácido dihidroxitereftálico	
2,6-Ácido naftalenodicarboxílico	
2-Metil imidazol	
Imidazol	
Ácido tereftálico	
Ácido trimésico	

2.4 KHUST-1, UNA ESTRUCTURA METAL-ORGÁNICA ROBUSTA

La MOF HKUST-1, también conocida como Cu-BTC y cuya fórmula estructural es $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ (BTC = ácido trimésico), fue sintetizada en 1999 por Chui y colaboradores (Chui *et al.*, 1999) en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong (HKUST por sus siglas en Inglés). El HKUST-1 consiste en unidades de tetracarboxilato cúprico, donde los 12 oxígenos de carboxilato de los dos ligandos del ácido trimésico (también conocido como benceno, 1-3-5 tricarboxílico, BTC) se unen a cuatro sitios de coordinación para cada uno de los tres iones de Cu^{2+} , y cada metal completa su esfera con un ligando de agua (H_2O), formando una estructura abierta en 3D, que contiene intersecciones de tres canales dimensionales de 9 Å de diámetro rodeados por pasillos laterales tetraédricos de 5 Å de diámetro. Los canales y los pasillos están interconectados a través de ventanas triangulares de 3.5 Å (Varela *et al.*, 2010). El HKUST-1 presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con un parámetro de red de 2.63 nm (Chui *et al.*, 1999), lo cual se aprecia en la Figura 4.

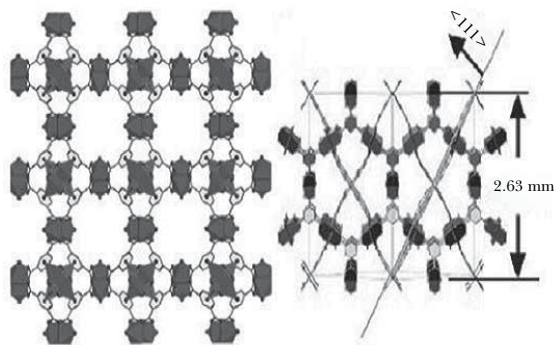


Figura 4. Estructura del HKUST-1 vista desde $\langle 100 \rangle$ izq. El círculo muestra los poros de 9 Å (Varela *et al.*, 2010). A la derecha se observa la estructura FCC con parámetro de red $a = 2.63$ nm (Chui *et al.*, 1999).

Debido a su estructura microporosa y robustez, esta MOF ha sido estudiada ampliamente para procesos de purificación, almacenamiento y separación de gases (Varela *et al.*, 2010). Entre sus principales propiedades se encuentran su estabilidad térmica cercana a los 240 °C, una relativa facilidad de síntesis y un volumen de poro de 0.40 cm^3/g ; por lo tanto, su porosidad accesible representa 40 % de su masa. Se ha reportado que su área superficial va del rango de 917 m^2/g a

2100 m²/g dependiendo de la literatura citada. Es posible obtener sustituciones metálicas en su estructura para obtener productos como centros de óxido-reducción (Ru) o sitios catalíticos (Rh₂) e inclusive modificar la carga neutra de la estructura (Re). Además, sus sitios de coordinación abiertos con preferencia para absorber moléculas polares y cuadrupolares le permiten interactuar con moléculas como el dióxido de carbono y metano.

En trabajos previos sobre el HKUST-1, se ha determinado que es posible fabricar membranas con los cristales de esta MOF. En 2009, Hailing Guo y su grupo de investigación lograron sintetizar la primer membrana soportada de este material, usando una malla de cobre, probando ser selectiva para gases y exhibiendo una mayor selectividad hacia el hidrógeno (Guo *et al.*, 2009), aunque también se apreció cierta selectividad para metano, nitrógeno y dióxido de carbono.

Al ser el HKUST-1 una MOF que presenta espacios libres para una posible coordinación en sus nodos metálicos con moléculas cuadrupolares, como es el caso del CO₂ u otras moléculas como el CH₄ y moléculas diatómicas como el H₂ y el N₂ (Guo *et al.*, 2009), éste ha despertado un gran interés por la posibilidad de poder fabricar membranas y películas con este material, puesto que pueden favorecer la separación de gases y ser incorporadas dentro de procesos con relevancia industrial (Varela *et al.*, 2010). En el presente capítulo, bajo esta perspectiva e interés científico, el HKUST-1 se convierte en un material de discusión para la posible formación de películas, puesto que el HKUST-1, además de las características anteriores, también es considerado como una de las MOF más robustas junto con otra conocida como la MOF-5 –cuyo centro metálico está formado por átomos de Zinc– (Varela *et al.*, 2010), debido a que sus enlaces metal-oxígeno requieren una mayor energía de activación para poder separarlos.

Asimismo, se ha seleccionado como sustrato para el crecimiento de las películas de HKUST-1 el α -Al₂O₃ (también conocido como α -alúmina), debido a que es un material que fácilmente se puede manejar para la fabricación de los soportes y es usado comúnmente en diversos procesos industriales gracias a su resistencia, mesoporosidad (con 200 nm aproximadamente de tamaño de poro) y su relativo bajo costo comparado con otros materiales, como el cuarzo o el TiO₂, empleados también como sustratos para estos estudios.

Cuando se habla de películas homogéneas, este tipo de conformación tiene muchos detalles a resolver, principalmente que la película no presente defectos como espacios intergranulares y fracturas dentro de los mismos cristales (granos). De ahí que una película se considere homogénea cuando los espacios intergranulares son de un mismo tamaño y no presentan fracturas. Otra cuestión importante al obtener películas homogéneas es que los cristales estén uniformemente distribuidos en la superficie del soporte.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de cristales de HKUST-1

Se utilizan como precursores el nitrato de cobre II y el ácido trimésico. Igualmente, se toma en consideración la variación de tiempo y temperatura para obtener un tamaño de cristales cercanos a los 5 μm . Cuando se trata de la obtención de granos o cristales en forma independiente, no importa el tamaño. Sin embargo, cuando es necesario tener un ordenamiento adecuado en la superficie del soporte, y sobre todo una nucleación heterogénea eficiente para la formación de películas, se requiere que el tamaño sea uniforme para que los cristales crezcan a un mismo ritmo. Si éstos crecen a diferentes velocidades, las películas obtenidas no serán homogéneas. Para la obtención de películas homogéneas se empleó la técnica descrita por Varela-Guerrero como “sembrado térmico” (Varela *et al.*, 2010).

Para llevar a cabo la síntesis de los cristales de HKUST-1 se disolvieron 0.875 g (3.6 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98 % Sigma-Aldrich) en 12 mL de agua desionizada y 0.42 g (2 mmol) de ácido trimésico (98 % Sigma-Aldrich). Posteriormente, se mezclaron con 12 mL de etanol y se mantuvieron en agitación durante 30 minutos. Obtenida la disolución precursora, ésta se colocó en una autoclave de teflón® y fue llevada a calentamiento hasta 120 °C durante 6 h en un horno de convección.

Finalmente, el producto de la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Con esto, se obtuvo como resultado una suspensión de cristales de HKUST-1 para ser sembrados en el sustrato de α -alúmina. En la Figura 5 se observa un esquema típico de una reacción con estas características.

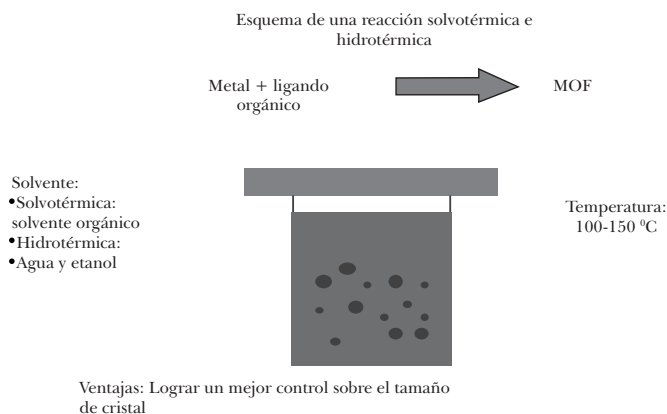


Figura 5. Esquema de una reacción solvotérmica/hidrotermal.

Posterior a la síntesis de los cristales de HKUST-1, se llevó a cabo la caracterización de los mismos mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS, por sus siglas en inglés) y difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para obtener información de la morfología y de su estructura cristalina.

3.2 Formación y caracterización de los soportes

Se prepararon discos de α -alúmina para ser usados como soportes de las películas de HKUST-1 mediante la compresión de 2 g de α -Al₂O₃ humectados con 0.2 g de agua desionizada para cada disco, mezclándolos hasta obtener una pasta homogénea. La presión aplicada a cada soporte fue de 10 t/cm² durante un minuto, utilizando una prensa hidráulica y dados de acero inoxidable. Una vez formados suficientes discos, éstos fueron dejados en reposo durante 72 h a temperatura ambiente, permitiendo con ello la evaporación lenta de las moléculas de agua contenidas a fin de prevenir fracturas debidas al estrés residual en los discos durante la etapa siguiente del proceso. Una vez concluida la etapa de reposo, los discos de α -Al₂O₃ fueron llevados a un proceso de sinterizado a 1200 °C durante 2 h dentro de una mufla de convección programable, utilizando rampas de calentamiento y enfriamiento a razón 5 °C/min. Finalmente, una vez que los soportes se encontraron fríos, fueron pulimentados con una lija fina de diamante hasta obtener una superficie completamente lisa con el fin de facilitar la posterior nucleación de los cristales de HKUST-1. La Figura 6 muestra los discos de alúmina obtenidos para ser usados como soporte para las películas de HKUST-1.



Figura 6. Discos de α -Al₂O₃ obtenidos para su uso como soportes.

3.3 Incorporación de HKUST-1 sobre el soporte de α -alúmina

El siguiente paso dentro de la fase experimental fue la incorporación y el crecimiento de cristales en el soporte de α -alúmina, utilizando las técnicas de recubrimiento por deslizamiento, recubrimiento por inmersión para la síntesis *in situ*, además de la siembra en caliente para el crecimiento secundario (Varela *et al.*, 2010).

Al finalizar la etapa de sembrado de los cristales, se obtuvieron mejores resultados con la técnica “sembrado térmico” a 200 °C (Varela *et al.*, 2010), favoreciendo la adhesión de las semillas de los cristales de HKUST-1 sobre el sustrato de α -alúmina, en vez de hacerlo a temperatura ambiente como con las otras técnicas descritas anteriormente. Posteriormente, se llevó a cabo el crecimiento secundario a 120 °C durante seis horas, en un reactor sellado para inducir el crecimiento de los cristales sembrados sobre el soporte y liderar a la formación de las películas de HKUST-1.

La Figura 7 esquematiza el proceso de sembrado térmico y crecimiento secundario.

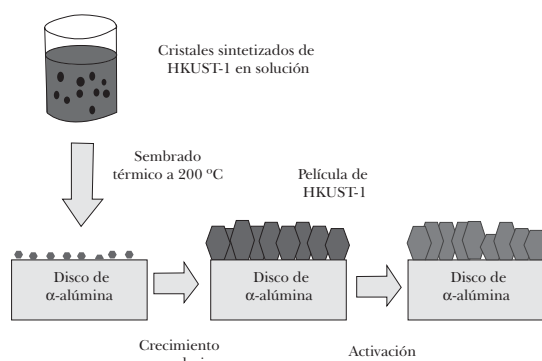


Figura 7. Esquema para la incorporación de cristales de HKUST-1 y crecimiento secundario de las películas sobre el soporte de α -alúmina (Varela *et al.*, 2010).

Una vez obtenidas las películas de HKUST-1, fue necesario llevar a cabo el secado y la extracción del disolvente de las mismas, dejándolas durante 24 h en un horno a 40 °C, reduciendo con esto la tasa de evaporación del mismo a fin de evitar fracturas en los cristales crecidos y en las películas en la región comprendida en los espacios entre cristales, todo esto debido a un estrés térmico provocado por una alta velocidad de evaporación.

Finalmente, se llevó a cabo la caracterización de las películas de HKUST-1 crecidas sobre soportes de α -Al₂O₃, usando SEM-EDS y XRD, con el objetivo de poder estudiar la morfología-análisis elemental, composición superficial y la estructura cristalina de los productos obtenidos.

3.4 Caracterización

Para llevar a cabo la caracterización de los materiales generados por SEM, se empleó un equipo JEOL JSM 6510LV a una distancia de trabajo de 10 mm, usando

diferentes voltajes de aceleración y con señales de electrones secundarios y retrodispersos. Algunas muestras fueron recubiertas con una capa aproximada de 20 nm de oro, utilizando un equipo Denton Vacuum DESK IV. Para llevar a cabo el análisis elemental mediante EDS, se utilizó una sonda Oxford PentaFex5 unida al microscopio electrónico, la cual fue calibrada con un estándar de cobre antes de iniciar el análisis. El mapeo elemental de las estructuras bajo estudio fue realizado usando el detector de electrones retro-dispersos en modo de composición para observar las fases de la película. Todos los estudios de XRD se realizaron utilizando un difractómetro D-8 Bruker Advance con tubo de descarga de ánodo de cobre con detector Linxeye.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los soportes de α -alúmina

El polvo y los soportes de α -Al₂O₃ obtenidos se caracterizaron mediante XRD, y SEM junto con EDS.

En la micrografía del polvo de α -Al₂O₃ (Figura 8) se puede observar que la forma de las partículas es cuasi-esférica con un rango de tamaño de partícula que va desde una micra hasta 12 micras aproximadamente. El espectro de EDS arroja como resultado la presencia del oxígeno con concentración atómica de 54.35 % y la del aluminio con 41.65 %. La presencia del carbono en el espectro es debida a la cinta de carbón utilizada para fijar el polvo en la platina del microscopio electrónico.

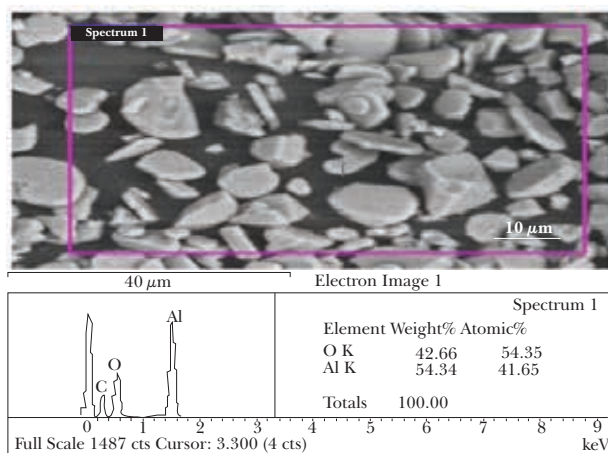


Figura 8. Arriba: micrografía del polvo de α -Al₂O₃. Abajo: espectro de EDS del área resaltada y concentración en masa y atómica de la misma.

En la Figura 9 se muestra el soporte de α - Al_2O_3 visto desde la superficie (Figura 9a) del mismo y en la sección transversal (Figura 9b). Se puede apreciar que la morfología de las partículas aglomeradas en ambas vistas se conserva a pesar de haber sido sometida al proceso de sinterizado a 1200 °C. Con esto se puede asegurar que el soporte es lo suficientemente robusto para poder ser manipulado y hacer crecer sobre su superficie las películas de HKUST-1. Adicionalmente, los soportes fueron sometidos a un enjuague con metanol dentro de un sonicador durante 10 minutos sin mostrar desgaste alguno. El espectro de EDS obtenido del soporte (Figura 9c) muestra las señales en la composición elemental del oxígeno y el aluminio con 43.66 % y 56.34 % en masa, respectivamente.

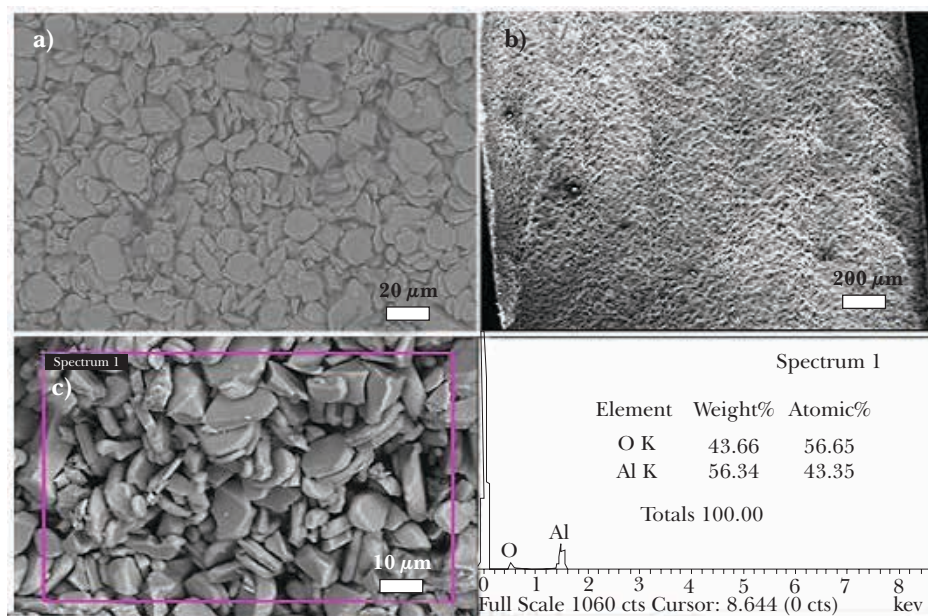


Figura 9. Micrografía del soporte sinterizado de α - Al_2O_3 , a) vista frontal, b) sección transversal ampliada para referencia, c) espectro de EDS del área resaltada y composición en masa y atómica de la misma.

4.2 Síntesis y caracterización de cristales de HKUST-1

Los cristales de HKUST-1 se sintetizaron mediante una técnica solvotérmica, utilizando el nitrato de cobre II y el ácido trimésico como precursores disueltos en etanol. La disolución obtenida se colocó en un autoclave de teflón® sellado herméticamente dentro de un reactor de acero inoxidable durante seis horas y

posterior enfriamiento a temperatura ambiente. Se obtuvo una disolución color verde que contenía los cristales de HKUST-1. Éstos se caracterizaron mediante microscopía óptica, XRD, y SEM-EDS.

Las figuras 10 y 11 muestran los cristales de HKUST-1 obtenidos en la síntesis solvotérmica. Es importante notar que los cristales con forma de poliedros regulares fueron obtenidos directamente con las condiciones descritas anteriormente en la fase experimental, en tanto que los cristales con forma alargada se obtuvieron como un producto secundario de la síntesis, al permitir una evaporación lenta del disolvente a una temperatura de 10 °C. Sin embargo, no fue posible fabricar películas de HKUST-1 con estos cristales debido a que, al incrementarse de nuevo la temperatura dentro del reactor, éstos volvían a tomar forma poliedral.



Figura 10. Izquierda: suspensión obtenida de HKUST-1; derecha: cristales de HKUST-1 con forma de poliedros vistos a 40x.

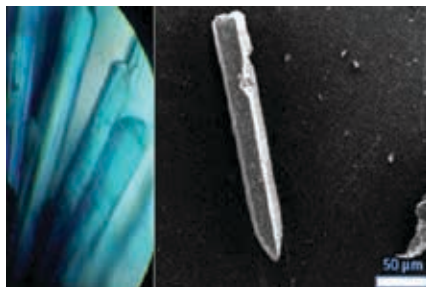


Figura 11. Izquierda: cristales de HKUST-1 con forma alargada a 40x; derecha: micrografía de un cristal alargado.

La Figura 12 muestra las micrografías obtenidas de los cristales de HKUST-1, donde se puede apreciar claramente su forma poliedral característica (comparada con otras fuentes bibliográficas), con tamaños de cristal que oscilan entre 3 y 20 micras.

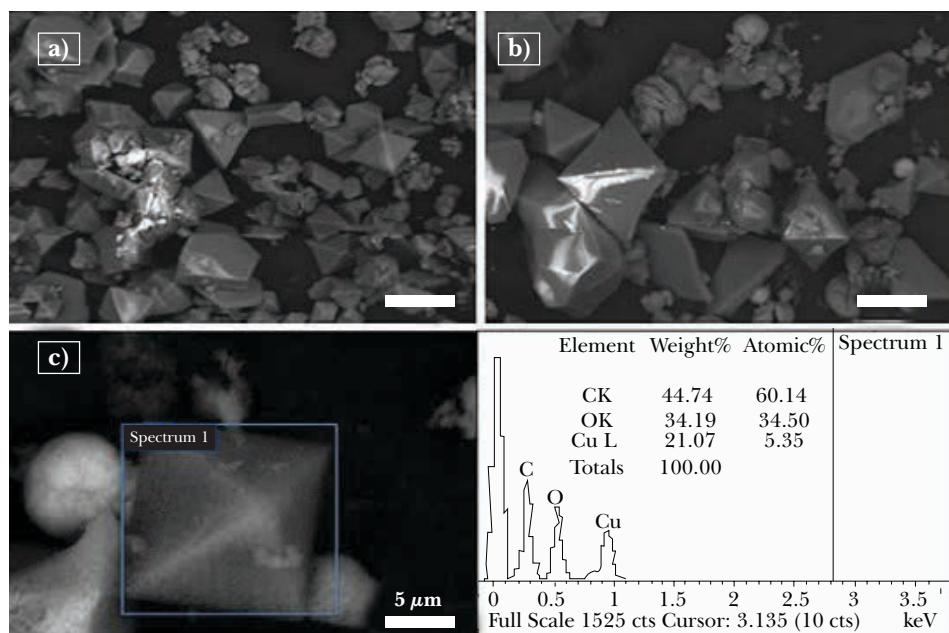


Figura 12. Micrografía de los cristales sintetizados: a) y b) morfología, c) EDS del área resaltada en el cristal y concentración en masa y atómica del mismo.

También fue posible determinar su composición elemental teniendo la presencia de carbono con 60.14 %, oxígeno con 34.50 % y cobre con 5.35% de contenido atómico y 44.74 %, 34.19% y 21.07 % en masa, respectivamente, confirmando con esto que los cristales obtenidos corresponden a la composición química del HKUST-1 (Cu-BTC).

Como parte de la caracterización de los cristales de HKUST-1, se llevó a cabo un mapeo elemental (Figura 16) utilizando la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), con la finalidad de conocer la distribución de los elementos dentro de la estructura de los cristales, y se logró determinar cómo se conforman estos elementos en una especie de fotografía en 3D donde se puede observar a detalle la señal emitida por los rayos X, característicos de cada

elemento dentro de los cristales de HKUST-1. Esto permite tener una idea representativa y absoluta de la obtención de estos cristales en la síntesis realizada.

En la Figura 13, las señales del oxígeno y el cobre nos dan una mejor idea de la distribución molecular en los cristales, en tanto que la señal correspondiente al carbono se puede traslapar con la correspondiente al sustrato usado para llevar a cabo este análisis.

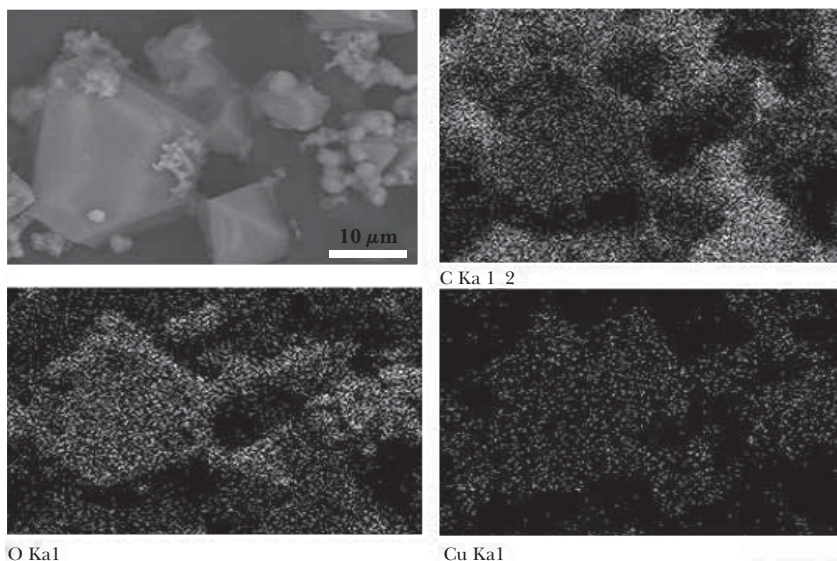


Figura 13. Micrografía de los cristales mapeados mediante EDS, y ubicación de cada elemento (C, O y Cu) distribuido dentro de la misma.

4.3 Formación de películas de HKUST-1 sobre los soportes de alúmina, caracterización de la misma y espesor de la película obtenida

Una vez caracterizados los cristales obtenidos, se llevó a cabo la etapa de crecimiento secundario para lograr la formación de las películas de HKUST-1. Se estudió la formación de las películas variando dos tiempos dentro del reactor. El primero fue a 3 h y el segundo a 6 h. Cuando se concluyó la reacción solvotérmica después del primer tiempo de reacción, se pudo observar que existía una gran cantidad de cristales crecidos sobre el soporte de α -alúmina. Sin embargo, el crecimiento de éstos no fue suficiente para lograr la formación de la película al no alcanzar el tamaño necesario para cerrar los espacios entre cada cristal. El

difractograma obtenido con la técnica de XRD demostró que los cristales estaban fuertemente unidos al soporte, ya que se analizaron las muestras después de sonificarlas durante 5 minutos y se encontraron los picos correspondientes al HKUST-1 junto con los del α -alúmina.

Por otro lado, al finalizar el segundo tiempo de reacción (6 h), se observó que los cristales habían crecido lo suficiente para cerrar los espacios intergranulares y poder formar una película. Sin embargo, presentaban fracturas alrededor y entre la superficie de los cristales, lo cual se debió a un efecto de estrés residual provocado por una rápida evaporación del disolvente durante la etapa de secado de las películas que, al difundirse de las mismas hacia el ambiente con una mayor velocidad, provocó las fracturas. Una vez resuelto el problema durante la etapa de secado, se definieron las condiciones más adecuadas para extraer el disolvente de las películas, determinando que permanecieran a 40 °C durante 24 h dentro de un horno de convección forzada con recirculación de aire.

El micro-análisis elemental llevado a cabo en estas películas dio por resultado la siguiente composición elemental: carbono 31.5 % en masa-52.03 % atómico (lo mismo para los demás elementos); oxígeno 29.68 %-37.21 %; aluminio 1.39 %-1.04 %, y cobre 27.49 %-8.68 %. En este caso, la muestra fue recubierta con una capa de oro y los porcentajes de este elemento fueron omitidos en este resultado. En la Figura 14 se aprecia la morfología superficial de las películas de HKUST-1 obtenidas a los diferentes tiempos de reacción estudiados, y la composición elemental encontrada en las mismas. Durante esta etapa del experimento, también se llevaron a cabo estudios de XRD, los cuales se muestran más adelante.

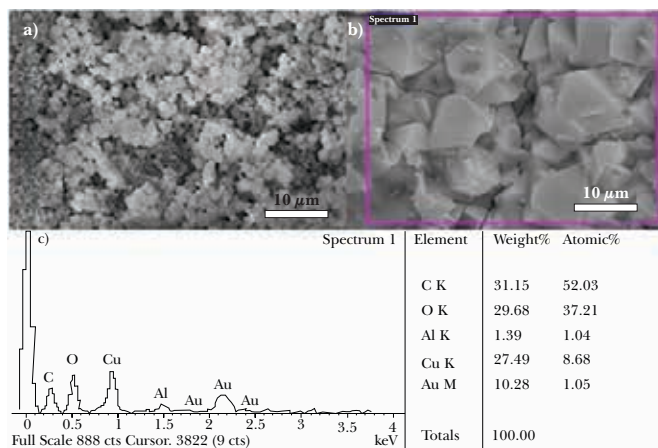


Figura 14. Micrografía de los películas de HKUST-1: a) después de 3 h; b) después de 6 h, y c) espectro EDS del área en b y su composición en masa y atómica.

Finalmente, al lograr un control óptimo en la fase de secado y extracción del disolvente, fue posible la formación de películas de HKUST-1 homogéneas con tamaño de cristal entre 5 y 10 micras aproximadamente, con un espesor de película en un rango de 25 a 50 micras, sin fracturas y continuas en la superficie del soporte de α -alúmina (véase Figura 15).

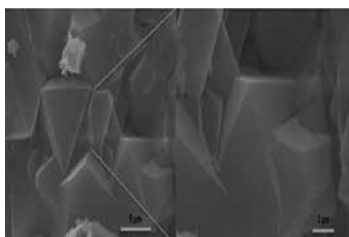


Figura 15. Micrografía de las películas de HKUST-1 libres de fracturas.

Las películas de HKUST-1 están bien integradas dentro del soporte, lo cual se confirma con un mapeo elemental mediante EDS en la frontera entre los cristales de HKUST-1 y el soporte de alúmina, como se aprecia claramente en la Figura 16, donde el carbono, cobre y oxígeno se encuentran distribuidos en toda el área analizada y se puede diferenciar de la zona correspondiente al soporte.

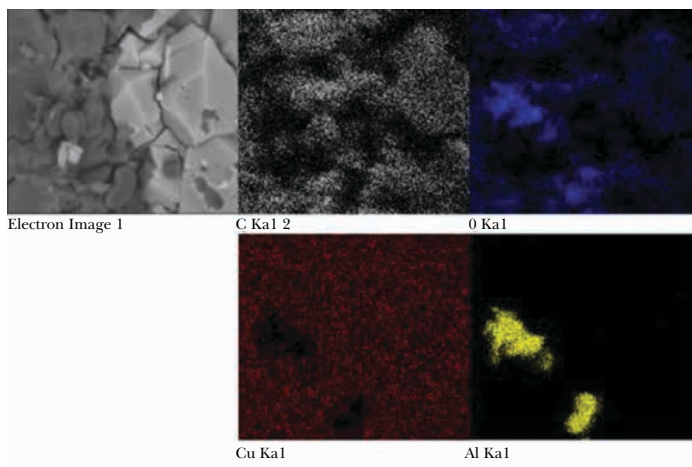


Figura 16. Micrografía de la película de HKUST-1 y mapeo elemental mediante EDS con la ubicación de cada elemento distribuido dentro de la misma.

Los estudios de XRD se llevaron a cabo después del sembrado térmico de los cristales de HKUST-1 sobre los soportes de α -alúmina. Una vez adheridas las semillas de HKUST-1 a la superficie, los soportes fueron sometidos a un baño ultrasónico durante un minuto, para comprobar que realmente estuvieran “sembrados” los cristales. Lo mismo sucedió después de llevar a cabo el crecimiento de las películas de HKUST-1 dentro de los reactores sellados concluidas las 3 y 6 h de reacción.

