



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Síntesis y funcionalización de nanomagnetita y su efecto en la
cinética de polimerización de estireno**

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestro en Nanotecnología
presentan:

María Irma Salazar Hernández

Dora Esthela Martínez Esparza

Asesora de Tesis:

Dra. Tania Ernestina Lara Cenicerros

Co-Asesor de Tesis:

Dr. José Bonilla Cruz

Apodaca, Nuevo León, Noviembre de 2017

RESUMEN

En este proyecto se sintetizaron nanopartículas tipo núcleo-coraza, en la que el núcleo está formado por partículas magnéticas Fe_3O_4 (magnetita, NPM) y la coraza es un polímero formado por poliestireno. La síntesis se llevó a cabo modificando la superficie de la partícula metálica mediante funcionalización con grupos nitroxidos (TEMPO), haciendo reaccionar la sal de Br-TEMPO con la magnetita. Se estudió el efecto del tipo y concentración de nanopartícula magnética en la cinética de polimerización de estireno: efecto de las NPM vírgenes y funcionalizadas. Se modificó el método de purificación de las NPM, y de acuerdo a lo reportado por Esquivel *et al.*, que reporta la obtención de una mezcla de magnetita y maguemita, en este trabajo de tesis se logró obtener solamente la fase de magnetita. Las nanopartículas de nanomagnetita son altamente cristalinas de forma globular con tamaños entre 8 y 18 nm, de acuerdo a los resultados de caracterización por STEM y HRTEM. Mientras que el tamaño de cristalita se encontró por el método de refinamiento de Rietveld en los 12 nm y 12.2 nm, para las NPM y NPMF, respectivamente, con lo cual se encuentra una alta correlación entre los resultados de HRTEM y XRD. En lo referente al efecto de la presencia de nanopartículas en la cinética de polimerización de estireno, se resalta un efecto positivo en acelerar la cinética de polimerización de estireno al agregar nanopartículas funcionales (NPMF) en particular al 1.0 % en peso.

AGRADECIMIENTOS

Mi profundo agradecimiento a la Dra. Tania Lara y al Dr. José Bonilla por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, agradezco la paciencia y apoyo incondicional a pesar de las adversidades para concluir este proyecto.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) Unidad Monterrey por las facilidades brindadas para este trabajo de Tesis.

A todo el grupo de trabajo del Advanced Functional Materials & Nanotechnology Group, en especial a al Dr. Elías Servín Hernández, Uriel Márquez y Diana E. García quienes de una u otra forma apoyaron en cada una de las fases de este proyecto.

Mi agradecimiento es también para la Universidad Tecnológica Santa Catarina que, mediante la gestión correspondiente lograron la obtención de la beca con la que fue posible entrar en este programa y concluir este nivel de maestría.

DEDICATORIA

Esta tesis la dedico a mi familia, mi esposo Juan Antonio, mis hijos Karla y Jared que, con su apoyo y tolerancia, sobre todo en cuestiones de tiempo, ayudaron a bien lograr esta etapa.

A mis padres Alejandra y Regino (+) que siempre me han apoyado a lo largo de toda mi carrera profesional.

María Irma Salazar Hernández

A Dios

Por haberme permitido llegar con bien en este proceso dando salud para lograr mis metas.

A mis hijas

Este trabajo lo dedico a mi familia, mis hijas Daniela Sofía y Katia Fernanda por su comprensión, ellas han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio. Gracias a ustedes las amo.

A mis Padres

Que con su cariño y dedicación han sido un pilar importante en mi vida por su incondicional apoyo.

Dora Esthela Martínez Esparza

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS	ii
DEDICATORIA	iii
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Magnetita.....	1
1.2 Síntesis de nanomagnetita	2
1.3 Tipos de estabilización de nanopartículas magnéticas (NPM)	5
1.4 Síntesis de materiales híbridos nanopartícula-polímero del tipo núcleo- coraza	7
1.5 Funcionalización de nanomagnetita usando sal de Br-TEMPO	8
1.6 Polimerización Radicálica Mediada por Nitróxidos (NMRP).....	9
CAPÍTULO 2	12
2. ANTECEDENTES	12
2.1 Hipótesis	14
2.2 Objetivo General.....	14
2.3 Objetivos Específicos	14
CAPÍTULO 3.....	15
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	15
Reactivos	15
3. 1 Material y Equipo.....	15
3.3 Síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄) (NPM).....	17
3.4 Funcionalización de las nanopartículas de magnetita: obtención de alcoxiamina híbrida (NMPF).....	19
CAPÍTULO 4	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	27
4.1.3 Sal de Bromhidrato de trietilamina (Br-TEA)	30
4.2 Análisis Termo Gravimétrico (TGA)	33
CAPÍTULO 5	48
CONCLUSIONES	48
ANEXO	49
DATOS CINÉTICOS.....	49
Cinética con 0.1% de NPMF a temperatura de 125°C.....	49
Cinética con 1% de ST a temperatura de 125°C.....	49
Polimerización de estireno a 12°C.....	49
Polimerización de NPM 0.1% con ST	50
Polimerización de NPM 1% con ST	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la magnetita (Fe_3O_4).....	2
Figura 2	6
Figura 3. Funcionalización de nanomagnetita usando sal de Br-TEMPO.....	9
Figura 4. Mecanismo de reacción vía NMRP.....	11
Figura 5. Reacción de obtención de magnetita Fe_3O_4	; Err
or! Marcador no definido.	
Figura 6. Obtención de NPM	; Err
or! Marcador no definido.	
Figura 7. Lavado de NPM	; Err
or! Marcador no definido.	
Figura 8. Eliminación de surfactantes de las NPM	; Err
or! Marcador no definido.	
Figura 9. Reacción de funcionalización de la magnetita con sal de Br-TEMPO	; Err
or! Marcador no definido.	
Figura 10. Funcionalización de NPM	; Err
or! Marcador no definido.	
Figura 11. Recuperación de sal de bromhidrato de etilenamina.	; Err
or! Marcador no definido.	
Figura 12. Polimerización de las partículas de NPM (alcoxilamina)	; Err
or! Marcador no definido.	
Figura 13. Destilación de estireno	; Err
or! Marcador no definido.	
Figura 14. Polimerización de NPMF a 125°C	; Err
or! Marcador no definido.	

Figura 15. NPMF/poliestireno	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 16. Separación del polímero injertado	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 17. Espectro NPM.....	37
Figura 18 Identificación de fases a) Fase obtenida, b) Base de datos de NPM	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 19. NPMF	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 20. Difractograma NPMF	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 21. Espectro comparativo IR	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 22. Tamaño de cristallita	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 23. FT-IR Sal de bromhidrato de etilenamina	30
Figura 24. TGA NPM y NPMF	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 25. Injerto de PS en NPMF	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 26. Polimerización de NPM	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	
Figura 27. Patrón de difracción A), B), C).....	41
Figura 28. TEM Magnetita	42
Figura 29. DLS NPM y NPMF	
.....	¡Err
or! Marcador no definido.	

Figura 30. FT-IR NPM y NPMF con injerto de PS 31

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Magnetita

Es un mineral de hierro que forma parte de un grupo de minerales llamados óxidos; usualmente la magnetita puede ser identificada por su propiedad de magnetismo, y por su color oscuro. Debe su nombre de la ciudad griega de Magnesia. No es muy abundante, pero puede encontrarse en diferentes tipos de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, hasta en algunos meteoritos. La mayoría de las rocas ígneas que se forman en las profundidades contienen una pequeña cantidad de cristales de magnetita. La magnetita también puede encontrarse en las rocas metamórficas que se formaron de las rocas sedimentarias ricas en hierro. En la antigüedad se la conocía como piedra imán.

El efecto del campo magnético sobre la magnetita es consecuencia de un flujo de electrones, y su propiedad de magnetismo se debe a un fenómeno de ferrimagnetismo: los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados, por interacciones antiferromagnéticas, pero de forma que en cada celda unidad resulta un momento magnético no compensado. La suma de estos momentos magnéticos no compensados, fuertemente acoplados entre sí, es la responsable de que la magnetita se comporte como un imán.

Químicamente la magnetita (Fe_3O_4) es un óxido de hierro mixto ($\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}_2\text{O}_4$), su composición molar corresponde a un 27% de oxígeno y un 72% de hierro. Cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras con una estructura tipo espinela. Su relación estequiométrica de cationes puede expresarse de la forma $\text{Fe}^{+3}(\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3})\text{O}_4$ (Figura 1).[1-2]

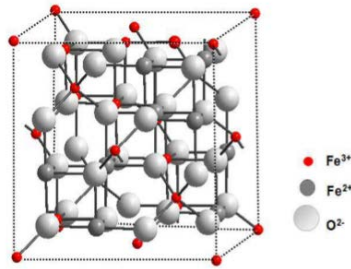


Figura 1. Estructura de la magnetita (Fe_3O_4).

Existen otros óxidos de hierro, de la familia de las espinelas, que difieren en su estructura celda unitaria, se presenta en la Figura 2, a la hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

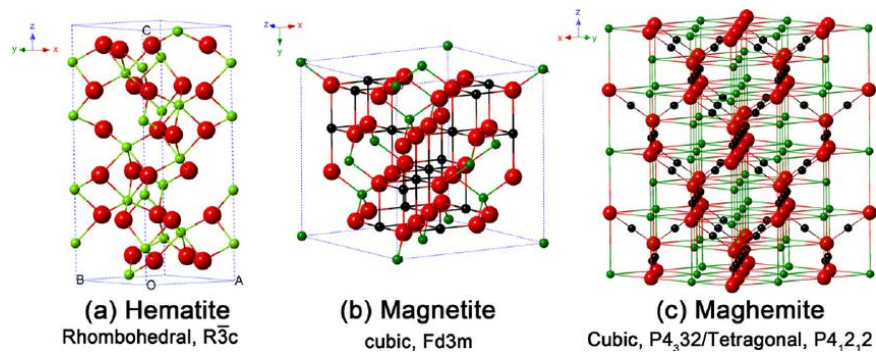


Figura 2. Estructura de la hematita, magnetita y maghemita.

1.2 Síntesis de nanomagnetita

Las nanopartículas de óxidos de hierro con propiedad de superparamagnetismo, ofrecen atractivas soluciones para aplicaciones en el área biomédica, debido a sus propiedades magnéticas y tamaño, pueden ser usadas en quimioterapia, radioterapia y tratamiento de tumores por hipertermia. [3-5] Para estas aplicaciones las nanopartículas magnéticas deben ser recubiertas para evitar aglomeraciones y permitir el anclaje de drogas u otras moléculas capaces de reconocer células malignas.

Existen muchos métodos de síntesis para la preparación de nanopartículas de óxido de hierro, [6]. Algunos autores han demostrado que la precipitación en microemulsión inversa es un método adecuado para la síntesis de nanopartículas con diámetros menores a 10 nm y una distribución estrecha de tamaño de partícula. [7-10] En este tipo de método sintético se resalta el hecho de que el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas ocurren dentro de las micelas hinchadas (gotas estabilizadas por surfactante), es decir, las micelas actúan como nanoreactores en la preparación de las nanopartículas.

Otra de las formas de obtención de nanopartículas de óxidos de hierro es por precipitación a partir de una disolución que contenga cationes de hierro. En estos procesos, la fase de nucleación se ve seguida de una fase de crecimiento. Para la obtención de nanocristales es necesario que la fase de nucleación sea rápida, y la de crecimiento debe ser lo más corta posible. La gran mayoría de las técnicas de síntesis de nanopartículas de magnetita hasta la fecha se preparan mediante alguna variación de la técnica de coprecipitación acuosa.

Las nanopartículas de Fe_3O_4 se pueden sintetizar de varias maneras: coprecipitación de una solución acuosa de iones ferrosos y férricos mediante el uso de una base, vía sol-gel, procesos sonoquímicos, métodos coloidales, vía no acuosa, reacción de pirólisis, etc. [11-13]

La magnetita precipita a partir de una disolución acuosa básica de sales de hierro (II) y hierro (III). A pesar de que se puede ejercer cierto control en el tamaño y la composición de las partículas modificando la naturaleza y la relación entre las sales férricas/ferrosas (por ejemplo, empleando cloruros), o variando parámetros de la reacción (como el pH, el tipo de agitación o la temperatura), los procesos de coprecipitación normalmente dan como resultado suspensiones de nanopartículas polidispersas debido a la gran tendencia a formar aglomerados.

Independientemente de la aplicación en el campo de la medicina, las nanopartículas magnéticas (NPM) empleadas deben tener las siguientes características: no sedimentarse, tamaño pequeño y uniforme, comportamiento superparamagnético y no tóxico. Además deben ser biocompatibles con el fin de evitar la formación de aglomeraciones, cambios en la geometría y la biodegradación cuando se exponen a un sistema biológico [14].

Los usos de las nanopartículas magnéticas resultan muy interesantes para los investigadores en una gran variedad de disciplinas como son; biotecnología/biomedicina, imágenes de resonancia magnética, almacenamiento de datos y recuperación ambiental. Los tipos de nanopartículas magnéticas más importantes al nivel de aplicación son las nanopartículas metálicas y los óxidos metálicos; en el grupo de las nanopartículas metálicas se consideran el Fe, Co y Ni, y en el grupo de óxidos metálicos el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 , éstas últimas las más estudiadas. El éxito de su aplicación depende en gran medida de la estabilidad de las partículas a lo largo del tiempo en un amplio rango de condiciones.

Las nanopartículas de magnetita en medicina clínica son de interés; con un recubrimiento superficial adecuado, estas nanopartículas magnéticas pueden dispersarse en agua, formando suspensiones a base de agua. La suspensión puede interactuar con un campo magnético externo y ser posicionado en un área específica, lo que facilita la proyección de imagen de resonancia magnética para diagnóstico médico y cáncer, [12].

Las nanopartículas magnéticas deben tener las siguientes características: no sedimentarse, tamaño pequeño y uniforme, comportamiento superparamagnético y no tóxico. Además, deben ser biocompatibles con el fin de evitar la formación de aglomeraciones, cambios en la geometría y la biodegradación cuando se exponen a un sistema biológico.

1.3 Tipos de estabilización de nanopartículas magnéticas (NPM)

Las nanopartículas magnéticas tienden a aglomerarse cuando se encuentran en un fluido ya que se ven fuertemente afectadas por el movimiento browniano, continuamente colisionan unas con otras y solo permanecerán como partículas individuales, si esas colisiones no resultan en asociaciones permanentes. Es por ello que se deben estabilizar para evitar aglomeraciones que pueden influir al momento de aplicarse en la síntesis de fluidos ferromagnéticos, motivo por el cual es utilizada la estabilización; electrostática y estérica.

