



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE NANOCOMPOSITOS CON
NANOPARTICULAS DE PLATA EN
POLIMEROS MODIFICADOS POR RADIACION**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

P R E S E N T A

MARIA LETICIA TAVERA DAVILA

DIRIGIDA POR:

Dr. Jorge Antonio Ascencio Gutiérrez

Dr. Miguel Balcázar García

Dr. Gerardo Canizal Jiménez[†]



Toluca, Edo de México

2013



Universidad Autónoma del Estado de México
UAEM

3er. oficio de Evaluación de
Grado
173/2013

Toluca, México
13 de mayo de 2013

P. de Doctora en Ciencia de Materiales Leticia Tavera Davila
Facultad de Química, UAEM
Presente

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dra. Susana Hernández López
PRESIDENTE

FIRMA

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía
SECRETARIO

Dr. Jorge Antonio Ascencio Guitérrez
PRIMER VOCAL

Dr. Miguel Balcazar García
SEGUNDO VOCAL

Dra. Dora Alicia Solis Casados
TERCER VOCAL

Dr. Luis Escobar Alarcon
SUPLENTE

Dr. Leobardo Manuel Gómez Oliván
SUPLENTE

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enriquez"

M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



c.c.p. Archivo



Dedicatoria

A mis padres

A mis hijos

A mis hermanos

Al Dr. Gerardo Canizal Jimenez QPD

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores de tesis por su apoyo constante

Al Físico Ghiraldo Murillo, por su colaboración en las irradiaciones con protones en el Acelerador Tandem Van de Graaff, del ININ.

Dra. Cristina Trautman, por su colaboración con las irradiaciones con Iones pesados en el Acelerador UNILAC, del laboratorio de Darmstadt, Alemania, haciendo uso de una colaboración IMP-Darmstadt.

Al Instituto Mexicano del Petroleó por su apoyo en la observación AFM y espectroscopia UV-vis

Al Instituto de Física de la UNAM por su apoyo en la obtención de imágenes con el TEM y espectroscopia UV-Vis

A la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México y especialmente a la Coordinación de posgrado por el constante apoyo.

M en l Cristina Zorrilla, Dr Raul Herrera, Dr. Hugo Matamoros, Dr. Víctor Valtierra , y a todos mis amigos que me apoyaron durante el tiempo del desarrollo de esta tesis.

Contenido

Índice de tablas	iv
Índice de figuras	v
Abreviaturas	viii
1. INTRODUCCION	1
Planteamiento del problema	4
Hipótesis y Objetivos	6
Organización de la Tesis	7
2. ANTECEDENTES	9
2.1 Mecanismo de transporte en membranas densas	9
2.1.1 Membranas híbridas o mixta	13
2.1.2 Membranas de matriz mixtas nanocompuestas	14
2.2. Cálculos moleculares	15
2.3. Síntesis de Nanopartículas	19
2.3.1 Síntesis de nanopartículas de plata	21
2.4 Nanocompósitos	23
2.4.1 Métodos de obtención de nanocompósitos	26
2.4.1.1 Nanocompósitos con las nanopartículas en la superficie	28
2.5 Modificación de materiales con radiaciones	29

2.4.1. Radiación electromagnética	30
2.4.2 Radiación de partículas cargadas	33
2.4 Caracterización de Materiales	36
3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS	41
3.1. Materiales	41
3.2 Selección de materiales con base a cálculos moleculares.	42
3.3. Síntesis de nanopartículas de plata	52
3.3.1. Caracterización de las nanopartículas	55
3.4. Formación de nanocompuestos polímero/NP's de plata.	56
3.4.1 Polímero de resina epóxica polimerizado con las NP de plata incorporadas en el material.	57
3.4.2 Polímeros comerciales de PC y PE, con las NP adheridas en superficie modificadas por radiación.	58
3.4.2.1.1 Modificación con gamma	59
3.4.2.1.2 Modificación con protones	60
3.4.2.1.3 Modificación con UV	61
3.4.2.1.4 Modificación con iones pesados	62
3.5 Preparación de nanocompuestos.	64
4. RESULTADOS	67
4.1. Selección de materiales en base a cálculos y modelos.	68

4.2 Síntesis de nanopartículas de plata	73
4.3 Modificación de materiales poliméricos con radiación	78
4.3.1 Producción de poros con iones pesados	78
4.3.2 Medición de la geometría del poro	80
4.3.4 Análisis de los materiales modificados con rayos gamma y protones	81
4.4 Preparación y evaluación de propiedades de los nanocompuestos	84
4.4.1 Preparación de nanocompuestos con NP's de plata en superficie de resina epóxica	84
4.4.2 Preparación de nanocompuestos con NP's de plata en superficie de Makrofol	86
4.4.3 Preparación de nanocompuestos con NP's de plata en superficie de Polietileno	88
4.4.4 Preparación de nanocompuestos de resina epóxica con NP's incorporadas en la matriz polimérica	92
5. DISCUSION Y CONCLUSIONES	95
Referencias	99

ANEXO 1.- Analysis of Ag Nanoparticles Synthesized by Bioreduction.

ANEXO 2. Artículo enviado. Ecofriendly Synthesis of Nanocomposite: epoxy resin polymer matrix and Ag biosynthesized nanoparticles. Journal of Physics Chemistry.

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Subtipos de rayos ultravioleta	31
Tabla 2.2.- Relación de longitud de onda, frecuencia y energía de radiación electromagnética.	32
Tabla 4.1.- Valores de los orbitales HOMO y LUMO para las nanopartículas y nanorrodillos de Ag y resina epóxica.	73
Tabla 4.2.- Análisis estadístico de los tamaños de NP's, medidas para cada pH.	76
Tabla 4.3 Condiciones de la producción de nano poros en los en Makrofol PC	78
Tabla 4.4.- Permeabilidad de películas de Makrofol sin y modificadas con radiación. Se considera una incertidumbre del 4%. (1 Barrer = 10^{-10} cm ³ (STP) cm/cm ² s cm Hg).	83
Tabla 4.5.- Selectividad de películas de Makrofol sin y modificadas con radiación	83

Índice de Figuras

Figura 2.1 Métodos utilizados para la síntesis de nanopartículas. Los cuadros resaltados indican el método de síntesis por biorreducción utilizado en esta tesis.	21
Figura 2.2 Representación gráfica de tipo de interacción de la radiación electromagnética con la materia, en función de la energía de la radiación.	32
Figura 3.1 Reactivos considerados en los cálculos. En la última parte se muestra la reacción de polimerización entre el bisfenol A y la epiclohidrina.	43
Figura 3.2.- Reacción con amina cicloalifática. La reacción se realiza por los dos extremos de la cadena del epoxi.	44
Figura 3.3.- Reacción de reticulación entre una cicloalifática y una resina epóxica.	45
Figura 3.4. Esquema de los orbitales con y sin electrones para conocer los de frontera.	47
Figura 3.5. En los gráficos se muestran los monómeros, las configuraciones simples lineales, reticuladas y como la morfología de mayor escala a partir de un crecimiento secuencial energético. Diseño de una membrana polimérica.	48
Figura 3.6. a) Geometría de mínima energía, energía molecular y momento dipolar, de un polímero epóxico con una amina alifática, obtenidos a nivel DFT. b) Orbitales frontera HOMO y c) LUMO.	50
Figura 3.7. Imágenes topográficas AFM de diferentes polímeros modificados; a) diamina alicíclica, b) diamina alifática lineal c) diamina modificada	51
Figura 3.8. Equipo para irradiación de plásticos con protones. Izquierda: Cámara de irradiación al vacío. Derecha: Espectro de energía e intensidad del flujo de protones.	60
Figura 3.9 Diagrama, no a escala de led's. Izquierda; Detalle de soporte. Derecha: Arreglo experimental (los soportes metálicos le dan rigidez al	61

sistema y permiten efectuar radiaciones.)	
Figura 3.10. Pérdida de energía de iones de ^{238}U en Makrofol, su energía depositada tiene poca variación produciendo poros uniformes.	63
Figura 3.11 Imágenes de AFM de Makrofol irradiado con ^{238}U . Izquierda barrido de altura. Derecha: curva de contorno del poro114.	64
Figura 4.1. Reacción establecida para la conformación del reticulado de polímero epóxico con una triamina alifática	69
Figura 4.2. Configuración de la resina epóxica modelada por DFT.	70
Figura 4.3. Modelo de estructura electrónica para la nanopartícula de plata.	71
Figura 4.4. Modelo de estructura electrónica para el nanorodillo de plata.	72
Figura 4.5.- Tamaño de nanopartículas a diferentes pHs de la solución. a) Distribución de tamaño de NPs de Ag e imágenes HAADF para b) pH3, c) pH4, d) pH5, e) pH6, f) pH7, y g) pH8. El contraste brillante corresponde a las nanopartículas.	75
Figura 4.6. Análisis de NPs de plata con óptimo valor pH 10. a) Imagen método HAADF, b) Distribución de tamaño. c) y d) Imágenes HRTEM y su correspondiente espectro FFT.	76
Figura 4.7. Imágenes HRTEM de NP's de plata. Superior izquierda: micrografía. Superior derecha nanorodillo de plata. Inferior: espectro EDS.	77
Figura 4.8 Imágenes de nanoporos en plásticos producidos por iones ^{238}U (izquierda, SEM) y de ^{131}Xe (derecha, SEMLV).	79
Figura 4.9. Imágenes de MFA de poros de ^{238}U en Makrofol. Izquierda: barrido de altura. Centro: topografía 3D. Derecha: curvas de contorno.	81
Figura 4.10. Diámetro de poros de iones de ^{238}U en función del tiempo de grabado (AFM). Las desviaciones son 9%, 5%, 8.7% y 20% respectivamente (del menor al mayor tiempo).	82
Figura 4.11. Imágenes de AFM de resina epóxica. Superior: barrido altura sin NP's de plata. Abajo izquierda: barrido de altura con NP's de plata sobre la superficie. Abajo derecha: topografía 3D misma zona.	85

Figura 4.12. NP's de plata en Makrofol (AFM). Superior Izquierda: barrido de altura sin NP's. Derecha : curvas contorno de superficie. Inferior izquierda: barrido de altura con NP's. Inferior derecha: curvas de contorno (medición, de altura y anchura de NP's).	87
Figura 4.13.- Espectros de transmisión IR de Polietileno de baja densidad irradiado con UV.	88
Figura 4.14.- Espectros de transmisión IR de Polietileno de alta densidad irradiado con UV.	89
Figura 4.15 Pruebas mecánicas para muestras de polietileno de alta y baja densidad con y sin aditivos oxo.	96
Figura 4.16. Imagen de barrido de altura de polietileno de baja densidad con NP's de plata (izquierda), con curvas de contorno, en rojo de superficie (derecha).	91
Figura 4.17. Porcentaje de concentración de nitrógeno en las dos corrientes: alimentación (30%) y permeado. Se observa aumento de concentración nitrógeno en la parte de permeado.	92

Abreviaturas

AFM	Atomic Force Microscopy
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica
FUV	Far Ultraviolet
HOMO	Highest energy occupied molecular orbital
HRTEM	High resolution Transmission electron microscopy
IR	Infrared
LUMO	Lowest energy unoccupied molecular orbital
MMM	Mixed Matrix Membrane
NP	Nanopartículas
NUV	Near ultraviolet
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PMP	Polimetil pentano
UVA	Ultravioleta A
UVB	Ultravioleta B
UVC	Ultravioleta C
UV-vis	Ultravioleta-visible
VUV	Vacuum Ultraviolet
XUV	Extreme Ultraviolet

RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas de plata por el método de biorreducción, utilizando alfalfa (*Medicago sativa*) como el agente reductor. Se estudiaron las condiciones óptimas para obtener partículas con dimensiones del orden de nanómetros y con baja dispersión de tamaño. Estas nanopartículas se incorporaron a una película de resina epóxica polimerizada en el laboratorio para formar nanocompuestos, orgánico/metálico, y estudiar su selectividad y permeabilidad de los gases, CH₄ y N₂.