En la Figura 17 se pueden ver los difractogramas correspondiente a las diferentes etapas de la fabricación de las películas, donde se aprecia que no existe un cambio en la estructura cristalina de las películas y que la misma no es dependiente del tiempo de reacción, ya que no se ve afectada en el transcurso de la reacción y es consistente con la reportada en la bibliografía. También se puede apreciar que desde el difractograma correspondiente a la etapa del sembrado térmico (parte baja de la figura) ya se encuentran por completo anclados los cristales de la MOF y sólo se incrementa la intensidad conforme al tiempo de reacción necesario para formar las películas.

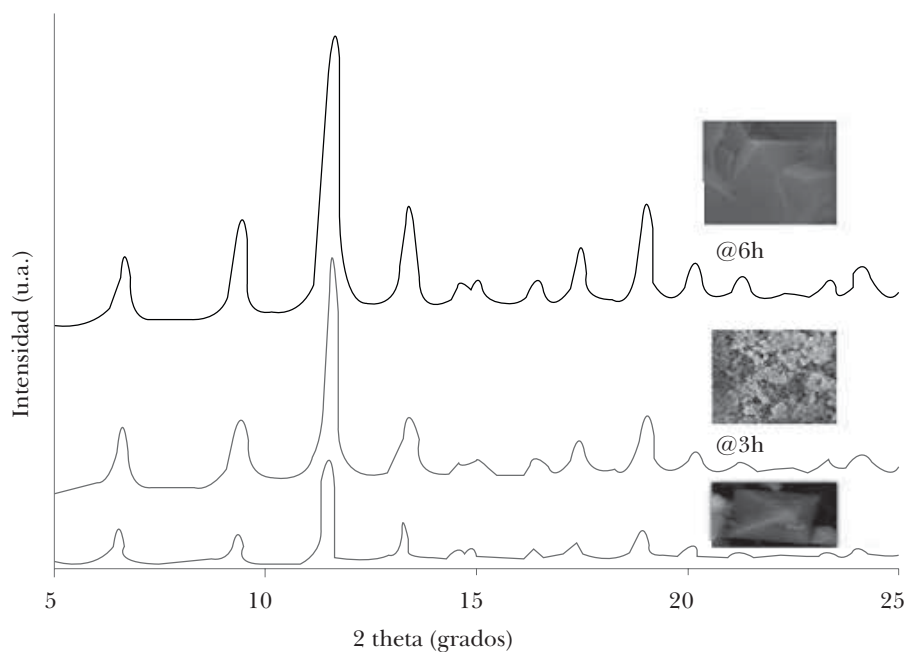


Figura 17. Difractograma de las etapas de formación de las películas de HKUST-1. De abajo hacia arriba se encuentra el sembrado térmico, 3 h de reacción y 6 h de reacción. Se insertaron las micrografías representativas de cada etapa para mejor interpretación.

CONCLUSIONES

Las películas de HKUST-1 crecidas sobre el soporte sinterizado de α -alúmina fueron sintetizadas usando el método de crecimiento secundario posterior al sembrado térmico a alta temperatura (200 °C). Para cada lote de películas que se prepararon se optimizó el número de soportes presentes en el reactor, obteniendo con esto un incremento tres veces mayor en la capacidad de fabricación de las películas de esta MOF, ya que en la forma tradicional de preparación de las mismas sólo se utilizaba un soporte por cada reactor y se determinó que al incrementar la cantidad de soportes a tres por cada reactor las películas se formaban debido a la disponibilidad en exceso de la disolución precursora para su crecimiento. Esto fue posible gracias a la presencia de los ligantes orgánicos y las especies de cobre presentes en la disolución precursora usada para la siembra de los cristales de HKUST-1 sobre el soporte de α -alúmina. El tiempo y la temperatura de reacción en las etapas de sembrado y crecimiento secundario resultaron ser de importancia crítica para la formación de las películas de HKUST-1, ya que al terminar la reacción a las 3 horas de su inicio se pudo comprobar mediante XRD a las muestras obtenidas que la estructura cristalina correspondiente a este material estaba presente; sin embargo, las micrografías obtenidas mostraron que la película no se formó por completo. La formación de grietas y fracturas sobre la superficie y entre los cristales de las películas fue prevenida mediante el enfriamiento gradual y el secado controlado de las mismas. La activación de los poros en las películas formadas se llevó a cabo usando metanol de alta pureza para favorecer el intercambio de los disolventes en el proceso.

El método de sembrado térmico a alta temperatura utilizado en esta investigación puede ser aplicable a otros sustratos y estructuras metal-orgánicas como las ZIF (Zeolitic-Imidazolate Frameworks), pues demostró ser viable para el crecimiento de películas de HKUST-1, permaneciendo estas aun después de ser sometidas a impulsos ultrasónicos.

REFERENCIAS

- Caskey, S. R. y A. J. Matzger (2009). "Selected Applications of Metal-Organic Frameworks in Sustainable Energy Technologies", *Materials Matters*, vol. 4, núm 4, pp. 111-115.
- Chui, S. S., S. M. Lo, J. P. Charmant, A. G. Orpen e I. D. Williams (1999). "A Chemically Functionable Nanoporous Material", *Science*, núm. 283, pp. 1148-1150.
- Férey, G. (2008). "Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future", *Journal of Chemical Society Reviews*, núm. 37, pp. 191-214.

- Furukawa, H., N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keefe, J. Kim y O. M. Yaghi (2010). "Ultra-high Porosity in Metal-Organic Frameworks", *Science*, vol. 329, núm. 5990, pp. 424-428.
- Guo, H., I. J. Hewitt y G. Zhu (2009). "Twin Copper Source. Growth of Metal-Organic Framework Membrane", *Journal of American Chemical Society*, núm. 131, pp. 1646-1647.
- Horcajada, P., R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris y C. Serre (2012). "Metal-Organic Frameworks in Biomedicine", *Chemical Reviews*, núm. 112, pp. 1232-1268.
- Kaskel, S., F. Schuth y M. Stocker (2004). "Metal-Organic Open Frameworks (MOFs)", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 73, núm. 1-2, pp. 1-2.
- Li, H., M. Eddaoudi, M. O'Keeffe y O. M. Yaghi (1999). "Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework", *Nature*, núm. 402, pp. 276-279.
- Martín-Calvo, A., Gutiérrez-Sevillano, J. J. y Calero, S. (2013). "Estudio por simulación de la adsorción y difusión de gases con impacto ambiental usando Cu-BTC", *Materiales en Adsorción y Catálisis*, núm. 6, pp. 18-26.
- Millward, A. (2006). "Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature", *Journal of American Chemistry Society*, núm. 127, pp. 17998-17999.
- Robson, R. y B. F. Hoskins (1989). "Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-Like Segments", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, núm. 15, pp. 5962-5964.
- Robson, R. y N. H. Pilkington (1970). "Complexes of Binucleating Ligands. III. Novel Complexes of a Macrocyclic Binucleating Ligand", *Australian Journal of Chemistry*, vol. 23, núm. 11, pp. 2225-2236.
- Rosì, N. L., J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe y O. M. Yaghi (2005). "Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units", *Journal of American Chemical Society*, núm. 127, pp. 1504-1518.
- Rosseinsky, M. J. (2004). "Recent Developments in Metal-Organic Framework Chemistry: Design, Discovery, Permanent Porosity and Flexibility", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 73, núm. 1-2, pp. 15-30.
- Rowsell, J. L. C. y O. M. Yaghi (2005). "Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks", *Angewandte Chemie International Edition*, núm. 44, pp. 4670-4679.
- Rowsell, J. L. C. y O. M. Yaghi (2004). "Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, núm. 73, pp. 3-14.

- Varela-Guerrero, V., Y. Yoo, M. C. McCarthy y H. K. Jeong (2010). "HKUST-1 Membranes on Porous Supports Using Secondary Growth", *Journal of Materials Chemistry*, núm. 20, pp. 3938-3943.
- Vickerman, J. C. y I. S. Gilmore (2009). *Surface Analysis: The Principal Techniques*, 2a ed. England: Wiley & Sons.
- Yaghi, O. M., M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi y J. Kim (2003). "Reticular Synthesis and the Design of New Materials", *Nature*, núm. 423, pp. 705-714.

CAPÍTULO 10

DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO DE POLVOS DE V_2O_5 CON MORFOLOGÍA MODIFICADA

*Lizbeth Serrato García^{a,b}, Dora Alicia Solís Casados^{a,d},
Luis Escobar Alarcón^c, Susana Hernández López^d, Alejandro
Dorazco González^{a,e} y Juan A. Mendoza Nieto^f*

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las aguas residuales provenientes de uso doméstico así como de la industria han generado un problema ambiental importante debido a que en general son vertidas en el suelo y en acuíferos con la consecuente contaminación de los mantos de agua. Algunos de los contaminantes comunes presentes en las aguas residuales son compuestos orgánicos, como los fenoles, colorantes, pesticidas, fármacos, disolventes y fertilizantes. Es importante señalar que algunos de estos compuestos son tóxicos –aun cuando se encuentren en bajas concentraciones– para el ser humano y otros organismos vivos, sobre todo los que habitan en reservas acuáticas (Posada, 2009).

La búsqueda de soluciones a esta problemática ha despertado el interés de investigadores de diversas disciplinas científicas alrededor del mundo (Fujishima

^a Universidad Autónoma del Estado de México, Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconmulco Km 14,5 Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, 50200, México.

^b Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan, Toluca, México, 50120, México.

^c Departamento de Física, Carretera México-Toluca S/N, La Marqueza, Ocoyoacac, Estado de México, 52750, México.

^d Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química UAEM, Carretera Toluca-Atlaconmulco, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

^e Investigador T. C., Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Carretera Toluca-Atlaconmulco, Km. 14.5, CP 50200, Toluca, Estado de México, México.

^f Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

et al., 1972), dando origen a diversas propuestas que tienen como propósito principal disminuir y/o eliminar algunos de los contaminantes contenidos en las aguas residuales. Entre ellas, destacan las basadas en procesos físicos y químicos, como los procesos de oxidación avanzada, entre los cuales se encuentra la fotocatalisis, la cual consiste en la aceleración de una reacción utilizando un catalizador activado con radiación electromagnética, específicamente, luz (Mills *et al.*, 1997). Cabe señalar que la degradación de moléculas orgánicas recalcitrantes presentes en aguas residuales mediante estos procesos fotocatalíticos son en la actualidad de las aplicaciones más exitosas de la fotoquímica solar (Bahnemann *et al.*, 1994; Bauer *et al.*, 1999; UNESCO, 2003; Zhang *et al.*, 2001).

Es importante mencionar que el proceso de degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua ocurre de manera natural (en ausencia de catalizador) bajo la acción de la luz del sol, denominándose fotólisis. Sin embargo, debe señalarse que este proceso tiene una eficiencia muy baja, ya que de esta manera los compuestos se degradan muy lentamente, tomando en algunos casos hasta días para lograr una mineralización completa (transformación de compuestos orgánicos en CO₂ y agua).

Con el propósito de acelerar la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos presentes en disoluciones acuosas, una estrategia ha sido utilizar un catalizador activado por luz (fotocatalizador), implementándose el proceso que se conoce como fotocatalisis.

Un fotocatalizador, en general, es un material semiconductor con las siguientes características: a) fotoactivo, es decir, que presenta respuesta al estímulo con luz visible y/o luz ultravioleta (UV); b) biológica y químicamente inerte; d) fotoestable; e) de bajo costo, y f) no tóxico (Bhatkhande *et al.*, 2001). Uno de los materiales ampliamente usados y extensivamente investigados como fotocatalizador es el dióxido de titanio (TiO₂) o titania, principalmente en su fase anatasa. Ha sido ampliamente reportado que la anatasa como fotocatalizador puede llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos, logrando hasta 75 % en un periodo de 3 a 4 h. Sin embargo, tiene la desventaja de tener una energía de banda prohibida de 3.2 eV, de tal manera que para generar un par electrón-hueco se tiene que irradiar con longitudes de onda menores a 387 nm, que corresponden a la región ultravioleta del espectro electromagnético (Martínez *et al.*, 2003).

La otra fase cristalina del TiO₂ es el rutilo, la cual tiene energía de banda prohibida de 3.02 eV, por lo que requiere ser irradiado utilizando luz con longitudes de onda menores a 410 nm (Melghit *et al.*, 2005). No obstante que ambas fases del TiO₂ son fotocatalíticamente activas, la fase rutilo presenta menor actividad fotocatalítica que la fase anatasa, mientras que la mezcla de fases anatasa-rutilo muestra una mayor actividad debido a un efecto sinérgico en mezclas con pro-

porciones en el intervalo de 70:30 hasta 40:60, de acuerdo con lo reportado en trabajos previos (Xu *et al.*, 2014).

Las características de la titania (TiO_2) limitan su aplicación si la fuente de excitación es la luz solar, debido a que 90 % de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre tiene longitudes de onda mayores a 376 nm (3.3 eV) (Gueymard *et al.*, 2004; Tripathi *et al.*, 2010). Con el fin de disminuir la energía de banda prohibida (Tripathi *et al.*, 2010), y de esta manera contar con materiales que puedan absorber una región más amplia del espectro de luz solar, algunos investigadores han reportado que esto se puede lograr mediante la modificación del TiO_2 , dopándolos con metales y no-metales (Rehman, 2009).

Es importante mencionar que no es suficiente que un material fotocatalítico se active utilizando una energía de excitación baja, lo que equivale a que sea sensible a la luz visible, sino que se requiere además que tenga una baja rapidez de recombinación del par electrón-hueco y que sea estable en disoluciones acuosas. Esto último ha impedido que algunos compuestos como el Fe_2O_3 , GaP y GaAs, los cuales tienen energías de banda prohibida de 2.3, 2.23 y 1.4 eV, respectivamente, puedan ser activados con luz visible y no sean adecuados para aplicaciones fotocatalíticas por ser inestables en medios acuosos (Bak *et al.*, 2002).

El conjunto de problemas mencionados anteriormente motivó el inicio de una búsqueda exhaustiva de materiales semiconductores, nuevos y/o modificados, en los cuales la energía de banda prohibida permita su activación con luz visible para aprovechar al máximo el espectro solar. El problema de la velocidad de recombinación del par electrón-hueco se ha atacado implementando el uso de metales que funcionen como trampas de electrones, con el propósito de incrementar la actividad fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en aguas residuales. En cuanto al pentóxido de vanadio (V_2O_5), entre las motivaciones que hay para estudiarlo se puede mencionar que, desde el punto de vista químico, es un excelente catalizador debido a su química diversa, la cual está basada en dos factores: i) la variedad de estados de oxidación de 2^+ a 5^+ y ii) la variabilidad de geometrías de coordinación del oxígeno. Lo anterior, junto con su valor de energía de banda prohibida de 2.8 eV, lo convierte en una alternativa al uso de materiales convencionales, como es el TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas. En este capítulo se describe la preparación de V_2O_5 con diferentes morfologías, las cuales se manipulan con la ayuda de agentes directores de la estructura. Se estudian las propiedades físicas y químicas del V_2O_5 y se observa su desempeño fotocatalítico en la degradación del colorante verde de malaquita, el cual es una molécula modelo interesante por los efectos toxicológicos adversos que genera cuando se encuentra en aguas de desecho (Srivastava *et al.*, 2004).

METODOLOGÍA

Preparación del V₂O₅

La obtención de catalizadores basados en V₂O₅ en forma de polvos de alta pureza y con morfologías modificadas se llevó a cabo usando la técnica asistida con agentes directores de la estructura o tensoactivos, a los cuales nos referiremos usando el término *surfactante*, que es un anglicismo tomado de la palabra *surfactant*, que a su vez es un término que proviene de la frase en inglés “Surface active agent” (*agente activo de superficie*). La obtención de estos materiales con morfología modificada se basó en el uso de un sistema ternario reportado con anterioridad (Schwarzenbacher *et al.*, 1998), disolvente-cosolvente-surfactante, cambiando las proporciones de surfactante en 10, 20 y 30 %, manteniendo la proporción de cosolvente constante. Los reactivos empleados fueron polioxietileno (23) lauril éter, C₁₂E₂₃ (Brij® 35, 30 % w/v de disolución de Sigma Aldrich), dibutil éter ([CH₃(CH₂)₃]₂O, DBE reactivo 99 % de Sigma Aldrich), agua desionizada, bidestilada y V₂O₅ comercial (Fermont, grado reactivo 98 %). Se prepararon las tres mezclas de disolvente-cosolvente-surfactante (DBE-H₂O- Brij®), las cuales se encuentran descritas e identificadas en la Tabla 1. El proceso solvotérmico se mantuvo a una temperatura de 60 °C hasta su completa y homogénea disolución. Las mezclas así obtenidas se añejaron por un periodo de tiempo de 12 h en un reactor de vidrio tipo autoclave, sellado y presurizado con el vapor del disolvente-cosolvente (agua-dibutil éter) en el proceso solvotérmico. Se incorporaron lentamente en cada mezcla de disolvente-cosolvente-surfactante 0.5 g de V₂O₅, agitando para su dispersión homogénea. Se presurizó de nuevo el sistema elevando la temperatura a 80 °C durante 24 h. Los sólidos obtenidos se lavaron con agua limpia y caliente para retirar el disolvente, se sometieron a un proceso de secado a temperatura ambiente por 24 h y, posteriormente, se sometieron a un tratamiento térmico para eliminar los residuos de material orgánico del agente director de la estructura (surfactante). La temperatura de eliminación se definió de acuerdo con lo determinado del análisis termogravimétrico.

Tabla 1
Descripción de las muestras preparadas

<i>Catalizador</i>	<i>Mezclas DBE-H₂O-Brij®</i>
V ₂ O ₅ (0)	Comercial
V ₂ O ₅ (1)	(10-80-10)
V ₂ O ₅ (2)	(10-70-20)
V ₂ O ₅ (3)	(10-60-30)
V ₂ O ₅ (4)	V ₂ O ₅ (3) sin calcinar

Caracterización

Se llevó a cabo el análisis térmico de los sólidos obtenidos con las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric analysis) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential scanning calorimetry), con el propósito de determinar la temperatura a la cual se logra la completa eliminación del polímero Brij® 35 empleado como surfactante. Las mediciones se realizaron en un equipo Netzsch, STA 449 F3, Júpiter, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y usando un flujo de 20 ml/min de N_2 . Se utilizó espectroscopia de infrarrojo (IR) para verificar la eliminación del surfactante. Los espectros de IR se adquirieron con un equipo tensor Bruker 27 equipado con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR, Attenuated Total Reflection), en un intervalo de 400-4000 cm^{-1} con una resolución de 3 cm^{-1} y 300 barridos. La morfología superficial se observó usando un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope), JEOL JSM 6510 LV, el cual tiene acoplada una sonda para realizar mediciones de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy), con la cual se determinó la composición elemental de las muestras preparadas usando un voltaje de aceleración de 15 kV. Las propiedades texturales de los catalizadores obtenidos, como el área superficial (S_{BET}), el volumen total de poro (V_p) y el diámetro promedio de poro (D_p), se midieron con la técnica de fisisorción de nitrógeno a -196 °C, usando un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Previo a las mediciones, las muestras fueron desgasificadas a 200 °C y 10^{-4} mbar durante 12 h. El área superficial se determinó mediante el uso de la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET), usando el área transversal de la molécula de nitrógeno de 16.2 Å². El volumen total de poro se calculó a partir de la isoterma de adsorción a una presión relativa $P/P_0 = 0.996$. El diámetro promedio de poro se calculó usando la ecuación de Kelvin. Las fases cristalinas presentes, así como el grado de cristalinidad, se determinaron mediante difracción de rayos X (XRD, X-ray Diffraction), usando un difractómetro Bruker D8 Advanced, utilizando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5418$ Å) con un filtro de Ni. Las condiciones de generación de rayos X en el tubo fueron un voltaje de 30 kV, corriente de 25 mA; el difractograma se obtuvo en un intervalo de $20 < 2\theta < 60^\circ$; con un paso de $0,01^\circ$; tiempo de 26.50 s. Para observar la microestructura cristalina se obtuvieron espectros Raman con un equipo HR LabRam 800 equipado con un microscopio confocal Olympus BX40; las muestras se excitaron con un láser de Nd: YAG (532 nm), adquiriendo los espectros en el intervalo de 100-1200 cm^{-1} , usando una potencia láser de 10 mW y calibrando previamente utilizando la línea de 521 cm^{-1} del silicio. Para determinar la composición atómica elemental superficial en las muestras, así como la

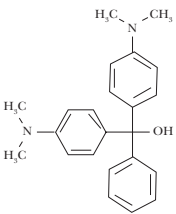
posible existencia de diferentes estados de oxidación de los elementos presentes, se empleó la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy), con un equipo PHI 5700, que contenía con una fuente de Mg ($K\alpha = 1486.6$ eV), utilizando un área de análisis de aproximadamente $720 \mu\text{m}$; la corrección de desplazamiento por carga en los espectros se realizó usando la señal del carbono (C 1s a 284.8 nm).

Se utilizó espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis), en el modo de reflectancia difusa usando una esfera de integración con un espectrómetro Perkin Elmer, Lambda 35; a partir de los espectros de UV-Vis, se determinó la energía de banda prohibida de los materiales utilizando el método de Kubelka-Munk. Con el máximo de absorción, se determinó la longitud de onda de excitación de la muestra para realizar mediciones de fotoluminiscencia. La intensidad en los picos del espectro fotoluminiscente permite estimar la velocidad de recombinación del par electrón-hueco. Los espectros de emisión fotoluminiscente se obtuvieron usando como fuente de excitación una longitud de onda de 492 nm, en un espectrofluorómetro Fluoro Max-4, HORIBA, Jobin Yvon.

Evaluación de la actividad fotocatalítica

El desempeño fotocatalítico de los materiales obtenidos se evaluó en una reacción de fotodegradación usando como molécula modelo al colorante verde de malaquita. El sistema de reacción se llevó al equilibrio por 2 h en una cámara oscura con agitación continua, para eliminar el efecto de la absorción del colorante en el catalizador. La reacción se activó con una fuente de luz visible para la degradación del colorante en disolución. La reacción se monitoreó midiendo la intensidad de la banda de absorción característica del verde de malaquita en 619 nm. Para tal propósito, se tomaron alícuotas cada 15 min durante el tiempo que duraba la reacción. En la Tabla 2 se muestran algunos datos del colorante.

Tabla 2
Estructura química y propiedades del verde de malaquita

<i>Estructura</i>	<i>Propiedades</i>
	<p><u>Peso molecular</u> 346.47 g/mol</p> <p><u>Fórmula química</u> $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$</p> <p><u>Máximo de absorción</u> 619 nm</p>

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sólidos obtenidos usando la técnica asistida por surfactantes se estudiaron usando diferentes técnicas de caracterización con el propósito final de correlacionar sus propiedades físicas y químicas con el desempeño fotocatalítico observado.

El análisis térmico se muestra en la Figura 1, donde se observa una pérdida de peso principal a partir de aproximadamente 200 °C, finalizando alrededor de 450 °C. La pérdida de peso se correlacionó con un pico exotérmico (curva DSC) en 350 °C, que se asignó a la descomposición térmica del surfactante (Solís *et al.*, 2008).

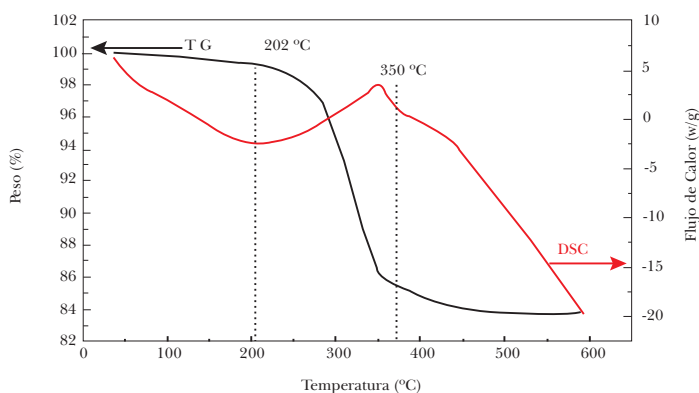


Figura 1. Termograma TGA-DSC de la muestra V_2O_5 (4).

Para corroborar que el surfactante Brij® 35 se eliminó de las muestras obtenidas como resultado del tratamiento térmico, se compararon los espectros de infrarrojo de las muestras después del tratamiento térmico y la muestra antes de calcinar (figuras 2.b y 2.c). En la misma figura se compara el espectro de IR de la muestra V_2O_5 comercial (Figura 2.a).

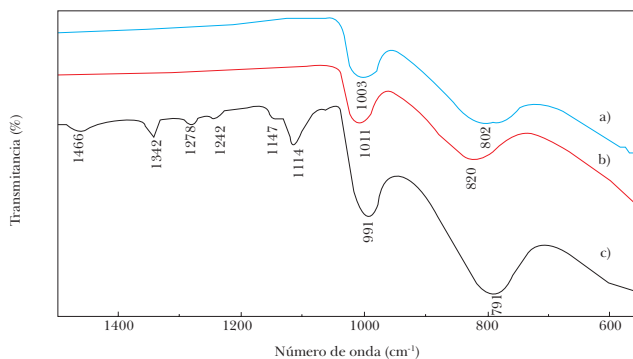


Figura 2. Espectros de IR de los catalizadores a) V_2O_5 (0), b) V_2O_5 (3) y c) V_2O_5 (4).

En la Figura 2.b se observan bandas localizadas en 1011 cm^{-1} y 820 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de estiramiento V=O y V-O-V en el V_2O_5 , respectivamente (Lee *et al.*, 2004; Ono *et al.*, 2000). La muestra no calcinada (Figura 2.c) presenta bandas de absorción IR, características de los grupos alquilo del surfactante, localizadas en 1114 , 1242 , 1278 , 1342 y 1466 cm^{-1} (José C., Francisco C., 1978), observándose en la Figura 2.b la ausencia de esas bandas, indicativo de la eliminación total del surfactante como resultado del tratamiento térmico, lo cual es acorde al espectro de la muestra comercial mostrado en la misma Figura 2.a.

La morfología de los sólidos sintetizados se observó a través de las imágenes obtenidas con SEM mostradas en la Figura 3, donde se observan cambios perceptibles respecto a la forma de los gránulos que conforman las partículas del material, el cual parece disgregarse respecto a la morfología observada en la muestra comercial (Figura 3.a), y formar morfología acicular cuando se someten al proceso de preformado con surfactantes (Figura 3.b-d). Para la determinación de la composición química elemental mediante EDS, se usó un voltaje de aceleración de electrones de 15 kV , observándose una proporción promedio, V:O de 28:72, que concuerda bastante bien con la estequiometría esperada para el V_2O_5 .

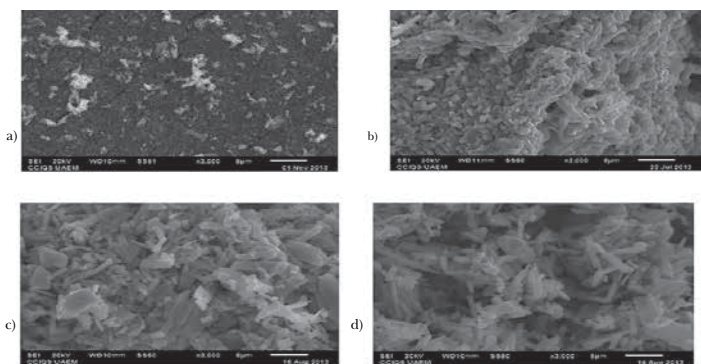


Figura 3. Micrografías SEM: a) V_2O_5 (0), b) V_2O_5 (1), c) V_2O_5 (2) y d) V_2O_5 (3).

Las propiedades texturales se reportan en la Tabla 3. El área superficial medida en las muestras con morfología acicular es baja, en un intervalo de $2.3\text{-}3.6\text{ m}^2/\text{g}$; sin embargo, tiene un incremento respecto a la muestra de V_2O_5 comercial V_2O_5 (0), la cual presentó un área extremadamente baja de $0.6\text{ m}^2/\text{g}$. Estos resultados denotan un material con una estructura no porosa, lo cual se refleja en los valores bajos obtenidos en la superficie específica, así como en volúmenes de poro pequeños en un intervalo de 0.0094 y 0.0175 cc/g y valores de diámetro promedio de poro entre 265 y 393 \AA .

Tabla 3
Propiedades texturales de las muestras de V_2O_5

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_p (Å)
V_2O_5 (0)	0.6	0.0094	393
V_2O_5 (1)	2.3	0.0153	315
V_2O_5 (2)	2.7	0.0154	265
V_2O_5 (3)	3.6	0.0175	333

Mediante XRD, se identificó sólo una fase cristalina para todas las muestras analizadas. Esto puede observarse en la Figura 4, donde todas las líneas de difracción presentes se atribuyen al pentóxido de vanadio, V_2O_5 , conocida como Shcherbianita de acuerdo con el código 85-0601 del Joint Commite of Powder Diffraction Standards (JCPDS). Es importante notar que la muestra de V_2O_5 comercial presenta las mismas líneas de difracción con menor intensidad (Figura 4.a), lo cual puede asociarse con un menor grado de cristalinidad. Las muestras de V_2O_5 (1-3) preparadas muestran un mayor grado de cristalinidad que la muestra comercial, que parece disminuir al incrementarse el contenido de surfactante, sugiriendo que éste inhibe la formación de un material más cristalino.

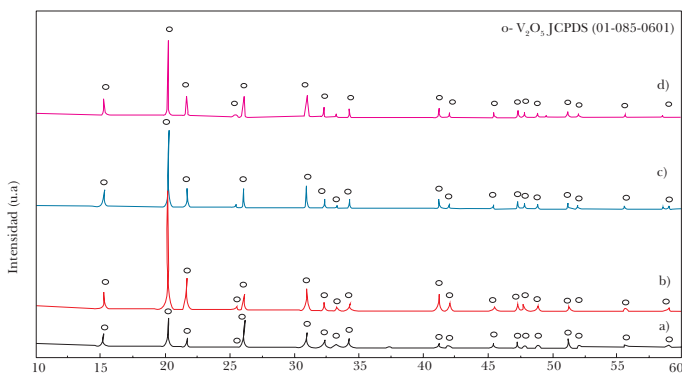


Figura 4. Difracción de Rayos X: a) V_2O_5 (0), b) V_2O_5 (1), c) V_2O_5 (2) y d) V_2O_5 (3).