La estabilización estérica es el método más viable debido a que proporciona sistemas más estables termodinámicamente y biocompatibles, lo que permite sintetizar materiales híbridos nanopartícula-polímero (núcleo-coraza) para su uso potencial en diversas aplicaciones.

La estabilización electrostática se basa en fuerzas de repulsión coulombicas, las partículas adquieren una carga eléctrica superficial, positiva o negativa, que hace que se repelan cuando se acercan, debido a que la superficie de las nanopartículas puede adquirir una carga superficial, la cual en algunos casos se encuentra relacionada con las características fisicoquímicas del medio y puede ser contrarrestada con iones disueltos presentes en el medio de dispersión, formando la doble capa eléctrica. Esta a su vez, puede interactuar con las dobles capas de otras partículas en suspensión, creando repulsión de largo alcance por interacciones coulombicas, que pueden ser mayores en magnitud a la atracción por fuerzas de dispersión.

La estabilización estérica se basa en un recubrimiento con moléculas orgánicas, surfactantes o polímeros (moléculas superficialmente activas) las cuales, por sí mismas, impiden su acercamiento. Los homopolímeros (polímeros constituidos por unidades idénticas de monómeros) pueden ser usados en la estabilización de nanopartículas magnéticas con alguna efectividad, sobre todo si tienen afinidad por la superficie de la partícula. Los mejores estabilizadores estéricos están

conformados por cadenas poliméricas, donde dos homopolímeros diferentes se encuentran enlazados, uno de ellos es muy afín a la superficie de la partícula, altamente insoluble en el medio de dispersión y actúa como segmento de anclaje a la partícula del otro componente del “polímero compuesto”, el cual es soluble en el medio de dispersión y directamente responsable de la estabilización. Esta cadena soluble se proyecta lejos de la superficie de la partícula dispersa hacia la disolución, de tal modo que durante un acercamiento de las partículas por efecto de la difusión, se repelen entre sí debido al incremento en la energía libre resultante del solapamiento de las cadenas poliméricas. Esta repulsión también puede entenderse como el incremento de la presión osmótica en la solución que se encuentra entre las dos partículas recubiertas con el polímero estabilizante cuando se acercan significativamente, donde el segmento de polímero que actúa como ancla del resto de la cadena evita que cuando dos partículas se acerquen, se de la desorción del polímero para liberar la tensión generada. La tensión puede aun relajarse por el movimiento lateral de las cadenas estabilizantes para alejarse lo mayormente posible. Para que la estabilidad estérica sea óptima, las partículas deben estar completamente recubiertas por el polímero, de tal manera que las cadenas estabilizantes no puedan movilizarse lejos del sitio de interacción y también evitar que se cree enlaces entre partículas, con las cadenas poliméricas actuando de puente, induciendo la floculación. De este modo, la única manera de relajar la tensión generada por el acercamiento de las cadenas estabilizantes es el alejamiento de las partículas “recubiertas” [13]. (Figura 3)

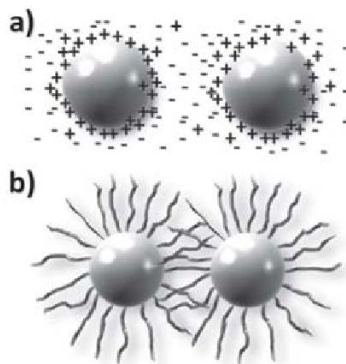


Figura 3.Tipos de estabilización de nanopartículas a) electrostática b)estérica.

1.4 Síntesis de materiales híbridos nanopartícula-polímero del tipo núcleo-coraza

Los materiales híbridos del tipo nanopartícula (núcleo-coraza) con propiedades magnéticas, han sido estudiados ampliamente desde principios de los 90's, debido a la gran gama de propiedades magnéticas, térmicas, eléctricas, ópticas y mecánicas que poseen. Actualmente la síntesis de materiales híbridos de nanopartículas magnéticas es una línea de investigación científica de gran relevancia, en virtud de sus potenciales aplicaciones en el campo de la bioingeniería y biomedicina. [14]

En el campo de la bioingeniería son empleados como tintas magnéticas, estabilizadores de autos, sellos magnéticos en motores, instrumentos para memoria óptica, unidades de refrigeración magnética, etc.

En biomedicina se utilizan con frecuencia en el diagnóstico biomédico para detectar enfermedades y pueden ser utilizadas no solo "*in vitro*" sino también "*in vivo*" para aplicaciones terapéuticas, en resonancia magnética, entrega selectiva de fármacos e hipertermia.

Estos materiales híbridos del tipo núcleo-coraza han sido sintetizados mediante polimerización por radicales libres (FRP, por sus siglas en inglés), utilizando diferentes iniciadores de radicales (compuestos orgánicos del tipo peróxido y azo), este método presenta la desventaja de que el polímero resultante exhibe polidispersidad (PDI) muy amplias, es decir, no todas las cadenas de polímero poseen la misma longitud, lo cual forma una distribución de longitudes y de pesos de cadenas muy amplia. Otro método es la polimerización "viviente" (aniónica), en la cual es posible obtener polímeros monodispersos PDI cercanos a 1. Este método es muy sensible a impurezas, trazas de oxígeno y agua, además de un alto costo a nivel comercial.

En 2007, Bonilla et al.[15-16] realizaron por primera vez la funcionalización de nanopartículas de sílica (NPSiO₂) con grupos TEMPO empleando sales de oxoamonio, para posteriormente sintetizar exitosamente copolímeros de

poli(estireno-co-anhídrido maléico) sobre la superficie de las NPSiO_2 funcionalizadas, de tal manera que reporta una ruta viable para obtención de nanohíbridos del tipo núcleo-coraza. Tomando en cuenta el trabajo reportado en el grupo de investigación, en esta tesis de maestría se buscó utilizar la misma química de reacción reportada para funcionalizar las nanopartículas de magnetita (NPM) y posteriormente crecer injertos controlados de poliestireno.

1.5 Funcionalización de nanomagnetita usando sal de Br-TEMPO

Los nitroxidos son radicales libres estables y se adquieren comercialmente, el más estudiado es el TEMPO (2,2,6,6, tetrametil-1- piperidinil-1-oxil). Los radicales nitroxido en presencia de un contra-ión específico (p. ej. un halógeno) produce sales de oxoamonio [17] (SO). Las SO (halógeno-nitroxido) se utilizan como agentes oxidantes de alcoholes primarios y secundarios para generar aldehídos y cetonas, respectivamente [18]; sin embargo, en presencia de una base (p. ej. trietilamina, Et_3N), la química de oxidación cambia radicalmente a una química de funcionalización.

Bonilla *et. al.*, [15-16], propone la química de funcionalización de nanopartículas de sílice NPSi empleando sales de oxoamonio, detalla un mecanismo para funcionalizar los grupos hidroxilo (-OH) de la superficie de las nanopartículas de sílice. En este trabajo, como ya se mencionó, se decide tomar esta ruta de síntesis para funcionalizar magnetita por el mismo mecanismo.

En esta reacción los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la magnetita son sitios potenciales de funcionalización. En la reacción, la disociación de la sal de Br-TEMPO en la disolución, produce un radical de bromo; éste atrapa al protón del grupo hidroxilo formando ácido bromhídrico. El ácido bromhídrico formado durante la funcionalización es captado por la trietilamina (Et_3N), formando una sal de bromohidrato (Et_3NHBr), la identificación de esta sal puede considerarse una prueba directa de que la reacción se lleva a cabo satisfactoriamente.

La Figura 4 muestra de forma esquemática la síntesis de funcionalización de las nanopartículas de magnetita con la sal de Br-TEMPO, para la obtención de una alcoxiamina híbrida.

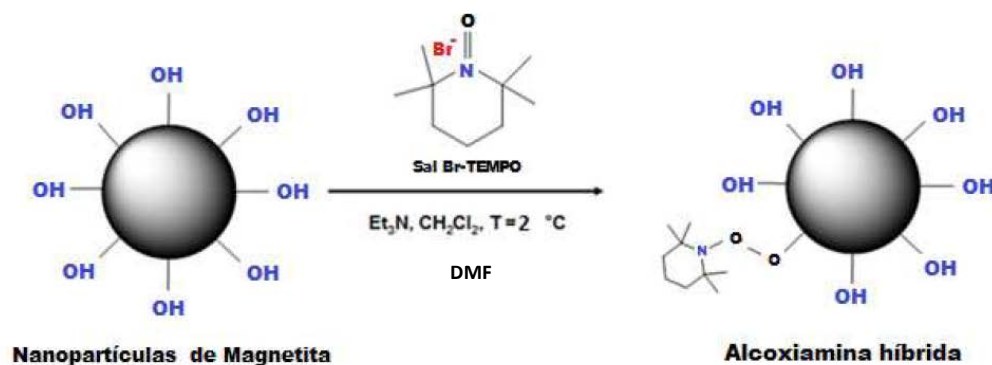


Figura 4. Funcionalización de nanomagnetita (NPM) usando sal de Br-TEMPO.

1.6 Polimerización Radicálica Mediada por Nitróxidos (NMRP)

En forma general la producción de polímeros se lleva por proceso de polimerización por radicales libre (PRL; Odian, 2004), [18]. Este tipo de polimerización involucra tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación. La etapa de iniciación la forma un radical primario. Enseguida se inicia la propagación por la adición en cadena de moléculas de monómero, una vez que se ha obtenido un tamaño considerable en las cadenas puede sobrevenir la combinación de dos radicales en crecimiento, formando un “polímero muerto”. Esta terminación de cadenas es irreversible en las PRL; si se retardara o se eliminara completamente, sería posible conservar la reactividad de las cadenas y tener polímeros “vivos”. En 1956, Szwarc propuso por primera vez la idea de polimerización viviente con respecto a la polimerización aniónica. Posteriormente, Webster basado en los estudios de Szwarc, definiría los principios o requerimientos de la polimerización viviente, algunos de ellos son; el peso molecular promedio en número (M_n), debe aumentar linealmente con la conversión. La concentración de cadenas poliméricas debe permanecer constante durante la reacción de polimerización, La dispersidad de pesos moleculares, PDI, debe permanecer baja.

En sus inicios, Szwarc obtuvo poliestireno con baja dispersidad y comprobó el carácter viviente de la cadena con la adición de más estireno produciendo un homopolímero de mayor peso molecular, y la obtención de un copolímero al adicionar un segundo monómero como isopreno. [19]

Los trabajos sobre la polimerización de NMRP por Moad, Rizzardo y Solomon (1982) [20], indican que las ventajas de las NMRP se haya en sus características de simplicidad y compatibilidad con el monómero, y la pureza de polímero. El mecanismo de la polimerización se inicia con el rompimiento homolítico de una alcoxiamina, ésta cuenta grupo aminoxilo ($R_1R_2NOR_3$), lo cual genera un radical iniciador y uno mediador estable. En el punto de la disociación del compuesto iniciador, las concentraciones del radical persistente y las del iniciador son iguales. En las etapas iniciales de la reacción ocurre terminación irreversible entre los radicales propagadores y los iniciadores, generando pequeñas cantidades de moléculas de bajo peso molecular. El radical, estable por naturaleza, no sufre acoplamiento, lo cual lleva a un pequeño exceso en la concentración del radical persistente con respecto al propagador. Este proceso desplaza efectivamente el equilibrio hacia la desactivación y una reducción en el acoplamiento bimolecular irreversible. Este fenómeno se conoce como el efecto del radical persistente (PRE; Tang, Fukuda y Matyjaszewski, 2006).[21]

El mecanismo de reacción mediante NMRP se muestra en la Figura 5, los radicales nítróxido reaccionan rápidamente con radicales monoméricos, diméricos o en general con radicales propagantes ($P_n\bullet$, $P_m\bullet$) para producir especies durmientes (P_n-N) mediante una constante de velocidad de reacción k_d (desactivación). En estos sistemas el valor de la constante de propagación (k_p) es varios órdenes de magnitud menor que la constante de desactivación: $k_d \gg k_p$, permitiendo que una cadena activa (propagante) interrumpa temporalmente su crecimiento mientras permanece “dormida”, por tanto, los radicales propagantes sólo aparecen en cortos períodos de tiempo antes de combinarse con los radicales

persistentes. La activación de las especies durmientes (bajo una constante de velocidad de activación, (k_a), produce de nuevo radicales persistentes ($N\bullet$) y especies propagantes ($P_n\bullet$, $P_m\bullet$). A estas últimas se les adicionan unidades monoméricas hasta que ocurre un nuevo ciclo de desactivación temporal o eventualmente terminan en forma irreversible por mecanismos de terminación por combinación (P_{n+m}).

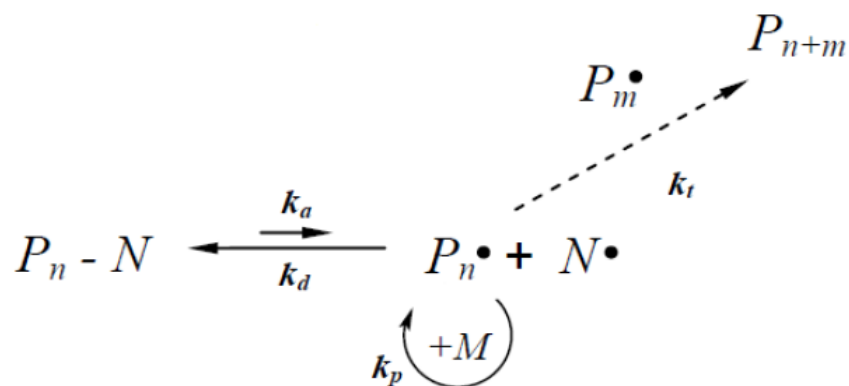


Figura 5. Mecanismo de reacción vía NMRP.

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

En el año 2001, S. A. Gómez-Lopera, R. C. Plaza, and A. V. Delgado¹ *et al.*, [22] polimerizaron magnetita con un polímero biodegradable el poli(DL-lactido) por una técnica llamada doble emulsión, obteniendo partículas coloidales cuyo campo magnético es útil en sistemas de entrega de medicamentos, la reacción se llevó a cabo a partir de la cristalización de un gel de hidróxido ferroso amorfo. El método para la obtención de magnetita coloidal fue propuesto originalmente por Sugimoto y Matijevi'c.