La resina epóxica se seleccionó de acuerdo a cálculos moleculares para definir su afinidad en cuanto al N₂. Se indujeron modificaciones a películas poliméricas comerciales Makrofol y Polietileno, con radiación ionizante, para estudiarlas como posible soporte de las nanopartículas sintetizadas.

Se concluye que el tamaño de partícula está asociado al pH de la solución utilizada en el proceso de síntesis; a pH 10, se obtuvieron las nanopartículas de menor tamaño y mejor distribución (4 nm ± 1.2). Lo anterior se evaluó con imágenes de TEM en modo HAAD; la microscopía electrónica de transmisión permitió determinar también la estructura atómica de las nanopartículas. Los resultados de estos nanocompuestos utilizando resina y nanopartículas de plata, mostraron ser permselectivas al N₂ en una mezcla con CH₄.

ABSTRACT

*Silver nanoparticles were synthesized by the bioreduction method, using alfalfa (*Medicago sativa*) as reducing agent. Studies were performed to establish the optimal conditions for obtaining nanoparticles with nanometer dimensions and suitable size distribution. These nanoparticles were incorporated into a resin, polymerized in the laboratory to form organic/metal nanocomposites and the selectivity and permeability to gases, NH_4 , and N_2 were studied. The polymer was chosen according to molecular calculations to define their affinity to N_2 . In addition, modifications to commercial polymeric films Makrofol and polyethylene were induced by means of ionizing radiation, to study them as potential support of the synthesized nanoparticles.*

It was found that the particle size is related to the pH of the solution within the process of synthesis; it was determined in this work that at pH 10 we obtain smaller particles and a better size distribution ($4 \text{ nm} \pm 1.2$). Such sizes were evaluated from TEM images in HAAD mode; the transmission electron microscopy allowed also the determination of particle structure. The results of these nanocomposites using resin and silver nanoparticles obtained with pH10, showed a N_2 selectivity instead of CH_4 . Additionally it was found that the irradiated commercial films, does not significantly modify its coefficient of permeability to the tested gases, suggesting that they could be used as a support of silver nanoparticles improving its gas permeability.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Planteamiento del problema

Dentro del campo de la Ciencia de materiales, el desarrollo de nuevos materiales avanzados es una de las áreas de estudio más importante y de rápido crecimiento; es por eso que muchos países dirigen esfuerzos, científicos y tecnológicos, para apoyar el desarrollo de nuevos materiales funcionales para una rápida integración tecnológica.

Dentro de los materiales avanzados están los denominados materiales inteligentes. Un sistema o estructura inteligente se define como una estructura física no biológica que tiene los siguientes atributos: un propósito definido, medios para alcanzar el propósito y un patrón de funcionalidad biológico. Los sistemas inteligentes están conformados por materiales inteligentes que tienen, por lo tanto, un objetivo establecido. Por otro lado están los materiales funcionales en los cuales, sus propiedades intrínsecas físicas y químicas, son sensibles a los cambios del ambiente como la temperatura, presión, campo magnético, campo eléctrico, adsorción de moléculas de gas y pH entre otros. Los materiales funcionales utilizan sus propiedades para desarrollar una acción inteligente¹. Pueden ser orgánicos o inorgánicos, los campos de aplicación son extensos: información, microelectrónica, ciencias de la computación, energía, transporte, ingeniería de seguridad, ciencias de la vida etc. Algunos tipos de materiales

funcionales son: Materiales óxidos funcionales, Polímeros nanoestructurados², materiales funcionales para almacenamiento de energía³ y Nanocompuestos⁴.

Los nanocompuestos son materiales formados por componentes disímiles y mezclados, y al menos uno de ellos está a una escala nanométrica. Hay diferentes tipos de nanocompuestos, los constituidos por una matriz metálica y un agente de relleno de tamaño nanométrico⁵, una matriz cerámica y la fase dispersa de tamaño nanométrico⁶, o una matriz polimérica y el agente de relleno nanométrico⁷; estos últimos son llamados materiales nanocompuestos orgánico/inorgánico, si el agente de relleno es de naturaleza inorgánica. Las propiedades del nanocompuesto dependerán de los materiales que lo formen, de sus propiedades individuales y de su morfología y características interfaciales. Las aplicaciones de estos materiales dependerán de lo mencionado anteriormente. En los últimos años se han realizado investigaciones sobre las propiedades y aplicaciones de nanocompuestos en diferentes áreas como: sensores⁸ y barrera para gases⁹.

El estudio y desarrollo sobre nanocompuestos se ha llevado al cabo, abordando diversos aspectos como: preparación o síntesis de la matriz polimérica, dispersión de las nanopartículas o nanocompuestos en la matriz y caracterización del nanocompuesto. Algunos de los objetivos de estudio para el desarrollo de nuevos nanocompuestos son: la selección y tratamiento de la matriz polimérica, la síntesis de nanopartículas y la caracterización del nuevo nanocompuesto.

Desde 1990 los nanocompuestos poliméricos han despertado gran interés por la amplia variedad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la industria, por lo que han sido tema de estudio en diversos laboratorios y compañías industriales¹⁰. El desarrollo de nuevos

nanocompuestos poliméricos se ha logrado por el avance en las técnicas de síntesis y modificación de polímeros, síntesis de nanopartículas y el desarrollo de microscopios electrónicos de alta resolución que han permitido el estudio y selección de nanoestructuras con tamaño controlado.

La historia de las nanopartículas y su uso, data desde el siglo sexto en que en Mesopotamia los artesanos daban efecto de brillo a sus ollas¹¹, pero no es sino hasta que Michel Faraday sintetizara nanopartículas de oro¹² que se inició la evaluación científica de las nanopartículas.

Algunas definiciones que se utilizan para las nanopartículas son las siguientes: agregados de una pequeña cantidad de átomos, que poseen propiedades de macromoléculas para ciertos efectos; o partículas con una o más dimensiones del orden de 100 nm o menos; otra definición asociada es que las nanopartículas tienen propiedades “nuevas” diferentes a las del material macroscópico desarrolladas típicamente a dimensiones abajo de 100 nm. O pueden ser estructuras¹³, como los nanotubos de carbono que no importa las dimensiones de su longitud, pero la dimensión del radio de éste es del orden de, o menor a 100 nm.

Hay muchos métodos y técnicas para sintetizar diversos tipos de nanopartículas (NP) ya sea en forma coloidal, en clusters, en polvo etc.; estas técnicas pueden utilizar métodos Físicos, Químicos, Biológicos o combinados. Algunas de estas técnicas son reducción química¹⁴, con ablación laser¹⁵, irradiación con UV¹⁶, irradiación con electrones, tratamiento con ultrasonido, etc. Las características de las NP, morfología, tamaño, propiedades físicas y químicas, dependerán del método de síntesis utilizado.

Por otra parte, las técnicas de elaboración de nanocompuestos depende mucho de los propósitos de su aplicación; la investigación sobre nanocompuestos en donde su utiliza una

matriz polimérica y se dispersan en ésta NP inorgánicas, ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas. En este caso las investigaciones se han enfocado principalmente en la dispersión de las NP en el material; diversas técnicas¹⁶ se han utilizado como: procesos sol-gel, polimerización in situ, formación de la NP in situ, síntesis por radiación etc. Otras técnicas que han surgido son la de depósito por evaporación. Todas estas técnicas tienen sus ventajas y desventajas y la selección de ellas va de acuerdo a los propósitos del uso del nanocompuesto.

Para desarrollar nuevos materiales avanzados, en donde las dimensiones de al menos uno de los componentes es del orden de nanómetros, es de vital importancia contar con los equipos para analizar y caracterizar dichos materiales como por ejemplo, el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) que permite estudiar a las NP en cuanto a su tamaño y morfología en el orden de nanómetros; el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para el estudio de, entre otras cosas, la superficie del nanocompuesto, Difracción de rayos X para análisis de tamaño de partícula, análisis de fases y propiedades estructurales. Espectroscopia UV-vis, para el estudio de las NP en solución, análisis de tamaño en forma grupal y no individualmente.

Planteamiento del problema.

La técnica de membranas es una técnica emergente y con muchas ventajas para los procesos de la industria química y del petróleo. Estos sistemas son altamente eficientes, ahorran energía, dinero (son económicos) y son de fácil manipulación pues generalmente están formados por módulos. Los esfuerzos tecnológicos y científicos se han dirigido entre otras áreas, al desarrollo

de nuevos materiales para membranas que mejoren la separación de gases o permitan la separación efectiva de mezclas.

El desarrollo de nuevos materiales que funcionen como membranas de separación es un campo de estudio en constante renovación, se busca obtener el mejor material para realizar estas funciones. Los nanocompuestos orgánico/inorgánico son un buen prospecto para estos propósitos.

Propuesta.

La adición de nanopartículas a polímeros que presentan selectividad inversa, hacia la separación de gases, ofrece un camino nuevo para el estudio de los parámetros que gobiernan la selectividad de una membrana. Por otro lado, uno de los intereses de la industria petrolera es el desarrollo de sistemas de separación basados en membranas, por ser estos procesos baratos y de bajo consumo energético; concretamente los procesos con membranas para la separación de nitrógeno del gas natural de alta eficiencia, es una necesidad actual tanto para la industria nacional como para la internacional.

Se propone, por lo tanto, el diseño de nuevos procedimientos para la preparación de nanocompuestos a base de polímeros irradiados y nanopartículas de plata.

Razones por la cual en esta tesis se realizó el estudio de materiales nanocompuestos poliméricos selectivos a nitrógeno; sintetizando nanopartículas de plata e incluyéndolas en un polímero comercial. Las nanopartículas, entre otras ventajas, presentan una gran proporción entre los átomos que están en la superficie respecto a los átomos totales, brindando una mayor área superficial y de interacción. Los nanocompuestos que se preparen en el laboratorio se

expondrán también a radiación ionizante para inducir modificaciones estructurales que aumenten los espacios vacíos para estudiar su efecto en la selectividad.

La selectividad de una membrana, en general, depende de parámetros físicos y químicos; en el primer caso se refiere a los espacios y canales que se encuentran en el material mismo; en el segundo caso a la electronegatividad de las moléculas y por lo tanto a la interacción química entre los sistemas moleculares de la membrana y la sustancia que pasa a través de ésta. Para las membranas compuestas, motivo de este estudio (polímeros con nanopartículas y modificados por radiación), se busca aumentar al mismo tiempo la selectividad y la permeabilidad respecto a las del polímero puro.

Hipótesis y Objetivos

Mediante la síntesis de películas poliméricas, con nanopartículas incluidas y modificadas por irradiación de iones pesados es factible producir materiales con selectividad química para la separación molecular de gases tales como el metano, o propiciar nuevas propiedades mecánicas incluyendo el control sobre su degradación ante haces luminosos.

El fundamento principal son los hallazgos publicados por algunos autores referente al comportamiento de membranas poliméricas semicristalinas y con alto volumen libre que, al incluirles nanopartículas de sílice, aumentan la permeabilidad de moléculas grandes como el CO₂ y no así el de las pequeñas moléculas como el H₂; además del conocimiento acerca de que

las nanopartículas por tener una relación superficie / volumen grande permiten una mejor interacción con el medio que las rodea.