En la Figura 5 se muestran los espectros Raman de los materiales sintetizados y el comercial. Se observan picos característicos del V_2O_5 ortorrómbico. La señal centrada en 994 cm^{-1} se atribuye al modo de estiramiento de las vibraciones simétricas $V=O$ (modo A_g); la banda localizada en 698 cm^{-1} es característica de la

vibración de estiramiento del enlace V₂-O (modo B_{2g}); los picos de mayor intensidad en 142 y 101 cm⁻¹ se atribuyen a la vibración de la red (modo B_{3g}), mientras que la banda localizada en 302, cm⁻¹ corresponde a vibraciones de flexión de los grupos V-O (modo A_g). Por otra parte, las bandas en 195 y 284 cm⁻¹ pueden ser atribuidas a las vibraciones de flexión de los modos de enlace de O-V-O (Senthila *et al.*, 2012). El pico situado a 408 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de flexión de enlace del V=O, el puente V-O-V (oxígeno doblemente coordinado); los modos vibracionales observados en 478 y 528 cm⁻¹ corresponden a la vibración de estiramiento de los enlaces V₃-O (Shin *et al.*, 2006).

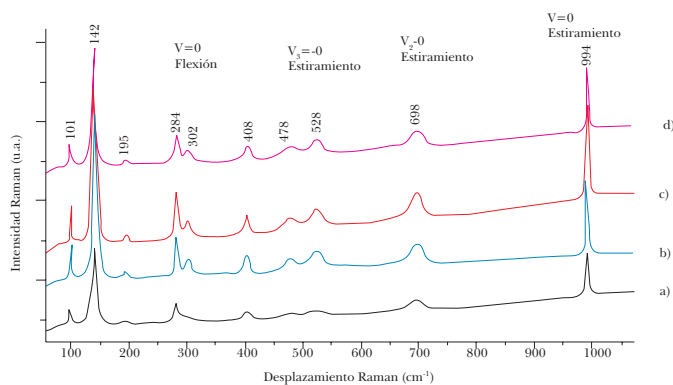


Figura 5. Espectros Raman de las muestras a) V₂O₅ (0), b) V₂O₅ (1), c) V₂O₅ (2) y d) V₂O₅ (3).

Debido a que las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo en las superficies de los catalizadores, es muy importante el análisis de dichas superficies determinando la composición atómica elemental superficial y la relación O/V en cada muestra. Con tal propósito, se analizaron los espectros obtenidos por XPS. Los espectros de XPS fueron adquiridos en el modo de alta resolución, en las regiones correspondientes a V 2p, O 1s y C 1s, para determinar si se tenía la presencia de diferentes estados de oxidación del vanadio (región V2p), así como verificar la presencia de residuos de surfactante en la superficie de los catalizadores (región C 1s). En la Tabla 4 se muestran los resultados de XPS, concentraciones atómicas de los elementos presentes, así como la energía de enlace para el vanadio.

Tabla 4
Composición química elemental superficial obtenida por XPS

	Energía de enlace (eV)		Concentraciones atómicas (% at.)	
	$V\ 2p_{3/2}$ V^{5+}	$V\ 2p$	$O\ 1s$	O/V
V_2O_5 (0)	517.5	29.1	70.9	2.4
V_2O_5 (1)	517.4	27.9	72.1	2.6
V_2O_5 (2)	517.3	27.1	72.9	2.7
V_2O_5 (3)	517.5	26.3	73.6	2.8

El análisis de los espectros XPS nos permitió corroborar que se tiene V_2O_5 en la superficie del material (Figura 6), lo que se concluye de la posición de los picos localizados en el intervalo de 517.5 eV-517.3 eV, que es característica del vanadio con estado de oxidación +5 (V^{5+}) y que corresponde al V_2O_5 . No hay evidencia clara de la presencia de estados de oxidación menores para el vanadio, como se observa en la Figura 6.I. Para todos los catalizadores, se realizó un análisis en los espectros de la región de O 1s, no encontrándose diferencias significativas, tal como se observa en la Figura 6.II. Para la región del C 1s, se encontraron al menos 3 contribuciones atribuidas a un residuo carbonoso en todas las muestras de V_2O_5 (Figura 7); estos espectros de la región C 1s son semejantes entre sí, tanto para la muestra comercial como para las muestras obtenidas usando surfactantes, lo cual es congruente con los resultados de IR presentados previamente, indicando que en la superficie de los catalizadores no hay residuos carbonosos atribuidos al proceso de modificación del V_2O_5 con surfactantes.

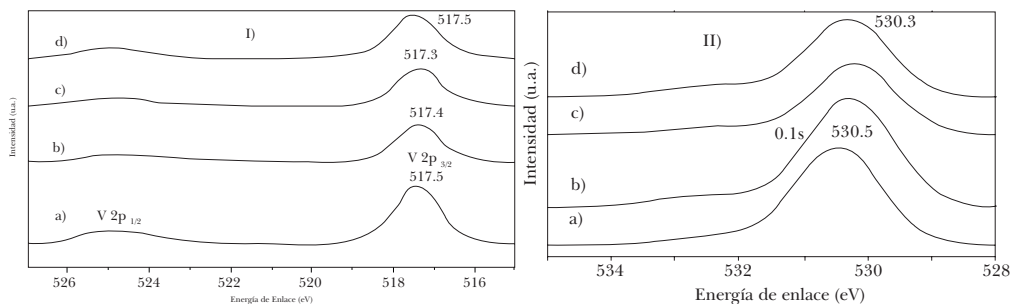


Figura 6. Espectros de XPS I) región $V\ 2p_{3/2}$: a) V_2O_5 (0), b) V_2O_5 (1), c) V_2O_5 (2) y d) V_2O_5 (3); II) Región O1s: a) V_2O_5 (0), b) V_2O_5 (1), c) V_2O_5 (2) y d) V_2O_5 (3).

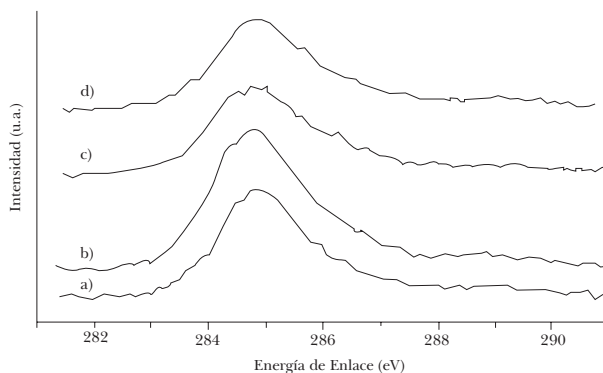


Figura 7. Espectros de XPS de la región C1s: a) V_2O_5 (0), b) V_2O_5 (1), c) V_2O_5 (2) y d) V_2O_5 (3).

Se obtuvieron los espectros UV-vis de los catalizadores obtenidos, los cuales por sus características de polvos no translucidos dispersores de luz se adquirieron en el modo de reflectancia usando la esfera de integración del equipo. En la Figura 8 se muestran los espectros obtenidos. A los espectros obtenidos se les dio un procesamiento empleando el método reportado por Weber (1995), aplicando la función de Kubelka-Munk para calcular la energía de banda prohibida del material. Ésta es la energía mínima requerida para la generación del par electrón-hueco, iniciadores en la reacción de degradación fotocatalítica (Tabla 4). Es importante resaltar que el catalizador V_2O_5 comercial requiere una energía de banda prohibida de 2.17 eV. Esta energía es el equivalente de una fuente de irradiación con una longitud de onda de 571.4 nm, lo que hace que este material sea susceptible a ser excitado con luz visible para aprovechar de mejor manera el espectro solar. Las muestras con morfología acicular presentan un ligero incremento en la energía de banda prohibida, cuyo valor está en un intervalo entre 2.22 y 2.23 eV.

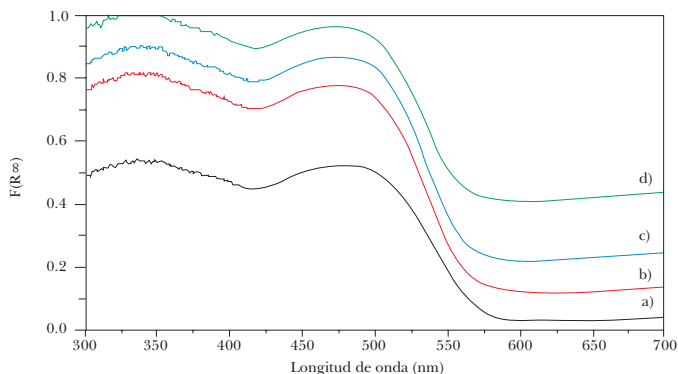


Figura 8. Espectros UV-vis (Kubelka-Munk) de los fotocatalizadores: a) V_2O_5 (0), b) V_2O_5 (1), c) V_2O_5 (2) y d) V_2O_5 (3).

Tabla 4
Energía de banda prohibida (E_g)

Catalizador	E_g (eV)	Longitud de onda (nm)
V_2O_5 (0)	2.17	571.4
V_2O_5 (1)	2.23	556.0
V_2O_5 (2)	2.23	556.0
V_2O_5 (3)	2.22	558.5

De estos resultados obtenidos se aprecia que la E_g aumenta ligeramente en las muestras que se obtuvieron, incrementando el contenido de Brij® 35 durante el proceso de obtención de los materiales, lo cual es probable que afecte la recombinación del par hueco-electrón. Esta velocidad de recombinación se siguió a través de los espectros de fotoluminiscencia (Figura 9), donde se observa que el espectro correspondiente a la muestra V_2O_5 comercial presenta una mayor intensidad en la señal fotoluminiscente respecto a la señal que manifiestan las muestras procesadas usando un surfactante. Este comportamiento puede correlacionarse con la rapidez de recombinación del par hueco-electrón, lo cual ya es conocido de trabajos anteriores. Algunos autores han relacionado recíprocamente la intensidad de las señales registradas con la recombinación del par hueco-electrón, lo cual les ha permitido explicar el desempeño fotocatalítico obtenido.

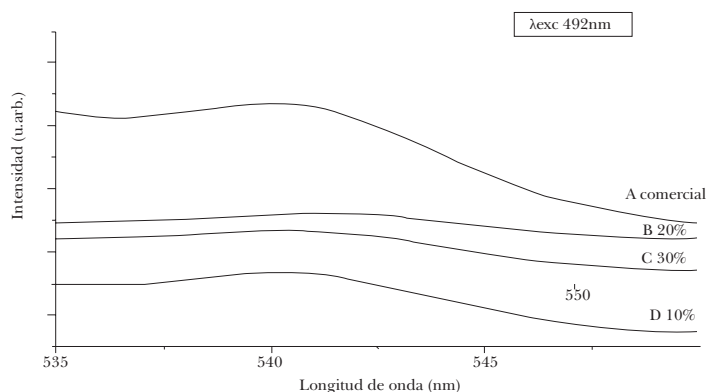


Figura 9. Fotoluminiscencia: a) V_2O_5 (3), b) V_2O_5 (2) y c) V_2O_5 (0)

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores se llevó a cabo en la reacción de degradación del colorante verde de malaquita a través de la conversión alcanzada respecto al tiempo de reacción. En la Figura 10 se observa el comportamiento catalítico de cada catalizador con respecto al tiempo de irradiación. En esta misma gráfica se muestra el comportamiento del sistema

no catalizado (Figura 10a), alcanzando conversiones de hasta 43% en 180 minutos, lo cual se puede tomar como en el porcentaje de desaparición del colorante verde de malaquita. El proceso de degradación catalizado por el V_2O_5 comercial (Figura 10b) muestra un ligero incremento de hasta 50% en las conversiones obtenidas en 180 minutos. El uso de los catalizadores procesados con el surfactante (Figura 10c y d) presenta un efecto importante en la conversión alcanzada, la cual se incrementa a 54, 71 y 76 % a los 180 minutos. Es importante notar que a tiempos de reacción menores a 120 minutos el catalizador con mayor actividad catalítica es el V_2O_5 (2). No obstante, a tiempos de reacción mayores, la mayor conversión es alcanzada paulatinamente por el catalizador V_2O_5 (3). Los resultados obtenidos en el desempeño catalítico se correlacionan bien con lo observado en la espectroscopia de fotoluminiscencia, donde el catalizador que muestra una menor intensidad en el espectro obtenido es el V_2O_5 (3), cuyo espectro es similar al de la muestra V_2O_5 (2).

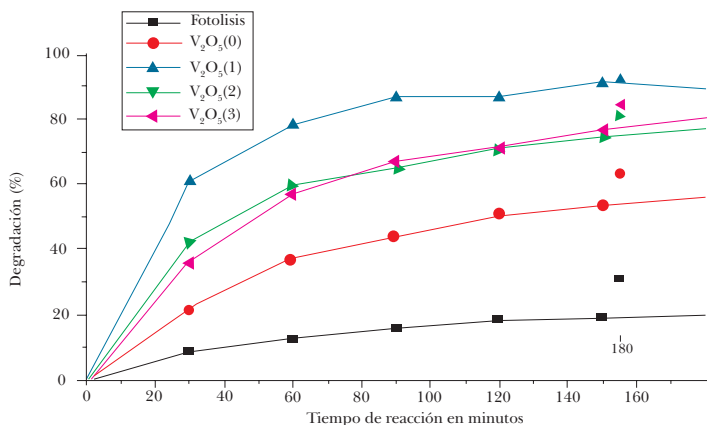


Figura 10. Evaluación fotocatalítica: a) Fotólisis, b) V_2O_5 (0), c) V_2O_5 (1), d) V_2O_5 (2) y e) V_2O_5 (3).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que el método de procesamiento aplicado a los catalizadores de V_2O_5 para la obtención de morfologías aciculares transforma las propiedades estructurales y texturales, generándose catalizadores con morfología modificada que alcanzan un desempeño fotocatalítico mayor al alcanzado por V_2O_5 comercial en el mismo intervalo de tiempo de reacción.

Esta mayor actividad catalítica alcanzada se ha atribuido a la disminución en la velocidad de recombinación del par hueco-electrón, lo cual muy probablemente se origina por la modificación en la energía de banda prohibida requerida.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado con el proyecto CB-168827 y el CB-240998 de CONACyT. Lizbeth Serrato agradece al Conacyt la beca recibida para realizar estudios de maestría, así como por la beca mixta para realizar una estancia de investigación en la Universidad de Málaga, España. Los autores agradecen al personal de la UNAM en el CCIQS, M. en C. Lizbeth Triana, M en C. Alejandra Nuñez y Lic. Citlalit Martínez, por el apoyo técnico.

REFERENCIAS

- A. Fujishima y K. Honda (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, vol. 238, pp. 37-38.
- A. Martínez, D. Acosta y A. López (2003), "Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO_2 ", *Superficies y Vacío*, 16, núm. 1, pp. 5-9.
- A. Mills y S. Hunte (1997), "An Overview of Semiconductor Photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 108, pp. 1-35.
- A. Tripathi, R. Nair y S. Samdarshi (2010), "Visible Active Silver Sensitized Vanadium Titanium Mixed Metal Oxide Photocatalyst Nanoparticles through Sol-Gel Technique", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 2379-2385.
- C. A. Gueymard (2004), "The Sun's total and Spectral Irradiance for Solar Energy Applications and Solar Radiation Models", *Solar Energy*, 76-4, 423-453.
- D. Bahnemann, J. Cunningham, M. Fox, E. Pelizzetti y N. Serpone (1994), "Photocatalytic Detoxification of Polluted Aquifers: Novel Catalyst y Solar Applications y Photocatalytic Treatment of Water in Aquatic y Surface Photochemistry", en G. R. Helz, R. G. Zepp y D. G. Crosby (eds.), Lewis Publishers, pp. 349-368 y 261-316.
- D. Shin, C. Bang, Y. Hong y H. Uhm (2006), "Preparation of Vanadium Pentoxide Powders by Microwave Plasma-Torch at Atmospheric Pressure", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, pp. 269-275.
- D. Solís, E. Viguera y S. Hernández (2008), "Textural, Structural and Electrical Properties of TiO_2 Nanoparticles Using Brij 35 and P123 As Surfactants", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, p. 6.
- F. Xu, W. Xiao, B. Cheng, J. Yu (2014), "Direct Z-Scheme Anatase/Rutile Bi-Phase Nanocomposite TiO_2 Nanofiber Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic H_2 -Production Activity", *International Journal of Hydrogen Energy* 39, pp. 15394-15402.

- I. Posada (2009) [en línea], “Los compuestos orgánicos persistentes y su toxicidad a la salud humana”. Recuperado de <[http://es.scribd.com/doc/16026795/Los compuestos orgánicos persistentes y su toxicidad a la salud humana](http://es.scribd.com/doc/16026795/Los-compuestos-orgánicos-persistentes-y-su-toxicidad-a-la-salud-humana)>.
- J. Lee, H. Hwang, W. Cho, B. Cho y K. Young (2004), “Effect of Silver Co-Sputtering on Amorphous V_2O_5 Thin-Films for Microbatteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 136, pp. 122-131.
- J. Castells y F. Camps (1978), *Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos: Resolución de problemas*. Alhambra.
- K. Melghit, A. Mohammed e I. Al-Amri (2005), “Chimie Douce Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline SnO_2 ”, *Materials Science and Engineering B*, 117, pp. 302-306.
- K. Senthila, G. Kwaka y K. Yong (2012), “Fabrication of Superhydrophobic Vanadium Pentoxide Nanowires Surface by Chemical Modification”, *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 7455-7459.
- M. Tousley, A. Wren, M. Towler y N. Mellott (2012), “Processing, Characterization, and Bactericidal Activity of Undoped and Silver-Doped Vanadium Oxides”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 137, pp. 596-603.
- P. Malathy, K. Vignesh y M. Rajarajan (2014). “A. Suganthi_Enhanced Photocatalytic Performance of Transition Metal Doped Bi_2O_3 Nanoparticles Under Visible Light Irradiation”, *Ceramics International*, 40, pp. 101-107.
- R. Bauer, G. Waldner. y H. Fallmann (1999), “The Photo-Fenton Reaction and the TiO_2 /UV Process for Waste Water Treatment-Novel Developments”, *Catalysis Today*, vol. 53.
- R. Schwarzenbacher, M. Kriechbaum y H. Amenitsch, (1998), “Characterization of the Nanostructures in Liquid Crystalline Mesophases Present in the Ternary System Brij-35/Dibutyl Ether/ H_2O by Small and Wide-Angle X-Ray Scattering”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, pp. 9161-9167.
- S. Bhatkhande, G. Vishwas y A. Beenackers (2001), “Photocatalytic Degradation for Environmental Applications-a Review”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, pp. 102-116.
- S. Rehman (2009), “Strategies of Making TiO_2 and ZnO Visible Light Active”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, pp. 560-569.
- S. Srivastava, R. Sinha y D. Roy (2004), “Toxicological Effects of Malachite Green”, *Aquatic Toxicology*, vol. 66, pp. 319-329.
- T. Bak, J. Nawotny y M. Recas (2002), “Photo-Electrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy. Materials-Related Aspects”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 991-1022.
- T. Ono, Y. Tanaka y T. Takeuchi (2000), “Characterization of K-Mixed V_2O_5 Catalyst and Oxidative Dehydrogenation of Propane on it”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 159, pp. 293-300.

- T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, H. Hidaka y N. Serpone (2001), "Assessment and Influence of Operational Parameters on the TiO_2 Photocatalytic Degradation of Solidum Benzene Sulfonate Under Highly Concentrated Solarlight Illumination", *Solar Energy*, vol. 71(5), pp. 305-313 y 131-144.
- UNESCO Publishing (2003), "Solar Detoxification" [en línea], *Renewable Energies Series*. Recuperado de <<http://unesdoc.unesco.org/images/0013/001332/133252e.pdf>>.

CAPÍTULO 11

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS POR ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

*Mariela Flores Castañeda^{a,b}, Enrique Camps^b,
Marco Camacho López^c*

1. BISMUTO

El nombre “wismuth” (del alemán “weisse masse”, masa blanca) se usaba en el siglo XIII en las montañas metalíferas (frontera entre Alemania y República Checa) donde se descubrió. Se confundía con el estaño y el plomo. Según Agrícola (1955), Claude Geoffrey demostró en 1753 que era diferente del plomo y Karl Scheele y Torbern Bergman lo descubrieron como elemento.

Las fuentes de obtención de bismuto más importantes son la bismutina o bismutinita (Bi_2S_3), bismita u ocre de bismuto (Bi_2O_3), bismutita o espato de bismuto $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, tetradimita ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), eulinita ($\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$), principalmente, aunque también suele encontrarse nativo (Antony, Bideaux, Bladh y Nichols, 1995).

1.1 El bismuto en México y el mundo

En un estimado de los recursos mundiales del bismuto, 8 partes por billón en peso de la corteza terrestre son bismuto; ocupa el lugar 69° en abundancia elemental en la tierra y es dos veces más abundante que el oro. Las reservas mundiales de bismuto se basan por lo general en su contenido en las minas de plomo debido a que la producción de este metal es más a menudo un subproducto del procesamiento de minerales de plomo. En China y Vietnam la producción de bismuto es un subproducto del tungsteno y del procesamiento de otros minerales metálicos.

^a Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan, Toluca, México, CP 50110.

^b Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apartado postal 18-1027, Ciudad de México, CP 11801.

^c Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlaconulco, México.

La Mina Tasna en Bolivia y una mina en China son las únicas que produjeron bismuto como producto primario (United States Geological, 2014).

En el 2017 México figuró entre los 5 principales productores de bismuto en el mundo, actualmente ocupa el tercer lugar, después de Laos y China, con una producción de 540 ton, como se puede observar en la figura 1 (United States Geological, 2018). Sin embargo, hoy en día nuestro país exporta el bismuto casi exclusivamente como materia prima, a granel, a un costo muy bajo (\$290/Kg, según reporta la Secretaría de Economía para 2014).

	2016	2017
Laos	2000	2000
Japón	428	430
China	14000	11000
México	539	540
Kazakhstan	140	140

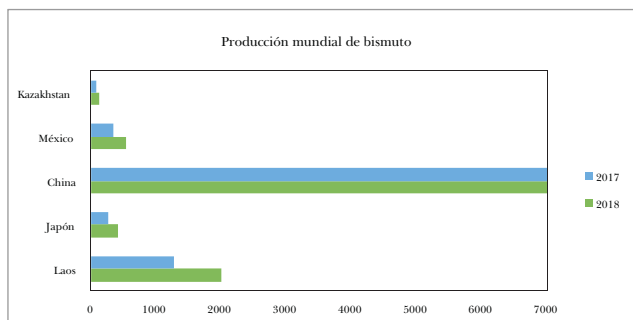


Figura 1. Producción mundial del bismuto (USGS, 2018).

1.2 Óxido de bismuto

El Bi_2O_3 presenta poliformismo y existe en seis poliformas, incluyendo dos fases estables (fase- α y δ) y cuatro fases metaestables (fase- β , γ , ϵ , y ω) (Drache, Roussel y Wingnacourt, 2007). Estas fases metaestables son fácilmente transformadas a la fase- α a bajas temperaturas y a la fase- δ a altas temperaturas, y cada fase tiene un valor de ancho de banda prohibida específico. Por ejemplo, la fase tetragonal β - Bi_2O_3 es de 2.58 eV, mientras que el de la fase monoclinica α - Bi_2O_3 es de 2.85 eV (Leontie, Camaran, Delibas y Rusu, 2001).

1.2.1 Fases estables

La fase α -Bi₂O₃ es el polimorfo estable de baja temperatura. Su estructura cristalina fue determinada primero por Sillen (1937) y posteriormente corroborada por Malmros (1970). Presenta una estructura monoclinica o pseudo-ortorrómbica, con parámetros de red $a = 5.848\text{Å}$, $b = 8.166\text{Å}$, $y c = 7.510\text{Å}$, $y \beta = 113^\circ$.

La fase cúbica δ -Bi₂O₃ es la forma estable a alta temperatura entre 730 y 825 °C, si bien puede presentarse a baja temperatura debido a la presencia de impurezas. Un enfriamiento brusco, “quenching”, en presencia de ciertas impurezas, como otros metales u óxidos metálicos, puede congelar la transición δ - α , permitiendo la obtención de la fase δ a temperatura ambiente. Existen discrepancias en lo que se refiere a la estructura de esta fase; Sillen (1937) la describió como una estructura cúbica simple, a diferencia de Gattow y Schroeder (1962), quienes propusieron una estructura cúbica centrada en las caras, la cual se corresponde con una estructura tipo fluorita deficiente en oxígeno, con las vacantes de oxígeno orientadas al azar, es decir, [Bi₂O_{3-x}]. En ambas estructuras el parámetro de red es el mismo, $a = 5.525\text{Å}$, con los átomos de bismuto formando una subred cúbica centrada en las caras, difiriendo únicamente en la localización de los átomos de oxígeno. Igualmente, las dos estructuras anteriores ponen de manifiesto que la fase δ posee un alto grado de desorden debido al elevado número de vacantes de oxígeno, como indica el aumento de entropía durante la transformación $\alpha \rightarrow \delta$, la cual es 75 % del valor total de la entropía del paso de sólido a líquido. De hecho, según Zavyalova (Zavyalova e Imanov, 1971), la forma correcta de expresar la fase δ sería -Bi₂O_{3-x} con $x = 0.3$.

En la literatura se encuentran varios datos termodinámicos sobre la transición polimórfica entre la fase monoclinica α y la fase δ cúbica. Así, Schumb y Rittner (1943), Levin y Mc Daniel (1965) y Rao y Subba Rao (1969) han medido el calor de transición para dicha transición a 730 °C, obteniendo valores de 9.9, 7.06 y de 8.8 Kcal/mol, respectivamente.

1.2.2 Fases metaestables

La fase tetragonal β -Bi₂O₃ puede obtenerse por enfriado brusco a partir del Bi₂O₃ fundido o por calentamiento a partir de la bismutita Bi₂O₃·CO₂. Aurivillius y Malmros (1972) determinaron los parámetros de red, siendo éstos $a = 7.742\text{Å}$ $y c = 5.631\text{Å}$. En semejante disposición tetragonal, los átomos de Bi se disponen en una subcelda cúbica centrada en las caras, con largos túneles penetrando la estructura. Por otra parte, un estudio de difracción de electrones sobre láminas delgadas de óxido de bismuto, llevado a cabo por Zavyalova (Zavyalova e Imanov,

1971) en 1971, puso de manifiesto la existencia de una posible fase tetragonal no estequiométrica, β - $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$, con constantes de red $a = 7.5\text{\AA}$ y $c = 5.631\text{\AA}$. Los patrones de difracción de rayos X de ambas formas β son prácticamente idénticos. Medernach y colaboradores mostraron que la forma tetragonal β debe en realidad expresarse como β - $\text{Bi}_2\text{O}_{3-x}$, donde x es una desviación de la estequiometría del sesquióxido. Por otro lado, también se han detectado otras fases metaestables de alta temperatura con estructura tetragonal, algunas de ellas también deficientes en oxígeno, como: $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$, $\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$, así como subóxidos en estados de oxidación inferiores como BiO , estructuras ricas en oxígeno tipo $\text{Bi}_2\text{O}_{3.5}$ o estructuras con el bismuto en dos estados de oxidación tipo $\text{BiO}_{1.80}$, $\text{BiO}_{1.92}$ o Bi_4O_7 (Begemann y Jansen, 1989).

Otros autores sugieren la posibilidad de la aparición de líquidos transitorios durante las transformaciones entre algunas de las especies citadas (Peigney y Rousset, 1996). La estabilidad, e incluso la existencia de tales estructuras, es algo que permanece de momento sin corroborar. Como se ha dicho anteriormente, la forma β (tetragonal) se sintetiza por enfriamiento rápido desde el Bi_2O_3 fundido o desde la forma estable de alta temperatura, creándose a $650\text{ }^\circ\text{C}$, y aunque todavía existen muchas discrepancias al respecto, parece ser que dicha transformación tiene lugar en presencia de impurezas. Generalmente esta variedad alotrópica metaestable se transforma en α - Bi_2O_3 hacia los $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Harwig, 1978). Como también se ha indicado previamente, la forma cúbica δ - Bi_2O_3 revierte a la forma monoclinica en dos etapas: primero, a $630\text{ }^\circ\text{C}$ ocurre la transformación de la fase cúbica a la fase metaestable β tetragonal; y después, a $543\text{ }^\circ\text{C}$, se produce la transformación de la fase β (tetragonal) a la fase α (monoclinica). Los valores termodinámicos para estas transformaciones son 6.7 Kcal/mol y 2.1 Kcal/mol , respectivamente. La energía de activación de esta última transformación polimórfica es $110 \pm 0.4\text{ Kcal/mol}$, típica de una transformación reconstructiva.

La fase γ - Bi_2O_3 presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (tipo selenita) y puede obtenerse por enfriamiento del líquido. Este líquido inicialmente cristaliza en la forma estable de alta temperatura δ y se transforma reversiblemente a la fase estable de baja temperatura α a través de las fases metaestables β y γ , donde la fase γ aparece a $639\text{ }^\circ\text{C}$ (Harwig, 1978). Esta fase también puede obtenerse por enfriamiento controlado a partir de la fase β - Bi_2O_3 . Como en el caso de la variedad alotrópica metaestable β , la fase metaestable γ se transforma en α - Bi_2O_3 hacia los $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Peigney y Rousset, 1996). Sobre este polimorfo γ existe cierto grado de desacuerdo, principalmente por las dudas concernientes a la existencia de una fase γ - Bi_2O_3 pura (Schumb y Rittner, 1943). Craig y Stephenson (1975) sugirieron que la fase γ - Bi_2O_3 tiene en realidad la composición $\text{Bi}_{26}\text{O}_{40}$, donde las dos posiciones tetraédricas estarían ocupadas por un ión Bi^{3+} y otro

Bi^{5+} , con un parámetro de red $a = 10.268\text{\AA}$. Cada Bi^{3+} estaría rodeado por cinco átomos de oxígeno en una disposición octaédrica incompleta que se completaría con el par electrónico libre $6s^2$ del bismuto. Dopando con ZnO , Craig (Craig y Stephenson, 1975) obtuvo la composición $\text{Bi}_{36}^{3+}\text{Bi}_2^{5+}\text{ZnO}_{60}$, en la cual las citadas posiciones tetraédricas quedarían ocupadas al azar por iones Zn^{2+} y Bi^{5+} , lo cual supone un sistema estequiométrico perfecto carente de vacantes catiónicas y aniónicas. La posible existencia del ión Bi^{5+} en el $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ puro fue también sugerida por Sillen (1937), pero los intentos de verificar su existencia no han dado resultado. Todos los datos anteriores deben tenerse en cuenta en su justa medida, ya que todos estos estudios son antiguos y, como hemos indicado con anterioridad, la presencia de impurezas determina que se establezcan unos determinados polimorfos del Bi_2O_3 , que en caso contrario no serían estables.