En el año 2002, Shoun Sun and Hao Zeng *et al.*, [23] sintetizaron partículas de nanomagnetita a partir de acetilacetato de hierro, éter fenilo y 1,2-hexanediol, ácido oleico y oleylamine a alta temperatura y en atmósfera de nitrógeno. La síntesis se llevó a alta temperatura 265°C, obteniendo partículas de magnetita monodispersa y tamaño de partícula de 4 nm. Aumentó el tamaño de partícula mediante un crecimiento mediado por semillas; este método consiste en mezclar nanopartículas de cierto tamaño con partículas de Fe en presencia de alcohol estearílico, ácido oleico y oleylamine lo que dio como producto nanopartículas de Fe₃O₄ de 12 nm.

Por su parte, Matsuno *et al.*, [24] en 2004 sintetizaron nanocompuestos de nanopartículas de magnetita-g-poliestireno (NPM-g-PST) y magnetita-g-polivinilpiridina (NPM-g-PVP). Sintetizaron una alcoxiamina híbrida conteniendo grupos fósforo, los cuales sirvieron como grupos de anclaje en las NPM. La polimerización la llevó a cabo vía polimerización por radicales mediada por nitróxidos, lo cual dio injertos controlados en la superficie de la nanopartícula de magnetita.

En el año 2008, Liu *et al.*, [25] desarrollaron un método simple de solvotermal para preparar microesferas de magnetita del solo-cristal para posibles aplicaciones en los campos biológicos. La síntesis de solvotermal simple y procesos hidrotermales se propusieron para sintetizar microcristales de magnetita (Fe_3O_4) con una morfología octaédrica.

Partículas de magnetita nanoestructuradas fueron sintetizadas por una vía de solvotermal utilizando etilendiamina como solvente y agente reductor. La morfología y estructura fueron caracterizadas mediante difracción de rayos x, espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de transmisión. Xian-Ming Liu y Jang-Kyo Kim estudiaron los efectos del surfactante en las nanopartículas de Fe_3O_4 , demostrando, mediante FT-IR que las moléculas de surfactante están unidas a la superficie de las nanopartículas.

En el 2009, Babu *et al.*, [26] estudiaron la superficie iniciada por polimerización radical controlada, crecieron injertos de metacrilato de bencilo y de copolímeros de poliestireno-*b*-metacrilato de metilo sobre la superficie de nanopartículas de magnetita, sin el uso de un iniciador en la disolución. Los autores encontraron que la densidad de injerto se relaciona con la cinética de polimerización.

Chen *et al.* en el 2010 [27] sintetizaron y midieron las propiedades magnéticas de un nanocompuesto basado en nanopartículas de magnetita. Funcionalizaron vía química de nitróxido la superficie de las nanopartículas de magnetita, para hacer crecer injertos controlados de polivinilpiridina.

Los autores Matsuno *et al.*, [28] Hartmann *et al.*, [29] Babu *et al.*, [30] reportaron que la polimerización radical controlada vía química de nitróxidos es un método de síntesis viable para la obtención de materiales híbridos del tipo nano magnetita-polímero (núcleo-coraza), obtuvieron injertos controlados de polímero de poliestireno y polivinilpiridina sobre la superficie de la magnetita.

Una ruta de síntesis de las NPM se ha llevado a cabo por precipitación en microemulsión bicontinua propuesta por Esquivel J. *et al.* [31], el producto obtenido, las nanopartículas magnéticas consistieron en una mezcla de magnetita y maguemitita, con el fin de mejorar este proceso se harán algunas modificaciones siguiendo la ruta propuesta por el equipo de trabajo.

2.1 Hipótesis

Es factible la funcionalización de nanopartículas de magnetita mediante el uso de sales de oxoamonio (Br-TEMPO) para la obtención de una alcoxiamina híbrida que permitirá la obtención de nanopartículas magnéticas del tipo núcleo-coraza. Al mismo tiempo, las nanopartículas sin funcionalizar (NPM) y funcionalizadas (NPMF) tendrán un efecto importante en la cinética de polimerización de estireno.

2.2 Objetivo General

Síntesis y funcionalización de nanomagnetita y la determinación de su efecto sobre la cinética de polimerización de estireno.

2.3 Objetivos Específicos

- Síntesis de nanopartículas de magnetita.
- Funcionalización de las partículas de magnetita con grupos nitróxido.
- Estudio cinético de la polimerización de estireno en presencia de NPM y NPMF.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la síntesis de nanopartículas magnéticas (NPM), las cuales fueron caracterizada por DRX, así como su posterior funcionalización de la superficie con grupos nitróxido utilizando Br-TEMPO para formar una alcoxiamina híbrida. Las NPM funcionalizadas (NPMF) fueron caracterizadas por DRX y TGA para corroborar la formación de la alcoxiamina híbrida en la superficie de las NPM. Finalmente, se realizaron cinéticas de polimerización de monómero de estireno por medio de la técnica de dilatometría para obtener las curvas cinéticas correspondientes. Los materiales híbridos obtenidos fueron caracterizados por IR, para comprobar la obtención de polímero de poliestireno (PS) en presencia de NPM y NPMF.

Reactivos

Cloruro de hierro (II) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cloruro de hierro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amonio (NH_4OH), metilmetacrilato (MMA), bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB), bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), metanol (CH_3OH), bromo (Br_2 , 99.99%, $M_n = 159.82 \text{ g/gmol}$), monómero de estireno (St, $\geq 99\%$), trietilamina. Todos los reactivos fueron proveídos por Sigma Aldrich y fueron usados como se recibieron, excepto el estireno el cual fue destilado al vacío en presencia de hidruro de calcio. 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO, $> 98\%$), hidruro de calcio (CaH_2 , 92%), Fueron proveídos por Alfa Aesar. Metanol (CH_3OH), J. T. Baker).

3. 1 Material y Equipo

Espectroscopia de Infrarrojo FT-IR (transmitancia), Nicolet Nexus Marca Continuum. Calorímetro diferencial de barrido (DSC) Diamond Marca Perkin-Elmer. Analizador termogravimétrico (TGA) Marca Perkin-Elmer. Equipo de

síntesis de polímeros (reactores de vidrio enchaquetados y equipados con condensador. Agitador mecánico. Equipo soxhlet. Dilatómetro de vidrio. Equipo de filtración a vacío. Baños recirculadores de temperatura controlada Marca Polyscience. Estufa de vacío Marca Barnstead International

3.2 Síntesis de la sal de oxoamonio (Br-TEMPO)

En un reactor de vidrio de 100 mL enchaquetado se colocaron 5.0 g de TEMPO disueltos en 100 mL de CCl_4 con agitación magnética. Una vez que se disolvió el TEMPO se le adicionaron 1.64 mL de Br_2 para obtener como producto principal la sal de Br-TEMPO. La cantidad de Br_2 añadido se determinó por medio de cálculos estequiométricos, ya que el Br_2 está en relación 1:1 con respecto al TEMPO. La adición de Br_2 se realizó cuidadosamente en tres adiciones de 0.6 mL cada una, con la ayuda de una jeringa de vidrio. La reacción se llevó a cabo instantáneamente formando un precipitado color rojo ladrillo (sal de Br-TEMPO). La sal de Br-TEMPO se filtró después cinco minutos de reacción, posteriormente bajo agitación constante se filtró con el fin de separar la sal que se obtuvo del disolvente y se continuó con las adiciones hasta completar la cantidad total de Br_2 . Para purificar la sal obtenida, se depositó en un dedal de celulosa que posteriormente fue colocado en un sistema Soxhlet durante 12 horas, se utilizó 200 mL de hexano como disolvente. Por último se colocó el dedal con la sal de Br-TEMPO en una estufa de vacío durante 24 horas a temperatura ambiente.

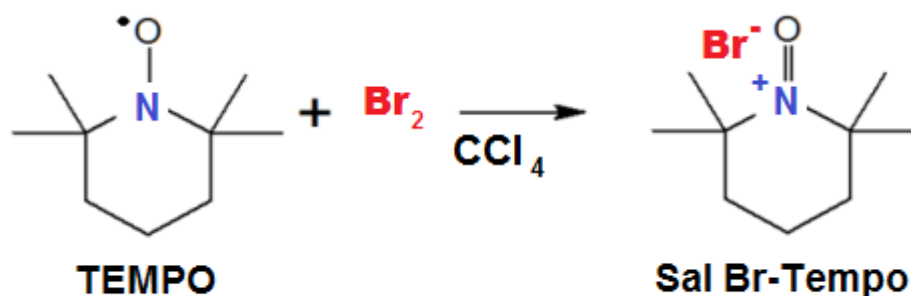
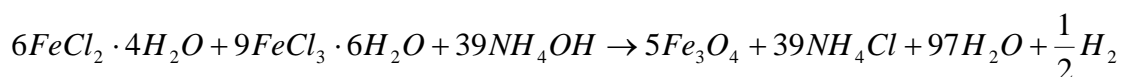


Figura 7. Reacción de sal de oxoamonio (Br-TEMPO).

3.3 Síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) (NPM)

La síntesis de NPM fue llevada a cabo a partir de una solución formada por cloruro de hierro (II) y cloruro de hierro (III) en presencia de hidróxido de amonio con la siguiente relación estequiométrica:



Así, la síntesis de las NPM se llevó a cabo mediante el método de precipitación en microemulsión bicontinua propuesto por Esquivel *et al.* [31] en un reactor de vidrio de 100 mL con enchaquetado térmico y un sistema de reflujo, el cual fue colocado dentro de un baño ultrasónico para evitar la aglomeración de las NPM durante la reacción como lo muestra la Figura 8.

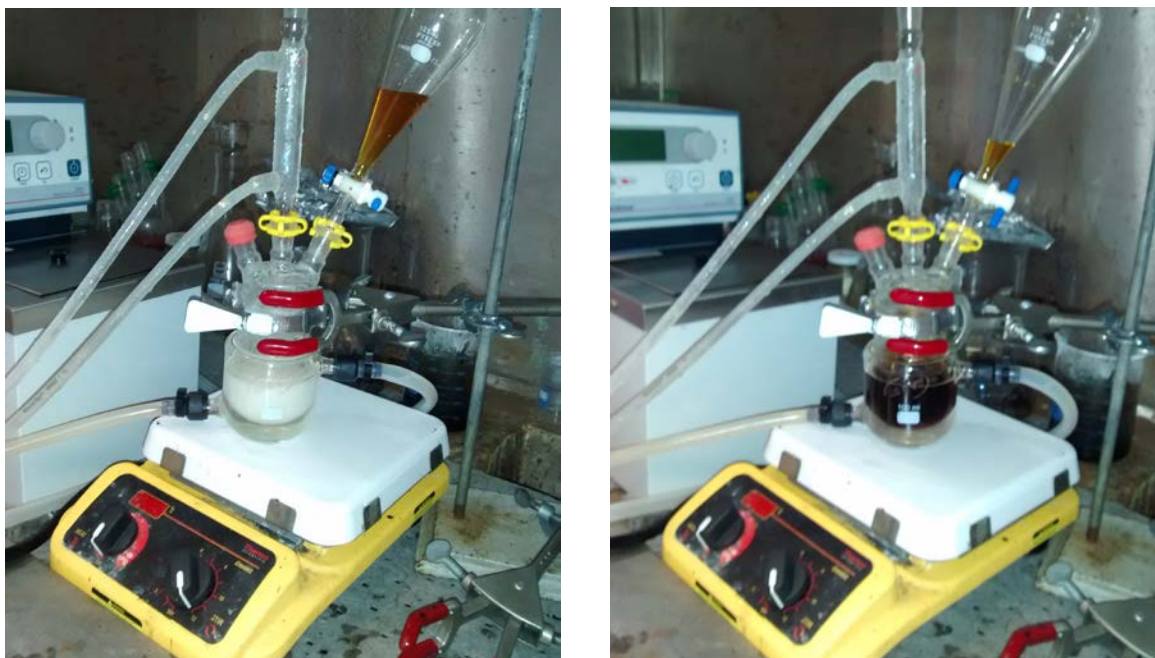


Figura 8. Sistema de reacción utilizado en la síntesis de NPM.

En un matraz de aforación de 25 ml se prepararon soluciones acuosas de cloruro férrico y cloruro ferroso; se pesaron 3.1 gr de FeCl_3 y 1.5 g de FeCl_2 se llevaron a burbujeo con N_2 durante 30 min para eliminación de O_2 . Se pesaron cantidades de DDAB, DTAB y MMA, 13.37 gr., 19.85 g, y 37.09 g, respectivamente. Se montó el reactor de 100 mL, provisto de refrigerante; en él se colocó la mezcla de DDAB, DTAB y MMA, se llevaron a agitación durante 30 min. Una vez transcurridos los 30 min se adicionó, mediante embudo de adición, 22.5 g de solución acuosa de $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ e hidróxido de amonio, al concluir la adición de hidróxido de amonio se inicia con el conteo del tiempo de reacción que fue de 30 min a una temperatura de 80°C en agitación ultrasónica. Todo el sistema se llevó en atmósfera inerte (N_2). Al terminar la reacción, se separan las NPM obtenidas usando un imán de iridio colocado en el fondo del matraz y luego se decantó la solución como se ilustra en la Figura 9.

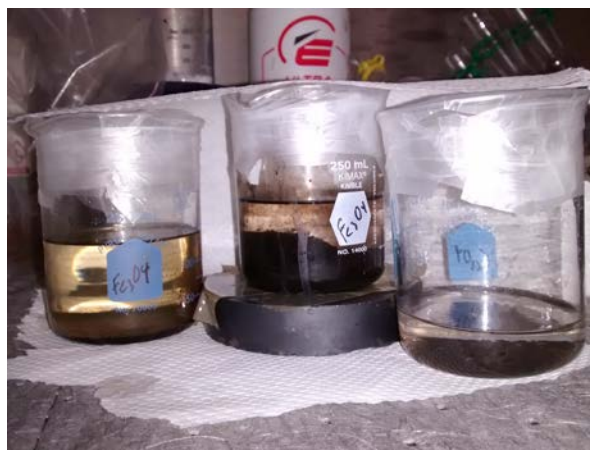


Figura 9. Método de separación y lavado de las NPMs.