Objetivo.- Producir un material nanocompósito selectivo a nitrógeno de una mezcla N_2/CH_4 , por medio de síntesis de nanopartículas de plata incluidas en un polímero modificado con radiación.

Para realizar el objetivo se plantearon las siguientes metas

- Selección de materiales como posibles candidatos para el nanocompósito.
- Síntesis de nanopartículas de plata y su caracterización.
- Preparación de una resina epóxica con nanopartículas de plata incluidas
- Modificación de los materiales con radiación
- Preparación de los nanocompósitos
- Estudio de propiedades de los nanocompósitos: pruebas de permeación y selectividad de gases, morfología, degradabilidad y mecánicas.

Organización de la tesis

En el capítulo 2 se presenta una revisión del estado del arte en cuanto a los diferentes métodos utilizados para la síntesis y modificación de membranas poliméricas, técnicas para la síntesis de Nanopartículas y las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales en estudio.

En el capítulo 3 se mencionan los materiales y procedimientos que se utilizaron para la síntesis de resina epóxica y la modificación de plásticos policarbonato y polietileno (PC y PE) con radiación; se describe el método de la síntesis de las nanopartículas, presentando los parámetros y las especificaciones utilizadas.

En el capítulo 4 se presentan los resultados relevantes obtenidos sobre las modificaciones de las películas plásticas de PC y de PE y los de las nanopartículas obtenidas, se incluyen los artículos producto de estos resultados.

En el capítulo 5 se presenta la discusión de los resultados, las conclusiones y perspectivas del tema desarrollado en esta tesis.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

La preparación de nanocompuestos formados por una matriz polimérica y nanopartículas metálicas, ha tenido un desarrollo muy importante en los últimos años y esto ha devenido en la producción de una gran cantidad de trabajo de investigación por los diversos grupos en el mundo que han enfocado sus esfuerzos en esta área.

En esta sección se hace una recapitulación del estado actual de las diversas técnicas que en esta tesis se utilizaron: Síntesis de nanopartículas por el método de biorreducción, preparación de nanocompuestos utilizando resina epóxica como matriz polimérica, modificación de polímeros por irradiación, y las técnicas para caracterizar materiales.

2.1 Mecanismo de transporte en membranas densas

Se han postulado diversas teorías para explicar el proceso de transporte de gas en polímeros vítreos y son conceptualmente válidas; pero sin tener datos experimentales para éstas teorías, los modelos fenomenológicos son utilizados para describir el proceso observado de permeación de gases. Los modelos son clasificados ya sea por adsorción o difusión de gas.

En membranas poliméricas densas, el transporte de gases se describe adecuadamente por un proceso dual de solución-difusión en el cual el gas se disuelve en la membrana, se difunde a través de ella debido a un gradiente de concentraciones, para finalmente ser desorbidos de la frontera de la membrana en el lado permeado.

En los primeros estudios relacionados con el proceso de permeación de un gas en una membrana, las siguientes observaciones fueron hechas por Graham¹¹⁷:

- Las diferencias en permeabilidad pueden ser utilizadas en la aplicación de separación de gases
- La permeación involucra la disolución del penetrante seguido de la transmisión de la especie disuelta a través de la membrana.
- La permeación es independiente de la presión
- Aumentos en la temperatura llevan a un decremento en la solubilidad, haciendo a la membrana más permeable
- Exposiciones prolongadas a temperaturas elevadas afectan la capacidad de retención de la membrana.
- Variaciones en el espesor de la membrana alteran la tasa de permeación pero no las características de separación del polímero.

En 1955 haciendo una analogía con la ley de Fourier sobre la conducción de calor, Fick¹¹⁸ propuso la ley de la difusión de masas. La teoría matemática de la difusión isotrópica de sustancias se base en la hipótesis de que, la tasa de transferencia de sustancias difusoras a través de una unidad de área de una sección, es proporcional al gradiente de la concentración medida normal a la sección.

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x'} \quad \mathbf{2.1}$$

Donde J es la tasa de transferencia por unidad de área de sección, C es la concentración de la sustancia difundándose, y x es la coordenada de espacio medida normal a la sección. D es el coeficiente difusivo y tiene unidades de $l^2 t^{-1}$.

En 1970, Stefan y Exner¹¹⁹ demostraron que la permeabilidad de un gas a través de una membrana era proporcional al producto del coeficiente (S) y el coeficiente de difusión de Fick.

Con estos datos Von Wroblewski¹¹⁹ construyó una solución cuantitativa del modelo solución-difusión de Graham. La disolución de un gas se basó en la ley de solubilidad de Henry de solubilidad, donde la concentración del gas en la membrana es directamente proporcional a la presión del gas aplicada. $P = C/S$ donde P es permeabilidad.

Para los gases para los cuales se cumple que la concentración satisface la ley de Henry de la solubilidad donde $p = C/S$, donde p es la presión, C la concentración y S el coeficiente de solubilidad, se puede llegar a la expresión:

$$J = D S \frac{\delta p}{\delta x} \quad \mathbf{2.2}$$

Siendo el producto DS la permeabilidad, así

$$P=DS \quad \mathbf{2.3}$$

El coeficiente de difusión, D, define una medida promedio de la movilidad del penetrante y depende de la forma, tamaño y concentración de éste, del volumen libre en la membrana polimérica y de los movimientos de las macromoléculas del polímero. El coeficiente de solubilidad, S, está en función de la condensabilidad del penetrante, de las interacciones del penetrante-polímero y del volumen que hay entre las cadenas del polímero vítreo.

El modelo de difusión- solución es el modelo más ampliamente aceptado en la descripción de los fenómenos de transporte que se llevan a cabo en la permeación de gases a través de una membrana polimérica.

El proceso de separación de los gases en membranas hechas de polímeros en forma de películas delgadas o tubulares principalmente, se basa en el hecho de que diferentes gases pasan a través de la membrana a velocidades diferentes, permitiendo una separación parcial. De acuerdo al modelo de solución-difusión, la fracción de separación o permeación es proporcional a la presión diferencial a través de la membrana e inversamente proporcional al espesor de la

membrana. La tasa de permeación es proporcional a la solubilidad del gas en la membrana y también a la difusividad del gas a través de la membrana.

La selectividad o permselectividad de una membrana para un componente A, en una mezcla de gases A y B, está dada por la fracción de la permeación de cada gas:

$$\alpha_{A/B} = \left(\frac{S_A}{S_B} \right) X \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \quad \mathbf{2.4}$$

donde:

$\alpha_{A/B}$ = Selectividad de la membrana para el componente A respecto al componente B

S_A = Coeficiente de solubilidad del componente A

S_B = Coeficiente de solubilidad del componente B

D_A = Coeficiente de difusión para el componente A

D_B = Coeficiente de difusión para el componente B

La eficiencia de una membrana se puede describir con la permselectividad ideal; para un par de gases, se puede describir como $\alpha_{i/j}$ expresada como la relación de las permeabilidades de los gases puros:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad \mathbf{2.5}$$

El penetrante más rápido es denominado i y el más lento se denomina como j, entonces la selectividad es mayor a 1.

Para determinar las propiedades de transporte de un gas en una membrana generalmente se mide una de las propiedades ya sea la adsorción o la permeación. El coeficiente de permeabilidad se mide experimentalmente con el método conocido como tiempo de retraso o

time lag. Este método consiste en someter a una membrana a una diferencia de presiones y se mide el flujo del gas a través de ésta. Manteniendo el volumen de recepción del gas permeado, constante, el flujo del gas producirá un aumento en la presión la cual se monitorea durante el experimento. Midiendo el cambio de presión, la pendiente de los datos de presión vs tiempo cuando el estado estacionario se ha alcanzado se puede calcular la permeabilidad como:

$$P = \left[\frac{3.24 V \delta}{A P^{Sup}} \right] \left[\frac{dP^{Inf}}{dt} \right] \quad 2.6$$

donde:

δ = Espesor de la membrana

A= Área de la membrana

V = Volumen de permeación

1 barrer = 10^{-10} [cm^3 (stp) cm / sg cm^2 cmHg]

2.1.1 Membranas híbridas o mixtas

Las membranas de matriz mixtas, MMM, son compuestos homogéneos de una matriz polimérica y partículas inorgánicas. En estas membranas se espera un mejoramiento significativo en las propiedades de separación comparadas con las de la matriz polimérica. En general la literatura científica se ha enfocado en la incorporación de partículas inorgánicas del tipo de zeolitas, tamiz de carbón molecular y partículas no porosas de sílica^{17, 18}. La incorporación de partículas metálicas a una matriz polimérica puede tener tres efectos sobre la permeabilidad: puede actuar como un tamiz molecular alterando la permeabilidad, puede irrumpir la estructura polimérica aumentando la permeabilidad y puede actuar como una barrera reduciendo la permeabilidad.

Sin embargo se ha encontrado que el comportamiento de las MMMs no es solamente la simple suma de las propiedades intrínsecas de las fases individuales. Muchas son las variables que afectan el comportamiento de las MMMs, dificultando el entendimiento de éste. Actualmente

el interés principal en las investigaciones sobre las MMMs es la combinación conveniente entre polímero y partículas, las propiedades físicas del inorgánico (tamaño de partícula y aglomeración de las partículas) y la morfología de la interface polímero/partícula.

Para que las MMM sean un enfoque importante en la separación de gases, es necesario estudiar detalladamente: la falta de adhesión de las partículas con la fase polimérica; el tamaño y distribución de las partículas; si las partículas son del orden de 10 nm esto permitirá tener membranas del orden de 100 nm de espesor (que son los espesores comunes en membranas de separación de gases). Las siguientes generaciones de membranas MMM, serán las constituidas por partículas con tamaño menor a 20 nm, especialmente con partículas porosas.

La situación complicada de la interfase entre partícula y polímero es una razón de la dificultad de hacer MMM. Los defectos en la interfase pueden hacer que las partículas inorgánicas se aislen del proceso de transporte. La inmovilización de las cadenas y el bloque del poro alrededor de la interface podría bajar la permeabilidad. El mecanismo detrás de éste fenómeno requiere investigación exhaustiva. Las recientes simulaciones moleculares sobre materiales MMM muestran un decremento de la movilidad de la cadena y de la permeabilidad cerca de la interfase. Se debe entonces estudiar los efectos del tamaño y geometría de la partícula, y la interfase entre partícula/polímero.

2.1.2 Membranas de matriz mixta nanocompuestas

Las MMM no convencionales son las que incluyen partículas no porosas con tamaño del orden de nm, donde la función de la nanopartícula es manipular el empaqueo molecular de las cadenas del polímero, aumentando así las propiedades de separación de membranas poliméricas vítreas¹⁹. Estos estudios fueron incentivados por el caso del PMP (polimetil penteno), que es un polímero con selectividad inversa²⁰; debido a las características de empaqueo de la cadena, tiene un volumen libre grande; entonces la selectividad por solubilidad es más importante que la selectividad por difusión. Como resultado el PMP es más permeable a los hidrocarburos que a los gases supercríticos (H₂, N₂, CH₄). Normalmente la

selectividad por difusión es dominante en los polímeros vítreos, debido a la baja movilidad de las cadenas, lo cual lleva a un transporte de los gases con menor tamaño que a los de mayor tamaño. Regularmente la selectividad por difusión es dominante en el transporte de gas en polímeros vítreos, debido a la baja movilidad de las cadenas en estos polímeros, lo que lleva a que para moléculas pequeñas como H_2 el transporte sea más rápido. Sin embargo, en el caso del PMP que posee un volumen libre grande debido su característico empacamiento de cadena, este volumen libre reduce la importancia de la selectividad por difusión y hace que sea la selectividad por solubilidad el proceso dominante, haciendo que los gases condensables como el CO_2 sean más permeables que los no condensables como el H_2 .