Existen otras fases metaestables del óxido de bismuto, sin embargo no se cuenta con información detallada sobre su estructura aún, ya que actualmente se están estudiando. La Tabla 1 muestra un resumen de las fases principales y sus características.

Tabla 1
Fases del óxido de bismuto

<i>Fase</i>	<i>Características</i>	<i>Estructura</i>	<i>Temperatura de obtención</i>
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Estable	Monoclínica	~ 300 a 730 °C
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Estable	FCC	$\sim 730 - 825$ °C
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Metaestable	Tetragonal	~ 650 °C y enfriamiento brusco
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Metaestable	CCC	~ 640 °C y enfriamiento controlado
$\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Metaestable	Ortorróm-bica	Sin información
$\Omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Metaestable	Triclínica	Sin información

2 Propiedades de las nanopartículas de bismuto

Las nanopartículas de bismuto exhiben novedosas propiedades debido a su nanotamaño, significativamente diferentes a su contraparte en bulto. David Díaz y colaboradores determinaron que el punto de fusión disminuye de 271.3 a 200 °C; además, el bismuto en tamaño nanométrico pasa de ser un semimetal a ser un semiconductor (Dresselhaus, Dresselhaus, Sun, Zhang, Cronin y Koga, 1999; Koga, Harman, Cronin y Dresselhaus, 1999).

2.1 Potenciales aplicaciones de las nanopartículas de bismuto y compuestos

Debido a las propiedades electrónicas únicas del bismuto, los nanocables de bismuto proporcionan un sistema de baja dimensión, atractivo para el estudio de los efectos de confinamiento cuántico, razón por la cual estos nanocables han generado mucho interés para aplicaciones tanto ópticas como termoeléctricas. Dos características especialmente interesantes de los nanocables de Bi son la naturaleza no parabólica de las bandas de energía electrónica cerca del nivel de Fermi y la gran anisotropía de las cavidades de transporte. Como resultado de estas características, las propiedades electrónicas de nanocables Bi dependen en gran medida de la orientación cristalina y del diámetro de los nanocables (Black y Dresselhaus, 2009).

El tamaño induce a la transición del semimetal a ser un semiconductor. El efecto está relacionado con el confinamiento cuántico y es potencialmente útil en dispositivos para aplicaciones ópticas y electro-ópticas (Golding y otros, 1993).

También se ha sugerido que el sistema de bismuto a nanoescala es atractivo como un material potencialmente termoeléctrico (Dresselhaus, Dresselhaus, Sun, Zhang, Cronin y Koga, 1999).

Las nanopartículas de óxido de bismuto han sido propuestas como sensores de gas, sensores electroquímicos y dispositivos magnéticos (Hyodo, Kanazawa, Takao, Shimizu y Egashira, 2002; Adamian, Abovian y Aroutiounian, 1996).

2.2 Métodos de preparación de nanopartículas de bismuto

En los últimos años, los estudios han sido enfocados a la búsqueda de métodos de preparación de materiales nanométricos. Generalmente existen dos rutas para la obtención de nanopartículas metálicas:

- *Top-down*. Son métodos que consisten principalmente en reducir partículas macroscópicas a tamaño nanométrico, sin pasar por la atomización de la materia; sin embargo, esta ruta no es demasiado viable para la obtención de nanopartículas homogéneas en forma y tamaño, además de que los tamaños menores de 10 nm son difíciles de sintetizar (Ozin, Arsenault y Cademartiri, 2008).
- *Bottom-up*. Son los métodos que hacen referencia al proceso inverso al antes mencionado, iniciando con átomos que se agregan en una solución o en fase gaseosa para formar partículas de tamaño nanométrico. La nucleación es seguida frecuentemente por una etapa de crecimiento lento, alimentado por precursores atómicos, mientras que la coalescencia de los núcleos se ve

obstaculizada por una capa de estabilizadores. Estos procedimientos son más satisfactorios para generar partículas uniformes, frecuentemente de distintos tamaños, formas y estructuras (Ozin, Arsenault y Cademartiri, 2008).

Existen tres tipos de métodos sintéticos para obtener materiales nanoestructurados: métodos físicos, métodos químicos y métodos biológicos.

2.2.1 Métodos químicos

Los métodos químicos conllevan reacciones químicas, generalmente de reducción de iones metálicos para la formación de nanopartículas metálicas o de polimerización de óxidos metálicos para obtener nanopartículas de óxidos metálicos, como es el caso de los siguientes métodos:

- Método de reducción química de sales metálicas
- Método de sol-gel
- Métodos coloidales
- Método de microemulsión
- Proceso Poliol

2.2.2 Métodos biológicos

Se refiere a aquellos métodos que emplean organismos vivos. Entre las ventajas de estos métodos destacan la exclusión de solventes orgánicos y agentes reductores y estabilizantes. El consumo de energía necesario para la producción de las nanopartículas es casi nulo comparado con los métodos físicos y químicos, además de que las reacciones se llevan a cabo en condiciones ambientales de presión y temperatura. Aunque no se ha reportado la obtención de nanopartículas de bismuto por estos métodos, se ha demostrado la viabilidad de su obtención de otros metales. Los métodos biosintéticos que emplean microorganismos y bacterias (Joerger, Klaus y Granqvist, 2000), hongos (Shankar, Ahmad, Parsrichaa y Sastry, 2003), plantas vivas (Gardea-Torresday, Tiemman, Gamez, Dokken, Tehuacanero y Yacaman, 2002) y extractos de plantas (Huang, 2007) han surgido en la última década como resultado de integrar la biotecnología y la nanotecnología en una nueva disciplina, la nanobiotecnología, que emerge con fuerza como una alternativa a procedimientos sintéticos de tipo químico o físico. Los organismos vivos empleados en los métodos biológicos son los siguientes:

- Microorganismos
- Bacterias
- Hongos
- Plantas

2.2.3 Métodos físicos

Se caracterizan por ser procesos en los que no hay reacciones químicas. Normalmente se comienza con el material del cual se requieren obtener las nanopartículas. Algunos ejemplos de estos métodos se citan a continuación:

- Reducción de sales estimulada por electrones
- Método de dispersión
- Devaste iónico
- Aleado mecánico
- Ablación láser pulsada (PLA)

2.3 Ablación Láser Pulsada (ALP)

La ablación láser pulsada posee ventajas para la síntesis de partículas nanoestructuradas, tales como la alta pureza, simplicidad, rapidez, y es amigable al medio ambiente (Yang, 2007) (Amendola y Meneghetti, 2009).

2.3.1 Ablación Laser de Sólidos en Líquidos (ALSL)

En ALSL los nanomateriales son obtenidos enfocando pulsos láser en un blanco en bulto, inmerso en una solución líquida. El blanco puede ser una sola pieza o bien polvo compactado, ya que la dinámica del proceso de síntesis no varía. La formación de las nanopartículas tiene lugar por varios mecanismos, como nucleación y crecimiento o la eyección de gotas calientes y fragmentos sólidos del blanco. Los parámetros de síntesis están divididos en dos categorías: los parámetros del material (blanco en bulto, solventes y solutos, temperatura y presión del sistema) y los parámetros del láser (longitud de onda, duración, energía, frecuencia, número de pulsos láser y el área del spot en el blanco) (Itina, 2011).

Otro tipo de síntesis asistida por láser es la dispersión de partículas en un medio líquido, en la cual las micro o nanopartículas se irradian con pulsos láser (Amendola, Mattei, Cusan, Prato y Meneghetti, 2005). La irradiación láser se utiliza generalmente para obtener el refinamiento del tamaño de los nanomateriales, manteniendo su composición inicial (Wang, Pyatenko, Kawaguchi, Li,

Swiatkowska-Warkocka y Koshizaki, 2010; Asahi, Sugiyama y Masuhara, 2008; Werner, Ueki y Hashimoto, 2012).

Una pluma de plasma (material vaporizado del blanco por acción del láser y disociado en iones y átomos excitados) desde el blanco sólido se genera en la interfaz del blanco sólido y el líquido de confinamiento, cuando la parte frontal del pulso de láser incidente irradia el blanco. A este plasma se le conoce como el plasma inducido por láser, ya que se genera directamente por el pulso láser sobre el blanco sólido.

Entonces, a diferencia de la ablación láser pulsada en vacío, donde existe una libre expansión de la pluma de plasma, en el líquido la expansión del plasma inducida por el láser se limita por el líquido.

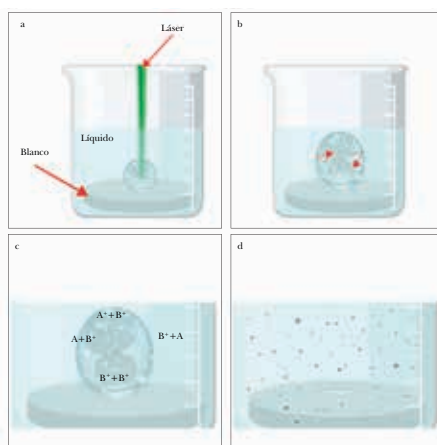


Figura 2. La evolución del plasma inducido por láser en líquido.

En la figura 2 se muestran (a) la generación del plasma inducido por láser debido a la irradiación del pulso de láser sobre la superficie del blanco; (b) la expansión de la pluma del plasma en el líquido debido a la absorción del pulso láser y más tarde la presión inducida por el plasma creado por la onda de choque; (c) cuatro tipos de reacciones químicas que tienen lugar en el interior del plasma y el líquido en la interfaz entre el plasma y el líquido (la primera es la que tiene lugar dentro del plasma $A^+ + B^+$. La segunda reacción tiene lugar en el interior del plasma, con una solo reactante proveniente del blanco, originada por la elevada temperatura que se alcanza $B^+ + B^+$. Las otras dos reacciones corresponden a las especies reactantes del blanco y el medio líquido); (d) la condensación de la pluma del plasma en el líquido es la responsable de la generación de nanopartículas en el líquido (Yang, 2007).

La modificación física de la materia inducida por la ablación láser debida a la fragmentación del material en bulto produce nanopartículas. En algunos de los casos también ocurre una modificación química de la materia para la formación de nuevos compuestos y fases (Zhigilei, Lin e Ivanov, 2009; Ushida, Takeda y Sasaki, 2007). Es por ello que ALSL involucra tanto la modificación física como química dependiendo del medio líquido de confinamiento. Esta naturaleza físico-química es reflejada en las ventajas y desventajas de la técnica.

Las principales ventajas son las siguientes:

- Es la única que puede trabajar con una variedad de nanomateriales y una variedad de soluciones líquidas. Una gran variedad de materiales puede ser obtenida por ALSL, con una mínima variación en los parámetros del proceso.
- Es compatible con los 12 principios de la química verde porque no necesariamente utiliza reactivos y no necesariamente produce desechos (Amendola, Mattei, Cusan, Prato y Meneghetti, 2005).
- Permite el desarrollo de nanotecnología sostenible, que es un requisito previo para cruzar la frontera entre la investigación y la tecnología aplicada.
- Una vez que se cuenta con el equipo de ablación, es un método de bajo costo, ya que la operación manual y el arreglo experimental son mínimos. Los precursores químicos son remplazados por materiales en bulto y otros químicos caros rara vez se utilizan.
- En muchos casos, pueden ser obtenidas nanopartículas inorgánicas recubiertas con moléculas orgánicas en una sola etapa (Amendola, Mattei, Cusan, Prato y Meneghetti, 2005).
- Es una técnica de las más baratas, rápidas y limpias para producir nanomateriales con tamaños menores a 100 nm en escala de miligramos.

Las desventajas de la técnica ALSL son las que siguen:

- Aunque recientemente se ha reportado que la producción de nanomateriales por la técnica está en escala de gramos, la productividad está todavía lejos de alcanzar la de otros métodos, como la pirólisis por pulverización o síntesis químicas.
- El control en la distribución de tamaños de los nanomateriales actualmente es más bajo que el de métodos químicos.
- No es posible controlar la morfología de los nanomateriales, excepto en muy pocos casos donde se emplean surfactantes o bien precursores químicos (Yang, Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals, 2007).

- Comparar los resultados de diferentes grupos de trabajo resulta difícil debido a que cada laboratorio equipado con un láser pulsado puede producir sus propios nanomateriales. ALSL es una técnica joven todavía bajo desarrollo, por lo que no hay procedimientos universales definidos para la síntesis de los nanomateriales.

Los pioneros en los trabajos de ablación láser de sólidos confinados en líquidos para el procesamiento de materiales fueron reportados en 1987 (Patil y otros, 1987). Ellos sintetizaron el óxido de hierro en la fase metaestable a partir de un blanco de hierro en agua. Ogale y colaboradores (1988) examinaron el potencial de la ablación láser pulsada de sólidos en líquidos para las aplicaciones de modificación de superficies metálicas, así como oxidación metálica, nitruros y carburos. Ellos sintetizaron estructuras metaestables usando ALP de sólidos en diferentes líquidos, y observaron la fase diamante para pequeñas partículas sintetizadas por pulsos láser de un láser de rubí, irradiando un blanco de grafito inmerso en benceno.

Por otro lado, Fabro y colaboradores (Berthe y otros, 1997; Peyre, Berthie, Scherpereel y Fabbro, 1998) han discutido los aspectos fundamentales de la ablación láser de sólidos en líquidos, el mecanismo acerca de la termodinámica de la pluma del plasma generada por la ALP basado en mediciones experimentales de espectroscopía de emisión y el método de onda de choque. Gringoropoulos y colaboradores (Yavas, Leiderer, Park, Grigoropoulos, Poon y Tam, 1994; Yavas y otros, 1994) detallan una descripción de los comportamientos termodinámicos y cinéticos de nucleación, el crecimiento y colapso de las burbujas utilizando técnicas ópticas como reflectancia óptica y mediciones de dispersión de luz. Estos estudios revelan que para la formación de algunas estructuras metaestables se prefiere alta temperatura y presión. Recientemente, Ogata y colaboradores (Sakka, Iwasaki y Ogata, 1991; Sakka, Saito y Ogata, 2002; Saito, Takatani, Sakka y Ogata, 2002) han aclarado la importancia que tiene en una reacción química llevada a cabo entre la interface de la pluma del plasma y el líquido y la medición de los parámetros termodinámicos de la pluma del plasma, implicando que varios compuestos puedan sintetizarse en ambientes con alta temperatura y presión.

La diferencia más importante entre la ablación láser de sólidos en vacío o en atmósfera gaseosa y los líquidos es el movimiento de la pluma del plasma confinada en el líquido. Es por eso que una serie de procesos, incluyendo el de generación, transformación y condensación de la pluma del plasma, resultan de la ablación láser de sólidos en líquidos y tienen lugar bajo las condiciones del líquido de confinamiento. Los líquidos de confinamiento pueden tener una gran influencia en las propiedades cinéticas y termodinámicas de la evolución de la pluma del plasma.

2.3.2 Nanopartículas de bismuto y óxido de bismuto sintetizadas por ablación láser de sólidos en líquidos

La Tabla 2 resume algunas de las características de los trabajos que se han reportado hasta la fecha sobre nanopartículas de Bi y Bi_2O_3 sintetizadas por ablación láser de sólidos en líquidos. Como puede observarse, de 2010 a la fecha son pocos los artículos que se han publicado con el fin de obtener compuestos nanométricos de bismuto y óxido de bismuto por la técnica de ALSL. Para el proceso de ablación se han utilizado pulsos láser de nanosegundos (ns, láseres de Nd-YAG) y femtosegundos (fs, láser de Ti-Safiro). Los medios líquidos más comunes han sido agua destilada, mezcla de agua destilada y un surfactante, H_2O_2 y etanol. De la información que se presenta en la Tabla 2, es claro que se requiere trabajar con la técnica de ALSL con el fin de obtener nanopartículas de Bi o Bi_2O_3 , variando los parámetros de síntesis para investigar qué alcance tiene la técnica en cuanto a las posibles fases cristalinas del Bi_2O_3 .

Tabla 2
Trabajos publicados que involucran ALSL para la síntesis de nanopartículas de bismuto u óxido de bismuto

	<i>Nuestro Trabajo</i>	<i>Ismail R. A. et al., 2014</i>	<i>Verma R. K. et al., 2013</i>	<i>Gondal M. A. 2012</i>	<i>Lin G. et al., 2010</i>
Energía por pulso	135 mJ	-	-	110 mJ	0.5 mJ/pulso
Fluencia láser por pulso	5-25 J/cm ²	21 J/cm ²	0.06 J/cm ²	-	
Longitud de onda	1064 nm	1064 nm	355 nm	355 nm	800 nm
Duración de pulso	28 ns	10 ns	7 ns	-	120 fs
Frecuencia de repetición	10 Hz	1 Hz	10 Hz		1 kHz
Blanco	Bismuto	Bismuto	Bismuto	Bi polvo	Óxido de bismuto
Medio líquido	Agua destilada	Agua destilada	Agua destilada-Surfactante SDS	H_2O_2	Etanol
Agente externo	Ninguno	Campo eléctrico	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Resultado	Mezcla Np de Bi y Nps de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Bismuto	Nps de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Metodología de síntesis

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de bismuto por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, se partió de hojuelas de bismuto metálico en bulto, el cual fue fundido en forma de pastilla con dimensiones de una pulgada de diámetro y 0.5 cm de espesor aproximadamente, para facilitar el proceso de ablación.

3.1.1 Elaboración de la pastilla de bismuto

Para preparar la pastilla se partió de hojuelas de bismuto metálico con una pureza de 99.99 %, de las cuales se colocaron 40 g en un vaso de precipitado, cubiertas con alcohol etílico grado analítico, con la finalidad de remover impurezas presentes. Se pusieron en un baño ultrasónico por 5 minutos y, pasado este tiempo, se retiraron y enjuagaron con agua destilada, y posteriormente se colocaron en un vaso de vidrio pyrex de 2.5 cm de diámetro y 5 cm de alto.



Figura 3. Horno tubular horizontal.

Para preparar la pastilla de bismuto se empleó un horno tubular horizontal marca MTI, modelo GSL1600X, como el que se muestra en la figura 3, que consta de un tubo de Al_2O_3 , con protecciones de acero inoxidable y termopares tipo B de Pt-Rh. El tubo se sella con dos bridas ensambladas con válvula y manómetro.

Las hojuelas de Bi contenidas en el vaso se colocaron al centró del tubo. Una vez cerrado el horno, se hizo circular argón por cinco minutos antes de encenderlo, con la finalidad de desplazar el oxígeno contenido en el aire remanente en el tubo. Posteriormente, se encendió el horno y se programó para alcanzar una temperatura de 280 °C (por encima del punto de fusión del bismuto puro). La temperatura fue elevada usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta los 280 °C. La temperatura se mantuvo constante durante 30 minutos para garantizar la fundición del material. La circulación de argón también permaneció constante durante todo el proceso, evitando así la oxidación del bismuto.

Después de transcurrido este tiempo, se apagó el horno y se dejó enfriar por 60 minutos antes de abrirlo, para asegurar el enfriamiento completo y evitar la oxidación del material al entrar en contacto con el aire atmosférico. Después de este tiempo en que el bismuto se solidificó, se abrió el horno y se retiró del vaso, obteniendo una pastilla circular que posteriormente fue maquinada para retirar las rebabas y pulir las superficies.

3.1.2 Síntesis de las nanopartículas de bismuto

La configuración experimental del sistema utilizado para la obtención de las nanopartículas se muestra en la figura 4. Como se puede observar en el esquema, el láser se dirige a la superficie del blanco con la ayuda de un espejo y una lente de enfoque. El haz atraviesa alrededor de 3.5 mm del medio líquido (agua) hasta llegar a la superficie del blanco (distancia óptima determinada experimentalmente para la obtención de una mayor concentración de nanopartículas en el medio). El plasma inducido por láser condensa rápidamente en el líquido con la formación de las nanopartículas en el medio líquido. Durante el proceso de ablación del blanco, el recipiente permanece en rotación a fin de evitar el daño localizado.

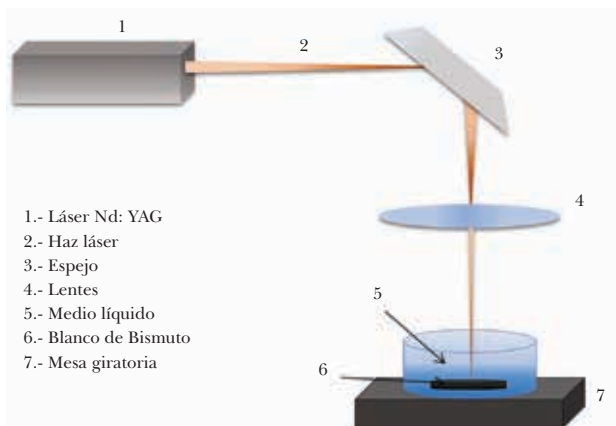


Figura 4. Configuración del experimento.

El láser utilizado fue un láser Nd: YAG con una longitud de onda de 1064 nm, con pulsos de 28 ns y frecuencias de repetición de 10 y 20 Hz. La energía máxima por pulso con que cuenta el láser es de 135 mJ y se mantuvo constante para todos los experimentos, oscilando entre los 130-135 mJ/pulso, midiéndola antes de cada experimento con un medidor de energía. Se varió el tiempo de ablación en el intervalo de 1 a 10 min. La pastilla se mantuvo en movimiento rotacional para evitar la formación de cráteres. La fluencia láser por pulso se varió cambiando el diámetro del haz láser sobre la superficie del blanco. Para ello se varió la distancia de la lente a la superficie del blanco.

La concentración de nanopartículas depositadas en el agua se determinó por diferencia de peso. El blanco fue pesado cuidadosamente antes y después de la ablación y la diferencia se atribuye a la cantidad de nanopartículas depositadas en el medio.

3.1.3 Caracterización de nanopartículas

Las suspensiones coloidales obtenidas después del proceso de ablación se caracterizaron por espectroscopia UV-vis. De acuerdo a la literatura se sabe que las suspensiones coloidales de bismuto y del óxido de bismuto tienen bandas de absorción características en $\sim 268\text{nm}$ y $\sim 350\text{ nm}$, respectivamente.

Con el fin de determinar si las nanopartículas en suspensión coloidal son de bismuto, óxido de bismuto o una combinación de ambas, se utilizó micro-espectroscopia Raman. Los espectros se registraron con un sistema microraman horiba jobin yvon, modelo Lab RAM HR, láser de 532 nm. Nd: YAG.

Adicionalmente, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) marca JEOL modelo JSM-6510LV a 10 y 20 kV de voltaje de aceleración con la finalidad de caracterizar el material remanente después de la evaporación del medio líquido en un sustrato de silicio. Con la sonda de espectroscopia de rayos X dispersados (EDS, por sus siglas en inglés), del microscopio electrónico de barrido se determinaron los elementos presentes en el material.

Asimismo, las nanopartículas se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), con un microscopio marca Jeol modelo JEM-2010Ex a 200 kV de voltaje de aceleración. Se prepararon las muestras para hacer el estudio morfológico de las nanopartículas, colocando una gota del agua que contenían las nanopartículas sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono, y evaporando el agua a temperatura ambiente para dejar fijas las nanopartículas sobre la rejilla.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se describe el comportamiento del sistema de síntesis de nanopartículas derivadas del bismuto, en función de los parámetros de irradiación.

4.1 Efecto de la fluencia láser por pulso en la concentración

Durante el experimento se varió la distancia entre la lente de enfoque y el blanco, y como resultado se obtuvieron diferentes spots y con ellos diferentes fluencias, como se observa en la figura 5. De acuerdo con las fluencias obtenidas, la concentración sugiere un comportamiento ascendente a medida que las fluencias decrecen. La lente es convexa y tiene una distancia focal de 19 cm.

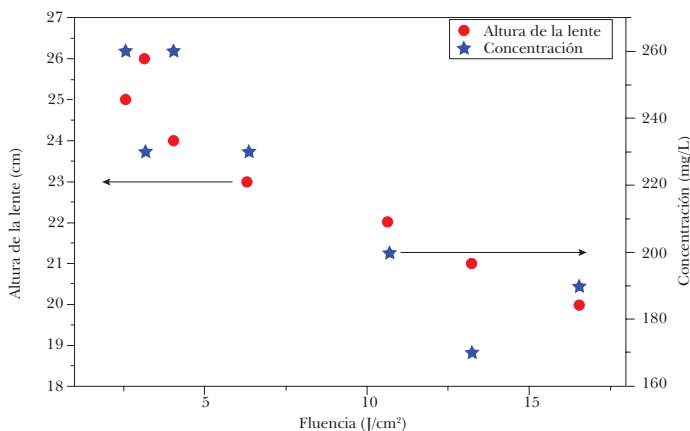


Figura 5. Relación fluencia *vs.* distancia lente-blanco y concentración, durante la ablación del blanco de bismuto.

Cuando la distancia de la lente al blanco aumenta, el tamaño del spot también. Esto sucede porque se está desenfocando el láser y la fluencia disminuye a medida que el spot aumenta debido a que la misma cantidad de energía es depositada en un área mayor.

Los parámetros que se mantuvieron constantes durante la ablación fueron; el medio líquido, el volumen del medio líquido, la frecuencia de los pulsos láser, la longitud de onda y los tiempos de ablación.

4.2 Efecto del tiempo de irradiación en la cantidad de material removido

La figura 6 muestra la razón de producción de nanopartículas como función del tiempo de irradiación. Como se puede observar en la gráfica, a medida que aumenta el tiempo de irradiación, la razón de producción de nanopartículas por minuto disminuye. Esto se atribuye a que una vez que se tienen nanopartículas en el medio líquido, el coeficiente de absorción óptica (densidad óptica) aumenta y, por tanto, la energía del haz que llega al blanco disminuye. Debido a esto, la fluencia disminuye y la cantidad de material removido a medida que avanza el tiempo también. Cabe señalar que el agua destilada como medio líquido es transparente a la longitud de onda de 1064 nm y permite el paso de la energía del láser prácticamente en su totalidad (99%) hasta llegar al blanco.

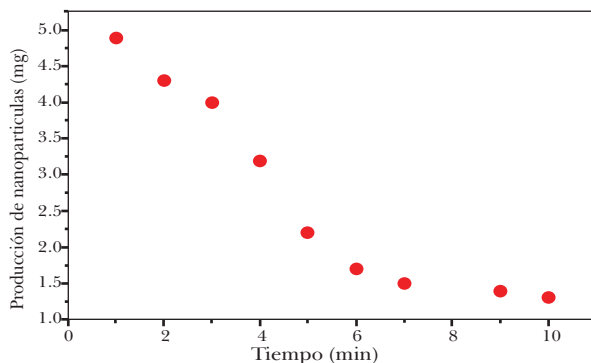


Figura 6. Razón de producción de nanopartículas de bismuto durante la ablación, en función del tiempo de irradiación.

4.3 Espectroscopía UV-vis

Como se mencionó en la sección experimental, por la literatura se sabe que las suspensiones coloidales de bismuto presentan una banda de absorción en ~ 268 nm, y en el caso de óxido de bismuto la suspensión coloidal presenta una banda en ~ 350 nm. De esta manera, por espectroscopía UV-vis se caracterizaron las suspensiones coloidales obtenidas. En la figura 7 se muestran los espectros de absorbancia en el intervalo 180-500 nm para 5 muestras de distinta concentración. Para ello se varió la fluencia láser mientras que el tiempo de irradiación fue el mismo en todos los casos.

Como se puede observar, la intensidad de absorbancia aumenta a medida que la concentración aumenta. Además, en la figura 7 se muestra un inserto donde se observa cómo varía la absorbancia como función de la fluencia láser por pulso, medido a una longitud de onda de 268 nm correspondiente a la banda de absorción del bismuto metálico.

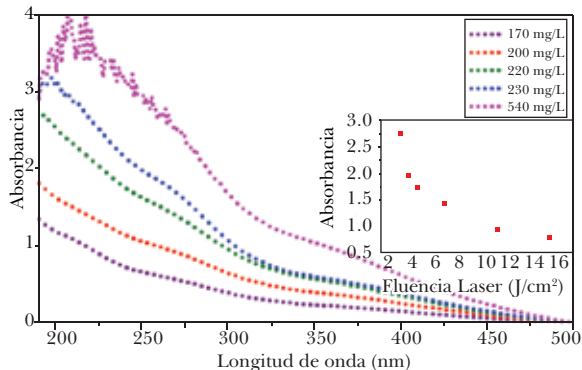


Figura 7. Espectros UV-Vis de muestras con nanopartículas de bismuto y óxido de bismuto a diferentes concentraciones. Inserto relación absorbancia con la fluencia a 268 nm.

También es posible observar cómo en algunas muestras las bandas de absorción se definen más que en otras. Esto es debido a que la fluencia utilizada permitió la formación de óxido de bismuto en algunas muestras, mientras que en otras la mayoría de nanopartículas corresponden al bismuto metálico, cuya banda ubicada alrededor de 268 nm no se define del todo. Fluencias menores permiten la obtención de una mayor concentración de nanopartículas y favorecen la oxidación del bismuto en la generación de las nanopartículas de diferentes fases de óxido de bismuto.

Con el fin de determinar con mayor precisión la posición espectral de cada una de las bandas que constituyen el espectro de absorbancia, se llevó a cabo un procedimiento de ajuste tomando las bandas por separado. Se tomó un espectro de la figura 7 correspondiente a una concentración de 230 mg/L. Como se muestra en la figura 8, se tomaron las secciones marcadas en los recuadros. En los insertos se pueden ver los ajustes que se realizaron. Con ello se determinó que las bandas aparecen a longitudes de onda de 267 nm para el bismuto y 377 nm para el óxido de bismuto. Estos valores están en buen acuerdo con lo reportado en la literatura. Este resultado indica que las suspensiones coloidales están constituidas por nanopartículas de bismuto y nanopartículas de óxido de bismuto.