El sólido obtenido fue lavado exhaustivamente con acetona bajo agitación para eliminar restos de surfactantes. De esta forma las nanopartículas se agitan con el imán de la placa de agitación; de esta manera se repite el procedimiento del

uso del imán de iridio para que las partículas precipiten rápidamente, para luego colocarlas sobre la placa de agitación. Las soluciones de lavado se recolectan y se repite el procedimiento de lavado para minimizar las pérdidas, cabe mencionar que el uso del imán es clave en esta parte del proceso. Terminada la reacción las NPMs se purificaron mediante siete lavados con acetona, las NPM se filtraron con ayuda de un imán. Posteriormente se purificaron las NPM obtenidas en un sistema Soxhlet durante 17 h en 200 mL de metanol, esto para garantizar que no tuvieran productos secundarios (NH₄Cl). Las NPM fueron secadas a vacío durante un lapso de 24 h y almacenadas en atmósfera inerte para su posterior funcionalización (ver Figura10).



Figura 10. Izquierda) Método de purificación por sistema Soxhlet; derecha) NPMs obtenidas y su almacenamiento bajo atmósfera inerte.

3.4 Funcionalización de las nanopartículas de magnetita: obtención de alcoxiamina híbrida (NMPF)

Como se mencionó previamente, la química de funcionalización de nanopartículas se llevó a cabo empleando sales de oxoamonio que fue propuesta por Bonilla *et al.* [15,16], en donde se propuso un mecanismo para funcionalizar los grupos

hidroxilo (-OH) de la superficie de las nanopartículas de sílice. Esta ruta de síntesis se usó para funcionalizar magnetita por el mismo mecanismo. La reacción entre la magnetita y la sal de Br-TEMPO da como producto la alcoxilamina híbrida, esto es en presencia de Et₃N y cloruro de etilo en atmósfera inerte (ver Figura 11)

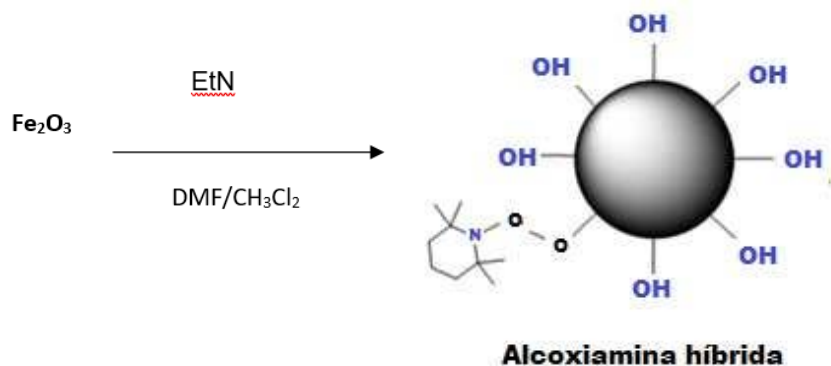


Figura 11. Reacción de funcionalización de la magnetita con sal de Br-TEMPO.

Como se ilustra en la Figura 12, en reactor de vidrio de 100 ml provisto de atmósfera inerte, se colocaron 0.10 g de NPM, 0.1412 g de trietanolamina y 1 mL de DMF. El sistema se sometió a agitación ultrasónica durante 10 min. Por separado se preparó una mezcla de 4 mL de diclorometano y 0.3 g de Br-TEMPO, la mezcla se adicionó gota a gota al reactor y se dejó reaccionar durante 4 h a 2 °C y con diferente tipo de velocidad agitación mecánica; la primera hora la agitación se llevó a 180 rpm y las tres horas restantes a 225 rpm. Terminado el tiempo de reacción, con ayuda de imán de iridio se llevan las NPMFs al fondo del matraz y se decanta la solución; reservando ésta última para procesarla y recuperar la sal de bromohidrato (Et₃NHBr).



Figura 12. Sistema de reacción para la funcionalización de NPM con nitróxido.

Las NPMFs recuperadas se colocan en un vaso de precipitados y se agrega CH_2Cl_2 , colocando el vaso sobre la plancha de agitación, la cual hace girar a las NPMF -esto hace que se “laven” por si solas-. Durante el proceso de lavado de las NPMF se usa el imán para provocar su rápida precipitación. Las NPMFs se llevan a secado a vacío durante 12 h. Se colocan en un vial con atmósfera inerte y se almacenan a temperatura de 4°C .

3.4.1 Recuperación de la sal de bromohidrato (Et_3NHBr)

La solución decantada se lleva a filtración a vacío, el filtrado se deja evaporar y una vez concentrada observar la aparición de pequeños cristales. Los cristales se lavan con THF las veces necesarias para su purificación, tal como se observa en la Figura 13. Cabe mencionar que la presencia de la formación de Et_3NHBr es una manera de comprobar el éxito de la reacción.



Figura 13. Recuperación de sal de bromhidrato de trietilamina.

3.5 Cinética de polimerización de estireno en presencia de nanopartículas de NPM y NPMF.

La polimerización de NPM debe llevarse a cabo con estireno recién destilado para asegurar la no polimerización previa del mismo. La destilación de estireno se llevó a cabo por destilación a vacío en presencia de cloruro de calcio como desecante y montando el siguiente equipo. No hay necesidad de agregar calor al sistema, con el vacío es suficiente para provocar la ebullición del estireno (ver Figura 14). Se desecha la primera cantidad de destilado, el resto del destilado se usará para la polimerización. El destilado se almacena a vacío y temperatura de 4°C.



Figura 14. Equipo de destilación de estireno.

La reacción de polimerización se llevó a cabo haciendo reaccionar la alcoxiamina híbrida con monómero de estireno, dando lugar al crecimiento controlado de injertos de poliestireno sobre la superficie de las NPMF (Figura 15).

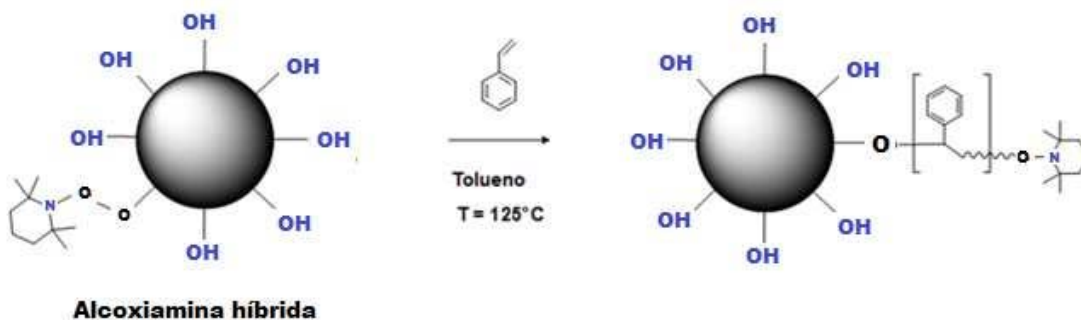


Figura 15. Esquema de la polimerización de estireno en presencia de NPMF.

El control de crecimiento del poliestireno lo brinda el nitróxido (TEMPO). La polimerización se llevó a cabo a 125 °C, debido a que existen numerosos reportes de cinéticas de polimerización a dicha temperatura.

Para la cinética en viales la síntesis se realizó a cabo en viales de vidrio de 20 mL, en cada uno se pesaron NPMF o bien NPM al 0.1 y 1.0 % en peso respecto a la masa (1 g) del monómero de estireno. Posteriormente fueron sellados con una septa (hule nitrilo) y engargolados con tapas de aluminio. Los viales se purgaron con N₂ gas durante 5 min y se sonicaron otros 5 min. Posteriormente, se sumergieron hasta la mitad dentro de un baño de temperatura a 125 °C y se tomó el tiempo cero de reacción. Para cuantificar la cantidad de monómero convertido a polímero se tomaron 7 viales a diferentes tiempos de reacción: 0.25, 0.5, 1, 1.5, 3, 6 y 9 h para cada sistema. Para parar la cinética una vez que el vial se extrajo del baño de calentamiento, se enfriaron en agua fría, se abrieron y se les adicionó tolueno para diluir la mezcla reaccionante. Finalmente, el polímero se recuperó precipitando el material en metanol.

La Tabla 1 muestra las cantidades que se utilizaron para el desarrollo de los experimentos para el seguimiento cinético mediante dilatometría y en viales de la

polimerización de estireno en presencia de NPM vírgenes y NPMF con nitróxido a 125 °C.

Tabla 1. Diseño experimental de la cinética de estireno (St) a 125 °C en viales.

Clave	Estireno (g)	NPM (g)	NPMF (g)
St	4.0	-	-
St	1.0	-	-
St/NPM (0.1)	1.0	0.001	-
St/NPM (1.0)	1.0	0.01	-
St/NPMF (0.1)	1.0	-	0.001
St/NPMF (1.0)	1.0	-	0.01

La Figura 16 muestra el sistema usado en la polimerización de estireno en viales en presencia de NPM y NPMF.



Figura 16. Cinética de polimerización de NPMFs a 125°C.

3.8 Separación del polímero libre de las NPMF/ST

La separación del polímero libre se inicia con lavados del polímero en cloroformo, aproximadamente 6 lavados; en el último lavado hacer una prueba agregando gotas de metanol, si se observa el solvente turbio, se continúa con el lavado hasta que la prueba anterior es negativa. En cada lavado se coloca un vaso de precipitados con cloroformo sobre una placa con agitación magnética, se enciende el agitador (las NPMF/PST se agitarán con el magnetismo que ya presentan) como se aprecia en la Figura 17.



Figura 17. Separación del polímero libre de las NPMFs/poliestireno.

Una vez que se ha eliminado todo el polímero libre, se decanta y se separa el disolvente, colocándolo encima de un magneto de iridio para recuperar las partículas de sólido que hayan quedado suspendidas.

3.9 Separación del polímero injertado

En un vial de 20 mg se adicionaron las NPMF/PSt obtenidas a las cuales se les agregó gota a gota una solución de HCL concentrado, se agitó el sistema hasta obtener la disolución total. Durante este proceso se observaron pequeños grumos en color blanco, el cual es atribuido al polímero, para disolverlo se agrega una pequeña cantidad de cloroformo, el suficiente para observar la separación de dos fases. Separar la fase solvente (que contiene el polímero injertado) de la fase

acuosa, utilizando una pipeta para lograr esa separación, como lo ejemplifica la Figura 18. La fase solvente se observará en color amarillo. Para que la fase acuosa extraiga los residuos de cloruro férrico restantes se agrega agua deionada.

Una vez obtenido el disolvente transparente (que contiene el polímero injertado) se dejó evaporar completamente.



Figura 18. Separación del polímero injertado.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos en la caracterización de materiales y sus propiedades.

4.1 FTIR

4.1.1 Caracterización de la sal de Br-TEMPO

Se analizó la sal de Br-TEMPO sintetizada por medio de la técnica de espectroscopía de Infrarrojo FT-IR (transmitancia), en el espectro (Figura 19) se identificaron las bandas características del compuesto las cuales se describen a continuación.

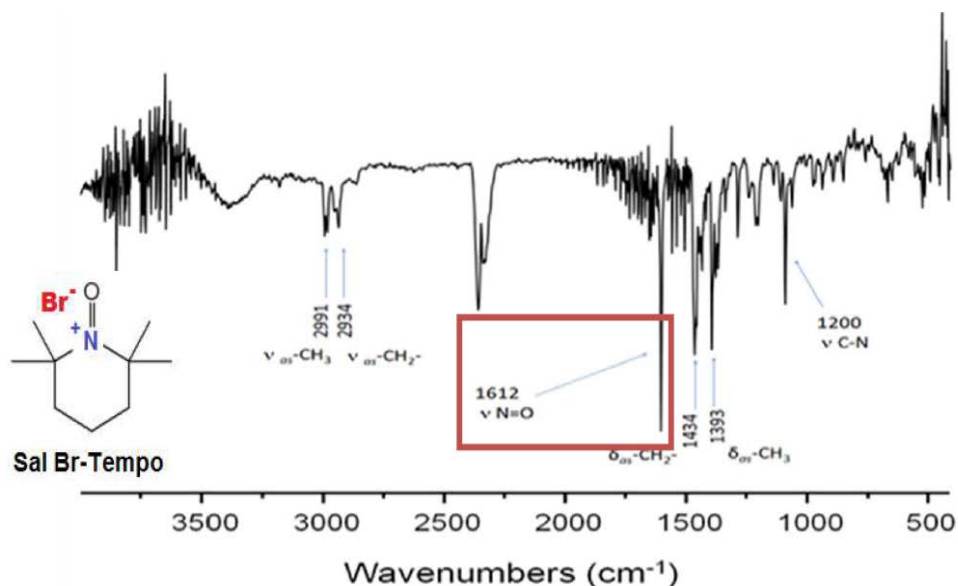


Figura 19. Espectro de FTIR de la sal de Br-TEMPO.

En el espectro de IR correspondiente a la sal de Br-TEMPO, se pueden observar, bandas de intensidad media en 2991 cm⁻¹ y 2934 cm⁻¹ respectivamente, atribuidas a las vibraciones asimétricas de estiramiento (ν_{as}) del enlace C-H que presenta el grupo TEMPO, los cuales son; enlaces de metilo ($\nu_{as} CH_3$) y metileno ($\nu_{as} -CH_2$) respectivamente. También se aprecian vibraciones de flexión asimétricas (δ_{as}) del enlace C-H de los enlaces del metilo ($\delta_{as} CH_3$) y metileno ($\delta_{as} -CH_2$) del grupo TEMPO en 1393 cm⁻¹ y 1434 cm⁻¹. En 1612 cm⁻¹ se muestra una banda muy

intensa que corresponde a la vibración del enlace (ν N+=O) del grupo nitróxido. Por último en 1200 cm^{-1} se puede apreciar una banda intensa que corresponde a las vibraciones del enlace (ν C-N) del grupo TEMPO. Debido a que el TEMPO es un radical estable que posee un electrón desapareado, es importante destacar que al hacer reaccionar el TEMPO con bromo molecular (Br_2), este cubre el hueco del electrón faltante convirtiendo al radical TEMPO en una especie iónica, sal de Br-TEMPO por lo cual se formará un enlace N+=O el cual determinará que la sal fue sintetizada. En este caso corresponde a la aparición de la banda intensa en 1612 cm^{-1} , .Además al momento de sintetizar la sal, se observó un cambio físico de cristales rojos brillantes a un polvo fino de color naranja opaco por lo cual desde un principio se logró anticipar y después mediante IR corroborar la formación de sal de oxoamonio (Br-TEMPO).