Debido a la información insuficiente sobre la separación de gases con partículas inorgánicas agregadas, en términos de permeabilidad y selectividad, la investigación no está basada en estrategias de diseño estrictamente, más bien se basa en estudios y comparación de los resultados.

Una de las áreas de aplicación de estas membranas que no ha sido considerada en muchos de los estudios de MMM es la separación reactiva, es decir la incorporación de nanopartículas que pueda proporcionar capacidades catalíticas de separación²¹.

2.2 Cálculos moleculares

En la concepción moderna de los materiales, se consideran tanto las estipulaciones teóricas como las limitaciones de un desarrollo experimental para llegar a las condiciones óptimas de la síntesis, desarrollo e implementación de un material para una tarea en específico. En esta tesis se utilizan métodos de simulación molecular, basados tanto en principios clásicos como en principios cuánticos, como herramientas convencionales que paralelas a los mecanismos de síntesis, establecen las trayectorias óptimas para obtener el mejor candidato para los propósitos

de esta tesis. Puntualmente la identificación de moléculas con influencia en radicales libres y reconocer orbitales moleculares.

Se emplean por la parte teórica tanto aproximaciones basadas en dinámica molecular clásica como en mecánica cuántica; ya sea con métodos semi-empíricos, como a partir de la teoría de funcionales de densidad (DFT), sistemas Gaussianos y dinámica molecular con bases paramétricas. Cabe señalar que la conjunción de los diversos métodos es importante para entender el fenómeno completo ya que mientras en el caso de la mecánica clásica permite el cálculo de sistemas con un gran número de átomos, se realiza considerando sistemas simples de átomos puntuales y enlaces como resortes, con lo que solo debe resolverse una ecuación simple de energía potencial para entender los estados de mínima energía o más estables. Sin embargo, en esto mismo, está su limitación ya que es imposible entender la estructura electrónica y menos el rompimiento o formación de enlaces.

Las aproximaciones semi-empíricas se fundamentan en la parametrización de variables acotadas para átomos o especies en particular, reduciendo el número de cálculos e incrementando la factibilidad de moléculas y sistemas medianamente grandes. La teoría de funcionales se fundamenta básicamente en el uso de la matriz de densidades para grupos o nubes de electrones, reduciendo la cantidad de cálculos y haciendo factible que mediante un método preciso puedan calcularse propiedades implícitas a la estructura electrónica de materiales. A partir de métodos clásicos es factible obtener las configuraciones de mínima energía pero a partir de mecánica cuántica, se logran determinar también las características de orbitales y condiciones relacionadas con la reactividad de una molécula o la propia selectividad química que posee.

Derivado de los principios generales de selectividad molecular, como fundamento químico sustantivo para fijar un elemento a una molécula o a un sistema inorgánico^{79,80} y del principio físico de establecer cavidades selectivas por tamaño, se enfocan los esfuerzos a la identificación de sistemas moleculares candidatos para su óptimo empleo en el objetivo de esta tesis, considerando esta herramienta de cálculo como un “visor” preliminar de sistemas moleculares y de un mecanismo de validación fundamental para los resultados experimentales.

Mediante una inspección de trabajo a nivel internacional por vías electrónicas⁸¹, se han logrado identificar los esfuerzos más firmes y adecuados para la meta, de tal forma que postula el uso de un sistema mixto⁸². Este sistema posee la gran ventaja de ser físicamente rígido y de poseer poros, espacios entre las cadenas del polímero, en dimensiones adecuadas a las requeridas (del orden de 5 a 50 Å) para la difusión de moléculas de gas.

La selectividad molecular se define a partir del potencial químico o electronegatividad μ de un sistema, la cual posee la forma

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad 2.7$$

donde E corresponde a la energía del sistema y N al número de átomos, considerando una variación a volumen constante v. De esta forma se puede definir que las variaciones en la electronegatividad $\mu = \mu(N, v)$ de un sistema, afectan las características de reactividad de una molécula o arreglo atómico^{22,23}. Este parámetro está directamente relacionado con la energía que poseen los electrones y de él se deriva la característica estipulada como dureza, la cual se relaciona a su vez con los eigen-valores de los orbitales de frontera, de forma que

$$\eta = \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2}$$

y estos valores pueden ser evaluados de forma directa mediante cálculos como los empleados en este estudio.

Existen diversas teorías que buscan establecer las condiciones de selectividad o actividad a partir del intercambio de electrones y en general de las características electrónicas de un sistema. Los principios de electronegatividad propuestos en la escala de Allred-Rochow²⁴ o bajo la determinación de dureza y suavidad de Pearson²⁵, relacionan los cálculos electrónicos con la posibilidad de enlace o conectividad entre átomos. Siendo la determinación de los orbitales de mayor y menor ocupación, el parámetro elemental para la asociación de los resultados calculados a los observados experimentalmente. Las condiciones de los orbitales de frontera y la dimensión del ancho de banda característico entre los orbitales factibles de donar electrones y los que pueden recibir nos permiten conocer la reactividad, equilibrio y selectividad de un sistema.

De esta forma los valores característicos para el polímero serán asociados a las posibles manipulaciones de inducción de sitios característicos mediante la inclusión de nanoestructuras de plata en la matriz polimérica, tal como se ha demostrado previamente para otras aplicaciones ópticas²⁶. Así que es necesario también calcular los modelos para nanoestructuras en forma de partículas y rodillos, los cuales son las configuraciones obtenidas por métodos experimentales.

2.4 Síntesis de Nanopartículas

La síntesis de NP's de plata y el uso de estas en matrices poliméricas, ha sido un tópico de investigación de muchos investigadores y en diversas aplicaciones, debido a las propiedades que éstas proporcionan a los nanocompuestos. La dispersión de las NPs en matrices poliméricas le da al nanocompuesto propiedades distintas. La fabricación de nanopartículas con tamaño, forma y estructura controlados, es el reto para los investigadores que trabajan en la síntesis de nanopartículas.

El primer enfoque científico en la síntesis de las nanopartículas, se debe a Michel Faraday en el siglo pasado; pero en las últimas décadas el desarrollo de trabajos de investigadores sobre este tema ha sido muy grande. Una de las razones de ello es el perfeccionamiento de equipos de medición, como por ejemplo los microscopios electrónicos, que permiten estudiar las nanopartículas como producto de diversas técnicas de síntesis. Otra razón es la diversidad de nanopartículas y compuestos que se pueden formar con propiedades y características que permiten su aplicación en campos tan diversos como la medicina²⁷ y la industria.

Los métodos de síntesis se puede englobar en dos grandes grupos: formación de "arriba hacia abajo" y de "abajo hacia arriba". Las técnicas o métodos en el primer caso son, por ejemplo, por molienda o por desgaste, y por volatilización seguidos de condensación. El otro camino es a la inversa, se sintetizan por condensación de átomos o moléculas en la fase gaseosa o en solución.

Dentro de los métodos físicos, de arriba hacia abajo, está la deformación física de materiales, en la cual se degradan las estructuras por medio de fuerzas mecánicas para pasar de una

estructura granulosa a una estructura de polvo. Con este método se alcanzan, hasta la fecha, NP mayores a 50 nm y tiene la desventaja de la contaminación durante la formación y separación por los equipos utilizados (de molienda y filtrado).

Síntesis físicas, de abajo hacia arriba, incluyen a la técnica de evaporación en la cual un metal es evaporado a baja presión; los átomos evaporados se condensan para formar agregados por colisión en una superficie colectora. La ventaja de este método es que se controla el tamaño de los agregados variando la velocidad de remoción de éstos; una desventaja es la contaminación que pueden sufrir en la carga y recarga de material. Este método sirve cuando la calidad de las NP no es crítica y se requieren grandes cantidades.

Otro método físico es la pulverización catódica, cual permite formar NP sobre superficies.

En el caso de las técnicas de síntesis químicas, es importante estudiar las condiciones óptimas para lograr producir NP con el tamaño y forma que se desea, como el solvente, el aditivo etc. En las síntesis químicas en solución, como la de reducción, es importante estudiar las condiciones como pH, temperatura y concentración del reactante.

Las técnicas químicas pueden ser en solución o en gas. En estas técnicas el manejo a nivel molecular permite formar las NP con buena homogeneidad, pero esto requiere del conocimiento de cómo se forman las NP a nivel molecular, la química de los cristales, termodinámica, cinética de reacciones, etc. Con esta técnica se pueden lograr NP con mejor distribución de tamaño pero se requiere del control de las reacciones químicas; tiene la

desventaja de ser contaminante, debido al uso de productos muchas veces peligrosos o dañinos a la salud.

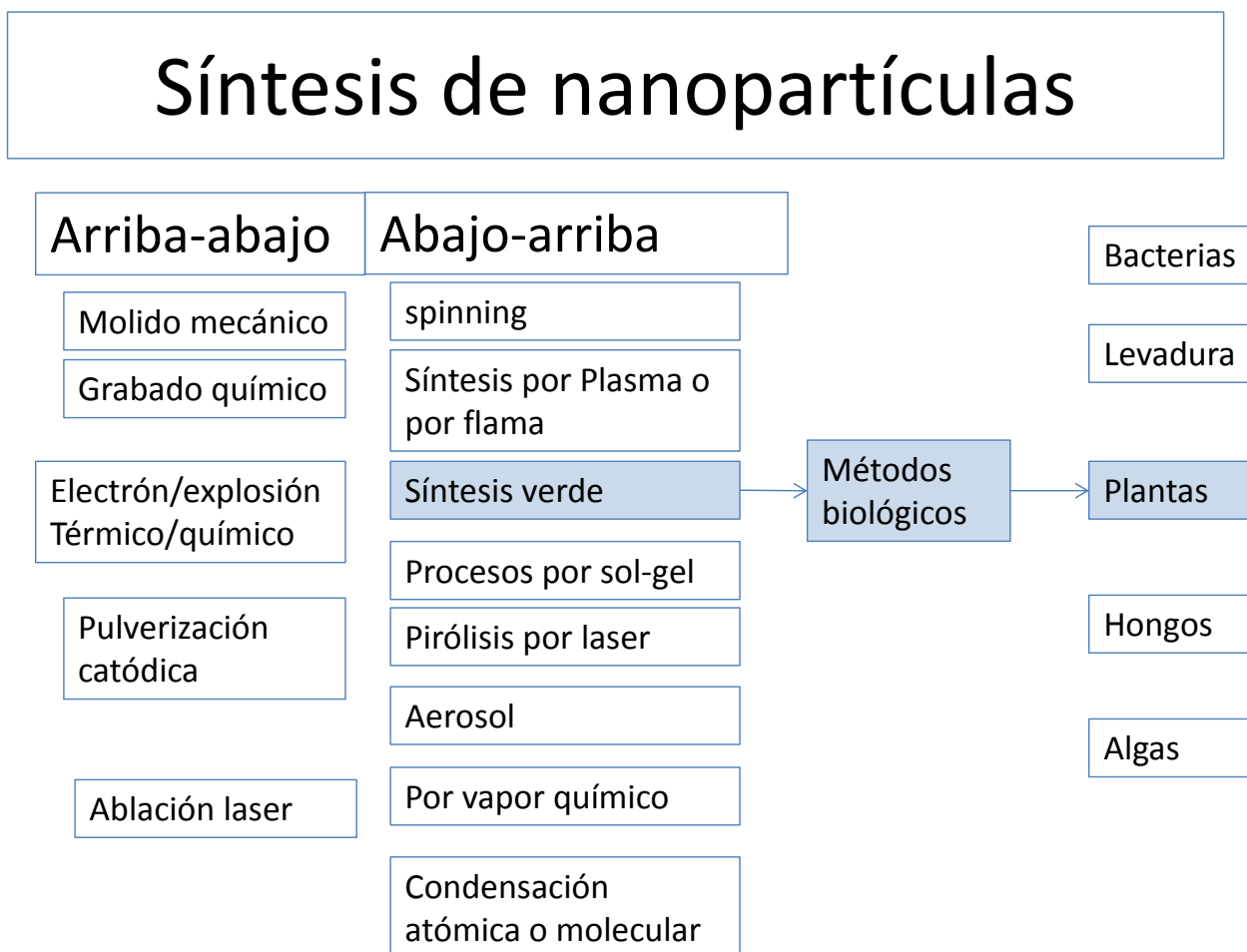


Figura 2.1. Métodos utilizados para la síntesis de nanopartículas. Los cuadros resaltados indican el método de síntesis por biorreducción utilizado en esta tesis.