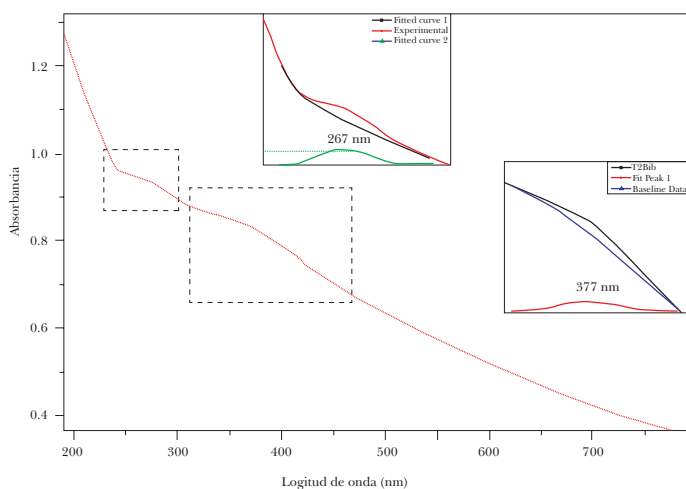


Figura 8. Espectro UV-Vis de nanopartículas de bismuto (banda 267 nm) y óxido de bismuto (banda en 377 nm).

4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Por SEM se puede apreciar la formación de aglomerados de las nanopartículas en sólo una semana después de su síntesis. Las nanopartículas sintetizadas en el agua destilada se colocaron sobre una rejilla de cobre, evaporando el agua a temperatura ambiente para poder ser observadas en el microscopio.

En la figura 9 se observan 2 micrografías de SEM [figura 9 a) y b)] correspondientes a muestras con aglomerados de nanopartículas. Cuando se realizó un análisis EDS sobre las zonas de aglomerados [figura 9 c)], fue posible apreciar la presencia de oxígeno y bismuto.

Para asegurarse de que el oxígeno presente en las muestras era precisamente óxido de bismuto, se procedió a ampliar la caracterización de las nanopartículas por la técnica de microscopía electrónica de transmisión y micro espectroscopía Raman para, de esta manera, descartar la posible oxidación ocurrida durante la preparación de las muestras para SEM.

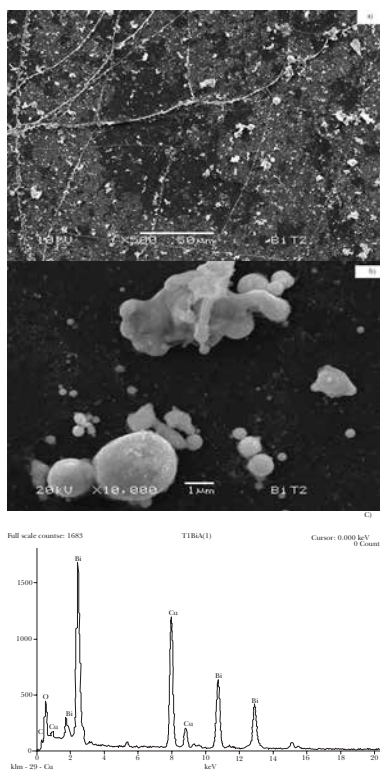


Figura 9. a) y b) micrografía SEM de aglomerados de nanopartículas de bismuto, c) EDS de aglomerados y nanopartículas de bismuto.

4.5 Micro-espectroscopía Raman

Por micro-espectroscopía Raman se determinaron las fases de óxido de bismuto presentes en las muestras de nanopartículas. Para poder llevar a cabo la medición, se colocó en una oblea de silicio una gota de la muestra, permitiendo que el agua se evaporara a temperatura ambiente, y después se procedió a realizar la medición del material que quedó sobre el silicio, encontrando en algunos casos la presencia de óxido. En la figura 10 se aprecian 3 espectros de experimentos diferentes, donde, variando la fluencia láser, se obtuvieron óxidos de bismuto y bismuto metálico. Como se puede apreciar en la figura 10 la muestra sintetizada a baja fluencia (5.37 J/cm^2) presenta en su composición una mezcla de nanopartículas de óxido de bismuto fase β y bismuto metálico, a medida que la fluencia sube a 8.9 J/cm^2 el material obtenido es en mayor proporción óxido de bismuto fase β , si se continúa aumentando la fluencia como es el caso de la muestra sintetizada con 15.12 J/cm^2 vemos que las nanopartículas obtenidas corresponden en mayor proporción a bismuto metálico.

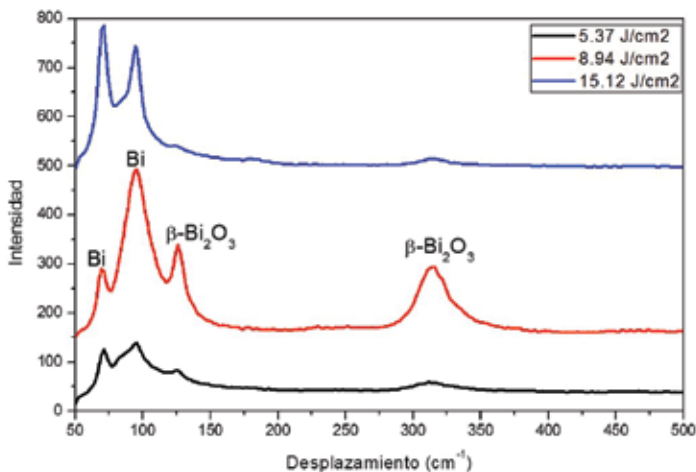


Figura 10. Espectro Raman de bismuto y óxido de bismuto fase β .

4.6 Microscopía electrónica de transmisión

Por TEM se determinó la presencia de nanopartículas de bismuto metálico así como nanopartículas de óxido de bismuto en fase beta y alfa. La figura 11a), c) y

e) corresponde a una micrografía electrónica de alta resolución de una muestra sintetizada a 8.9 J/cm^2 . Tomando diferentes partes de la imagen para su análisis, se obtuvieron las FFT [transformada rápida de Fourier, figuras 11b, d) y f)], de donde se pudieron determinar las distancias interplanares γ , y, de esta manera, determinar las fases presentes en la muestra.

La figura 11a) y b) corresponde a nanopartículas de Bi metálico con una estructura hexagonal. Los planos que se aprecian son los (006) y (003) con distancias interplanares de 2 y 4 Å. La figura 11c) y d) corresponde a nanopartículas de óxido de bismuto fase β estructura tetragonal. Los planos observados son el (102) y (101). Y por último, la imagen 11e) y f) corresponden a nanopartículas de óxido de bismuto fase γ , estructura cúbica centrada en la cara, planos (321), (200) y (400).

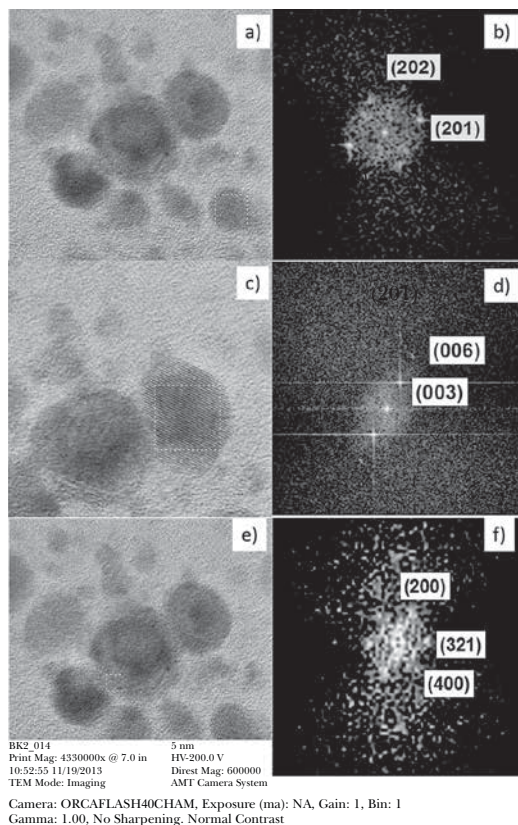


Figura 11. HRTEM y FFT de nanopartículas de bismuto a) y b), óxido de bismuto fase β c) y d) y óxido de bismuto fase δ e) y f).

Con microscopía electrónica de transmisión fue posible observar distribuciones de tamaño de las micrografías que presentaban nanopartículas aisladas. En la figura 12 se aprecia una micrografía con un inserto, que es una distribución de tamaños donde se observan nanopartículas hasta de 25 nm; sin embargo, la mayoría está entre los 6 y los 16 nm.

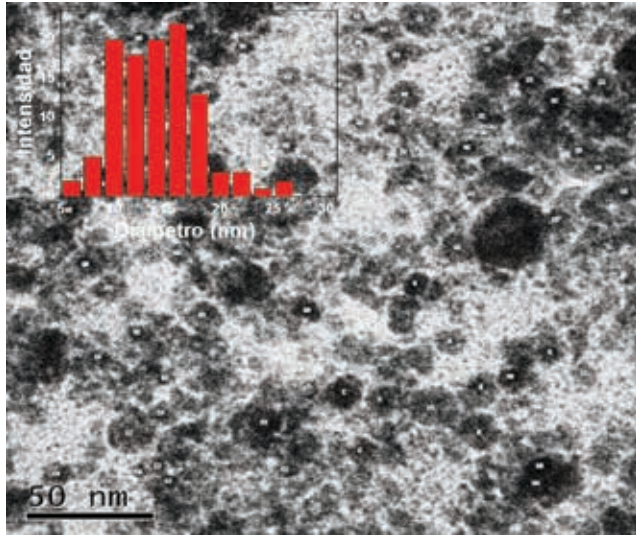


Figura 12. Distribución de tamaño de las nanopartículas observadas por TEM.

CONCLUSIONES

El método de ablación láser de sólidos en líquidos permite la síntesis de nanopartículas de bismuto metálico, así como las fases metaestables de óxido de bismuto beta y gamma, así como la fase estable alfa, todas ellas sintetizadas en agua destilada como medio líquido. En este trabajo se muestra que mediante los parámetros experimentales en la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos es posible controlar el tamaño, la composición y la concentración de las nanopartículas en el medio líquido.

REFERENCIAS

- Begemann, B. y M. Jansen (1989). "Bi₄O₇, the First Defined Binary Bismuth (III, V)-oxide", *J. Less-Common Met.* 156: 123-135.
- Berthe, L., R. Fabbro, P. Peyre, L. Tollier y E. Bartnicki (1997). "Shock Waves from a Water-Confined Laser-Generated Plasma", *Journal of Applied Physics* 82, núm. 2826.
- Craig, D. C. y N. C. Stephenson (1975). "Structural Studies of Some Body-Centred Cubic Phases of Mixed Oxides Involving Bi₂O₃: The Structures of Bi₂₅FeO₄₀ and Bi₃₈ZnO₆₀", *J. Solid State Chem.* 15, núm. 1: 1-8.
- Ogale, S. B. (1988). "Pulsed-Laser-Induced and Ion-Beam-Induced Surface Synthesis and Modification of Oxides, Nitrides and Carbides", *Thin Solid Films* 163: 215-227.
- Peigney, A. y A. Rousset (1996). "Phase Transformations and Melting Effects During the Sintering of Bismuth-Doped Zinc Oxide Powders", *J. Am. Ceram. Soc.* 79, núm 8: 2113-2126.
- Sakka, T., K. Saito y Y. H. Ogata (2002). "Emission Spectra of the Species Ablated from a Solid Target Submerged in Liquid: Vibrational Temperature of C₂ Molecules in Water-Confined Geometry", *Applied Surface Science* 197: 246-250.
- Zavyalova, A. A. y R. M. Imanov (1971). "Structure of β -Bi₂O_{2.5} Thin Films", *Sov. Phys. Crystallogr.* 16, núm. 3: 437-439.
- Adamian, Z. N., H. V. Abovian y V. M. Aroutiounian (1996). "Smoke Sensor on the Base of Bi₂O₃ Sesquioxide", *Sens. Actuators B*, 1996: 241-243.
- Agricola, G. (1955). "De Natura Fossilium", *Mineralogical Society of America*, 1955: 178.
- Amendola, V., G. Mattei, C. Cusan, M. Prato y M. Meneghetti (2005). *Synth. Met.*, 283-286.
- Amendola, V. y M. Meneghetti (2009). "Laser Ablation Synthesis in Solution and Size Manipulation of Noble Metal Nanoparticles", *Phys. Chem.*, 3805-3821.
- Antony, J. W., R. A. Bideaux, K. W. Bladh y M. C. Nichols (1995). *Bismuth*. Vol. 2 de *Handbook of mineralogy*, 6-9. California: Mineral Data Publishing.
- Asahi, T., T. Sugiyama y H. Masuhara (2008). "Laser Fabrication and Spectroscopy of Organic Nanoparticles", *Accounts of Chemical research* 41: 1790-1798.
- Aurivillius, B. y G. Malmros (1972). "Crystal Structure of β -Bi₂O₃", *Trans. R. Inst. Technol. Stockholm*, núm 291: 3.
- Baxter, G. F. (1992). *Chem. Brit.*, 445.
- Black, L. y Dresselhaus (2009). "Indirect L to T Point Optical Transition in Bismuth Nanowires", *Physical Review B*, 165117.

- BSCCO (19 de enero de 2010). *National High Magnetic Field Laboratory*. Recuperado de <<http://www.magnet.fsu.edu/magnettechnology/research/asc/research/bcco.html>>.
- Carlin, J. F. (9 de septiembre de 2010). *2008 USGS Minerals Yearbook: Bismuth*. Recuperado de <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/myb1-2008-bismu.pdf>>.
- Chrisey, D. B. y G. K. Hubler (1994). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Nueva York: Jhon Wiley & Sons.
- Chrisey, D. B. y G. K. Hubler (1994). *Pulsed Laser Deposition of Thin Solid Films*. Nueva York: Wiley-Interscience.
- Cronin, S. B., Y. M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Y. Ying y M. S. Dresselhaus (2002). "Making Electrical Contacts to Nanowires with a Thick Oxide Coating", *Nanotechnology*, 653-658.
- Drache, M., P. Roussel y J. P. Wingnacourt (2007). "Structures and Oxide Mobility in Bi-Ln-O Materials: Heritage of Bi₂O₃", *Chemical Reviews*, 80-96.
- Dresselhaus, M. S., G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin y T. Koga (1999). "Low Dimensional Thermoelectric Materials", *Physics of the Solid State*, 679-682.
- Dresselhaus, M. S. y otros (1998). "Thermoelectric Materials", *Materials Reserch*, 215.
- Miller, J. C. y Jr. R. Haglung (eds.) (1991). *Laser Ablation of Electronic Materials: Basic Mechanisms and Applications*. Berlín: Springer-Verlag.
- Escobar-Alarcon, L. (1999). *Ablación láser de óxidos: Síntesis y caracterización de películas delgadas*. Toluca. Tesis de doctorado, UAEM.
- García, N., Y. H. Kao y M. Strongin (1972). "Galvanomagnetic Studies of Bismuth Folms in Quantum Sixe Effect Region", *Physical Review Letters* 5: 2029-2039.
- Gardea-Torresday, J., K. Tiemman, G. Gamez, K. Dokken, S. Tehuacanero y J. M. Yacaman (2002). "Multiple Twinned Gold Nanorods Grown by Bioreduction Technique", *J. Nanoparticles Res* 3: 475-481.
- Gattow, G. y H. Schroeder (1962). "Bismuth Oxides: III", *Z. Anorg. Allg. Chem* 328, núm 1-2: 176-189.
- Golding, T. D. y otros. *Semiconductor Science and Technology*, 1993: 117.
- Greenwood, N. N. y A. Earnshaw (1997). *Chemistry of the Elements*. 2. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Hammond, C. R. (2004). "The Elements", *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- Harwig, H. A. (1978). "On the Structure of Bismuthsesquioxide: The α, β, γ and δ -phase", *Z. Anorg. Allg. Chem* 444: 151-166.
- Hernandez-Delgadillo, R. y otros (2012). "Zerovalent Bismuth Nanoparticles Inhibit Streptococcus Mutans Growth and Formation of Biofilm", 2109-2113.

- Hick, L. D. y M. S. Dresselhaus (1993). "Thermoelectric Figure of Merit of a One-Dimensional Conductor", *Physical Review B*, 16631-16634.
- Huang, J. (2007). "Biosynthesis of Silver and Gold Nanoparticles by Novel Sun-dried Cinnamomum Camphora Leaf", *Nanotechnology* 18: 104-115.
- Hyodo, T., E. Kanazawa, Y. Takao, Y. Shimizu y M. Egashira (2002). "H₂ Sensing Properties and Mechanism of Nb₂O₅-Bi₂O₃ Varistor-Type Gas Sensors", *Electrochemistry*, 24.
- Itina, J. E. (2011). *J. Phys. Chem. C* 115: 5044-5048.
- Jiménez, A. (2014). *Bismuto*. Recuperado de <<http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/bi.html>>.
- Joerger, R., T. Klaus y C. Granqvist (2000). "Biologically Produced Silver-Carbon Composite Materials for Optically Functional Thin Film Coating", *Adv. Mater.* 12: 407-409.
- Keulks, G. W., J. L. Hall, C. Daniel y K. Suzuki (1974). "The Catalytic Oxidation Of Propylene", *Journal of Catalysis*, 79-97.
- Koga, T., T. C. Harman, S. B. Cronin y M. S. Dresselhaus (1999). "Mechanism of the Enhanced Thermoelectric Power in (111)-Oriented N-Type PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe Multiple Quantum Wells", *Physical Review B*, 14286-14293.
- Krüger, J., P. Winkler, E. Lüderitz, M. Lück y H. U. Wolf (2003). "Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds", *Encyclopedia of industrial Chemistry*, 171. Weinheim: Wiley-VCH.
- Leontie, L., M. Camaran, M. Delibas y G. I. Rusu (2001). "Optical Properties of Bismuth Trioxide Thin Films", *Materials Research Bulletin*, 1629-1637.
- Levin, E. M. y C. L. McDaniel (1965). "Heats of Transformations in Bismuth Oxide by Differential Thermal Analysis", *J. Res. Natl. Bur. Stand: A. Phys. Chem.* 69A, núm. 3: 237-243.
- Lohse, J., S. Zang, R. Grob, Gensch y C. Otto (11 de septiembre de 2009). *Adaptation to Scientific and Technical Progress of Annex II 2000/53/EC*. Recuperado de <http://rohs-elv.exemptions.oeko.info/fileadmin/user_upload/Background/Final_report_ELV_Annex_II_revision.pdf>.
- Malmros, G. (1970). "The Crystal Structure of α -Bi₂O₃", *Acta Chem. Scand.* 24, núm. 2: 384-396.
- Mao, S. S., X. Mao, R. Greif y R. E. Russo (2000). "Initiation of an Early-Stage Plasma During Picosecond Laser Ablation of Solids", *Applied Physics Letters* 77: 2464.
- Osorio, M. C. (2011). *Síntesis y caracterización de nanotubos monocapa, nanotubos multicapa y nanopartículas de bismuto obtenida mediante irradiación de microondas*. Nuevo León. Tesis de doctorado en Ingeniería Física Industrial, 2011.

- Otto, R. (2002). "The New Ecologically Green Metal for Modern Lubricating Engineering Industrial Lubrication and Tribology", *Industrial Lubrication and tribology*, 54, 153.
- Ozin, G. A., A. C. Arsenault y L. Cademartiri (2008). "Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials", *Royal Society of Chemistry*.
- Patil, P. P. y otros (1987). "Pulsed-Laser-Induced Reactive Quenching at a Liquid-Solid Interface: Aqueous Oxidation of Iron", *Physical Review Letters* 58, núm. 3.
- Peyre, P., L. Berthie, X. Scherpereel y R. Fabbro (1998). "Laser-Shock Processing of Aluminium-Coated 55C1 Steel in Water-Confinement Regime, Characterization and Application to High-Cycle Fatigue Behaviour", *Journal of Materials Science* 33: 1421-1429.
- Rao, C. N., G. V. Subba Rao y S. Ramdas (1969). "Phase Transformations and Electrical Properties of Bismuth Sesquioxide", *J. Phys. Chem.* 75, núm. 5: 672-675.
- Saito, K., K. Takatani, T. Sakka y Y. H. Ogata (2002). "Observation of the Light Emitting Region Produced by Pulsed Laser Irradiation to a Solid-Liquid Interface", *Applied Surface Science* 197: 56-60.
- Sakka, T., M. Iwasaki y Y. Ogata (1991). "Rotational Isomerism of Molecules in Condensed Phases", *J. Chem. Phys.* 95, núm. 2688.
- Schumb, W. C. y E. S. Rittner (1943). "Polymorphism of Bismuth Trioxide", *J. Am. Ceram. Soc.* 65: 1055-1060.
- Shankar, S. S., A. Ahmad, R. Parsrichaa y M. Sastry (2003). "Bioreduction of Chloraurate Ions by Geranium Leaves and Its Endophytic Fungus Yields Gold Nanoparticles of Different Shapes", *J. Matter. Chem.* 13: 1822-1826.
- Sillen, L. G. (1937). "X-Ray Studies on Bismuth Trioxide", *Ark. Kemi. Mineral Geol* 12A, núm 18: 1-15.
- Suzuki, H. y Y. Matano (2001). *Organobismuth Chemistry*. Elsevier.
- United States Geological Survey (2014). *2014 USGS Mineral Yearbook: Bismuth*. Recuperado de <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/myb1-2011-bismu.pdf>>.
- Ushida, H., N. Takada y K. Sasaki (2007). "Diagnostics of Liquid-Phase Laser Ablation Plasmas by Spectroscopic Methods", *J. Phys.* 563.
- Velasco-Arias, D., D. Díaz, P. J. Santiago, L. Rendon-Vazquez y R. Sato-Berru (s/f). "Obtención y caracterización de nanoestructuras de bismuto cero-valente, óxido de bismuto y molibdato de bismuto, por métodos coloidales".
- Wang, H., A. Pyatenko, K. Kawaguchi, X. Li, Z. Swiatkowska-Warkocka y N. Koshizaki (2010). *Chem.*, 6505-6508.
- Werner, D., T. Ueki y S. Hashimoto (2012). "Methodological Improvement in Pulsed Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Colloidal Gold Nanoparticles by Applying High Pressure", *Journal of Physical Chemistry*, 5482-5491.

- Yang, G. W. (2007). "Laser Ablation in Liquids: Applications in the Synthesis of Nanocrystals", *Progress in Materials Science*, 648-698.
- Yavas, O. y otros (1994). "Optical and Acoustic Study of Nucleation and Growth of Bubbles at a Liquid-Solid Interface Induced by Nanosecond-Pulsed-Laser Heating", *Appl. Phys. A* 58: 407-415.
- Yavas, O., P. Leiderer, H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, C. C. Poon y A. C. Tam (marzo de 1994). "Enhanced Acoustic Cavitation Following Laser-Induced Bubble Formation: Long-Term Memory Effect", *Phys. Rev. Lett.* 72, núm. 2021.
- Zhigilei, L. V., Z. Lin y D. S. Ivanov (2009). "Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion", *J. Phys. Chem.*, 11892-11906.

CAPÍTULO 12

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS METAL-ORGÁNICAS DE CUBTC SOPORTADAS EN CASCARÓN DE HUEVO IMPREGNADO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Yadira Frasco Castro^a, Víctor Varela Guerrero^a, Alfredo Rafael Vilchis Néstor^a y Raúl Morales Luckie^a

INTRODUCCIÓN

Las redes metal-orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés) han ganado un gran interés por sus potenciales aplicaciones en almacenamiento de gases (Yághi *et al.*, 2003), principalmente en la preparación de membranas para la separación de los mismos (Gascon *et al.*, 2008; Mueller *et al.*, 2006), además de otras aplicaciones subsecuentes, como la detección de estos gases (Bauer, 2006). Una rama en la que se han aplicado recientemente, debido a la presencia de metales en su estructura, es la catálisis de diferentes reacciones (Seo *et al.*, 2000).

Entre las ventajas que se tiene al utilizar estas redes está que el ligante entre los metales puede ser seleccionado adecuadamente para ajustar con precisión el tamaño, la forma y la funcionalidad química de las cavidades (poros) y las superficies internas (Eddaoudi *et al.*, 2002). Esta característica estructural única ofrece oportunidades sin precedentes en las separaciones de moléculas pequeñas, así como en las separaciones quirales y catálisis (Kitagawa *et al.*, 2006). De esta manera, la síntesis de membranas de MOFs abre una posibilidad sin precedente para su aplicación tanto a nivel piloto como industrial, para acelerar los diferentes procesos en los que éstas intervengan.

1. MEMBRANAS

La separación de gas y vapor mediante membranas se ha convertido en una operación unitaria importante en la industria química durante los últimos 30 años.

La utilización de membranas para incrementar la eficiencia operacional en un proceso de separación depende fuertemente de la selección de los materiales

^a Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.

que las componen. La elección óptima de estos materiales para la separación de gas es mucho más exigente que la de otros procesos de membrana, tal como ultrafiltración o microfiltración, donde el tamaño de poro y la distribución de tamaño son los factores clave (Yampolskii *et al.*, 2006), así como sus propiedades fisicoquímicas y el mecanismo a través del cual se produce la permeación. Existe una gran variedad de membranas en función de sus propiedades de estructura, de transporte y del mecanismo de separación. Las diferencias entre las características se originan generalmente por el empleo de diferentes materias primas o de los métodos de preparación. En las clases de membranas sintéticas están incluidas las membranas orgánicas (poliméricas) e inorgánicas.

Debido a la posibilidad de controlar sus propiedades intrínsecas (estabilidad térmica, mecánica, química, selectividad y permeabilidad, etc.), las membranas poliméricas han atraído mucho más interés además de su bajo precio y funcionalidad; sin embargo, su capacidad para permear gases no condensables es relativamente baja.

La microestructura de una membrana es también un tema crítico y depende estrictamente de los procedimientos de preparación (Drioli *et al.*, 2005).

1.1 Redes metal-orgánicas

El avance tecnológico en la síntesis de nuevos materiales ha sido considerado durante mucho tiempo uno de los elementos clave para el desarrollo de la industria química, automotriz y electrónica, puesto que el descubrimiento de nuevos compuestos ha sido la meta de múltiples grupos de investigación alrededor del mundo en diferentes áreas. Esto se ha logrado mediante el uso de métodos simples que funcionaron durante gran parte del siglo XX; sin embargo, hoy en día cada vez es más urgente la producción de materiales diseñados para realizar funciones altamente específicas.

Un ejemplo de estos diseños son las redes metal-orgánicas descubiertas recientemente (Yaghi *et al.*, 2003), en las que se puede controlar su nanoestructura, específicamente el tamaño de su ultra-microporo.

Para que un material sea etiquetado como una MOF debe mostrar los atributos inherentes que este término implica: enlaces fuertes que unen las unidades disponibles para modificación por síntesis orgánica y una estructura geoméricamente bien definida.

Las recientes investigaciones en el diseño y síntesis de las MOF ha dado lugar a numerosas prácticas y desarrollos conceptuales. Específicamente, la química de las MOF ha proporcionado una extensa clase de materiales cristalinos con alta estabilidad, métrica ajustable, funcionalidad orgánica y porosidad (Yaghi *et al.*, 2003).

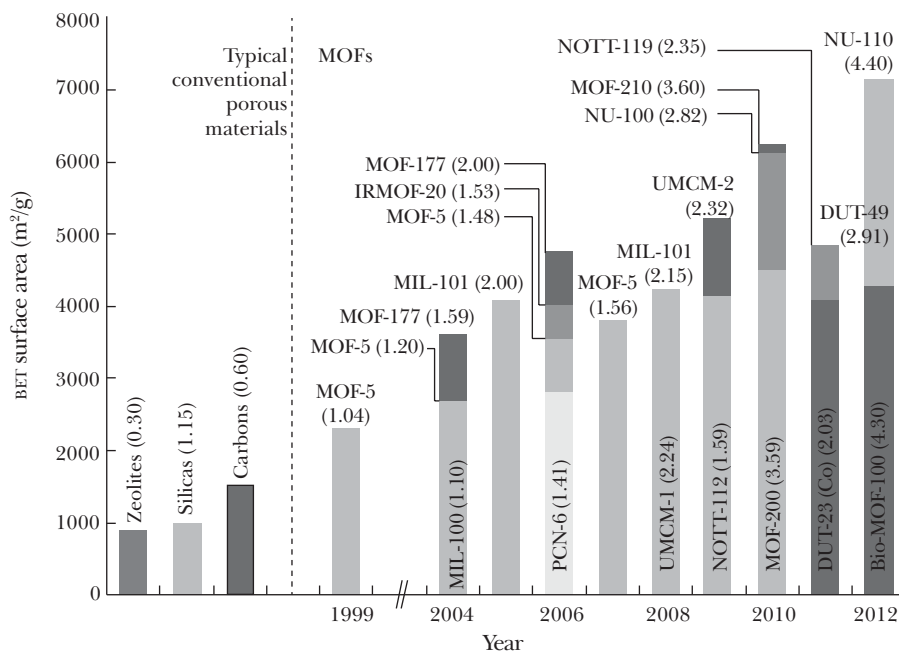


Figura 1. Progreso en la síntesis de MOFs de ultra-alta porosidad (Furukawa *et al.*, 2013).

Las MOF deben ser materiales altamente cristalinos, criterio importante para el establecimiento preciso de las relaciones estructura-propiedad (Rowsell y Yaghi, 2004).

En un estudio hecho por Furukawa (2013), se describió el origen de la alta porosidad y cómo ha permitido el diseño de MOFs con porosidades aún más altas. Las áreas de superficie BET de las MOF y materiales típicos convencionales se estimaron a partir de adsorción de gas. Los valores entre paréntesis representan el volumen de poros (cm³/g) de estos materiales (Figura 1).

Para preparar una MOF con gran área de superficie (ultra alta porosidad) se requieren ligantes orgánicos más largos que proporcionen mayor espacio de almacenamiento y un mayor número de sitios de adsorción dentro de un material dado. Esto permitirá un aumento en el espacio de almacenamiento por peso del material. Sin embargo, el gran espacio en la red hace que sea propenso a formar estructuras interpenetrantes (es decir, dos o más redes crecen y se entrelazan mutuamente).

1.2 Síntesis de redes metal-orgánicas (MOF)

Las MOF son sintetizadas bajo condiciones hidrotérmicas o con disolventes en presencia de hidróxido de sodio o de cualquier otra base. Su preparación se lleva a cabo comúnmente con N, N-dietilformamida (DEF), o con N, N-dimetilformamida (DMF), los cuales son bien conocidos por sufrir una descomposición a temperaturas elevadas para generar lentamente una base de amina que desprotona las funcionalidades orgánicas del ligante y genera los grupos metal-orgánicos (Caskey y Matzger, s.a.). Un ejemplo claro es el que se muestra en la Figura 2, donde se puede observar la síntesis típica de un par de MOF (ZIF-7 y HKUST-1) en presencia de DEF (Figura 2a) y DMF (Figura 2b).