4.1.2 NPMF (nanopartículas de magnetita funcionalizadas)

Para corroborar de forma cualitativa que se funcionalizaron las NPM, se analizaron las NPM vírgenes (sin modificar) y las NPM funcionalizadas con TEMPO por medio de espectroscopía de Infrarrojo FTIR (modo transmitancia). Los espectros se presentan en la Figura 20.

La Figura 20 A muestra las vibraciones características de las NPM vírgenes (sin modificar), se observa una banda de estiramiento del enlace intermolecular (ν -OH) en la región de $3214\text{--}3617\text{ cm}^{-1}$ y en 572 cm^{-1} y una fuerte banda asignable a las vibraciones del cristal (ν Fe_3O_4) de la magnetita.

En la Figura 20 B correspondientes a las NPM funcionalizadas, se aprecian nuevas vibraciones centradas en 2919 cm^{-1} y 2961 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones asimétricas de estiramiento (ν_{as}) del enlace C-H del grupo TEMPO de los enlaces de metilo (ν_{as} -CH₃) y metileno (ν_{as} -CH₂-) respectivamente. Posteriormente en 1261 cm^{-1} y 1423 cm^{-1} se muestran vibraciones de flexión asimétricas (δ_{as}) del enlace C-H de los enlaces del metilo (δ_{as} -CH₃) y metileno (δ_{as} -CH₂-) del grupo TEMPO. En 1612 cm^{-1} se observa una banda ancha y mediana que corresponde a la vibración del enlace (ν N-O) del grupo nitróxido y

en 1200 cm^{-1} una banda ancha y mediana asignable a las vibraciones del enlace ($\nu\text{ C-N}$) del grupo TEMPO. También se puede observar una banda en 801 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones del enlace N-O-O- de la alcoxiamina híbrida formada. Debido a que las NPMF presentan las bandas características del grupo orgánico TEMPO, indica que el grupo TEMPO se encuentra químicamente enlazado a la superficie de las NPM.

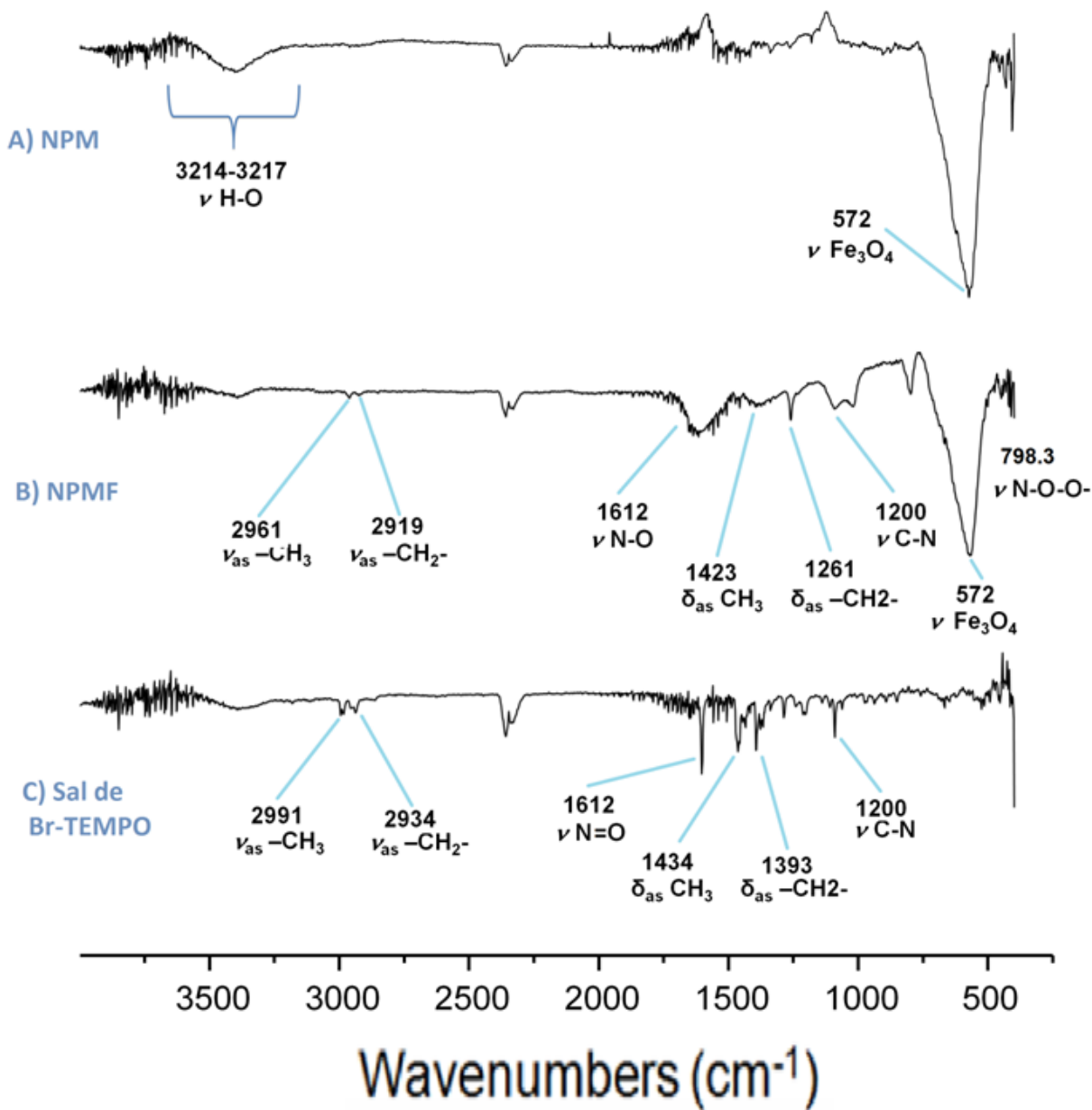


Figura 20. Espectro de FTIR de A) NPM, B) NPMF y C) sal de Br-TEMPO.

4.1.3 Sal de Bromhidrato de trietilamina (Br-TEA)

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de funcionalización de las NPM se llevó cabo haciendo reaccionar a las mismas con trietilamina, B-TEMPO en presencia de dimetilformamida y cloroformo. Terminada la reacción se separaron las NPMF y la solución restante se llevó a evaporación, una vez concentrada, se obtuvo un sólido (Br-TEA). Para purificación de los cristales obtenidos (Br-TEA), se hacen lavados con THF, para eliminar los residuos de reacción. Se menciona que la obtención de la sal de Br-TEA es un indicio de que la reacción de funcionalización se llevó a cabo de forma satisfactoria.

La Figura 21 muestra el espectro de FTIR de la sal, se observan básicamente estiramientos simétricos y asimétricos correspondientes a los enlaces C-H (metilos y metilenos) en la región $2700-3000\text{ cm}^{-1}$, y la vibración C-N en 1173 cm^{-1} .

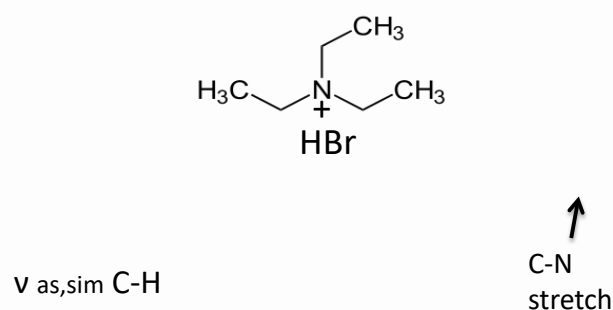


Figura 21. Espectro de FT-IR de la Sal de bromhidrato de trietilamina.

4.1.4 Injertos de PS sobre NPMF

Se realizó la síntesis de injertos controlados de PS una vez comprobado que las NPM fueron funcionalizadas, se procedió hacer crecer diferentes tamaños de coraza, los

cuales se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo FT-IR (transmitancia). En el espectro de la Figura 22 se identificaron las bandas características correspondientes al PS las cuales se describen a continuación.

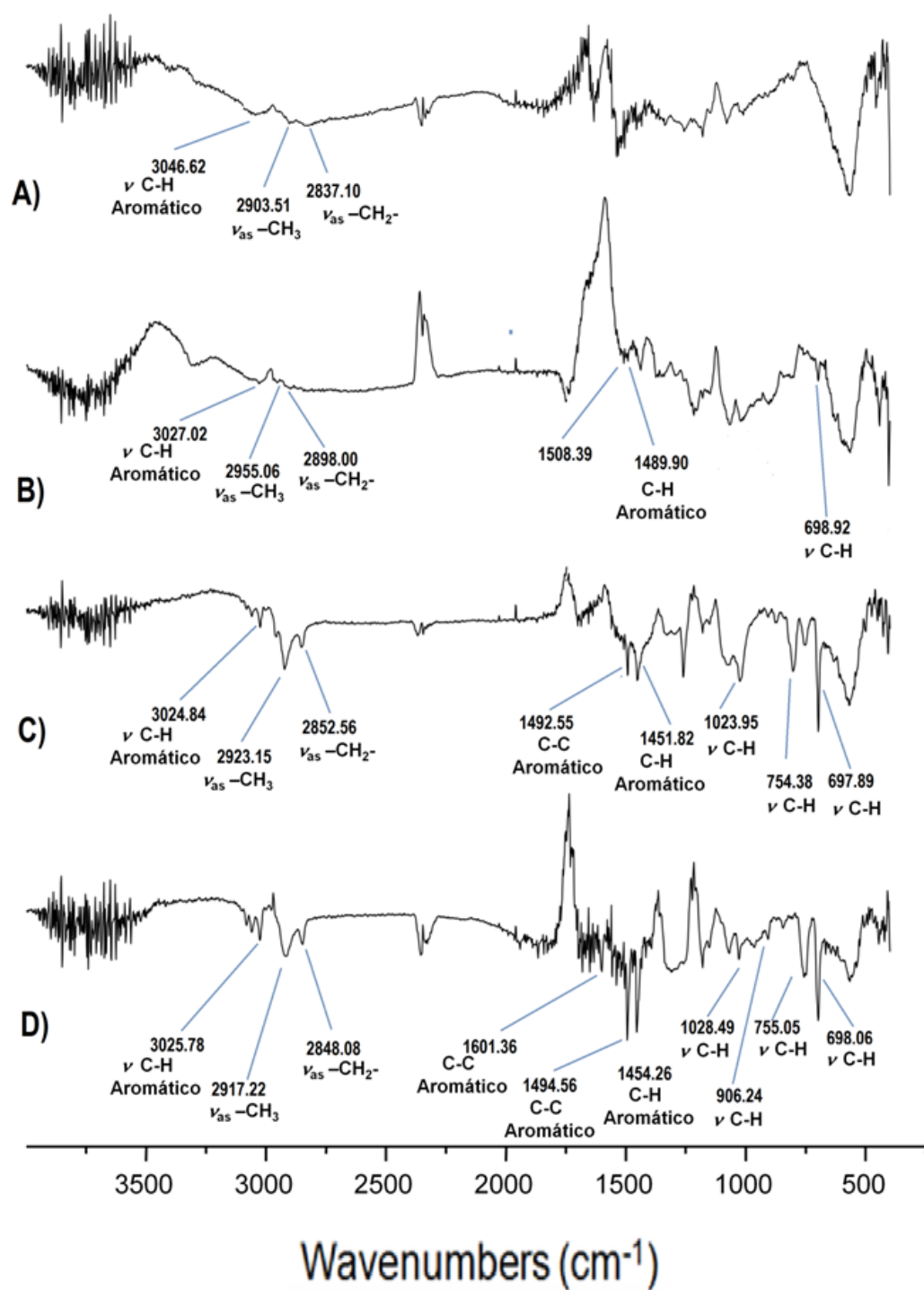


Figura 3. Espectro IR comparativo A) NPM C-S 30 min, B) NPM C-S 60 min, C) NPM C-S 90 min y D) NPM C-S 120 min.

En las Figuras 22 A, B, C y D se pueden observar dos vibraciones centradas entre 2837 cm^{-1} y 2955 cm^{-1} aproximadamente, atribuidas a las vibraciones asimétricas de estiramiento (ν_{as}) del enlace C-H presente en el poliestireno, que corresponde a los enlaces de metilo ($\nu_{\text{as}}-\text{CH}_3$) y metileno ($\nu_{\text{as}}-\text{CH}_2-$), mientras que en 3046 cm^{-1} se aprecia una banda característica de las vibraciones de estiramiento del enlace ($\nu\text{ C-H}$) del anillo aromático, para cada figura respectivamente. Cabe destacar que conforme aumenta el tiempo de polimerización se observan bandas mejor definidas y más intensas, esto es debido a que el tamaño de la coraza (PS) aumenta.

Por su parte en la Figura 22 B, C y D aparecen nuevas vibraciones atribuidas al PS en 1492 cm^{-1} y 1451 cm^{-1} , que corresponden al enlace C-C y C-H respectivamente del anillo aromático. Es importante resaltar que la Figura 22 A que corresponde al menor tiempo de polimerización, carece de estas bandas, así como también es importante apreciar que solo la figura D presenta una banda bien definida y de intensidad media en 1601 cm^{-1} que corresponde al enlace C-C del anillo aromático del PS.

En la Figura 22 D aparecen cuatro bandas en 1028 cm^{-1} , 906 cm^{-1} , 755 cm^{-1} y 698 cm^{-1} respectivamente, todas atribuidas a la vibración del enlace ($\nu\text{ C-H}$) del PS, mientras que la Figura 22 C presenta solo tres bandas bien definidas en 1023 cm^{-1} , 754 cm^{-1} y 697 cm^{-1} de igual manera asignables a la vibración del enlace ($\nu\text{ C-H}$) del PS. Asimismo, la figura 22 B solo presenta una banda en 698 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace ($\nu\text{ C-H}$) del PS, en cambio como era de esperarse la Figura 22A carece completamente de bandas en esta región, esto debido a que el tamaño de la coraza de PS es demasiado pequeño.

Finalmente se observa en 572 cm^{-1} la banda correspondiente a las vibraciones del cristal ($\nu\text{ Fe}_3\text{O}_4$) de la magnetita, la cual en la figura 22 A se aprecia bien definida además de tener gran intensidad. Para las figuras 22 B, C y D se ve afectada la banda correspondiente a las vibraciones del cristal de la magnetita, debido al aumento del tamaño de la coraza de PS.