2.3.1 Síntesis para nanopartículas de plata

La síntesis de NP's metálicas se hace de abajo hacia arriba, generalmente por reducción química; en el caso de la plata se usa citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como reductor pero no se

logra buen control en el tamaño de las partículas. Este método fue propuesto originalmente por Turkevich²⁹, desde entonces se utiliza este método y se han desarrollado variantes de él.

Otras técnicas que se utilizan para sintetizar Np's de plata son: métodos electroquímicos³⁰ principalmente utilizados para formar nanorodillos o nanotubos; ablación con laser³¹, método amigable con el ambiente o "verde", así como el asistido por microondas, y síntesis por reducción asistida por ultrasonido³². Algunas técnicas novedosas propuestas para mejorar el control del tamaño son, la irradiación directa de sales de plata en presencia de surfactantes o la irradiación con láser de muestras preparadas por reducción química en la cual se produce un arreglo del tamaño y forma³³.

Las técnicas "verdes" como la ablación con láser o la biorreducción³⁴⁻³⁹, llamadas así por no contaminar al no utilizar agentes químicos reductores, están teniendo un gran desarrollo. Plantas, bacteria y hongos están estudiándose como biorreductores de metales.

La síntesis por biorreducción, es el proceso de reducción de un metal por sistemas biológicos como hongos⁴⁰, bacterias⁴¹ y la biomasa de plantas muertas. En estos casos la participación de moléculas orgánicas en procesos de reducción son las que producen como última instancia las nanopartículas metálicas; (catálisis enzimáticas y reducción no enzimática son los procesos que participan en la formación de las nanopartículas). Uno de los factores de investigación en este proceso de biorreducción es la búsqueda del control de tamaño y estructura de las nanopartículas formadas.

Los primeros reportes del uso de la alfalfa como biorreductor de metales fueron los de Gardea^{42, 43}, quien demostró que la planta viva reduce el metal y produce nanopartículas; asimismo reporta la utilización de los extractos de la planta para sintetizar nanopartículas en el laboratorio. Los estudios con la alfalfa (*Medicago Sativa*) demostraron su capacidad para recuperar⁴⁴ iones de metales pesados como Cu(II) Cd(II) Zn(II) Pb(II) y Cr(III) además de ser capaz de reducir metales como Cr(VI) Au(III) y Ag(I), por lo que se estudió como método para producir nanopartículas metálicas de Au y Ag. En cuanto al Au, Gardea et al encontraron la formación de nanopartículas con una buena distribución de tamaño; se estudiaron los posibles mecanismos del proceso de formación de NP de oro, no encontrando dependencia con el pH pero sí con el tiempo y la temperatura⁴⁵. En los estudios de recuperación de plata con alfalfa se encontró dependencia con el pH; esto fue considerado como método estudiado en esta tesis.

Para que las nanopartículas ofrezcan las ventajas de sus aplicaciones es necesario que cuenten con un tamaño y forma definida y dado que las nanopartículas metálicas no son estables y tienen tendencia a la aglomeración por su alta energía superficial, es conveniente que estén protegidas con una capa de polímero o de un surfactante.

2. 4 Nanocompuestos

Se entiende comúnmente como nanocompuestos a los materiales formados por una combinación de un material sólido, matriz, y una fase nanodimensional (de 1, 2 o 3 dimensiones menores a 100 nm). Las nanoestructuras en la matriz proveen de propiedades nuevas, que amplían las aplicaciones potenciales.

Los nanocompuestos se encuentran en la naturaleza, por ejemplo en la concha del abulón. También han sido utilizados, sin conocimiento previo, por los chinos y romanos en las pinturas de ornamentos y vidrios. Igualmente, el color azul Maya⁴⁶ en las pinturas, presenta nanopartículas que les brindan propiedades de resistencia a los ácidos y a la biocorrosión.

Las propiedades de los nanocompuestos dependen, no solo de la matriz, sino de la combinación de ambas fases, por ejemplo, los nanotubos de carbono mejoran la conductividad eléctrica y térmica de la matriz.; otras nanopartículas, como las metálicas mejoran las propiedades ópticas, dieléctricas, y las propiedades mecánicas. De acuerdo al tipo de matriz se establecen tres tipos de nanocompuestos:

Matriz Cerámica.

Históricamente, la producción de nanocompuestos cerámicos fue anterior que los metálicos; aunque al inicio solo se estudió el proceso de formación, utilizando la técnica sol-gel, no fue sino hasta 1980 que, con los trabajos de Gleiters, se caracterizaron las propiedades mecánicas. A partir de aquí tuvo un rápido crecimiento⁴⁷.

Las investigaciones actuales de los nanocompuestos cerámicos se enfocan en el mejoramiento de los mismos, como por ejemplo la baja energía superficial, considerada como el elemento energético de frontera del material en cualquier medio y que limita su aplicación en injertos biológicos. Se buscan nuevos métodos⁴⁸ y menos costosos que mejoren las propiedades y subsanen las deficiencias de los nanocompuestos, por ejemplo óxidos cerámicos resistentes al agrietamiento⁴⁹⁻⁵⁰.

Matriz metálica

Los nanocompósitos base matriz metálica, generalmente se elaboran para aumentar las propiedades mecánicas o térmicas, tomando como base las propiedades de la matriz (peso ligero, buena conductividad térmica, mayor ductilidad) y de las nanoestructuras (alta rigidez, alta resistencia, bajo coeficiente de expansión térmico); la presencia de las nanoestructuras disminuye algunas de las propiedades de la matriz.

Los nanocompósitos, generalmente se clasifican de acuerdo al tipo de “refuerzo” y sus características geométricas. Se tienen:

Nanocompósitos continuos, constituido por refuerzos en forma de fibra o filamento;

Nanocompósitos discontinuos, constituido por refuerzos en forma de fibras cortas, o partículas en una gran gama de tamaños.

La selección del tipo de refuerzo, dependerá de la aplicación para la que se quiera preparar el nanocompuesto; aunque es muy común utilizar nanoestructuras cerámicas para mejorar las propiedades mecánicas de éste. Los refuerzos habitualmente deben ser recubiertos para no reaccionar con la matriz, por ejemplo las fibras de carbono, tiene que recubrirse para no reaccionar con el aluminio y formar Al_4C_3 .

Dentro de los refuerzos más utilizados se encuentran para el aluminio

- Fibras largas: boro, carburo de silicio, alúmina, grafito
- Fibras cortas: alúmina, alúmina-silicio
- Bigotes: carburo de silicio
- Partículas: carburo de silicio, carburo de boro

Y para el Magnesio

- Fibras largas: alúmina, grafito
- Bigotes: carburo de silicio
- Partículas; carburo de silicio, carburo de boro

De igual manera en Titanio, Cobre.

Matriz polimérica: Los nanocompósitos con matriz polimérica representan nuevas alternativas respecto a los polímeros tradicionales debido al mejoramiento en las propiedades mecánicas, decremento en la permeación de gases, agua, hidrocarburos, retardo a la flama y reducción de emisiones de humo, barrera a gases, resistencia química, apariencia superficial, conductividad eléctrica.

Para formar los nanocompósitos inorgánico/polímero se han utilizado partículas como:

Metales: (Al, Fe, Au, Ag) Óxidos metálicos (ZnO, Al₂O₃, Ca₂CO₃, TiO₂), Óxidos no metálicos (SiO₂) y otros (SiC).

2.4.1 Métodos de obtención de los nanocompósitos

Los nanocompósitos se forman ex situ o in situ, refiriéndose esto al lugar en donde las nanopartículas se sintetizan, o se realiza la polimerización.

Algunos métodos utilizados son: polimerización in situ, fundido de compuestos por extrusión, mezcla de soluciones, polimerización convencional y spinning.

Una técnica sencilla y económica es la de disolver el polímero en algún disolvente orgánico y agregar las partículas, dejar secar o evaporar el solvente para formar una película. Se puede agrupar los métodos de formación de nanocompuestos inorgánico/polímero, en:

Mezcla de soluciones. Consiste en disolver el polímero en un disolvente para formar una solución, y después agregar las nanopartículas a la solución agitándola para dispersarlas. En este método se puede controlar bien la concentración de los componentes pero se tiene que asegurar que no se formen agregados; esto último es todavía un reto en el estudio de nanocompuestos, y un área de investigación en desarrollo por la comunidad científica⁵¹. Uno de los parámetros que influyen en la formación de agregados es el aumento en la cantidad de nanopartículas incluidas en la matriz.

Polimerización In situ. Este consiste en mezclar bien las partículas con el monómero y después polimerizarlo. En este método es importante tratar de evitar la formación de agregados.

Método sol-gel. Este método es muy utilizado para la formación de membranas nanocompuestas. Consiste en mezclar los monómeros o polímeros y las nanopartículas en solución. Los precursores inorgánicos se hidrolizan y se condensan en nanopartículas bien dispersadas en la matriz polimérica. La ventaja es que las condiciones de la reacción son moderadas y los componentes son fáciles de manejar; y además los ingredientes se dispersan a nivel molecular teniendo una homogeneidad en la membrana.

2.4.1.1 Nanocompuesto con las nanopartículas en la superficie

Dentro de los nanocompuestos conformados por películas poliméricas se encuentran no solo los que integran a las nanopartículas dentro de la matriz, sino los que las contienen en la superficie formando capas o delgadas películas que funcionalizan al material. Estos materiales nanocompuestos tienen muchas aplicaciones. Polímeros con NP de plata se han preparado mezclando el polímero líquido con las Nps en solución. El nanocompuesto se forma depositando una capa fina de las nanopartículas sobre el polímero. Los métodos pueden ser: Por deposición en fase de vapor con aplicaciones en conductividad eléctrica, depósito de nanopartículas en superficie de polímeros por plasma. Por depósito por giro, por rociado⁵³, in situ, formación de nanopartículas en polímeros, utilizando foto sensibilizador (fuente de fotones) que puede abarcar, fuentes de laser desde UV cercano hasta IR cercano⁵⁴, por implantación de iones pesados. Esta última técnica mencionada es interesante pues prácticamente se puede implantar cualquier elemento; la implantación de iones en altas densidades puede crear un estado de supersaturación del ion implantado en una capa de la superficie del material con una profundidad controlada de cientos de nm; un tratamiento térmico posterior o irradiaciones con electrones inducirán a los iones a precipitar, por un proceso de difusión térmica⁵². El inconveniente es que la implantación puede causar, por la energía que transfiere, defectos inducidos por la radiación que podrían modificar al material irreversiblemente. Los daños que se pueden causar son: rompimiento de enlaces covalentes en macromoléculas, generación de radicales libre, entrecruzamiento, oxidación, carbonización de las capas irradiadas, como también formación de nuevos enlaces químicos entre los átomos de la matriz o entre los iones

implantados, etc. La implantación de iones va acompañada de una intensa pulverización en la superficie y a veces de una “hinchazón” del polímero.