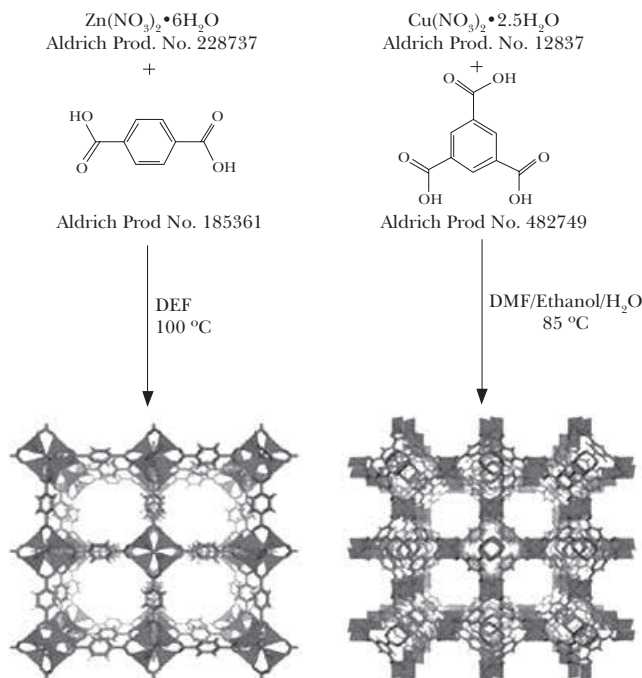


Figura 2. Típica preparación de MOFs (Caskey y Matzger, s.a.) en presencia de a) DEF y b) DMF.

Las reacciones para obtener estos materiales se llevan a cabo ya sea en viales o en tubos de vidrio sellados con tapas de teflón® para evitar que se escape el disolvente (reacciones solvotérmicas). La disolución se calienta entre 50 y 250 °C y se forman los materiales cristalinos. Posteriormente, el disolvente se elimina de los cristales. Estos se filtran de la disolución y se secan al vacío a la temperatura

de saturación o de ebullición del disolvente (es decir, se realiza una extracción o evaporación lenta para evitar el colapso de los poros, producido por el estrés de una rápida evaporación dentro de los poros), para dejar completamente libres los poros.

Una vez que la MOF es secada, es posible que se rehidrate al contacto con el aire, provocando una reducción en el área superficial. Algunos consejos para aprovechar al máximo el área superficial de una MOF incluyen el uso de DEF o DMF, los cuales se degradan al contacto con el aire, la sonicación y filtración de la mezcla reactiva antes del calentamiento y la desgasificación del disolvente con N_2 . Cada uno de los pasos anteriores puede reducir los defectos y mejorar el área superficial del material (Caskey y Matzger, s.a.).

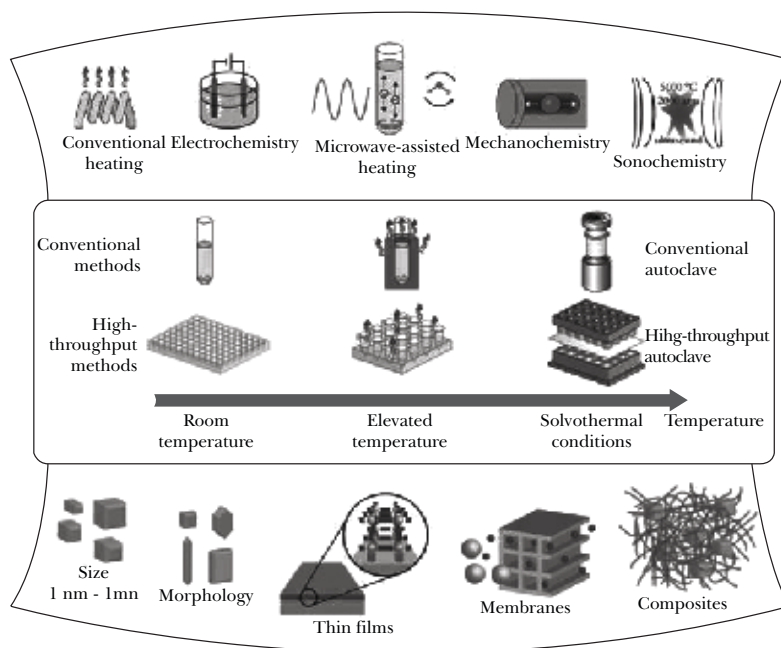


Figura 3. Panorama general de los métodos de síntesis, las posibles temperaturas de reacción y los productos finales de la reacción en la síntesis de MOFs (Stock y Biswas, 2011).

La Figura 3 resume los diferentes métodos de síntesis aplicados en los últimos 20 años. Como bien se ilustra, se ha hecho la síntesis a temperatura ambiente, por electrólisis, calefacción, microondas, mecanoquímica y por métodos ultrasónicos. Los métodos convencionales, paso a paso, así como los métodos de alto rendi-

miento, se han empleado en diversos estudios donde se han reportado diferentes tipos de morfologías en el tamaño del cristal, películas delgadas, membranas y diversas formas hechas de MOFs.

1.3 Membranas metal-orgánicas

Las MOF como membranas y películas delgadas son de particular interés en reactores de membrana y otras aplicaciones avanzadas, como en la óptica, electrónica y en aplicaciones magnéticas (Kepert, 2006).

El crecimiento de películas delgadas de MOFs es importante para la generación de membranas inteligentes, revestimientos catalíticos, sensores químicos y nanodispositivos relacionados. Los estudios sobre membranas de MOFs que han aparecido en la literatura se limitan a los siguientes casos: $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$ (MOF-5; BDC = 1,4-benzenodicarboxilato), $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ (HKUST-1; BTC = 1,3,5-bencenotricarboxilato), $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})]$ (DABCO = 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano), $[\text{Mn}(\text{HCOO})]$, $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$ (CPL-1; pzdc = pirazina-2,3-dicarboxilato, pyz = pirazina), $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{BDC})]$ (MIL-53 (Fe)) y $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{Ac})]$ (MIL-88B; Ac = CH_3COO^-), donde diversos sustratos y materiales de soporte han sido utilizados, incluyendo sílice, alúmina porosa y superficies de grafito, es decir, las monocapas autoensambladas (SAMs) en superficies de oro y sílice. La mayoría de las membranas de MOFs se hicieron crecer por inmersión de los sustratos seleccionados específicamente pre-tratados, particularmente con disoluciones madre del MOF (Zacher *et al.*, 2009).

1.4 Síntesis de membranas metal-orgánicas

Existen dos diferentes técnicas generales por medio de las cuales se pueden sintetizar las membranas de cristales. La primera es el crecimiento directo, que consiste en la inmersión de un soporte en la disolución precursora para hacer crecer los cristales en la superficie del soporte (se favorece la nucleación heterogénea); sin embargo, este método no garantiza la uniformidad de la película en la superficie. En el otro método, llamado de crecimiento secundario, primeramente se hace una siembra de cristales para, posteriormente, hacerlos crecer en la superficie del soporte mediante una reacción solvotérmica. Esta técnica garantiza la uniformidad en el crecimiento de los cristales; no obstante, se debe tener una estrecha relación de los cristales sembrados con la superficie del soporte, puesto que, de no ser así, los cristales fácilmente pueden desprenderse de la superficie. Una forma de evitarlo es empleando la técnica recientemente desarrollada llamada siembra térmica (Guerrero *et al.*, 2010), mediante la cual se generan enlaces

de tipo covalente entre los cristales y los grupos hidroxilo de la superficie del soporte. Así, éstos se logran anclar fuertemente en la superficie (Figura 4). Este trabajo menciona que es crítico tener ambos ligantes orgánicos en la suspensión de semillas, así como a las semillas de los cristales a temperatura elevada para lograr un anclaje adecuado de los cristales en la superficie.

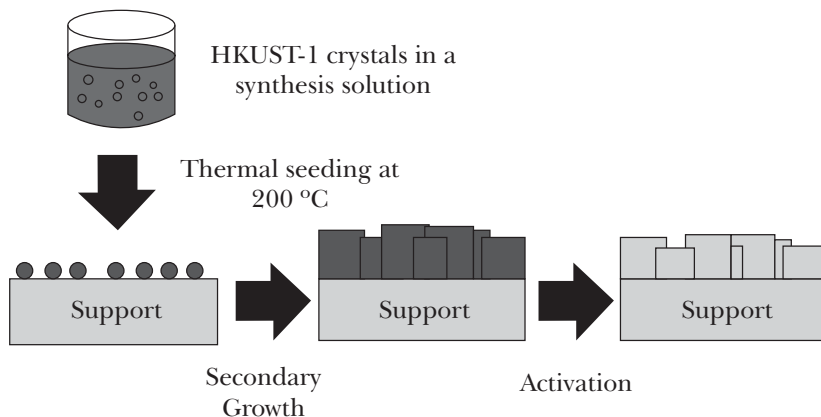


Figura 4. Ilustración esquemática del procedimiento de síntesis de membranas metal-orgánicas por los métodos de siembra en caliente y crecimiento secundario (Guerrero *et al.*, 2010).

Una vez sintetizada la membrana, la formación de grietas y fracturas está impedida por el control de la temperatura de enfriamiento y de la reducción en la velocidad de evaporación en el proceso de secado después de la cristalización.

2. NANOPARTÍCULAS

Las nanociencias han evolucionado recientemente como líneas de investigación importantes para nuestra sociedad y como resultado de un esfuerzo en curso para miniaturizar a escala nanométrica. Con este fin, es bien admitido que el enfoque ascendente ahora debe remplazar al clásico descendente, una tendencia común en varias áreas de las nanociencias, incluyendo la optoelectrónica, medicina y la catálisis (Astruc, 2008; Elaissari, 2008).

La catálisis requiere actualmente métodos verdes amigables con el medio ambiente. Por ejemplo, catalizadores diseñados para facilitar la extracción del medio de reacción y que sean reciclados muchas veces con muy alta eficacia.

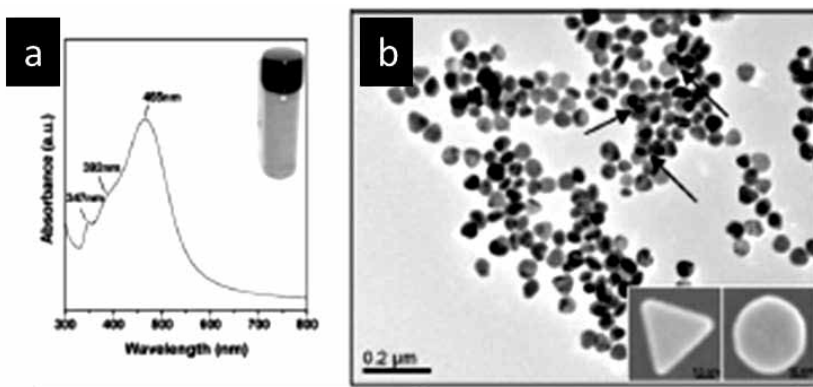


Figura 5. a) Espectro de UV-vis y b) micrografía de MET (microscopía electrónica de transmisión) de nanopartículas de plata sintetizadas por reducción de disolución acuosa de iones de Ag con extracto de algas (Xie *et al.*, 2007).

Las nanopartículas poseen propiedades catalíticas únicas debido a su gran superficie y al número considerable de átomos en la superficie, dando lugar a un aumento en la cantidad de sitios activos. Las propiedades catalíticas de las nanopartículas dependen de su tamaño, la distribución y el medio. Por ejemplo, en la Figura 5 podemos observar nanopartículas de plata con una geometría bien definida y distribución uniforme que, además, están sintetizadas por un método verde, donde se empleó un agente reductor (extracto de algas). Asimismo, la superficie de las nanopartículas juega un papel importante en la catálisis, siendo responsable de su selectividad y actividad (Astruc, 2008).

2.1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

La nanotecnología es una de las áreas más activas de la investigación en ciencias de los materiales modernos. Las nuevas aplicaciones de nanopartículas y nanomateriales están surgiendo rápidamente, en tanto que nuevos métodos para la fabricación de nanopartículas están siendo constantemente estudiados y desarrollados.

Las partículas metálicas son sistemas a nanoescala particularmente interesantes debido a la facilidad con la que pueden ser sintetizados y modificados químicamente (Fedlheim y Foss, 2001). Quizá la observación más interesante es que las partículas de metales nobles a menudo presentan fuertes bandas de resonancia de plasmones de extinción en el espectro visible (Tao *et al.*, 2006).

2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS POR EXTRACTOS NATURALES

Recientemente las plantas y partes de plantas han aportado una alternativa eficiente para controlar la síntesis de nanopartículas. Los procesos sintéticos biológicos son procesos costeables y ambientalmente amigables utilizando especies como *Sorghum vulgare Pers* (Sorgo) (Njagi *et al.*, 2010), *Chlorella vulgaris* (Alga verde) (Xie *et al.*, 2007) y *Medicago sativa* (Alfalfa) (Gardea-Torresdey *et al.*, 2002). Para la síntesis de nanopartículas metálicas, los metales candidatos podrían ser Co, Cu, Ni, Zn, Ag, Au, aunque cabe mencionar que existen diferencias en la fuente reductora para generar concentraciones considerables de nanopartículas metálicas (Bali *et al.*, 2006).

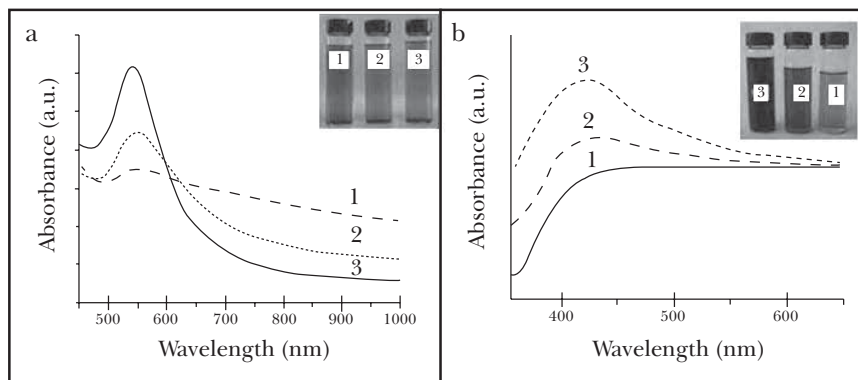


Figura 6. Espectros de UV-Vis-NIR de absorción de nanopartículas de a) oro y b) plata.

En la Figura 6 podemos observar los espectros UV-vis-NIR de absorción de las nanopartículas de oro formados después de 24 horas de la reacción de diferentes cantidades de extracto de *Camellia sinensis* con 5 ml de disolución acuosa de 10^{-3} M de HAuCl_4 (4, 2 y 1 mL de extracto de *Camellia sinensis*, curvas 1-3, respectivamente). Los espectros de UV-vis-NIR en el modo de absorción de nanoestructuras de plata formados después de 4 horas de la reacción de diferentes cantidades de extracto de *Camellia sinensis* con 5 mL de una disolución acuosa de 10^{-3} M AgNO_3 (5 y 10 ml de extracto de *Camellia sinensis*, curvas 1-3, respectivamente) (Sánchez Mendieta y Vilchis Nestor, 2012).

3 SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Metodología

3.1.1 Acondicionamiento del soporte

Como materia prima principal para la síntesis del soporte se utiliza cascarón de huevo de deshecho. Para eliminar las impurezas y materiales que interfieren, el cascarón de huevo se enjuaga varias veces con agua desionizada y a continuación se seca a temperatura ambiente durante 24 h (Wei *et al.*, 2009).

Una vez seco el cascarón, se tritura para, posteriormente, calcinarlo a una temperatura de 1100 °C durante 2 h. Para la preparación de los soportes de 2 cm de diámetro y 2 mm de espesor, se agregan 0.2 ml de agua desionizada a 2 g del cascarón. Con esta mezcla, se llena un molde para formar un disco, aplicando una presión de 5 ton para compactar el polvo. Finalmente, el disco se deja secar a temperatura ambiente durante 24 h. Un lado del soporte se pule usando papel de lija del número 1000 y lavado con etanol para su posterior uso.

3.1.2 Síntesis *in situ* de nanopartículas metálicas (Ag)

Se colocan 0.25 g de hojas secas *heterotheca inuloides* (árnica), se le adiciona 50 mL agua desionizada y se deja calentar hasta la temperatura de ebullición durante 5 minutos; posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío (López Fuentes Ruiz, 2013; Sánchez Mendieta y Vilchis Nestor, 2012).

El extracto obtenido se utilizará como agente reductor para la síntesis de las nanopartículas de plata.

Por otra parte, en 10 mL de una disolución 10^{-3} M de AgNO_3 y 35 ml de agua desionizada se colocan 10 g de cascarón de huevo previamente calcinado y se agita durante 10 min a temperatura ambiente. Después, se vierte el agente reductor previamente obtenido (extracto de *heterotheca inuloides*) y se mezcla rápidamente para obtener un tono de color amarillo, indicando la formación de las nanopartículas de plata. Se continúa agitando durante 30 min a temperatura ambiente. El producto sintetizado, ya conteniendo las nanopartículas de plata (cascarón de huevo calcinado impregnado de nanopartículas de plata), fue colectado por decantación, lavado con agua desionizada y secado a 40 °C toda la noche.

Finalmente, el cascarón de huevo impregnado de nanopartículas de plata fue utilizado para formar discos de 2 cm de diámetro y 2 mm de espesor con la suficiente resistencia mecánica, mediante los siguientes pasos: primero se agregan 0.2 ml de agua desionizada a 2 g del cascarón de huevo impregnado con nano-

partículas de plata. Esta mezcla se utiliza para llenar un molde en formar el disco, aplicando una presión de 5 ton para compactar el polvo. Finalmente, el disco se deja secar a temperatura ambiente durante 24 h para obtener dureza y resistencia mecánica. Un lado del soporte se pule, utilizando papel de lija del número 1000, y es lavado con etanol para su posterior uso.

3.1.3 Caracterización

Se realizaron análisis de termogravimetría diferencial de barrido utilizando un analizador Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter a las siguientes condiciones: a una velocidad de calentamiento lineal de 10 °C/min desde 20 °C a 950 °C y una atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza 99.997 %.

El cascarón de huevo se observó antes y después de la impregnación con nanopartículas en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-6510LV a 20 kV de voltaje de aceleración. Las muestras fueron recubiertas con una capa de oro por desbaste iónico para impedir la carga eléctrica durante el análisis.

El cascarón de huevo impregnado con nanopartículas de plata fue caracterizado por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio marca JEOL modelo JSM 2100 a 200 kV de voltaje de aceleración. Las partículas se dispersaron en una disolución de alcohol isopropílico y una gota de la suspensión fue depositada y evaporada en rejillas de MET de cobre.

3.2 MÉTODO PARA LA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS METAL-ORGÁNICAS

3.2.1 Síntesis de cristales de CuBTC

Siguiendo la técnica detallada por Guerrero *et al.* (2010) para realizar la síntesis de los cristales de CuBTC, se disuelven 0.875 g (3.6 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98 % Sigma-Aldrich) en 12 mL de agua deionizada y 0.42 g (2 mmol) de ácido 1,3,5 -benceno- tricarboxílico (BTC 98 % Sigma-Aldrich). A continuación, se mezclan con 12 mL de etanol y se agitan durante 30 minutos. Posteriormente, la disolución precursora se coloca en una autoclave de teflón® y se calienta a 120 °C durante 6 h, en un horno de convección. Finalmente, se deja enfriar a temperatura ambiente y se obtiene como resultado una suspensión de cristales de CuBTC, cuya estructura cristalina se muestra en la Figura 7.

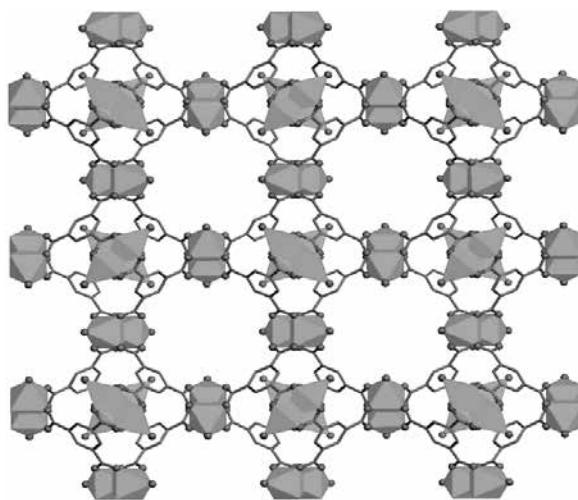


Figura 7. Representación gráfica de la estructura del CuBTC (Chui *et al.*, 1999).

Crecimiento de cristales en el soporte

Recurriendo a la técnica propuesta por Guerrero *et al.* (2010), se depositan térmicamente a 120 °C las semillas de los cristales CuBTC para su adhesión sobre el soporte de cascarón de huevo impregnado con nanopartículas de Ag. Posteriormente, se lleva a cabo el crecimiento secundario a 120 °C durante 12 h en un reactor sellado, para inducir el crecimiento de los cristales que forman las membranas de CuBTC. Finalmente, las membranas se lavan tres veces con etanol fresco para remover cualquier reactivo sin reaccionar y se secan a 40 °C por 24 h.

3.2.2 Caracterización

Los cristales se caracterizan mediante MEB y fisisorción de nitrógeno. La membrana y los cristales de CuBTC se observaron en un microscopio marca JEOL modelo JSM-6510LV a 20 kV de voltaje de aceleración. Las muestras fueron recubiertas con una capa de oro por desbaste iónico para impedir la carga eléctrica de las muestras durante el análisis. La membrana de CuBTC se caracteriza mediante adsorción de nitrógeno a 77 °K en un equipo Quantachrome Autosorb iQ (BET) para obtener el área de superficie y tamaño de poro. La muestra se desgasifica durante 8 h a 60 °C.

3.3 Reacción de transesterificación

Se preparó una mezcla con una relación molar (60:1) de etanol y aceite quemado de soya que se obtuvo después de su uso en el freído de papas. El aceite se filtró para separar impurezas y poder utilizarlo. Por otra parte, el catalizador (membrana de CuBTC soportada en el cascarón de huevo impregnado de nanopartículas de plata y sin impregnación) se montó en la celda para llevar a cabo la reacción a 60 °C (véase Figura 8). A continuación, se vertió la mezcla dentro de la celda y se dejó reaccionar por 10 min (tiempo que tarda en pasar el líquido a través del catalizador).

Una vez finalizada la reacción, los productos obtenidos se separaron, el etanol se removió usando vacío, y al producto obtenido se le agregó cloroformo deuterado para determinar la conversión de etilester por resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) en un equipo Bruker Avance III 300MHz.

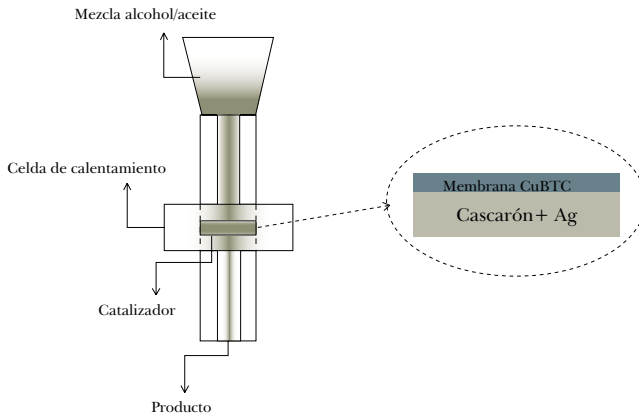


Figura 8. Representación esquemática del sistema de reacción de transesterificación.

El cálculo del porcentaje de conversión de la reacción mediante RMN-¹H se estableció en la relación de los valores del área bajo la curva de las señales correspondientes a los protones glicéricos y los protones característicos de los etil ésteres (biodiesel) mediante la siguiente ecuación (Knothe, 2000; Sánchez-Cantú *et al.*, 2010):

$$C_{EE} = 100 \times \frac{5(I_{PEE})}{5(I_{PEE}) + 6(I_{PG})} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde:

C_{EE} = conversión de etil ésteres

I_{PEE} = es el área bajo la curva de las señales de los protones CH_2 generados por los metil-ésteres.

I_{PG} = es el área bajo la curva producida por la señal generada por los protones presentes en los glicerídicos.

El factor 5 resulta de la integración de los cinco protones que corresponden a los protones glicerídicos (4.1-4.4 ppm) y el factor 6 es debido a la integración de los dos protones de los tres grupos CH_2 de los metil-ésteres (4.1-4.2 ppm).

RESULTADOS

En esta sección se describe el uso del cascarón de huevo para formar el soporte sobre el cual se hace crecer una membrana de CuBTC. Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) y la morfología de las muestras se pueden ver en las figuras 9, 10 y 11.

El proceso de calcinación del cascaron de huevo se analizó por TGA (Figura 9), donde se mostraron dos etapas distintas de las pérdidas de peso. La primera etapa muestra la temperatura por debajo de $650\text{ }^\circ\text{C}$ y en la segunda etapa es de entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $850\text{ }^\circ\text{C}$. La disminución de peso en la primera etapa se puede atribuir a la pérdida de materia orgánica y a la desorción de moléculas de agua ancladas en la superficie del material por enlaces de hidrógeno (Wei *et al.*, 2009).

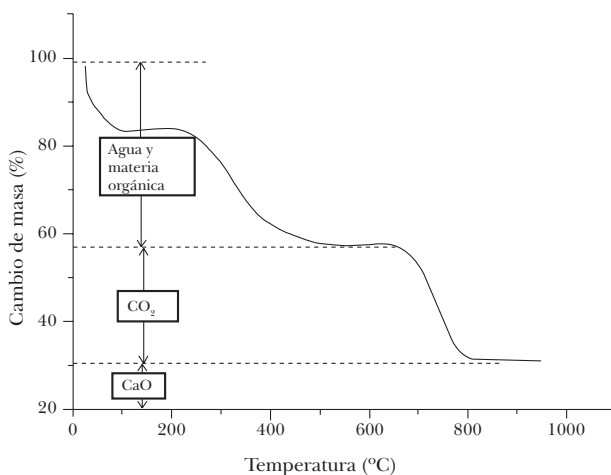


Figura 9. Termograma del cascarón de huevo.

La otra pérdida de peso importante que se origina en la segunda etapa se produce a una temperatura de 850 °C. La pérdida de dióxido de carbono en esta etapa se debe a la conversión de CaCO_3 a CaO , ya que por encima de 800 °C el peso de la cáscara del huevo calcinado se mantiene constante. Se elige la temperatura de 1100 °C bajo una atmosfera de aire por 2 h para ser utilizado como la temperatura de calcinación para asegurar la conversión completa de CaCO_3 a CaO (Witoon, 2011).

La morfología del cascaron de huevo fue analizada por MEB, como se muestra en la Figura 10a. De acuerdo con la imagen, las partículas de la muestra presentan forma irregular como pequeñas mancuernas, algunas más alargadas que otras, con un tamaño aproximado de 5 μm . En la muestra calcinada que observamos en la Figura 10b, la morfología cambia totalmente y las partículas lucen como barras o varillas conectadas. Las partículas ramificadas van de los 2 μm a los 10 μm .

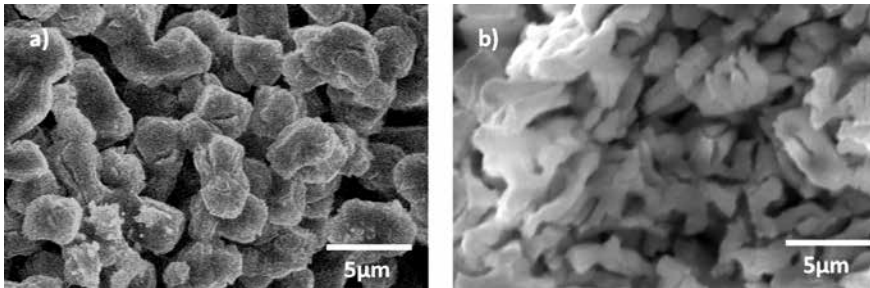


Figura 10. Micrografías MEB de a) cascarón de huevo y b) cascarón de huevo calcinado.

Por otra parte, se muestra una micrografía (Figura 11a) después de la impregnación de las nanopartículas de plata. Se puede apreciar que hay un cambio total en la morfología y que el tamaño de partícula se reduce considerablemente. Se emplea MET para determinar la estructura de las nanopartículas sintetizadas, y con la transformada de Fourier (FFT) se obtienen las imágenes para identificar la estructura cristalina de la muestra, la cual es cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés) tanto para la plata como para el óxido de calcio. Con el detector de energía dispersiva, se obtiene la composición y distribución elemental y la proporción relativa de éstos, para asegurar la presencia de los elementos esperados. En la micrografía obtenida por MET (Figura 11b) podemos observar por diferencia de densidad la presencia de las nanopartículas de plata en el óxido de calcio.

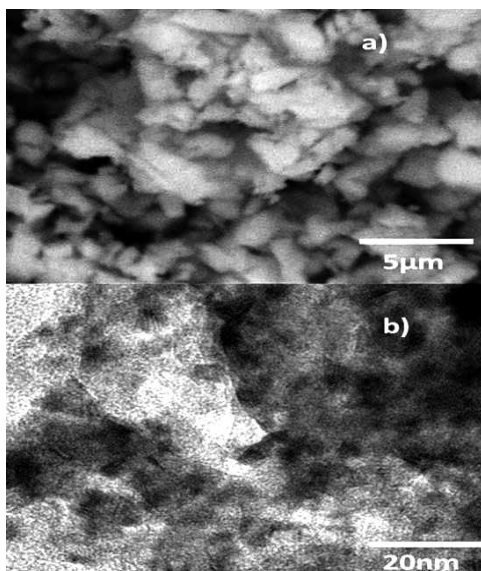


Figura 11. Micrografías de cascarón de huevo: a) MEB de sin nanopartículas de plata, b) MET impregnado con nanopartículas de plata.

Por otra parte, en la Figura 12 se pueden apreciar claramente los planos característicos tanto de la plata [(111), (220) y (222)] como del óxido de calcio [(111) y (220)].