4.2 Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

Las NPM vírgenes (sin modificar) y las NPSF con sal de Br-TEMPO fueron analizadas cuantitativamente por TGA para determinar la cantidad de TEMPO químicamente enlazado a la superficie de las NPM. En la Figura 23 se destacan 2 zonas de pérdida de peso en función de la temperatura; la Zona I (dehidratación: 25-120 °C) para las NPM vírgenes, la pérdida de peso observada se atribuye a la pérdida de agua físicamente ligada (humedad presente), mientras que en la NPMF se observa una pérdida de peso menor a las NPM, la cual es debido a una fracción de humedad presente ya que la funcionalización no se llevó a cabo al 100% y a restos de disolvente atrapado en los intersticios de las NPMF.

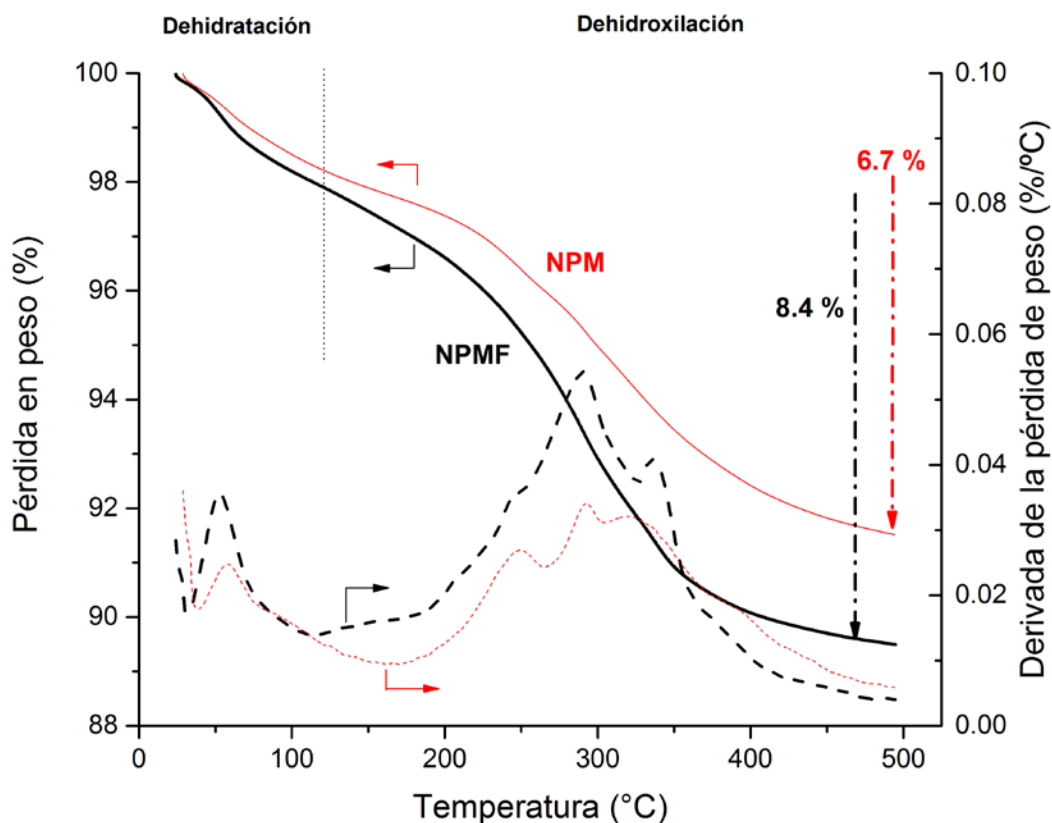


Figura 23. Porcentaje de pérdida de peso y derivadas correspondientes para las NPMs (sin modificar) y NPMF (modificadas con sal de Br-TEMPO).

Las derivadas correspondientes de la pérdida de peso revelan que la mayor pérdida se produce a los 70 °C en ambos casos. En la zona 2 (dehidroxilación) las NPM vírgenes presentan una pérdida en peso de 6.7 % entre 120°C - 500 °C. Esta pérdida es debida a la pérdida de los grupos hidroxilo (-OH) químicamente enlazados en la superficie de las NPM. En cambio, las NPMF en el mismo intervalo presentan una pérdida de 8.4 %, atribuido a la descomposición total de la parte orgánica, como se observa en las derivadas de pérdida de peso de cada especie, la pérdida mayoritaria se centra en 290 °C. Para el caso de la NPM, la derivada presenta varias pérdidas de peso, las cuales son debidas a grupos -OH que se rompen y que deben de migrar desde el fondo del recipiente hasta la superficie de la muestra, por tal razón, se ven las pérdidas muy amplias. No obstante, en el caso de la NPMF la derivada se observa claramente demarcada antes y después de 300 °C, lo cual indica que el grupo nitróxido se degradó principalmente a 290°C y restos de este grupo químicamente ligado se desprendieron alrededor de los 340 °C, para posteriormente agotarse la parte orgánica presente hacia los 500 °C.

El porcentaje de pérdida en peso de las NPM sin modificar y las NPM funcionalizadas con TEMPO, usando sales de oxoammonio (Br-TEMPO) calculado a partir del TGA, fue de 6.7 % para NPMs vírgenes y 8.36 % para las NPMF. En la Tabla 2 se muestran los valores obtenidos de pérdida de peso, porcentaje de modificación (p), densidad de injerto y eficiencia de funcionalización (f).

Tabla 2. Valores en pérdida de peso, porcentaje de modificación (p), densidad de injerto y eficiencia de funcionalización (f) obtenidos por análisis de TGA, para las NPM sin modificar y las NPMF con TEMPO.

Clave	Pérdida de peso (%)	p (%)	Densidad de injerto (G_p, $moleculas/nm^2$)	f (%)
NPM	6.7	-	5.3	-
NPMF	8.4	1.7	0.7	14

El porcentaje de modificación (p) de las NPM vírgenes y las NPMF con TEMPO usando sales de oxoamonio (Br-TEMPO) fue calculada a partir del TGA utilizando la ecuación 1.

$$p (\%) = [\text{NPMF wt. - \%}]_{120-500^{\circ}\text{C}} - [\text{NPM wt. - \%}]_{120-500^{\circ}\text{C}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

$[\text{NPMF wt. - \%}]_{120-500^{\circ}\text{C}}$ corresponde a la pérdida de peso del grupo nitróxido presente en las NPMs funcionalizadas.

$[\text{NPM wt. - \%}]_{120-500^{\circ}\text{C}}$ corresponde a la pérdida de peso de grupos -OH (dehidroxilación) de las NPM vírgenes.

La densidad de injerto (Gp) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Gp = \frac{\alpha \rho [\text{N wt. - \%}]_{120-500^{\circ}\text{C}} N_A}{3 \{1 - [\text{N}]_{120-500^{\circ}\text{C}}\} M_n} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:

α corresponde al radio de las NPM en nm.

ρ corresponde a la densidad reportada de las NPM (5.18 g/cm^3) [24]

$[\text{N}]_{120-500^{\circ}\text{C}}$ corresponde a la pérdida de peso presente en las NPM. ($N = 0.067$ para las NPM vírgenes y $N = 0.084$ para las NPMF)

N_A = número de Avogadro (6.023×10^{23})

M_n corresponde a la masa molecular del grupo presente: $M_n = 17$ para el caso NPM y $M_n = 156$ para el caso de NPMF.

Por último la eficiencia de funcionalización fue calculada mediante la Ecuación 3

$$f(\%) = \left(\frac{G_p \text{ de NPM funcionalizadas}}{G_p \text{ de NPM vírgenes}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Aquí es muy importante tener en cuenta que en la reacción de funcionalización las moléculas injertadas, en este caso de tipo TEMPO, presenta un impedimento estérico característico, lo que impide modificar todos los grupos hidroxilo (-OH) sobre la superficie de las NPM, por lo que es imposible obtener funcionalización al 100 %. Asumiendo que 5.2 g de OH/nm² es lo máximo que se puede modificar, se calculó la eficiencia de funcionalización conocida como eficiencia de injerto (Tabla 2), obteniendo resultados de 0.73 g de nitróxido/nm², que equivale a una eficiencia de injerto del 14 %. Este valor es cercano al esperado para este sistema, aunque puede mejorarse haciendo modificaciones en la concentración de sal Br-TEMPO añadida.

4.3 Difracción de rayos X (XRD)

4.3.1 Caracterización de las NPM

La caracterización de las NPM se realizó mediante análisis de difracción de rayos X (XRD), el difractograma obtenido de las NPM sintetizadas se muestra en la Figura 24. El difractograma fue comparado con un base de datos del equipo de difracción, con el fin de determinar las fases presentes en las NPM sintetizadas.

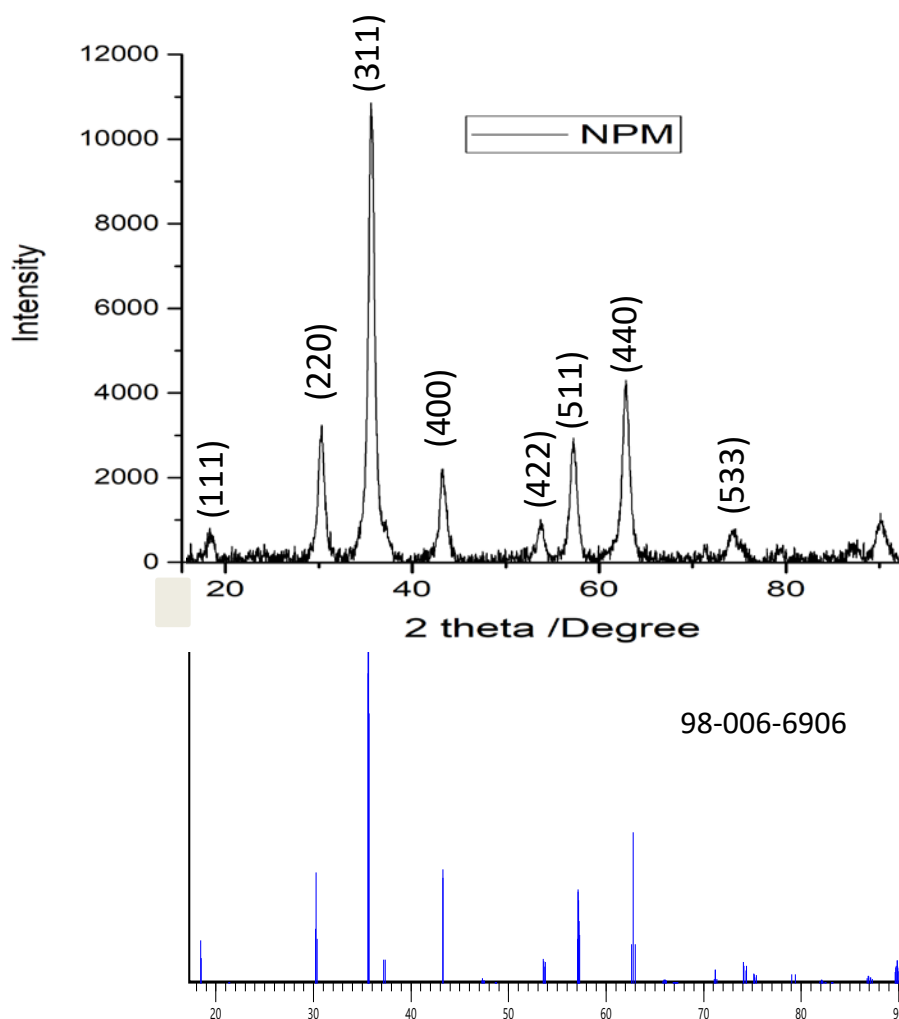


Figura 24. Difractograma de XRD de las NPMs, y sus fases identificadas con la JCPDS 98-006-6906.

Se observan reflexiones amplias, características del nivel nanométrico obtenido que coinciden plenamente con los planos cristalinos identificados en la ficha cristalográfica JCPDS 98-006-6906, dichos planos son plenamente identificados y los datos del equipo de difracción mostraron un 100% de correspondencia a magnetita con una sola fase, con lo cual se deduce que el método de síntesis fue mejorado en comparación con lo reportado por Esquivel et al. [31], quienes obtuvieron una mezcla de magnetita y maguemitita. El patrón de difracción obtenido exhibe picos de difracción del tipo espinela, que se puede indexar como estructura cúbica de Fe_3O_4 centrada en la cara (fcc).

El tamaño de cristalita obtenido por el método de refinamiento de Rietveld fue de 12 nm.

4.3.2 Caracterización de las NPMF

La caracterización de las NPMF por XRD se presenta en la Figura 25 a forma de comparación con las NPM. El difractograma es muy similar al de las NPM, con la única diferencia en el tamaño de cristalita obtenido por el método de refinamiento de Rietveld que fue de 12.24 nm, lo cual indica que la red cristalina fue levemente modificada por la presencia de los grupos nitróxido (TEMPO) anclados en la superficie de las nanopartículas.