2. 5 Modificación de materiales con radiaciones

La selección de los materiales para formar películas con nanocompuestos, se hace principalmente considerando sus propiedades mecánicas y físicas, las cuales están no solo determinadas por la morfología, su estructura química y la forma en que se conformó ésta; pero también, para muchos casos, la superficie del polímero tiene importancia y las propiedades del material ó de su superficie, pueden ser modificadas por métodos químicos o físicos. La modificación superficial es un proceso en donde la estructura química de la superficie de un material es cambiada; muchas propiedades del material se definen por la estructura superficial, pero en este caso solamente nos interesa las propiedades que afectan a la compatibilidad o adhesión.

En el caso de la preparación de nanocompuestos poliméricos en donde las NPs se depositan en la superficie, es necesario generalmente modificar la superficie del polímero para bajar la energía superficial y lograr un mejor depósito. Para ello se pueden utilizar los métodos tradicionales que son: recubrimiento por giro, descarga de arco, implante, recubrimiento sol-gel, activación de la superficie con radiación, depósito por gas expandido.

La modificación de la superficie de polímeros se realiza para obtener nuevas propiedades o características de la superficie tratada, como por ejemplo se utiliza para poder adherir moléculas especiales que le dan funcionalidad al polímero. Entre las técnicas utilizadas para la

modificación de la superficie del polímero están las físicas como la descarga corona, flama, UV, rayos gamma¹¹¹, haz de electrones¹¹², haz de iones, plasma y láser. Podemos dividir en forma general en dos grupos a los métodos para la modificación superficial de polímeros:

- Métodos con química clásica, químicos en húmedo (injerto por polimerización)
- Métodos en seco: Plasma, radiaciones UV, gamma, electrones, iones, láseres, corona.
- Rugosidad mecánica.

Un método químico atractivo es el de la fluorización de la superficie, lo cual le da las ventajas de los polímeros fluorizados pero sin ser tan caros, pues solamente se usa en la superficie y esto le da propiedades de: barrera para envases y empaques, en membranas de separación de gases, propiedades de adhesión y de facilidad de impresión y propiedades mecánicas⁵⁵.

El oxígeno es el gas que más comúnmente se utiliza en la modificación superficial por plasma. La modificación consiste en oxidar al polímero por la actividad de los radicales oxigenados (es la absorción del oxígeno por las capas más superficiales); de esta forma aumenta considerablemente el número de regiones polares en el sustrato.

Con la técnica de modificación de superficie con radiación UV se pueden obtener mejores resultados y permanentes, si se utiliza en la presencia de diversos gases como el oxígeno⁵⁶, y como en el caso de poliestireno, poliuretano, polisulfonas y polipropileno tratados en presencia de ácido acrílico⁵⁷.

2.4.1 Radiación electromagnética

La radiación produce cambios considerables en la composición de la superficie, especialmente cuando hay presencia de grupos altamente polares como el hidroxilo o carboxilo, cambiando

radicalmente la composición de la superficie, particularmente la componente polar. La radiación gamma y la radiación UV han sido utilizadas para preparar nanopartículas en alcohol polivinílico, Au en poliacrilamida entre otros.

La radiación con haz de electrones de alta y baja energía modifican la superficie de los polímeros, cambiando su estructura y cristalinidad⁵⁸. Nanopartículas de oro en películas de PVC se pueden sintetizar utilizando⁵⁹ irradiación con iones pesados como el Ar. Las partículas cargadas, como los protones, iones pesados, producen daños alrededor de la trayectoria lineal que siguen dentro del polímero, creando en esta zona, reticulación y rompimientos de cadena. Por eso mismo es necesario estudiar los efectos de la radiación en el material y comprobar que tanto daño se ha causado a la estructura de tal forma que no cambie las propiedades de ésta.

Utilizar radiación UV para modificar la superficie, es una técnica que ofrece simplicidad y bajo costo, por lo que es importante estudiar la eficiencia de producción y las características del proceso.

Tabla 2.1 Subtipos de radiación ultravioleta

Nombre	Abreviación	Longitud de onda (nm)	Energía por fotón (eV)
Onda larga	UVA	400 – 320	3,10 – 3,87
Onda media	UVB	320 – 280	3,87 – 4,43
Onda corta	UVC	283 - 200	4,43 – 6,20
Ultravioleta lejano	FUV, VUV	200 – 10	6,20 – 124
Ultravioleta extremo	EUV, XUV	91,2 – 1	13,6 – 1240

La interacción de la radiación electromagnética con la materia, produce ionización o alteraciones atómicas y/o moleculares dependiendo de la energía de la radiación. En la Figura 2.2 se presenta, en resumen, el tipo de interacción de la radiación dependiendo de su energía. Cuando la radiación tiene la energía suficiente para producir ionizaciones en el medio, esta es la forma primaria de la interacción, posteriormente habrá cambios en la estructura molecular debida a los cambios atómicos (ionización) sucedidos. Esto último depende del tipo de material irradiado.

En el caso concreto de los polímeros, la interacción de la radiación produce radicales libres que pueden actuar de diferente forma. Por esa producción de radicales libres se produce reticulación o rompimiento de las cadenas del polímero; las dos suceden simultáneamente y el efecto dominante dependerá del tipo de polímero y de la dosis de radiación. Otro producto de la radiación en el polímero es la producción de gas, por ejemplo en el polietileno se produce hidrógeno en mínimas cantidades⁶⁰.

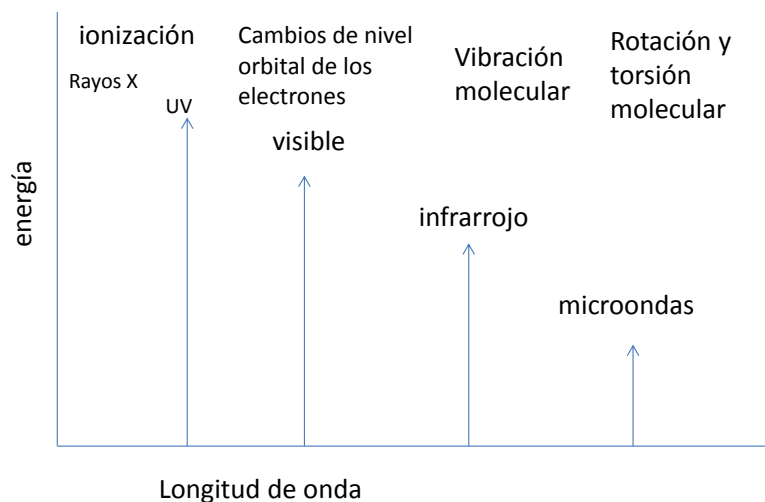


Figura 2.2. Representación gráfica de tipo de interacción de la radiación electromagnética con la materia, en función de la energía de la radiación.

En la Tabla 2.2 se describe la relación entre la longitud de onda, la frecuencia y la energía correspondiente a las bandas descritas en la Figura 2.2.

Tabla 2.2. Relación de longitud de onda, frecuencia y energía de radiación electromagnética.

Banda	Longitud de onda	Frecuencia (Hz)	Energía (J)
Rayos X	< 10 nm	> 30,0 PHz	> $20 \cdot 10^{-18}$ J
Ultravioleta extremo	< 200 nm	> 1,5 PHz	> $993 \cdot 10^{-21}$ J
Ultravioleta cercano	< 380 nm	> 789 THz	> $523 \cdot 10^{-21}$ J
Luz Visible	< 780 nm	> 384 THz	> $255 \cdot 10^{-21}$ J
Infrarrojo cercano	< 2,5 μ m	> 120 THz	> $79 \cdot 10^{-21}$ J
Infrarrojo lejano	< 1 mm	> 300 GHz	> $200 \cdot 10^{-24}$ J
Microondas	< 30 cm	> 1 GHz	> $2 \cdot 10^{-24}$ J

2.4.2. Radiación de partículas cargadas.

Cuando una partícula cargada (protones y iones pesados) pasa a través de un material polimérico imparte su energía al material a lo largo de su trayectoria denominada traza. Si la cantidad de energía transferida por unidad de longitud a lo largo de la traza del material, es mayor que un valor crítico umbral, la reactividad de esta traza, para algunas sustancias químicas, es mayor que en el resto del material¹⁰⁷. Esto permite producir poros con iones pesados. El modelo de mecanismo de formación de la traza, Balcázar and Tavera¹¹⁵, indica en cuales materiales se visualizará trazas y en cuáles no, por ejemplo en Makrofol se visualizan poros de iones pesados de ^{238}U , pero no se visualizan por protones debido que el daño producido por el ion pesado es enorme comparado con el del protones. Otro polímero, usado como detector en esta tesis, es el CR39 que tiene un umbral menor que el del Makrofol y si

permite la visualización de las trazas de protones. El mecanismo de formación de un poro es el siguiente:

El ion energético positivo, al incidir en el material transfiere su energía, mediante repulsión coulombiana, a los electrones de los átomos del material, expulsando estos electrones (denominados rayos δ) y cediéndoles una energía tal, que dañan las cadenas del polímero rompiéndolas a lo largo de la traza denominada latente.

Cuando material se introduce en una solución química apropiada^{69,70}, la mayor reactividad química a lo largo de la traza produce una velocidad de corrosión tal que desaloja el material dañado fuera de la región formando el poro, cuyo diámetro es controlado por el tiempo que el polímero permanece dentro de la solución química.

Algunos modelos aún no satisfactorios, que intentan explicar el mecanismo de la formación de la traza son: Modelo de desplazamiento atómico directo^{61,62}, Modelo térmico⁶³, Pérdida de energía total y Pérdida de energía restringida⁶⁴.

La pérdida de energía restringida REL⁶⁵ $(dE/dx)_{w < w_0}$ es uno de los modelos mayormente aceptados para la descripción de trazas ocasionadas por iones pesados en polímeros; el REL es la porción de la pérdida de energía total, la cual produce rayos δ con energías menores a un valor w_0 , ya que los rayos δ con una energía $w > w_0$ la depositan muy lejos de la trayectoria central de la traza, no haciendo esta zona reactiva a la solución química¹⁰⁸, entonces:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{w < w_0} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{w > w_0} \text{ para } E > 0.5$$

2.9

En plásticos policarbonatos $w_0 \approx 1$ keV, entonces para partículas con energías menores de 0.5 MeV/n $(dE/dx) \approx (dE/dx)_{w < w_0}$

Existen otros modelos como: Modelo de la exposición iónica⁶⁶, El modelo rayos δ ⁶⁷, La energía primaria y secundaria⁶⁸. En este último el daño es formado por ambos procesos: el proceso primario de ionización y excitación (energía primaria) y el proceso secundario de ionización, excitación y vibración (energía secundaria). Los cálculos toman en consideración la energía transferida directamente en las moléculas por la partícula incidente, esto es, la energía transferida en la vecindad de la trayectoria del ion, y la energía transferida por electrones secundarios. Ambas energías transferida, primaria y secundaria, son evaluadas de fenómenos físicos básicos (sección eficaz de ionización y excitación) como función de la distancia radial desde la trayectoria, donde la dosis es de 400 MRad a 10 Å en la parte central, hasta 1 MRad a 100 Å en la parte perimetral, para el caso del polímero nitrato de celulosa. El depósito de energía primaria en el centro ocurre a una distancia cercana a 1 radio atómico de la trayectoria.