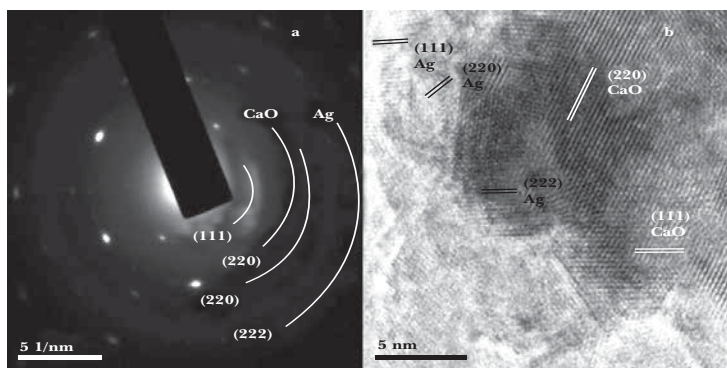


Figura 12. Imágenes MET: a) patrón de difracción de electrones de área selecta, b) METAR cascarón de huevo impregnado con nanopartículas de plata.

Por medio de un análisis elemental por escaneo de línea (Figura 13), se puede ver la presencia de la plata embebida en la estructura de óxido de calcio.

Por otra parte, una vez sintetizados los cristales de CuBTC, caracterizados por MEB, se puede ver (Figura 14a) que los cristales de CuBTC que se utilizan para hacer la siembra en el soporte previo al crecimiento secundario presentan la morfología octaédrica de este tipo de material metal-orgánico, con dimensiones desde $0.5\ \mu\text{m}$ hasta $6\ \mu\text{m}$.

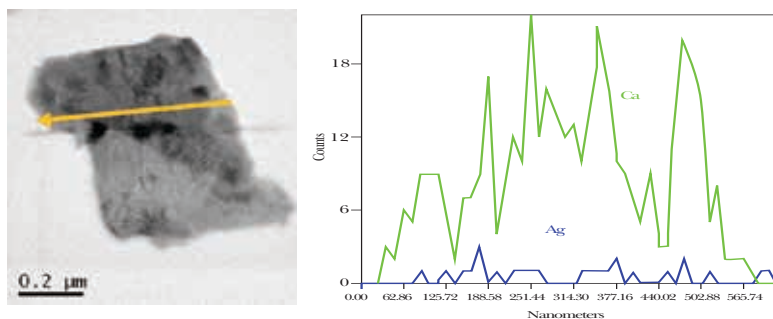


Figura 13. a) Micrografía MET y b) análisis elemental por escaneo de línea.

La Figura 14b muestra cómo después de la siembra los cristales de CuBTC se encuentran anclados al soporte, incluso embebidos dentro de los poros del soporte.

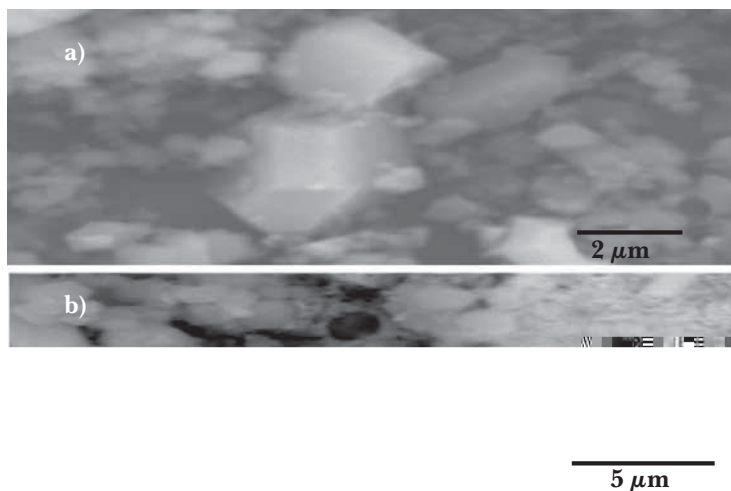


Figura 14. Micrografías MEB de a) cristales de CuBTC empleados para la siembra y b) cristales de CuBTC después de la siembra anclados en el soporte.

Mediante la fisiorción de nitrógeno se determinó el área superficial de la membrana de CuBTC. En la Tabla 1 se muestra la comparación con datos obtenidos de la literatura, donde podemos ver que el área superficial de la membrana está dentro del promedio de las áreas que se han reportado en la literatura.

Tabla 1
Punto simple BET área calculada en $p/p_0 = 0.3$ de adsorción de nitrógeno isoterma a 77°K

Referencia	BET área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
M. CuBTC	1029	0.5861
(Chui <i>et al.</i> , 1999)	692.2	0.333
(Rowell y Yaghi, 2004)	1507	0.75
(Min Wang <i>et al.</i> , 2002)	964,1333 (diferentes muestras)	0.658
(Schlichte <i>et al.</i> , 2004)	1502	0.76
(Liu <i>et al.</i> , 2007)	1482	0.828
(Li y Yang, 2008)	1296	0.69

REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN USANDO EL MATERIAL HÍBRIDO CuBTC

El producto obtenido por la reacción de transesterificación al utilizar la membrana de CuBTC soportada en el cascarón de huevo impregnado de nanopartículas de plata y sin nanopartículas como catalizador, fue estudiada mediante resonancia magnética nuclear (RMN- ^1H).

Basándonos en lo publicado en la bibliografía, las señales del biodiesel producido a partir de aceite de soya y etanol muestran una señal como cuadruplete con un desplazamiento de 4.11 ppm correspondiente a un grupo CH_2 , y un triplete con un desplazamiento en 2.31 ppm correspondientes al grupo CH_3 (Candeia *et al.*, 2012 para ambos soportes, Figura 17).

Una vez hecho el cálculo del porcentaje de conversión a partir de la ecuación 1, se obtuvieron valores de 61 % para ambos soportes en sólo 10 minutos de contacto, comparado con un proceso en un reactor tipo batch (X. Liu *et al.*, 2008), donde se obtiene apenas 10 % de conversión en las mismas condiciones de tiempo y temperatura.

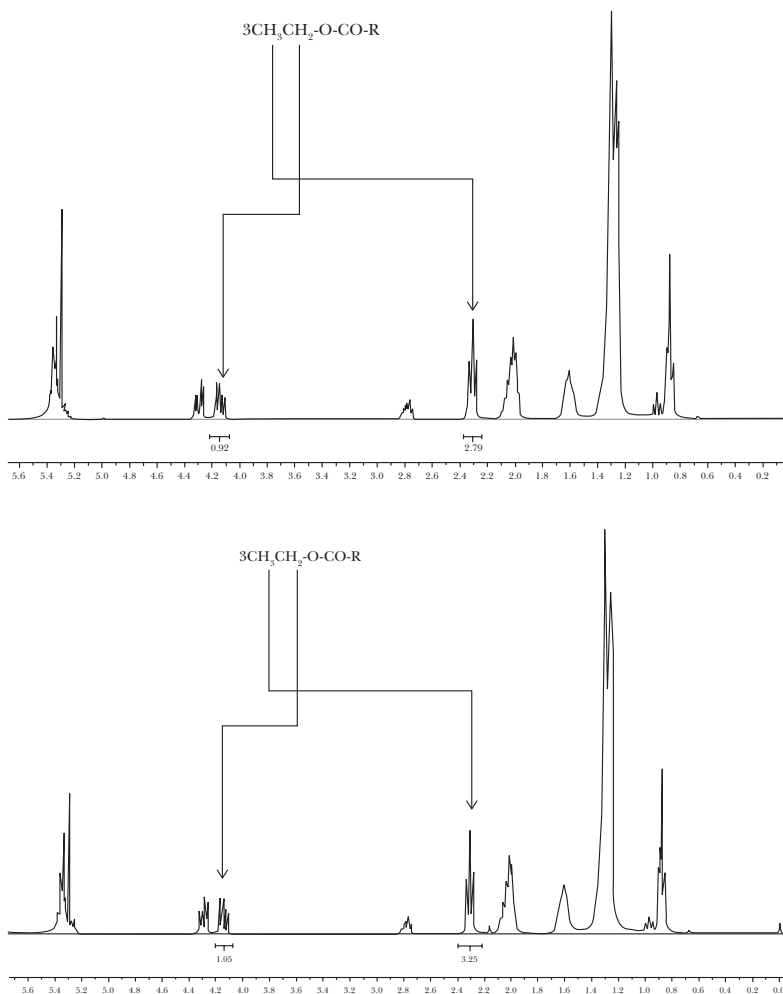


Figura 17. Espectros de RMN- ^1H biodiesel obtenido con la membrana de CuBTC soportada en a) cascarón de huevo calcinado y b) cascarón de huevo impregnado de nanopartículas de plata.

CONCLUSIONES

En este capítulo se presenta el estudio de la síntesis de membranas de CuBTC con la técnica de siembra térmica de los cristales y un posterior crecimiento secundario. Se comprobó que es posible sintetizar estas membranas sobre soportes de óxido de calcio derivado del cascarón de huevo.

Los discos fabricados con el cascarón de huevo impregnado con nanopartículas de plata mostraron una buena factibilidad para su uso como soporte para el crecimiento de la membrana.

Las nanopartículas obtenidas por biorreducción se ubican como parte estructural y no sobre la superficie del CaO del compuesto.

Se obtuvieron membranas continuas pero no libres de defectos en la superficie de los discos, lo cual fue generado con el propósito de tener una mayor eficiencia en la filtración de la mezcla de aceite y etanol, para poder comprobar la reactividad de estas membranas y del soporte en la transterificación, puesto que tener defectos garantiza el contacto de la disolución con el CuBTC y el CaO, mostrando actividad catalítica en esta reacción.

El estudio de reactividad en la producción de biodiesel (reacción de transterificación) del disco de CaO con nanopartículas y éstos, que contenían la membrana de CuBTC, fue realizado en reacciones por separado y cuantificado por medio de RMN-^{1H}, mostrando actividad catalítica y conversiones de entre 60 y 70 %, y confirmando su posible aplicación para esta reacción.

REFERENCIAS

- Astruc, D. (2008). *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley Online Library.
- Bali, R., Razak, N., Lumb, A. y Harris, A. (2006). "The Synthesis Of Metallic Nanoparticles Inside Live Plants". *Nanoscience and Nanotechnology*, 2006. ICONN'06. International Conference on 2006. IEEE, s.p.
- Bauer, C. A., Schroeder, F., Skulan, A. J., Hermes, S., Talin, A. A., Anderson, R. J., Fischer, R. A., Simmons, B. A. y Allendorf, M. D. (2006). "Electronic and Luminescent Properties of Metal-Organic Frameworks: Toward Gas Sensors". *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 231, s.p.
- Candeia, R., Freitas, J., Conceição, M., Silva, F., Santos, I. y Souza, A. (2008). "Análise comparativa do biodiesel derivado do óleo de soja obtido com diferentes álcoois".
- Caskey, S. R. y Matzger, A. J. (s/a.). *Selected Applications of Metal-Organic Frameworks in Sustainable Energy Technologies*. s.p.
- Chui, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G. y Williams, I. D. (1999). "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n". *Science*, 283, 1148-1150.
- Drioli, E., Criscuoli, A. y Curcio, E. (2005). *Membrane Contactors: Fundamentals Applications & Potentialities* (Membrane Science & Technology Series, vol. 11). s.p.

- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'keeffe, M. y Yaghi, O. M. (2002). "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage". *Science*, 295, 469-472.
- Elaissari, A. (2008). *Colloidal Nanoparticles in Biotechnology*. Wiley-Interscience.
- Fedlheim, D. L. & Foss, C. A. (2001). *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*. CRC.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'keeffe, M. y Yaghi, O. M. (2013). "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks". *Science*, 341, 1230444.
- Gardea-Torresdey, J. L., Parsons, J. G., Gomez, E., Peralta-Videa, J., Troiani, H. E., Santiago, P. y Yacaman, M. J. (2002). "Formation and Growth of Au Nanoparticles inside Live Alfalfa Plants". *Nano Letters*, 2, 397-401.
- Gascon, J., Aguado, S. y Kapteijn, F. (2008). "Manufacture of Dense Coatings of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1) on α -alumina". *Microporous and Mesoporous Materials*, 113, 132-138.
- Guerrero, V. V., Yoo, Y., Mccarthy, M. C. y Jeong, H. K. (2010). "HKUST-1 Membranes on Porous Supports Using Secondary Growth". *J. Mater. Chem.*, 20, 3938-3943.
- Keper, C. J. (2006). "Advanced Functional Properties in Nanoporous Coordination Framework Materials". *Chemical Communications*, 695-700.
- Kitagawa, S., Noro, S. y Nakamura, T. (2006). "Pore Surface Engineering of Microporous Coordination Polymers". *Chemical Communications*, 701-707.
- Knothe, G. (2000). "Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 489-493.
- Li, Y. y Yang, R. T. (2008). "Hydrogen Storage in Metal-Organic and Covalent-Organic Frameworks by Spillover". *AIChE journal*, 54, 269-279.
- Liu, J., Culp, J. T., Natesakhawat, S., Bockrath, B. C., Zande, B., Sankar, S., Garberoglio, G. y Johnson, J. K. (2007). "Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$: An Effective Activation Procedure". *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 9305-9313.
- López Fuentes Ruiz, A. A. (2013). *Síntesis de nanopartículas de plata sobre fibras poliméricas renovables para su evaluación como hilo de sutura*. UAEM.
- Min Wang, Q., Shen, D., Bülow, M., Ling Lau, M., Deng, S., Fitch, F. R., Lemcoff, N. O. y Semanscin, J. (2002). "Metallo-Organic Molecular Sieve for Gas Separation and Purification". *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 217-230.
- Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. y Pastre, J. (2006). "Metal-Organic Frameworks-Prospective Industrial Applications". *Journal of Materials Chemistry*, 16, 626-636.

- Njagi, E. C., Huang, H., Stafford, L., Genuino, H., Galindo, H. M., Collins, J. B., Hoag, G. E. y Suib, S. L. (2010). "Biosynthesis of Iron and Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Sorghum Bran Extracts". *Langmuir*, 27, 264-271.
- Rowsell, J. L. C. y Yaghi, O. M. (2004). "Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials". *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3-14.
- Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L., Apreza-Sies, A., Dávila-Huerta, E. y Rubio Rosas, E. (2010). "Efecto del tratamiento térmico de cal hidratada sobre la producción de biodiesel empleando aceite quemado de soya y etanol". *Superficies y Vacío*, 23, s.p.
- Sánchez-Mendieta, V. y Vilchis-Nestor, A. R. (2012). "Green Synthesis of Noble Metal (Au, Ag, Pt) Nanoparticles, Assisted by Plant-Extracts", s.p.
- Schlichte, K., Kratzke, T. y Kaskel, S. (2004). "Improved Synthesis, Thermal Stability and Catalytic Properties of the Metal-Organic Framework Compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ". *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 81-88.
- Seo, J. S., Whang, D., Lee, H., Jun, S. I., Oh, J., Jeon, Y. J. y Kim, K. (2000). "A Homochiral Metal-Organic Porous Material for Enantioselective Separation and Catalysis". *Nature*, 404, 982-986.
- Stock, N. y Biswas, S. (2011). "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOF): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites". *Chemical Reviews*, 112, 933-969.
- Tao, A., Sinsersuksakul, P. y Yang, P. (2006). "Polyhedral Silver Nanocrystals with Distinct Scattering Signatures". *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 4597-4601.
- Wei, Z., Xu, C. y Li, B. (2009). "Application of Waste Eggshell As Low-Cost Solid Catalyst for Biodiesel Production". *Bioresource Technology*, 100, 2883-2885.
- Xie, J., Lee, J. Y., Wang, D. I. C. y Ting, Y. P. (2007). "Silver Nanoplates: From Biological to Biomimetic Synthesis". *ACS Nano*, 1, 429-439.
- Yaghi, O. M., O'keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M. y Kim, J. (2003). *Reticular Synthesis and the Design of New Materials*, s.p.
- Yampolskii, Y. P., Pinnau, I. y Freeman, B. D. (2006). "Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation", Wiley Online Library.
- Zacher, D., Shekhah, O., Woll, C. y Fischer, R. A. (2009). "Thin Films of Metal-Organic Frameworks". *Chemical Society Reviews*, 38, 1418-1429.

CAPÍTULO 13

CAPTURA DE CO₂ CON MATERIALES FUNCIONALIZADOS PARA LA REDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN GASES DE EFECTO INVERNADERO

*Vidal Morales Mercado^{a,b}, Víctor Varela Guerrero^b, Erick Cuevas
Yáñez^b y Nelly María de la Paz González Rivas^b*

INTRODUCCIÓN

Es posible que usted ya haya escuchado algo del cambio climático y de los llamados gases de efecto invernadero; sin embargo, es importante saber por qué ocurre esto. El efecto invernadero tiene lugar cuando la luz del sol llega a la capa exterior de la atmósfera. Allí, parte de esta luz se refleja al espacio mientras que otra se introduce en la atmósfera hasta la superficie terrestre. Esta luz solar que incide sobre la tierra calienta su superficie, en tanto que el resto se refleja a la parte interior de la atmósfera y, al llegar allí, estos mismos rayos regresan a la superficie de la tierra en menor intensidad, y así este ciclo se repite continuamente. Éste proceso es lo que hace posible que la temperatura promedio del planeta sea apta para la vida. Algunos gases presentes en la atmósfera, a los que se les denomina de efecto invernadero, hacen posible este fenómeno, y entre ellos se encuentra el dióxido de carbono (CO₂).

El CO₂ en forma natural está regulado por el ciclo del carbono, como se muestra en la Figura 1. Sin embargo, el aumento del uso de combustible fósil para la generación de energía ha incrementado la concentración CO₂. La emisión del CO₂ antropogénico es la principal causa del aumento de nivel del CO₂ en la atmósfera y, posiblemente, uno de los principales contribuyentes del calentamiento global. Una de las principales fuentes de emisión de CO₂ en todo el planeta son las plantas generadoras de energía, lo cual no es distinto en nuestro país.

^a Universidad Autónoma del Estado de México UAEM. Facultad de Química, Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan S/N, Toluca, Estado de México, CP 50130, México.

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atacomulco Km 14.5, Toluca, Estado de México, CP 50200, México.



Figura 1. Ciclo del carbono.

En la actualidad existen algunos procesos de captura de CO_2 que pueden llevarse a cabo en las diferentes etapas de la combustión. En particular, para las plantas de generación de energía existen tres etapas donde se pueden implementar estos procesos para la reducción de emisión de CO_2 . La primera etapa es la pre-combustión, la segunda es la oxi-combustión y la tercera es la post-combustión. La diferencia entre estos métodos es básicamente el tratamiento del combustible o comburente, según sea el caso. Como ejemplo, en la Figura 2 se presentan las etapas de estos procesos.

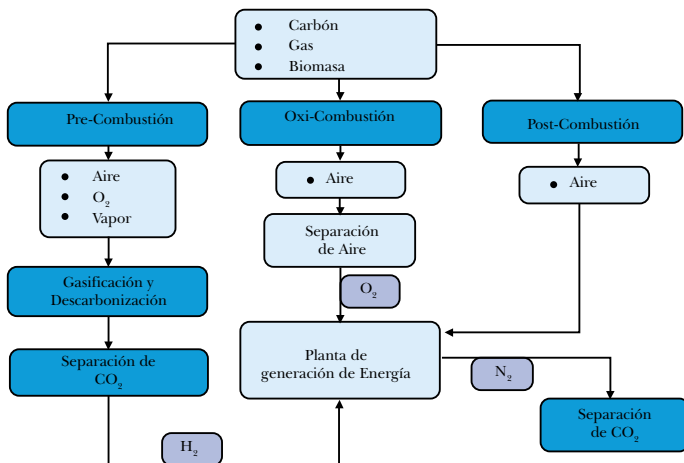


Figura 2. Etapas para la reducción de CO_2 en plantas de generación de energía.

1. CAPTURA DE CO₂ EN LAS DIFERENTES ETAPAS DE LA COMBUSTIÓN EN PLANTAS GENERADORAS DE ENERGÍA

1.1 Captura de CO₂ en la etapa de pre-combustión

El método consiste en producir, a partir de gas natural o gas sintético (proveniente de la gasificación de carbón u otros hidrocarburos), una mezcla gaseosa compuesta principalmente de H₂ y CO₂ para, posteriormente, separar estos dos gases (Samanta *et al.*, 2011). La separación se basa en la descarbonización del combustible antes de la combustión, mediante técnicas de gasificación del carbón o reformado del gas natural, como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Tecnología de captura en pre-combustión (Morales *et al.*, 2008).

Las tecnologías que existen para la captura de CO₂ en esta etapa son las que a continuación se mencionan:

- a) Adsorción a cambio de presión y temperatura (PSA)-(TSA)
- b) Separación criogénica
- c) Absorción química
- d) Adsorción física
- e) La separación de membrana

1.2 Captura de CO₂ en la etapa de oxi-combustión

Este proceso se realiza durante la combustión y tiene una excelente proyección como tecnología aplicada. Éste consiste en utilizar oxígeno con un alto grado

de pureza para la combustión, por lo que los gases de escape están compuestos principalmente de H_2O y CO_2 , que puede separarse fácilmente del vapor de agua mediante condensación (Yan *et al.*, 2011). En la Figura 4 se presenta un esquema básico de funcionamiento. Esta tecnología es utilizada en centrales de nueva generación con ciclos agua-vapor extremadamente críticos, así como también en turbinas de gas con o sin calderas de recuperación. Al ser una tecnología reciente, existen muchos proyectos de investigación en el tema que buscan mejores desempeños, eficiencias y bajos costos.

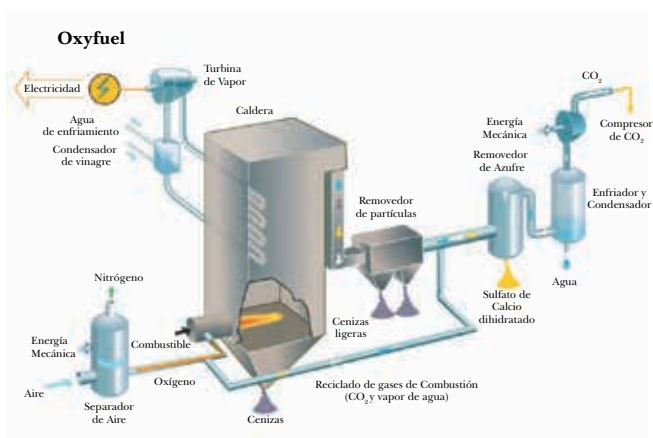


Figura 4. Esquema de combustión en oxígeno combustión (Morales *et al.*, 2008).

1.3 Captura de CO_2 en la etapa post-combustión

En este sistema (como se muestra en la Figura 5) el CO_2 se separa de la corriente de los gases de escape producidos durante la combustión en presencia de aire y un combustible, el cual no ha sido previamente tratado. Los métodos más utilizados para esta etapa, donde el combustible y el comburente no tienen un previo tratamiento, provocan que los gases emitidos en su mayoría contengan SO_x , NO_x , CO_2 y material particulado. Para su captura posterior, entre los procesos más viables se encuentran el ciclo de calcinación, carbonatación y la absorción química con aminas. El resto de las opciones es menos utilizado, ya sea por su bajo desarrollo o por los altos costos que implican. Dentro de las anteriores se encuentran la adsorción física, la destilación criogénica y las membranas (Venna *et al.*, 2011; Heischkamp *et al.*, 2009).

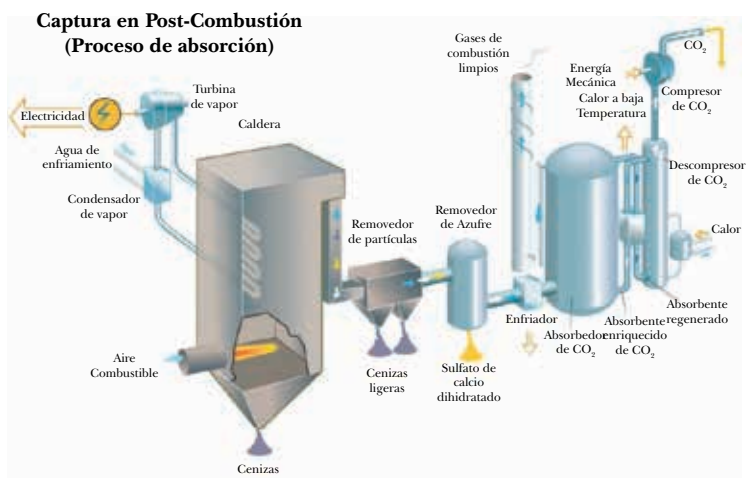


Figura 5. Diseño de planta con tecnología de captura en post-combustión (Morales *et al.*, 2008).

2 CAPTURA DE CO₂ CON AMINAS EN LA ETAPA POST-COMBUSTIÓN.

La absorción química con aminas es hoy en día una de las técnicas más maduras y con mayor garantía de ser escalada a nivel industrial para la captura de CO₂. Principalmente, se basa en la reacción química de una base alcalina en medio acuoso con un gas ácido. Generalmente, el proceso consta de un absorbedor, un desorbedor, una bomba de recirculación, un calderín y un condensador, como se muestra en la Figura 6. Para ello se utilizan compuestos químicos (aminas y nuevos absorbentes en investigación) con gran afinidad a los gases ácidos (CO₂) y se usan como disolventes formulados (Bruder *et al.*, 2011; Stephanie *et al.*, 2010). Algunos de ellos también contienen activadores para promover la transferencia de masa en la absorción.

En el esquema de absorción química, los gases de combustión se introducen por la parte inferior del absorbedor (torre/columna), donde a contracorriente entran en contacto con un flujo líquido (generalmente basado en aminas), el cual es introducido por la parte superior. El CO₂ reacciona con los grupos amino formando el correspondiente carbamato, el cual posteriormente a la reacción es extraído por la parte inferior de la torre para conducirlo a la siguiente unidad. En el desorbedor la temperatura es elevada, lo cual provoca la regeneración de la amina enriquecida y la liberación del CO₂ concentrado para su posterior compresión y transporte hasta el lugar donde será almacenado o utilizado, mientras que la amina regenerada se reintroduce nuevamente en el proceso (Bishnoi *et al.*,

2011). Sin embargo, este método tiene algunos inconvenientes, como la formación de espuma, la corrosión del equipo, la degradación de la amina, entre otros. Una de las principales desventajas de este método es la cantidad de energía que se requiere para la regeneración del disolvente utilizado para absorber el CO_2 (Zhang *et al.*, 2012).

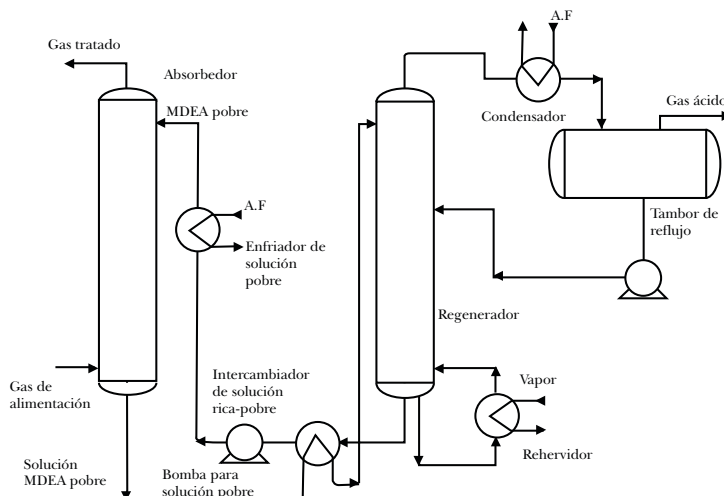


Figura 6. Esquema de flujo de absorción química combustión (Morales *et al.*, 2008).

En la actualidad, podemos encontrar algunos métodos alternativos para la captura de CO_2 , los cuales se están estudiando y desarrollando por parte de diferentes grupos de investigación, tomando como base la experiencia adquirida de la técnica descrita en este punto. La separación de gases por medio de la adsorción es una de las técnicas que han sido bien desarrolladas, en donde la selección del adsorbente es la clave para una separación específica. Si bien es cierto que los materiales de separación por adsorción de gas se han establecido y distintos absorbentes útiles están disponibles para la separación de CO_2 , todavía hay mucho espacio para optimizar el rendimiento de estos materiales e investigar nuevos absorbentes y adsorbentes. Estos materiales pueden combinarse con diferentes procesos para producir un campo fértil en la optimización del rendimiento en la separación de gases (Aziz *et al.*, 2012). Algunos de éstos son los adsorbentes sólidos convencionales, los cuales incluyen carbones activados, gel de sílice, resinas de intercambio iónico, zeolitas, silicatos mesoporosos, alúmina activada, óxidos metálicos y otros medios porosos de superficie modificada, como las diferentes membranas en desarrollo –como las estructuras organometálicas cristalinas (por sus siglas en inglés: *metal organic frameworks*, MOF)–.

3. AVANCES Y RETOS EN LA CAPTURA DE CO₂

La captura y secuestro de CO₂ (acrónimo en inglés CCS) es un campo de investigación que ha crecido rápidamente y que constantemente está siendo explorado por diversos investigadores con una amplia gama de tecnología a desarrollar. Sin embargo, aún resta por explorar más y mejorar las tecnologías actuales y en desarrollo, lo cual hace que exista un gran margen de investigación por realizar. Si bien una de las tecnologías más maduras, como la captura de CO₂ con aminas en un proceso de absorción, es actualmente utilizada a nivel industrial, todavía resta mejorarla para su aplicación a gran escala, como en las plantas de generación de energía, las cuales requieren trabajar a su máxima eficiencia para que, al integrar una planta de captura a sus líneas, no provoque la caída en la eficiencia en su propósito. La búsqueda de reducción de problemas, como el consumo de energía para regenerar el disolvente en este proceso químico, ha hecho que emerjan fuertemente un sinnúmero de materiales disponibles para esta y otras diferentes tecnologías. No obstante, la comercialización de algunas de estas tecnologías aún tiene retos importantes no sólo en los aspectos tecnológicos y de procesos, sino también en las capacidades de captura de ellos mismos (Dugas *et al.*, 2009).