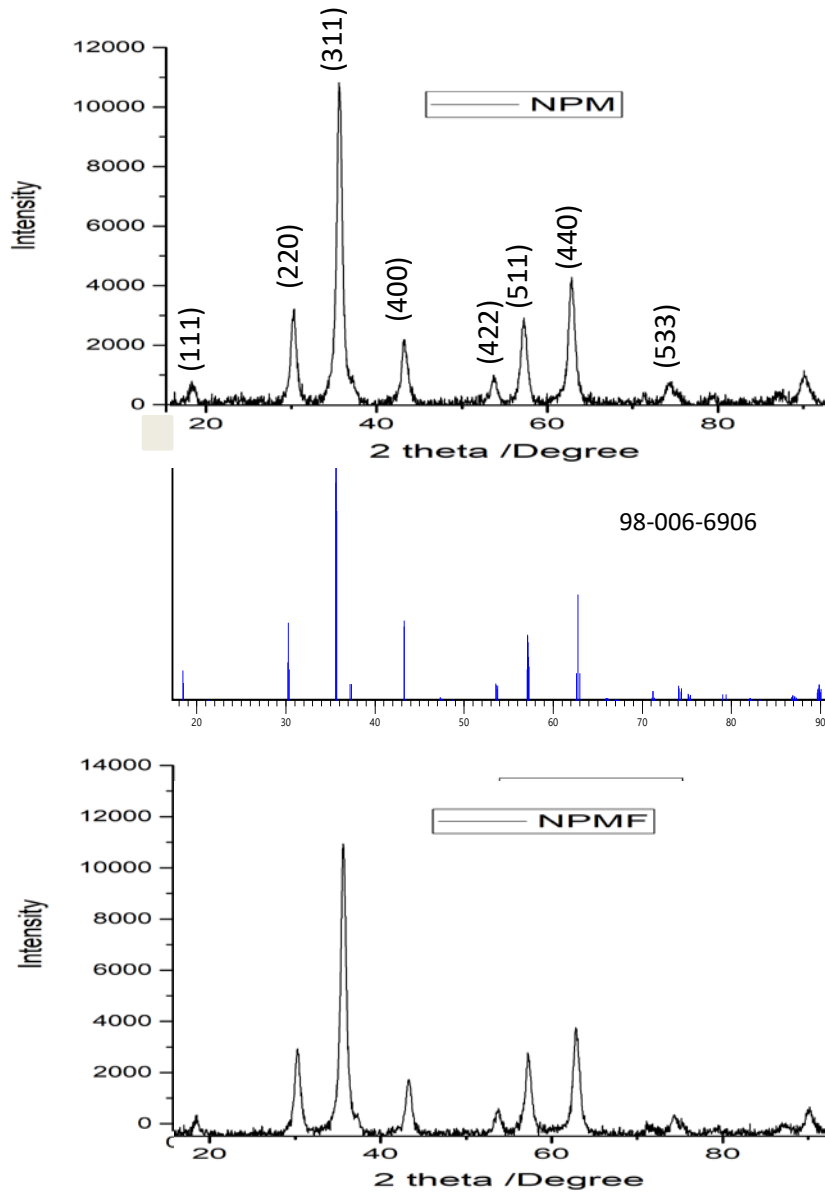


Figura 25. Difractograma de XRD de las NPM y NPMF, y sus fases identificadas.

4.4 Caracterización por STEM y HRTEM

4.4.1 Nanopartículas de magnetita NPM

Las nanopartículas de magnetita fueron analizadas por STEM y HRTEM, con la finalidad de verificar la morfología obtenida. Se presentan en la Figura 26 a-d algunas micrografías de STEM de las NPM, se observa una morfología de tipo globular, con aglomeraciones conformadas por nanopartículas individuales con tamaños entre 12-18 nm. Se logra apreciar incluso por STEM la orientación cristalina de algunas nanopartículas individuales. En las micrografías 26 c y d, se presentan a modo de ejemplo, las imágenes tomadas en campo claro y oscuro, respectivamente.

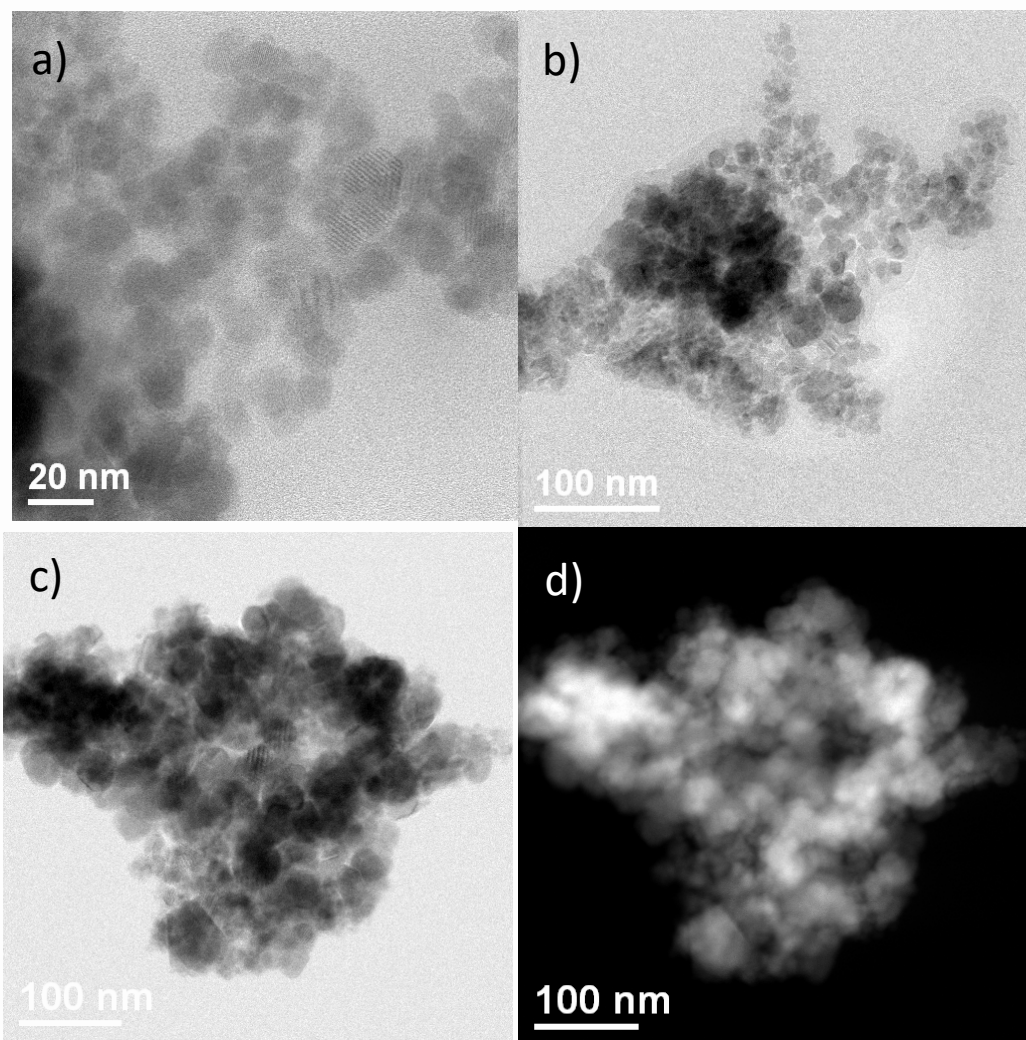


Figura 26. Micrografías de STEM de las NPMs.

La caracterización por TEM se presenta en la Figura 27. Se demuestra la alta cristalinidad de las NPM. Al analizar las micrográficas por TEM, se obtuvo la distancia interplanar del área marcada con un recuadro rojo, la cual equivale a 2.53 Å (Figura B), correspondiente al plano (311) del Fe_3O_4 , según las cartas JCPDS No. 75-1609. En la Figura C se muestra el patrón de difracción de esta misma nanopartícula, confirmando así la naturaleza cristalina de esta. Los *spots* indexados corresponden a los planos (220), (311), (400) y (422) de Fe_3O_4 .

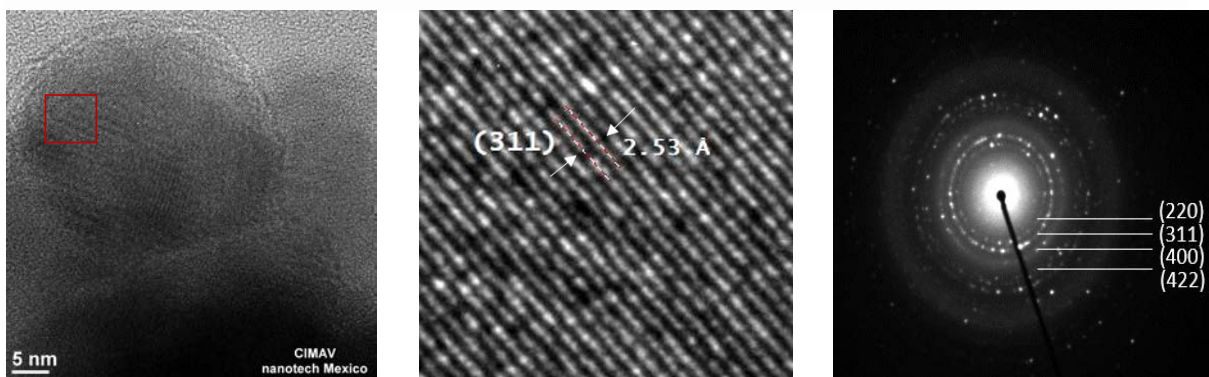


Figura 4. Derecha) TEM de NPM; centro) distancia interplanar; c) Patrón de difracción real.

Las micrográficas de HRTEM indican que la magnetita posee una alta cristalinidad, con distancias interplanares de 4.3 Å (B), 2.9 Å (D) y 2.5 Å (F), las cuales corresponden a los planos (111), (220) y (311).

En la Figura 28 A) observamos un inserto del patrón de difracción simulado mediante FT, en el cual se indexan los planos de crecimiento (111) y (311). En la Figura 28 D) se observa el plano indexado (220) obtenido del recuadro señalado en la imagen C. En micrografía E se realizó la indexación de los planos en el área señalada con un recuadro rojo. Se puede observar claramente 2 planos de crecimiento señalados en la Figura F con flechas.

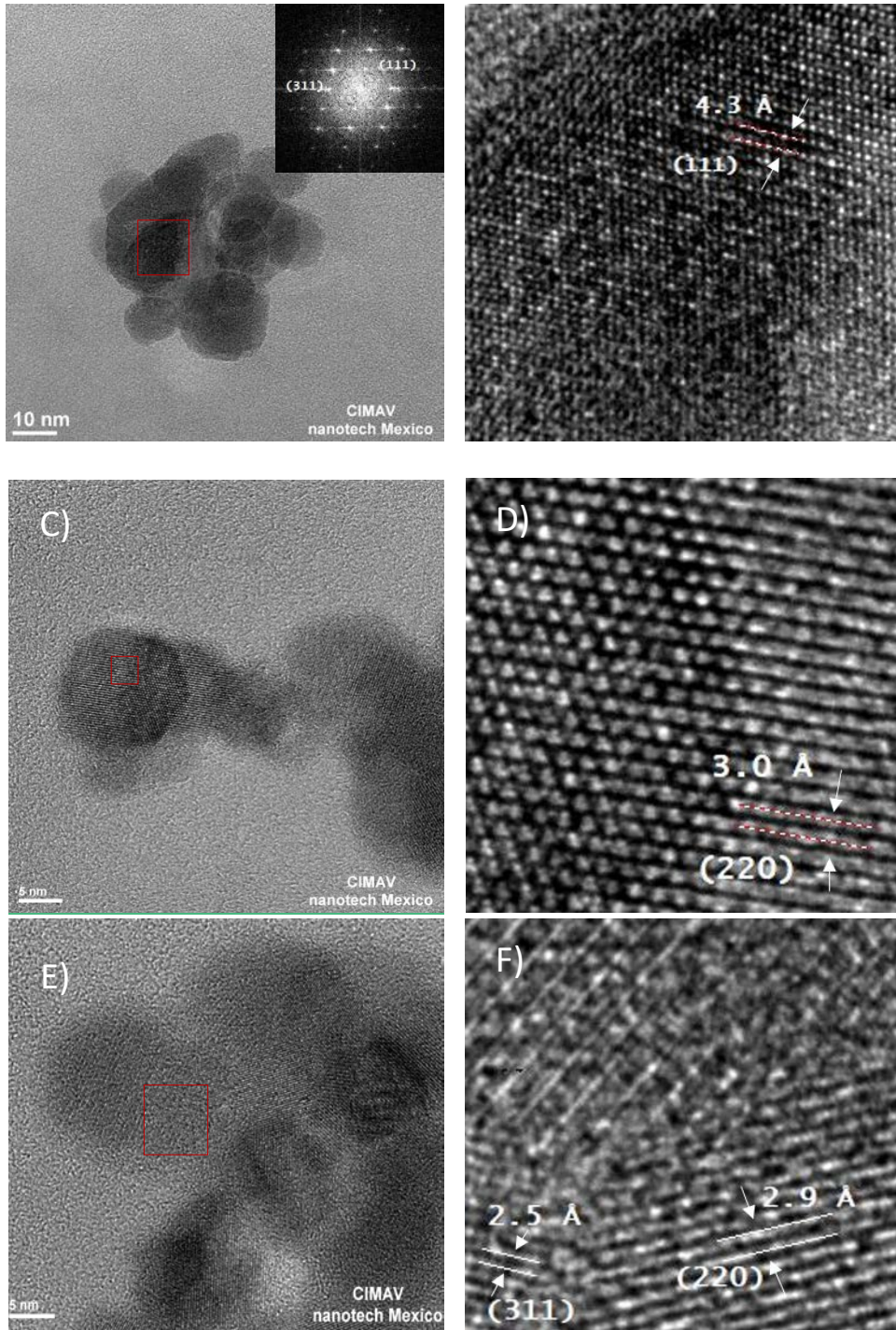


Figura 5. Micrografía de HRTEM de magnetita.

4.5 Análisis de tamaño de partícula de NPM y NPMF

Con la finalidad de conocer cómo se encuentran las nanopartículas magnéticas en disolución, se realizó la caracterización por DLS (dispersión de luz dinámica). Para ello, se dispersaron las nanopartículas en etanol, se pasan a un proceso de sonicación sencillo con el fin de dispersarlas bien y se miden los tamaños de partícula. En la Figura 29 se presentan los resultados obtenidos. Se observa que las nanopartículas se encuentran aglomeradas, obviamente por las fuerzas de atracción tan elevadas que existen a nivel superficial. El valor medio en número indican 438 nm y 440 nm, para las NPM y NPMF, respectivamente. Adicionalmente las gráficas indican una menor aglomeración en las NPMF, ya que se presentan las nanopartículas más dispersadas en la solución. De esta manera, se puede inferir que la presencia de grupos TEMPO sobre la superficie de las NPM quizá pudieran contribuir a una mejor dispersión en el disolvente utilizado.