Ninguno de estos modelos explica satisfactoriamente el mecanismo de la formación de la traza, aunque el modelo de la pérdida de energía restringida es comúnmente utilizado en el caso de los materiales plásticos.

Estos efectos pueden ser analizados por medio de espectrofotometría^{71,72} (IR, UV, EPR y termoluminiscencia). Las trazas latentes en los diversos materiales y de diferentes partículas pueden llegar a ser visualizadas por medio de microscopía electrónica debido a las minúsculas dimensiones que tienen (del orden de nanómetros). La microscopía de tunelaje de barrido y la

microscopia de fuerza atómica son métodos útiles que permiten la observación directa de los defectos superficiales⁷³.

2.4 Caracterización de materiales

En los procesos de síntesis de nanoestructuras es necesario caracterizarlas, es decir, poder observarlas y medir sus características, que en general, son tamaño y estructura. Para realizarlo, se requiere de instrumentos que permitan el estudio y análisis de partículas con dimensiones de nanómetros. Para caracterizar materiales nanoestructurados, o de dimensiones nanométricas, no existe un único método o instrumento de medición para todos los casos, sino dependerá del material en investigación, siendo todos los métodos complementarios y el uso de ellos dependerá del objetivo final del estudio.

Las nanopartículas generalmente se caracterizan por su tamaño, forma, carga superficial, área superficial, porosidad superficial, composición y estructura, para predecir el comportamiento hacia la agregación/aglomeración.

Para el análisis de nanopartículas con dimensiones menores a 10 nm y nanocompuestos formados de películas poliméricas y nanopartículas adheridas en su superficie, se utiliza generalmente las siguientes técnicas: Microscopía electrónica de transmisión, Microscopía de Fuerza atómica y Espectrofotometría UV-Vis.

Microscopio de Transmisión.

El primer prototipo de TEM fue construido en 1931, y para el año 1933 ya se utilizaba para mostrar imágenes de fibras de algodón. El avance en la actualidad de estos microscopios se ha debido al desarrollo de nueva instrumentación que permiten correcciones a la aberración, nuevas fuentes de electrones con mayor estabilidad y control, mejoras en los filtros de energía y sistemas de detección más rápidos; esto no solo influye los límites de resolución espacial y de energía, sino también permite que se puedan realizar nuevos experimentos como análisis en 3D, microscopia in-situ soportados por nuevas herramientas y técnicas para la preparación y manipulación de muestras.

El microscopio electrónico de transmisión utiliza lentes magnéticas para enfocar el haz de electrones y pantallas fosforescentes para crear la imagen; requiere de preparación de la muestra, que para el caso de las NP's en solución no es problema, pues se utilizó la técnica de la gota. La resolución de estos microscopios está en el orden de 1-2 Å. El TEM puede dar información no solo del tamaño de las partículas, sino también se puede caracterizar⁷⁴ la fase y orientación cristalográfica (Modo de difracción), da información elemental (EDS y EELS) y puede usarse el modo de campo oscuro para obtener mejor contraste elemental.

El TEM se utilizó para determinar el tamaño, distribución de tamaño y estructura de las Np's obtenidas por las diversas técnicas de síntesis.

El desarrollo de la microscopía electrónica dio sustento al avance en la síntesis de nanoestructuras permitiendo el análisis y determinación de estructuras y tamaño de éstas.

La basta aplicación del TEM se ve reflejada en el gran número de artículos científicos en donde el TEM es el instrumento principal para el estudio. Simposios internacionales como el “New Development in Transmission Electron Microscopy of Materials” presentan a la comunidad internacional estos avances.

Microscopio de Fuerza Atómica.-

Los microscopios de fuerza atómica pertenecen a un grupo de microscopios conocidos como microscopio de sonda de barrido (SPM por sus siglas en inglés, Scanning Probe Microscopy), que son instrumentos utilizados para crear la imagen y medir propiedades de superficies de materiales químicos y biológicos.

Los microscopios de fuerza atómica dan información topográfica de la muestra, utilizando una punta muy angosta (afilada, redondez 5-10 nm). La punta hace un barrido lateral sobre la muestra y los movimientos horizontales son registrados para ser utilizados en la reconstrucción de la topografía. La resolución lateral puede ser tan pequeña como el radio de la punta (5-15 nm) y la resolución vertical puede ser del orden de angstroms. Las ventajas de esta técnica son, entre otras, que casi no se necesita preparación especial de la muestra, no es destructiva y puede ser aplicada en materiales conductores y aislantes.

Sus aplicaciones son: Alta resolución de perfiles de superficies, medición de rugosidad superficial, análisis de defectos, separación de fases en polímeros, mediciones de dimensiones críticas, investigación de propiedades mecánicas puntuales (fricción, adhesión, etc.), estudio de fuerzas en escala nanométrica.

El modo de contacto del AFM es uno de los más utilizados, su operación consiste en examinar con una punta aguda (generalmente hecha de SiN₄ pegada a un cantiléver con baja constante

de elasticidad) la superficie de la muestra. Una fuerza muy baja (aproximadamente 10^{-9} N, rango de fuerza interatómica) es mantenida en el cantiléver, empujando la punta contra la muestra mientras la examina. Se registra, ya sea la fuerza repulsiva entre la punta y la muestra, o la fuerza de deflexión real de la punta relativa a la variación espacial y después se convierte en una imagen análoga de la superficie de la muestra.

Los avances en la tecnología de los microscopios de FA han agregado otros modos de recrear la imagen⁷⁵, como el modo de AC o tapping y el de fuerzas electrostáticas (Lift Mode). Las inconveniencias del modo de contacto, como el daño que causa la punta a la muestra, se han resuelto con el modo tapping. En este modo el sistema punta-cantiléver oscila sobre la superficie mientras la punta escanea, entonces la punta solo se acerca a la superficie y solo toca la muestra al final de cada oscilación. Esto previene el daño a las superficies suaves y evita el arrastre de materia en la superficie.

Espectrofotómetro UV-Vis.- La espectroscopia UV-Vis es una técnica que utiliza el intervalo UV-Vis del espectro electromagnético para detectar las transiciones de los niveles de energía electrónica de los enlaces de las moléculas en la excitación de los electrones del estado base al estado excitado.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas se deben a la resonancia de los plasmones localizados en la superficie de éstas. Éstos son originados cuando la radiación electromagnética interactúa con la NP creando excitaciones de los electrones de conducción. Esto permite que las propiedades ópticas de las NP, absorción y dispersión selectiva de los fotones, pueda ser monitoreada con espectroscopia UV-Vis.

Se ha demostrado previamente que la frecuencia del plasmón es extremadamente sensible a la composición, tamaño, forma y el ambiente dieléctrico⁷⁶; la absorción máxima aumenta cuando aumenta el tamaño de las partículas y cuando aumenta el tamaño de partícula el ancho del espectro en la mitad del máximo de absorción disminuye^{77,78}, por lo que el espectro da información cualitativa del tipo de partícula.

CAPITULO III

MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

En este capítulo se hace la propuesta de nuevos nanocompósitos partiendo del uso de materiales sintetizados en el laboratorio (de acuerdo a cálculos moleculares), de películas plásticas comerciales, modificadas con radiación, y con la incorporación de nanopartículas de plata biorreducidas a partir de alfalfa (*Medicago sativa*).

3.1 Materiales

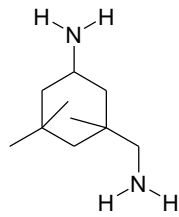
Los materiales utilizados para la síntesis de nanopartículas de plata fueron nitrato de plata AgNO_3 comprado a Merk, las soluciones amortiguadoras: pH 3 de ácido clorídrico-ftalato ácido de potasio, pH 4 de ftalato ácido de potasio, pH 5 de ftalato ácido de potasio, pH 6 de fosfatos de potasio y sodio, pH 7 de fosfatos de potasio y sodio, pH 8 de fosfatos de potasio y sodio y pH 10 de solución de ácido bórico cloruro de potasio-hidróxido de sodio todos de Sigma Aldrich. La formación de la película se hizo con resina epóxica líquida basada en bisfenol A y epicloridina, Araldite GY 6010 y endurecedor HY 956, (trietilentetramina) una amina alifática modificada, de Sigma Aldrich. Las películas plásticas de policarbonato, PC, Makrofol donado por el laboratorio de trazas del ININ, PEBD donado por plásticos degradables S. A. C. V. La alfalfa se compró en un supermercado.

3.2 Selección de materiales con base a cálculos moleculares.

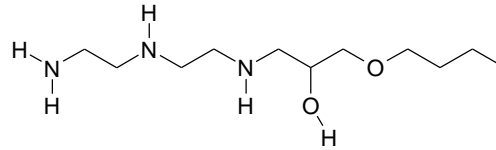
Para escoger la matriz polimérica y así desarrollar una membrana que tenga selectividad hacia un compuesto específico, se debe primero determinar la interacción química con alguno de los grupos funcionales que componen la matriz, en segundo lugar hay que determinar las características físicas que puede presentar la matriz, en este caso el polímero que formará la membrana. Se optó por desarrollar membranas con material epóxico curadas o reticuladas con moléculas di, tri o poliamínicas, por su capacidad para interactuar con las moléculas de N_2 y por presentar características físicas poros adecuados para filtración de flujos con alto contenido de N_2 .

Los diagramas moleculares de configuración para selectividad se presentan a continuación, y cabe señalar que a partir de ellos, los cálculos de simulación molecular permitirán fortalecer la hipótesis de selectividad y la necesidad de modificación en un momento dado de ser requerida.

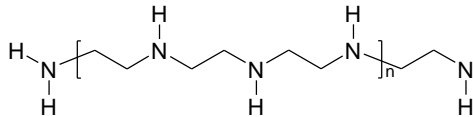
Particularmente los siguientes esquemas moleculares, Figuras 3.1 a 3.3, se postulan en base a la factibilidad que poseen para su manipulación, su síntesis y su perspectiva de selectividad ante el nitrógeno.



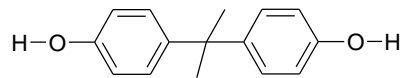
3-Aminometil-3,5,5-trimetil-ciclo hexilamina



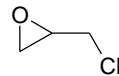
1-[2-(2-Amino-etilamino)-etilamino]-3-butoxi-propan-2-ol



Amino-polietilenamino



Bisfenol A



2-clorometil-oxirane
Epicloridrina

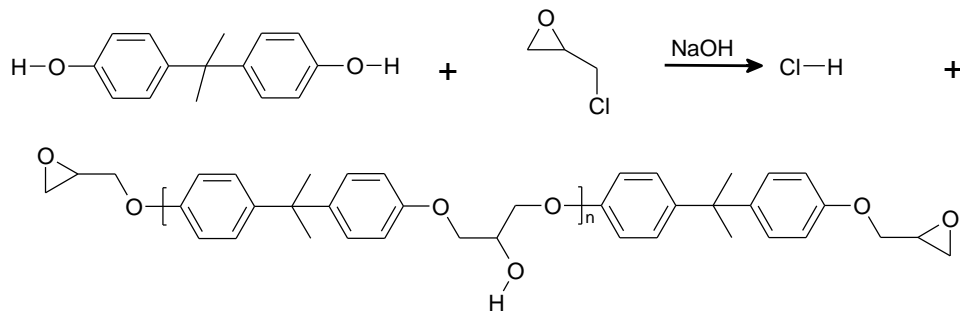


Figura 3.1. Reactivos considerados en los cálculos. En la última parte se muestra la reacción de polimerización entre el bisfenol A y la epiclorhidrina.