Cada día se desarrollan tecnologías viables comercialmente. Algunas de ellas son la separación con membranas y la adsorción de CO₂ con adsorbentes avanzados, como las zeolitas y las MOF. Este tipo de tecnologías se han estudiado intensamente en los últimos 10 años, con fundamento, principalmente, en el ajuste de las propiedades tradicionales de los adsorbentes convencionales, lo cual es difícil, por lo que ha provocado que este tema sea altamente discutido internacionalmente. Dado que la separación es la combinación de propiedades cinéticas (selectividad de difusión) y termodinámicas (adsorción), los nuevos materiales tendrán que tener en cuenta el tamaño y las propiedades electrónicas de las moléculas participantes en el proceso (Serna *et al.*, 2008). La pequeña diferencia relativa en los diámetros cinéticos del CO₂ (3.30 Å), CH₄ (3.76 Å) y el N₂ (3.64 Å) hace que la exclusión esté basada solamente en el tamaño, lo cual es muy difícil. Sin embargo, las diferencias en las propiedades electrónicas –como la polarización del momento cuádrupolo– pueden ser utilizadas para llevar a cabo esta tarea (Serna *et al.*, 2008; Williams *et al.*, 2010). Los retos y carencias en cuanto a la captura de CO₂ en sus tres diferentes etapas de combustión se describen a continuación:

A) Para la captura de CO₂ en la pre-combustión:

1. La escasa disponibilidad y operatividad es la deficiencia primaria
2. La participación de varios procesos durante la operación global
3. Alto costo de los remanentes
4. Aun los sistemas no tienen la madurez para ser utilizados a gran escala

B) Para la captura de CO₂ en oxi-combustión:

1. La tecnología sólo es una etapa de desarrollo, aún no es comercial
2. La separación del aire que suministra oxígeno puro consume mucha energía

C) Para la captura en la post-combustión:

1. Presiones bajas, y como el CO₂ producido en los gases de combustión está diluido, se requieren grandes cantidades del gas para obtener un concentrado
2. El CO₂ comprimido requiere energía adicional para capturarlo
3. Adicionalmente se requiere alta energía para desorber el CO₂ capturado con aminas líquidas

Por lo tanto, existe una necesidad crítica de desarrollar materiales para la captura de CO₂ y que los procesos puedan reducir drásticamente el costo de operación. En este sentido, la captura de CO₂ mediante adsorbentes físicos y las membranas puede proporcionar alternativas de eficiencia energética prometedoras a las actuales, basadas en el conocimiento adquirido de los sistemas con aminas absorbedoras, ya que de esta manera los siguientes desafíos podrán abordarse (Bacsik *et al.*, 2011).

4. ADSORCIÓN DE CO₂ CON SÓLIDOS MESOPOROSOS PARA LA CAPTURA DE CO₂

Entre los procesos utilizados para la captura de CO₂, la adsorción es una de las técnicas prometedoras y de mayor interés para la separación de gases. Los procesos de adsorción utilizan nuevos adsorbentes sólidos capaces de capturar de manera reversible el CO₂. Estos materiales tienen muchas ventajas potenciales en comparación con otras técnicas de separación, como la reducción de la energía para la regeneración, mayor capacidad de adsorción, selectividad y facilidad de manejo, etcétera.

La adsorción en sólidos porosos se lleva a cabo por medio del cambio de presión o temperatura (PSA/TSA), alternativa emergente que busca reducir los costos asociados con la etapa de captura (Bacsik *et al.*, 2010). Una de las ventajas que ofrece trabajar con la adsorción es que la energía utilizada para liberar el CO₂ del adsorbente sólido se reduce significativamente, comparado con el proceso basado en aminas acuosas, esto debido principalmente a la ausencia de las grandes cantidades de agua.

Por otra parte, la capacidad calorífica del adsorbente sólido es comparativamente menor que la de un disolvente, con referencia a la amina acuosa, lo cual ha dado lugar a una extensa investigación tanto computacional como experimental en adsorbentes que incluyen carbón activado, gel de sílice, zeolitas y MOFs (Zhang *et al.*, 2012).

5. SEPARACIÓN CON SÓLIDOS MESOPOROSOS: ADSORCIÓN CONTRA DIFUSIÓN SELECTIVA

En el desarrollo de una membrana porosa para una separación selectiva debe tenerse en cuenta un material con una afinidad conveniente para la especie deseada a separar. Como se indicó anteriormente, el término “afinidad” ha de considerarse en un sentido amplio, el cual comprenderá no sólo la interacción favorable de una o más moléculas de una mezcla con el sólido, sino también su movimiento inhibido en el soporte poroso. Entonces, surgen dos factores importantes para la selección del desarrollo de la membrana, una es la adsorción y la segunda es la difusión, factores que deben ser maximizados en la primera etapa del diseño de la membrana (Jing *et al.*, 2014).

5.1 Mecanismos de adsorción

Las propiedades de adsorción de un adsorbente sólido se rigen por su naturaleza y la intensidad de los campos de fuerza, así como por su distribución a lo largo de la superficie activa y sus poros. Estas interacciones dependen de la estructura, composición del soporte, tamaño del cristal y la pureza del adsorbente. Para una elección primaria del adsorbente uno puede hacer uso de las dos fuerzas principales: (1) las fuerzas electrostáticas (por ejemplo, fuerzas de polarización, la superficie del campo de dipolo molecular y del campo superficie interacciones cuadrupolares del gradiente molecular) y (2) las fuerzas de Van der Waals, directamente correlacionados con la polarizabilidad molecular del adsorbato. Las fuerzas electrostáticas están fuertemente ligadas a las interacciones ácido-base de Lewis, a la segregación y a los efectos de agrupamiento a nivel molecular, mientras que las fuerzas de Van der Waals aumentan con el grado de confinamiento del adsorbato tras el análisis clásico de Derouane. Las diferentes contribuciones energéticas a la adsorción de un adsorbato dado (en particular el CO₂) pueden ser discriminadas experimentalmente mediante técnicas calorimétricas (Zelenak *et al.*, 2008).

5.1.1 Sílices funcionalizadas con aminas

Materiales de sílice micro y mesoporoso muestran una capacidad de adsorción de CO₂ inherente debido a la presencia de grupos silano en la superficie (por lo general en el rango de 1-5 grupos Si-OH /nm²) con comportamiento alcalino débil, proporcionando selectividades de CO₂/N₂ y CO₂/CH₄ modestas. La fuerza de adsorción se hace aún más moderada en la presencia de vapor de agua,

bloqueando parcialmente la accesibilidad de CO_2 a los microporos de sílice. La fuerza de adsorción intrínsecas del CO_2 en el sílice se puede ajustar ya sea por impregnación de los ácidos de Lewis, tales como líquidos iónicos a base de imidazol, o mediante la incorporación de grupos álcali en la superficie, como aminas (por ejemplo: físicamente adsorbidas, injertada por enlace covalente o por formación de grupos Si-NH_2 en la superficie). Las propiedades finales de adsorción no sólo dependen de la naturaleza de la amina (es decir, primaria, secundaria o terciaria) sino también de las cargas de los grupos en la superficie donde las aminas tienen acceso (Qian *et al.*, 2014). En la Figura 7 se muestra la inserción de aminas en la superficie de una sílice.

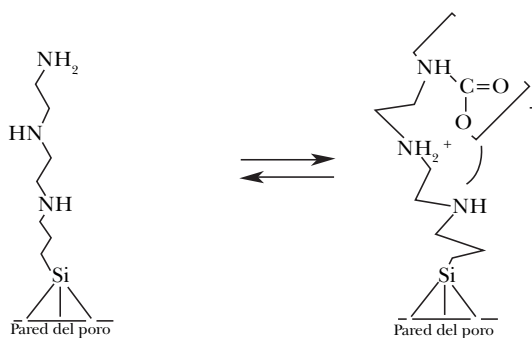


Figura 7. Mecanismo de adsorción de sílice funcionalizado.

5.1.2 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos (silicatos) metaestables con topologías definidas que generan una red intracristalina de cavidades y canales con una química rica de superficie, dependiendo principalmente de la relación Si/Al y la naturaleza de los cationes intercambiables. De hecho, los cationes en las zeolitas pueden comportarse como sitios ácidos de Lewis, mientras que aniones cerca de los cationes podrían actuar como sitios básicos de Bronsted/Lewis, y los grupos silano pueden comportarse como sitios ácidos de Bronsted. Las propiedades de adsorción de CO_2 en las zeolitas están fuertemente influenciadas por su topología mediante la regulación a nivel local de las interacciones de la energía, lo cual es promovida en algunos casos por el tamaño, la forma, el agrupamiento y los efectos de segregación. El efecto de la topología de la zeolita no suele ser sencillo, ya que la mayoría de las zeolitas difícilmente pueden ser sintetizadas en forma de sílice pura o en composiciones similares (es decir, de Si/Al en similares proporciones y cantidades de cationes) que permitan una comparación adecuada (Zelenak *et al.*, 2008; Heydari *et al.*, 2011).

5.1.3 Estructuras organometálicas

En las últimas dos décadas, una clase nueva de materiales porosos o MOFs han surgido y son exhaustivamente investigados. Los MOF se componen de nodos que contienen metal, los cuales están unidos por puentes de ligandos orgánicos adheridos principalmente a través de enlaces de coordinaciones fuertes. Los MOF tienen estructuras geométricamente y cristalográficamente ordenadas. En la mayoría de los casos, estas estructuras son lo suficientemente robustas como para permitir la eliminación de la especie alojada resultante de la porosidad permanente. La cristalinidad de los MOF también permite la caracterización estructural precisa por métodos de difracción, lo que facilita su diseño racional y la formulación de las relaciones estructura-función. Los MOF puede ser diseñados y sintetizados conceptualmente como bloques de construcción, los cuales se unen para formar una red, como se muestra en la Figura 8 (Jian *et al.*, 2011).

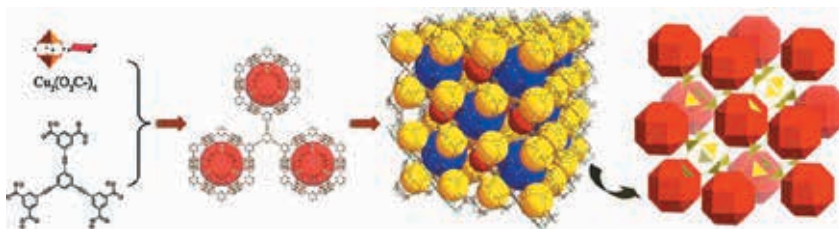


Figura 8. Construcción de un MOF diseñado desde el nodo y la reducción de ligando orgánico a la unidad de edificio supramolecular y luego a la estructura de tres dimensiones con poros que contienen un metal. La última imagen destaca el conjunto geométrico de la estructura con los ligandos y las jaulas poliédricas que actúan como tres (amarillos) y veinticuatro nodos conectados (rojos), respectivamente (Jian *et al.*, 2011).

Como resultado, las estructuras y propiedades de los MOFs pueden diseñarse y afinarse sistemáticamente por la elección juiciosa de bloques de construcción. Además del pre-diseño en la síntesis, modificaciones post-síntesis también se han utilizado con éxito en la sintonía de las propiedades de los poros de los MOFs. Esta capacidad de ajuste notable y fácil es bastante diferente de la de los materiales porosos tradicionales, como zeolitas y carbón activado (Heydari *et al.*, 2011). Se permite la optimización fácil de la estructura de poros, funciones de superficie y otras propiedades para aplicaciones específicas como material poroso. La adsorción de CO₂ en MOF es impulsada por la topología de los soportes como las zeolitas, así como por la química de la superficie, las fuerzas de Van der Waals y las interacciones dipolo-cuadrupolo en los poros y cavidades. A diferencia de las zeolitas, la química de la superficie de los MOF ofrece a priori más oportunidades para la

generación de sitios de adsorción mediante la regulación de la naturaleza de los grupos funcionales pendientes en los ligandos, la naturaleza de las agrupaciones de metal y la relativa flexibilidad del soporte para promover las interacciones de cooperación intermoleculares (Klinthong *et al.*, 2013).

6. DESARROLLO EN LA INVESTIGACIÓN ACTUAL

El incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera durante el siglo pasado es posiblemente una de las causas que ha propiciado el aumento de la temperatura global. Una de las principales fuentes fijas que contribuye al incremento de este contaminante, con casi 43% del aporte total, son las plantas de generación de energía, debido al uso potencial de combustibles fósiles. Por lo tanto, nuestro país no es la excepción, y es por esta razón que dentro de las actividades en este grupo de investigación nos hemos dado a la tarea de buscar posibles tecnologías como las mencionadas en los puntos anteriores. La adsorción del CO₂ con aminas funcionalizadas sobre superficies sólidas es posiblemente una de las tecnologías que nos pueden ayudar a aumentar la capacidad de adsorción de CO₂ debido a sus grandes áreas superficiales, así como a la disminución de consumo energético durante el proceso de desorción, ya que se cree que es posible reducir con ese tipo de tecnología uno de los principales problemas presentes en la absorción química, la cual es la cantidad de energía que se requiere para hacer reversible la absorción. La sílice mesoporosa en particular, ha sido muy popular como un sólido para inmovilizar aminas funcionales. Tales sílices tienen grandes áreas superficiales, poros en intervalos nanométricos, una buena química, así como estabilidad mecánica y capacidades caloríficas relativamente bajas. Estas características se ven mejoradas cuando existe un ordenamiento de los poros en las sílices mesoporosas ordenadas (por sus siglas en inglés: OMS, organized mesoporous silica), aumentando además los sitios activos para un mayor anclaje de grupos aminos y, con esto, una mayor captura de CO₂. En el presente trabajo nos damos a la tarea de estudiar la funcionalización de una amina primaria sobre las superficies de materiales sólidos como la sílice mesoporosa convencional (SM60) y la OMS.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1 Materiales

Ácido clorhídrico (HCl, 35 wt) y tolueno (ACS reagent grader) fueron obtenidos de Fermont. (3-Aminopropil) trietoxisilano [APTES, ≥ 98%], tetrametil ortosili-

cato (TMOS, 98%) y Pluronic P123® (PEG-PPG-PEG, MW=5800) fueron obtenidos de Aldrich. La sílice 60 (0.04-0.063mm) fue obtenida de Macherey-Nagel.

7.2 Síntesis y funcionalización de la OMS

La OMS fue sintetizada de acuerdo con el método conocido (Guerrero *et al.*, 2009; De Sousa *et al.*, 2013). La funcionalización de los dos materiales mesoporosos fue llevada a cabo en las mismas condiciones, en donde se pesó 1 g del material previamente secado a 120 °C, el cual fue depositado en un recipiente bajo atmósfera de nitrógeno (todo el proceso de funcionalización es llevado bajo atmósfera de nitrógeno). Posteriormente, se agregaron 100 mL de tolueno anhidro y se puso en agitación el sistema. Una vez agregado el tolueno, se agregaron 200 µL de la amina primaria, en este caso 3-aminopropiltriétoxilano. Se deja en agitación el sistema durante 24 h y, posterior a este tiempo, se filtra y se lava con etanol. Se deja secar el sólido en polvo a 35 °C durante 24 h.

7.3 Pruebas analíticas

El grado de saturación de la amina en los materiales mesoporosos se determinó por la combustión elemental usando un equipo Vario Micro Cube. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se adquirieron en un microscopio JEOL JSM-6510LV operado a 20 kV. Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron utilizando un analizador térmico Netzsch, Jupiter STA modelo 449 F3 con un intervalo de temperatura a partir de la temperatura ambiente hasta 150 °C a una velocidad de 1°C/min.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los materiales mesoporosos fueron funcionalizados con diferentes cargas de amina. La concentración de amina fue 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 y 2.0 mmeq. Estas muestras fueron analizadas por combustión elemental para determinar el porcentaje de concentración de nitrógeno. El análisis muestra que entre 1.6-2.0 mmeq no existe variación en la concentración, razón por la cual la concentración utilizada para efectuar los ensayos y evaluación para la captura de CO₂ fue de 1.6 mmeq. Los resultados muestran que el porcentaje de nitrógeno no es dependiente de la concentración de la carga de amina. La variación de nitrógeno es proporcionalmente relacionada con posibles sitios activos de la sílice mesoporosa utilizada (Kim *et al.*, 2007). La Tabla 1 muestra la diferente concentración de amina en sílices mesoporosas evaluadas.

Tabla 1
Porcentaje de concentración de nitrógeno debido a la presencia de amina en la sílice mesoporosa convencional (SM60) y mesoporosa ordenada (OMS), a través de la combustión elemental

Concentración de amina (mneq.)	Nombre del Material	Peso (mg)	N (%)	C (%)	H (%)
0.4	SMP60	1.5030	0.57	1.61	1.21
0.8	SMP60	1.5690	1.08	2.93	1.32
1.2	SMP60	1.4950	1.76	5.09	1.49
1.6	SMP60	1.4760	1.95	5.07	1.69
2.0	SMP60	1.5120	1.96	5.55	1.55
0.4	OMSP	1.6270	0.56	1.72	1.59
0.8	OMSP	1.4780	1.11	2.94	1.60
1.2	OMSP	1.5060	2.10	5.63	2.00
1.6	OMSP	1.5180	2.80	4.83	1.90
2.0	OMSP	1.4950	2.91	4.70	1.75

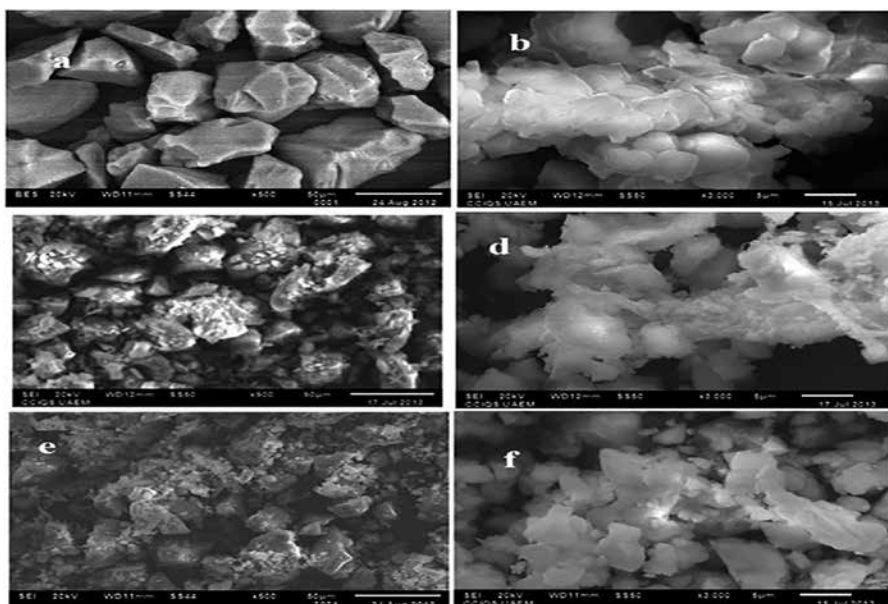


Figura 9. (a y b) Micrografía de la sílice convencional y mesoporosa ordenada antes de su funcionalización; éstas revelan la geometría típica de S60 y OMS. (c y d) muestran un cambio en la estructura de S60 y OMS debido al injerto de grupos amina; éste fue corroborado por el análisis de superficie, que muestra una disminución en el área de tamaño de poro y la superficie. (e y f) muestran el material funcionalizado con CO_2 adsorbido.

La Figura 10 (a y b) muestra las isotermas típicas de S60 y OMS, respectivamente. Las áreas superficiales y los diámetros de poro obtenido por el método BET para los materiales sin funcionalizar fueron de 489 m²/g y 6 nm para S60, mientras que los datos obtenidos para OMS fue de 800 m²/g y 14 nm, respectivamente. Para las muestras funcionalizadas, el área superficial obtenida por BET fue de 250 m²/g para S60 y 232 m²/g para el OMS. El diámetro de poro obtenido fue de 5,9 y 13,8 nm para S60 y OMS, respectivamente. Como se puede observar, el área superficial y el diámetro de poro de los materiales funcionalizados disminuyen debido el injerto de grupos amino.

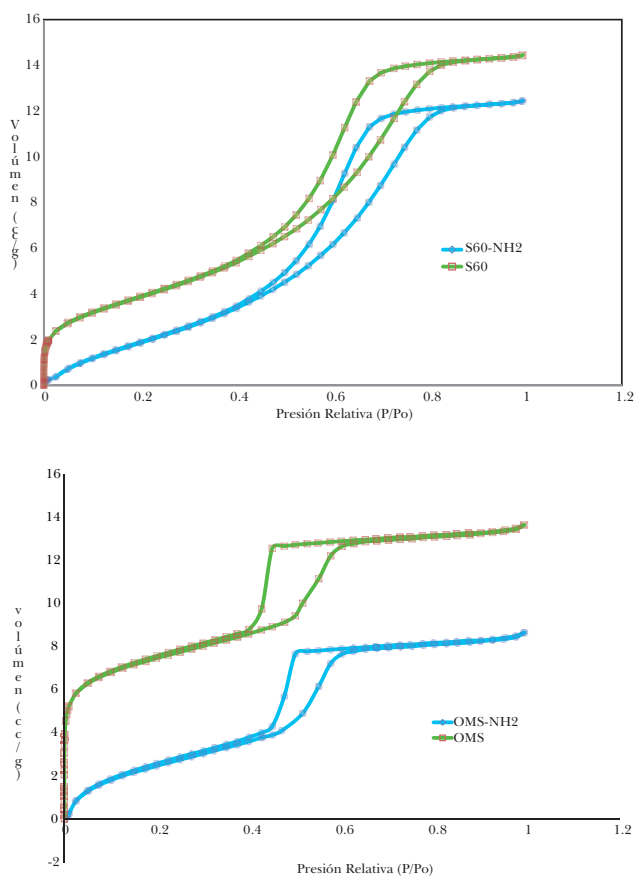


Figura 10. Isotherma típico para a) S60 y b) OMS.

El método analítico de termogravimetría fue utilizado para determinar el grado de adsorción de CO₂ en los materiales mesoporosos. El análisis revela que existe una pérdida de masa en un rango de temperatura de 40 a 50 °C, el cual se atribuye a la desorción de CO₂ presente en las muestras. El porcentaje adsorbido por gramo del material funcionalizado es de 200 mg/g para el OMS y 90 mg/g para el S60. Como se puede notar, el grado de absorción es incrementado conforme aumenta el número de sitios activos en el soporte funcionalizado.

CONCLUSIONES

En la actualidad existen diferentes procesos de combustión en los que se genera CO₂, originando mayor concentración de este gas de efecto invernadero en la atmósfera. Por esta razón es importante reducir estas concentraciones debido al uso de combustibles fósiles. El uso de aminas líquidas para capturar CO₂ genera varios inconvenientes, ya que se requieren equipos voluminosos y costosos, además de otros inconvenientes de operación e ineficiencia térmica. Los materiales funcionalizados con aminas primarias reducirían en varios aspectos los problemas que actualmente se tienen con las aminas líquidas, entre los cuales podemos mencionar la reducción del tamaño y número de equipos, la aplicación de menor energía para la desorción química del CO₂ comparado con la absorción química, entre otros. El uso de soportes mesoporosos ordenados provee un mayor número de sitios para la fijación de diferentes elementos que puedan usarse para la adsorción CO₂, ya que sus grandes áreas y tamaño de poros los hacen atractivos para soportar diferentes grupos reactivos. Podemos concluir que la tecnología con soportes sólidos funcionalizados son una gran opción para la captura de CO₂, así como su aplicación con otras tecnologías para diferentes aplicaciones. El CO₂ adsorbido en el material desarrollado puede servir para la producción de metano, lo cual lo hace totalmente atractivo para la investigación de energías alternativas, dándole una doble característica a este material, el cual no sólo cumpliría su objetivo principal de capturar CO₂, sino que, al mismo tiempo, serviría como almacenador de CO₂. El desarrollo de estos materiales aún es largo debido a su alta estabilidad térmica y su química moldeable. El alcance de este tipo de materiales es grande, ya que son capaces de modificarse para producir estructuras viables para diferentes aplicaciones.

REFERENCIAS

- Aziz, B.; Hedin, N. y Bacsik, Z. (2012). "Quantification of Chemisorption and Physisorption of Carbon Dioxide on Porous Silica Modified by Propylamines: Effect of Amine Density". *Microporous and Mesoporous Materials*, 159(0): 42-9.
- Bacsik, Z.; Ahlsten, N.; Ziadi, A.; Zhao, G.; García-Bennett, A. E.; Martín-Matute, B. *et al.* (2011). "Mechanisms and Kinetics for Sorption of CO₂ on Bicontinuous Mesoporous Silica Modified with N-propylamine". *Langmuir*, septiembre 6, 27(17): 11118-28.
- Bacsik, Z.; Atluri, R.; García-Bennett, A. E. y Hedin, N. (2010) "Temperature-Induced Uptake of CO₂ and Formation of Carbamates in Mesocaged Silica Modified with N-propylamines". *Langmuir*, (12): 10013-24.
- Bishnoi, S. y Rochelle, G. T. (2011). "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Piperazine: Reaction Kinetics, Mass Transfer and Solubility". *Chemical Engineering Science*, 55(22): 5531-43.
- Bruder, P.; Grimstvedt, A.; Mejdell, T. y Svendsen, H. F. (2011). "CO₂ Capture into Aqueous Solutions of Piperazine Activated 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol". *Chemical Engineering Science*, 66(23): 6193-8.
- De Sousa, F. F.; Oliveira, A. C.; Filho, J. M.; Pinheiro, G. S.; Giotto, M.; Barros, N. A. *et al.* (2013). "Metal Oxides Nanoparticles from Complexes on SBA-15 for Glycerol Conversion". *Chemical Engineering Journal*, 228(0): 442-8.
- Dugas, R. y Rochelle, G. (2009) "Absorption and Desorption Rates of Carbon Dioxide with Monoethanolamine and Piperazine". *Energy Procedia*, 1(1): 1163-9.
- Heischkamp, E. y Oeljeklaus, G. (2009). "Study on a Coal-Fired Power Plant with CO₂ Flue Gas Scrubbing". *Energy Procedia*, 1(1): 1019-25.
- Heydari-Gorji, A.; Yang, Y. y Sayari, A. (2011). "Effect of the Pore Length on CO₂ Adsorption over Amine-Modified Mesoporous Silicas". *Energy & Fuels*, 25(9): 4206-10.
- Li, J. R.; Ma, Y.; Colin McCarthy, M.; Sculley, J.; Yu, J.; Jeong, H. K.; Balbuena, P. y Hong- Zhou, H. C. (2011). "Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks". *Coordination Chemistry Reviews*, 1791-1823.
- Jing, Y.; Wei, L.; Wang, Y. y Yu, Y. (2014). "Synthesis, Characterization and CO₂ Capture of Mesoporous SBA-15 Adsorbents Functionalized with Melamine-Based and Acrylate-Based Amine Dendrimers". *Microporous and Mesoporous Materials*, 183(0): 124-33.
- Kim, J.; Jung, D.; Park, Y.; Kim, Y.; Moon, D. W. y Lee, T. G. (2007). "Quantitative Analysis of Surface Amine Groups on Plasma-Polymerized Ethylenediamine

- Films Using UV–Visible Spectroscopy Compared to Chemical Derivatization with FT-IR Spectroscopy, XPS and TOF-SIMS”. *Applied Surface Science*, 253(9): 4112-8.
- Klinthong, W.; Huang, C.-H. y Tan, C.-S. (2013). “CO₂ Capture by Mesoporous SBA-15 Grafted with 3- Aminopropyl Triethoxysilane in Supercritical Propane”. *Energy Procedia*, 37(0): 175-9.
- Morales, H.; Torres, C. y Muñoz, C. (2008). “Tecnologías de captura y secuestro de CO₂”. Chile: Pontificia Universidad Católica de Chile.
- Qian, L.; Ma, Z.; Ren, Y.; Shi, H.; Yue, B.; Feng, S. *et al.* (2014). “Investigation of la Promotion Mechanism on Ni/SBA-15 Catalysts in CH₄ Reforming with CO₂”. *Fuel*, 122(0): 47-53.
- Samanta, A.; Zhao, A.; Shimizu, G. K. H.; Sarkar, P. y Gupta, R. (2011). “Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents”. *A Review Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(4): 1438-63.
- Serna-Guerrero, R.; Da’na, E. y Sayari, A. (2008). “New Insights into the Interactions of CO₂ with Amine-Functionalized Silica”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(23): 9406-12.
- Freeman, S.; Dugas, R.; Van Wagener, D.; Nguyen, T. y Rochelle, G. (2010). “Carbon Dioxide Capture with Concentrated, Aqueous Piperazine”. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4: 119-24.
- Tomas Clarke (2010). “Carbon_cycle-cute_diagram”. Alemania. Recuperado de <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Carbon_cycle-cute_diagram.svg>.
- Varela Guerrero, V. y Shantz, D. F. (2009). “Amine-Functionalized Ordered Mesoporous Silica Transesterification Catalysts”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23): 10375-80.
- Venna, S. R. y Carreón, M. A. (2011). “Amino-Functionalized SAPO-34 Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation”. *Langmuir*, 27(6): 2888-94.
- Williams, J. J.; Wiersum, A. D.; Seaton, N. A. y Düren, T. (2010). “Effect of Surface Group Functionalization on the CO₂/N₂ Separation Properties of MCM-41: A Grand-Canonical Monte Carlo Simulation Study”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(43): 18538-47.
- Yan, X.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Yang, G. y Yan, Z. (2011). “Amine-Modified SBA-15: Effect of Pore Structure on the Performance for CO₂ Capture”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(6): 3220-6.
- Zelenak, V.; Badanicova, M.; Halamova, D.; Cejka, J.; Zukal, A.; Murafa, N. *et al.* (2008). “Amine-Modified Ordered Mesoporous Silica: Effect of Pore Size on Carbon Dioxide Capture”. *Chemical Engineering Journal*, 44(2): 336-42.
- Zelenak, V.; Halamova, D.; Gaberova, L.; Bloch, E. y Llewellyn, P. (2008). “Amine-Modified SBA-12 Mesoporous Silica for Carbon Dioxide Capture: Effect of

- Amine Basicity on Sorption Properties”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1-3): 358-64.
- Zhang, X.; Zheng, X.; Zhang, S.; Zhao, B. y Wu, W. (2012). “AM-TEPA Impregnated Disordered Mesoporous Silica as CO₂ Capture Adsorbent for Balanced Adsorption–Desorption Properties”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(46): 15163-9.
- Zhang, Z.; Ma, X.; Wang, D.; Song, C. y Wang, Y. (2012). “Development of Silica-Gel-Supported Polyethylenimine Sorbents for CO₂ Capture from Flue Gas”. *AIChE Journal*, 58(8): 2495-502.

La Ciencia de Materiales en la Facultad de Química-UAEM se terminó de editar el 24 de agosto de 2018, en Ediciones y Gráficos Eón, S.A. de C.V., Av. México-Coyoacán núm. 421, Col. Xoco, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, C.P. 03330. Tels.: 5604-1204 y 5688-9112, www.edicioneseon.com.mx. Corrección ortotipográfica: Departamento de Producción y Difusión Editorial.