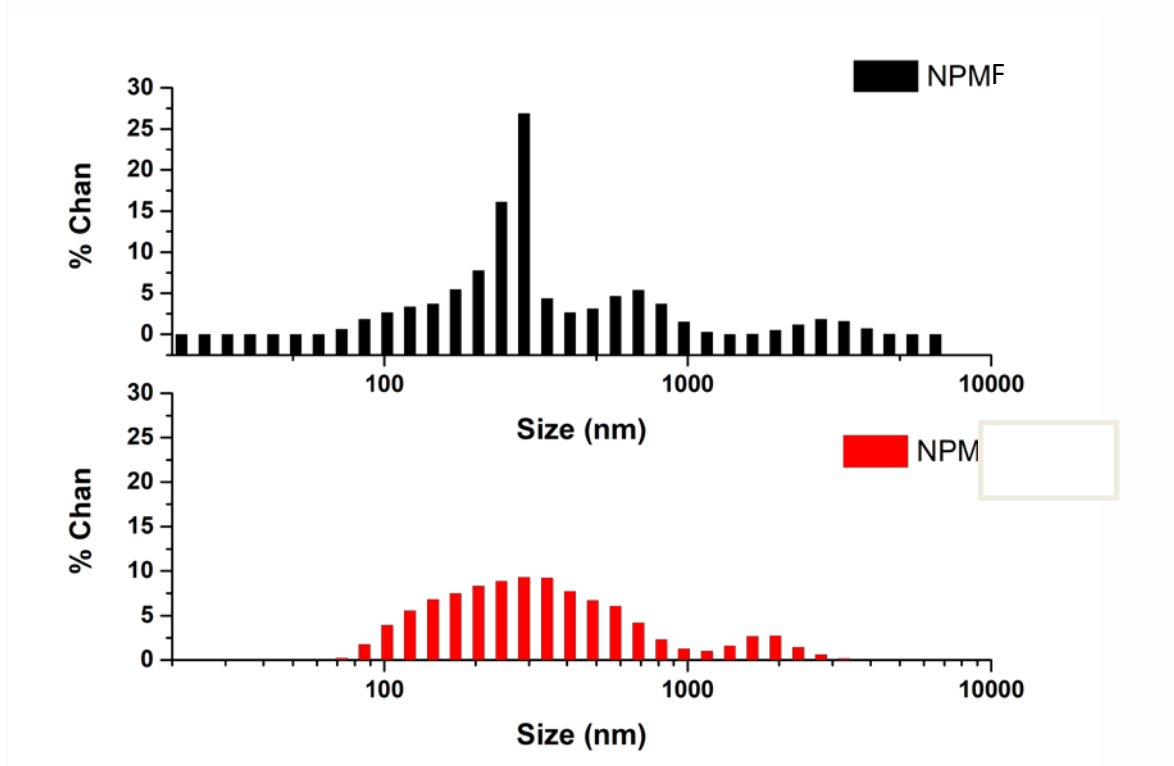


Figura 29. Distribución de tamaños de partícula por DLS para NPM y NPMF.

4.6 Cinética de polimerización de estireno

Para evaluar el efecto de las NPMs y NPMFs sobre la cinética de polimerización de estireno se realizó una cinética en viales. La Figura 30 muestra comparativamente la cinética de estireno a 125 °C así como las cinéticas en presencia de NPMs.

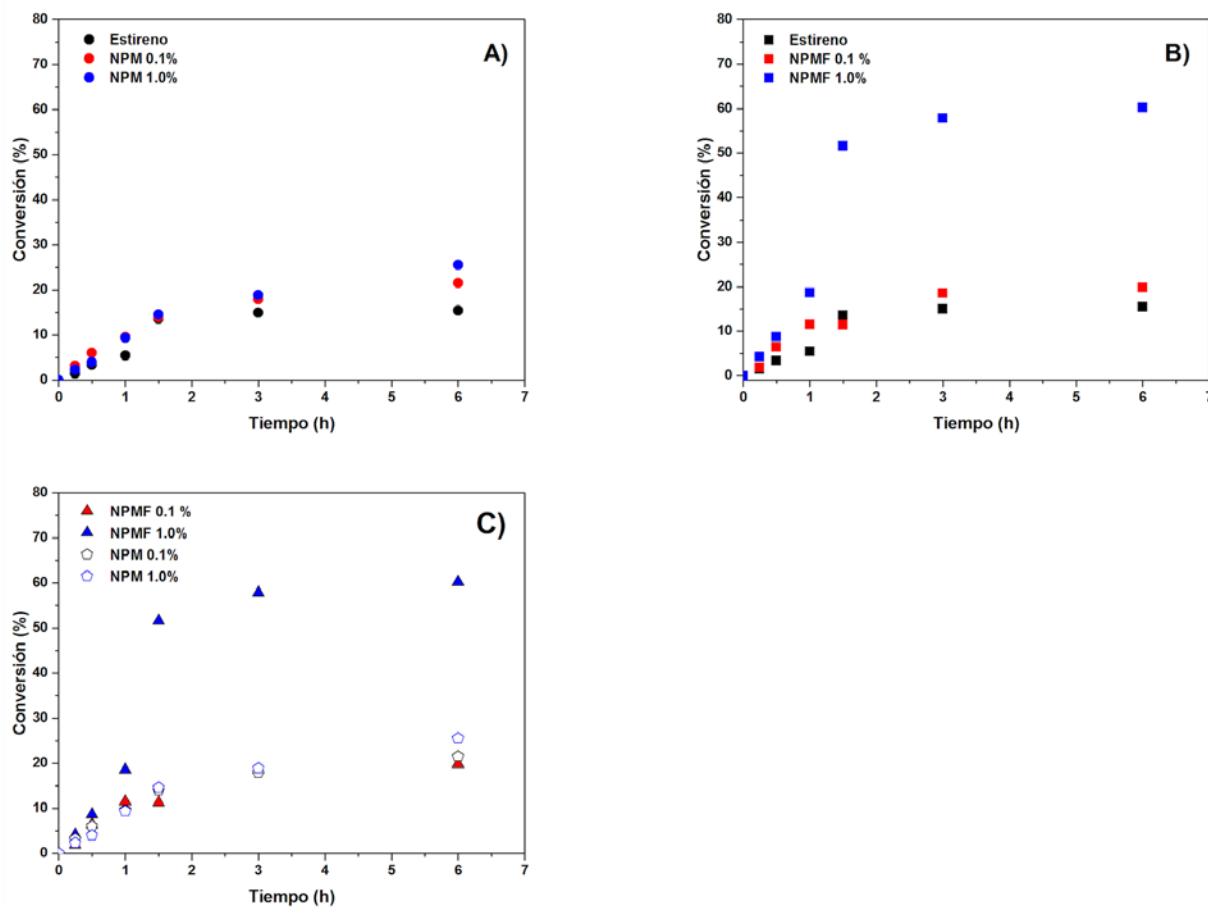


Figura 30. Cinética en viales de la polimerización de estireno a 125°C en presencia de NPMs y NPMFs: efecto de la concentración y tipo de nanopartículas.

En la Figura 30A se observa que las NPMs no tienen un efecto considerable sobre la cinética de polimerización de estireno hasta las primeras 3 h. Posteriormente la velocidad de polimerización se ve ligeramente aumentada, en especial cuando se emplea 1.0% en peso de NPMs. Aquí es importante remarcar

que la cinética no se ve realmente afectada por el efecto del contenido de NPMs, al menos no en el intervalo analizado de 0.1% y 1.0% en peso de NPMs. Esto es debido a las NPMs no tienen grupos funcionales que puedan generar radicales libres. Los grupos –OH presentes en las NPMs no afectan la polimerización del estireno; por tanto se espera que los comportamientos cinéticos sean muy similares entre ellos.

En la Figura 30B se observa una aceleración de la velocidad de polimerización respecto a la cinética de estireno al usar NPMFs en particular al emplear 1.0% en peso. En este caso al alcanzar 1 h de reacción la reacción experimenta un efecto gel que magnifica la cantidad de polímero obtenido y por tanto se incrementa la velocidad de polimerización. Este efecto gel es debido a que durante la reacción los radicales de estireno que se forman se ven catalizados por la presencia de radicales que se forman súbitamente en la superficie de las NPMFs debido a la presencia del grupo nitróxido. Curiosamente, esto sucede sólo a concentraciones altas de NPMFs. Mientras tanto al usar 0.1 % de NPMFs, este efecto no se observa, muy probablemente debido a que la cantidad de nitróxido presente es muy poco como para catalizar la reacción, además se debe tomar en cuenta que la concentración de monómero de estireno es mucho mayor y la polimerización ocurre netamente en forma térmica. Mientras que en el caso al 1.0% los radicales formados térmicamente se incrementan por la presencia de radicales “catalizados” desde la superficie de las nanopartículas. Al incrementar la viscosidad del medio el monómero libre y los radicales en formación se confinan, así las cadenas adyacentes que van creciendo forman micro-reactores dentro del mismo volumen de reacción, por lo que consumen monómero más rápidamente alcanzando altas conversiones en tiempos muy cortos.

Finalmente, en la Figura 30C, se compara el efecto de funcionalizar o no las NPMs. Como se puede observar, concentraciones de 0.1 % no favorecen la cinética de polimerización de estireno, mientras que el sistema que se destaca es el de 1% en peso de NPMF en estireno.

La conclusión importante en este trabajo es que si hay un efecto positivo en acelerar la cinética de polimerización de estireno al generar nanopartículas funcionales en particular al 1.0 % en peso.

4.7 Separación del polímero libre y el injerto

Con la finalidad de eliminar el polímero libre del injertado sobre la superficie de la nanomagnetita, se implementó el siguiente procedimiento. La eliminación del injerto se basa en la inversión de la reacción de obtención de la magnetita Fe_3O_4 : se hicieron reaccionar las nanopartículas core-shell en HCl al 37%, con la finalidad de obtener los iones de Fe^{+2} y Fe^{+3} , y se libere el polímero injertado, observándose la aparición de pequeños grumos correspondientes al polímero. Previamente a la separación del injerto, la magnetita polimerizada se lavó hasta siete veces con cloroformo, haciendo una prueba con metanol para asegurar la eliminación total del polímero libre.

Se disolvieron en cloroformo las muestras para el 0.1 y 1% de NPMF, observando que para el producto obtenido para los primeros tiempos de polimerización; 30 min, 1hr y 1.5 horas no se observan cantidades de polímero al agregar el ácido clorhídrico al 37%; esto debido a que a esas temperaturas la injercción de polímero es muy pequeña.

La separación se realizó en las NPMF/poliestireno a 0.1% y 1% para la polimerización en un tiempo de 3 y 6 horas.

La recuperación del polímero injertado se hace agregando cloroformo a la solución ácida y agregando agua para separar las fases, se separa el solvente con el polímero y se deja evaporar, una vez evaporado se agregó THF y la idea era

llevarlo a medir pesos moleculares por GPC, pero hasta el momento se tuvieron problemas con el equipo al batallarse para equilibrar los detectores.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Al modificar el proceso de purificación en la síntesis por microemulsión bicontinua propuesta por Esquivel *et al.* ^[31] de las NPM este fue mejorado debido a que se obtuvo una sola fase de magnetita al 100%, es decir, no se obtuvo la mezcla de magnetita y maguemita .

Se comprobó por medio de FT-IR y TGA, la factibilidad de funcionalizar nanopartículas de magnetita con grupos nitróxido empleando sales de oxoamonio (Br-TEMPO), además de la posibilidad de emplear las nanopartículas de magnetita funcionalizadas para la síntesis de injertos de poliestireno (PS).

Se comprueba que la reacción entre las NPM y el Br-TEMPO fue satisfactoria, dada la recuperación de la sal de bromhidrato de trietilamina, la cual fue cristalizada y analizada por FTIR.

Las nanopartículas de nanomagnetita son altamente cristalinas, se encuentran formando aglomerados formados por nanopartículas globulares, de acuerdo a los resultados de XRD y HRTEM. El tamaño de cristalita se encontró por el método de refinamiento de Rietveld en los 12 nm y 12.2 nm, para las NPM y NPMF, respectivamente.

Por medio del análisis de las microscopías de HRTEM se demuestran las direcciones de crecimiento de los planos cristalinos y están de acuerdo a las reportadas en la literatura.

En lo referente al efecto de la presencia de nanopartículas en la cinética de polimerización de estireno, se resalta un efecto positivo en acelerar la cinética de polimerización de estireno al agregar nanopartículas funcionales (NPMF) en particular al 1.0 % en peso.

ANEXO

DATOS CINÉTICOS

**Cinética con 0.1% de NPMF a temperatura de 125°C
(TIEMPO TOTAL 9 HRS)**

Volumen de estireno (ST)_(recién destilado) = 1 ml = 0.906 gr

No.	Volumen de estireno (ST) ml	Peso de ST (gr)	NPMF	Tiempo (min)
1	1	0.906	0.001	15
2	1	0.906	0.001	30
3	1	0.906	0.001	60 (1hr)
4	1	0.906	0.001	90 (1.5 hr)
5	1	0.906	0.001	180 (3 hr)
6	1	0.906	0.001	360 (6hr)
7	1	0.906	0.001	540 (9hr)

**Cinética con 1% de ST a temperatura de 125°C
(TIEMPO TOTAL 9HRS)**

Volumen de estireno (ST) _(recién destilado) = 1 ml = 0.906 gr

No.	Volumen de estireno (ST) ml	Peso de ST (gr)	NPMF	Tiempo (min)
1	1	0.906	0.01	15 min.
2	1	0.906	0.01	30 min
3	1	0.906	0.01	60 (1hr)
4	1	0.906	0.01	90 (1.5 hr)
5	1	0.906	0.01	180 (3 hr)
6	1	0.906	0.01	360 (6hr)
7	1	0.906	0.01	540 (9hr)

Polimerización de estireno a 12°C

No.	Volumen de estireno (ST) ml	Peso de ST (gr)	NPMF	Tiempo (min)
1	1	0.906	0	15
2	1	0.906	0	30
3	1	0.906	0	60 (1hr)
4	1	0.906	0	90 (1.5 hr)
5	1	0.906	0	180 (3 hr)
6	1	0.906	0	360 (6hr)
7	1	0.906	0	540 (9hr)

Polimerización de NPM 0.1% con ST

No.	Volumen de estireno (ST) ml	Peso de ST (gr)	NPM	Tiempo (min)
1	1	0.906	0.0012	15
2	1	0.906	0.0018	30
3	1	0.906	0.0017	60 (1hr)
4	1	0.906	0.0012	90 (1.5 hr)
5	1	0.906	0.0018	180 (3 hr)
6	1	0.906	0.0017	360 (6hr)

Polimerización de NPM 1% con ST

No.	Volumen de estireno (ST) ml	Peso de ST (gr)	NPM	Tiempo (min)
1	1	0.906	0.0095	15
2	1	0.906	0.0096	30
3	1	0.906	0.0109	60 (1hr)
4	1	0.906	0.0098	90 (1.5 hr)
5	1	0.906	0.0111	180 (3 hr)
6	1	0.906	0.0104	360 (6hr)