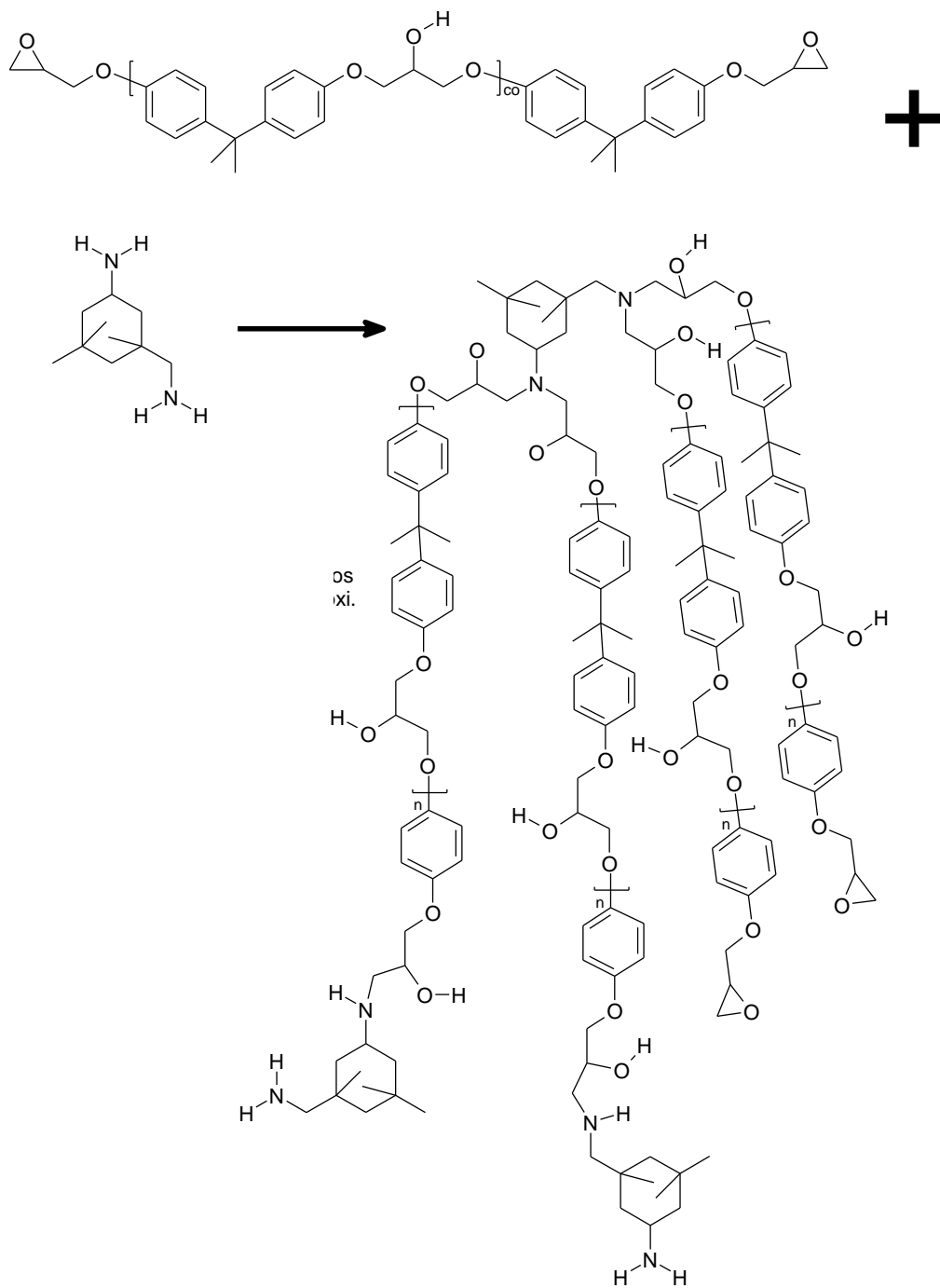


Figura 3.2. Reacción con amina cicloalifática. La reacción se realiza por los dos extremos de la cadena del epóxi.

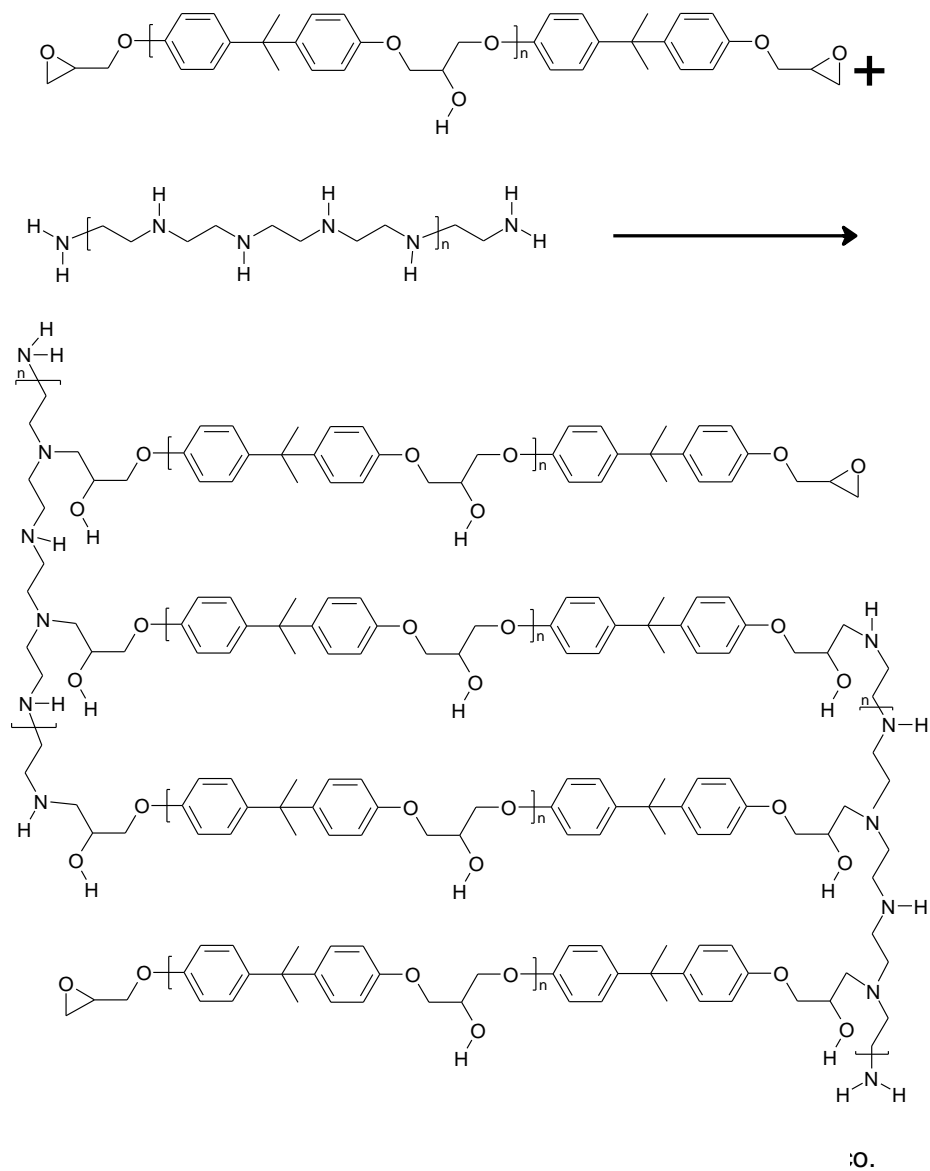


Figura 3.3. Reacción de reticulación entre una amina cicloalifática y una resina epóxica.

De esta forma, mediante cálculos sustentados en mecánica cuántica y desarrollada en colaboración con expertos de grupo, es factible analizar la estructura electrónica y las factibilidades de reacción química entre especies o moléculas.

En este rubro se encuentran principalmente las aproximaciones semi-empíricas, que se fundamentan en la parametrización de variables acotadas para átomos o especies, en particular

reduciendo el número de cálculos e incrementando la factibilidad de moléculas y sistemas medianamente grandes. Sin embargo, a fin de obtener mayor precisión y generalidad de los cálculos es indispensable la búsqueda de sistemas tipo principios básicos (ab initio), dentro de los cuales es común establecer los basados en la teoría de funcionales de densidad, como el de mayor uso y facilidad para cálculos.

Esta teoría se fundamenta básicamente en el uso de funcionales para grupos o nubes de electrones, reduciendo la cantidad de cálculos y haciendo factible que mediante un método altamente preciso puedan calcularse propiedades implícitas a la estructura electrónica de materiales^{83, 84}.

A partir de métodos clásicos, es factible obtener las configuraciones de mínima energía pero a partir de mecánica cuántica, se logran determinar también las características de orbitales y condiciones relacionadas con la reactividad de una molécula o la propia selectividad química que posee. De los principales parámetros a determinar están el orbital ocupado de más alta energía (HOMO por su abreviación en inglés) y el orbital desocupado de más baja energía (LUMO por sus siglas en inglés), los cuales son mostrados en el esquema de la Figura 3.4; y están directamente relacionados con el potencial químico y la selectividad de un material a través de la teoría de ácidos duros y blandos de Pearson⁸⁵. Esta teoría determina, de acuerdo a la diferencia de energías entre el HOMO y LUMO, una relación directa con la suavidad o dureza¹²⁰ de un elemento o una especie cercana, determinando si se presentará una reacción o no.

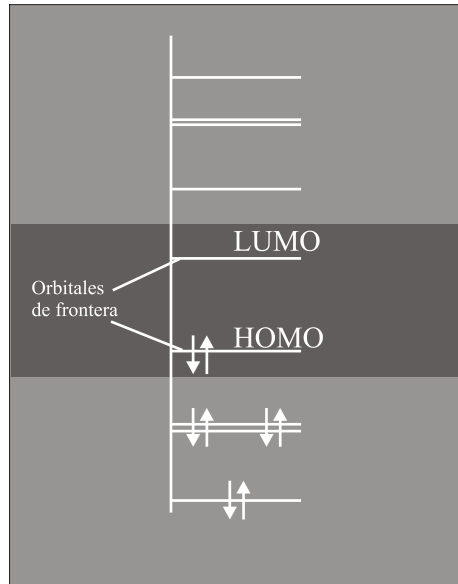


Figura 3.4. Esquema de los orbitales con y sin electrones para conocer los de frontera.

Así mismo, para la concepción experimental de desarrollo de membranas, numerosas estrategias están disponibles para diseñar un sistema de membranas con precisión. Cada una de estas estrategias requiere la realización exitosa de numerosos pasos. Un ejemplo de una estrategia para la construcción de una membrana se presenta en la Figura 3.5. Los pasos básicos involucrados en esta estrategia particular incluyen un análisis completo de las propiedades de las sub-unidades (monómeros) y una comparación cuidadosa con las propiedades experimentales a desarrollar, sintetizar y analizar el polímero en forma individual, sintetizar la membrana para el análisis del sistema con un polímero en particular. Determinar las propiedades del sistema en forma experimental para la separación que fue diseñada. Cada tipo de membrana requiere de una estrategia particular para su síntesis.

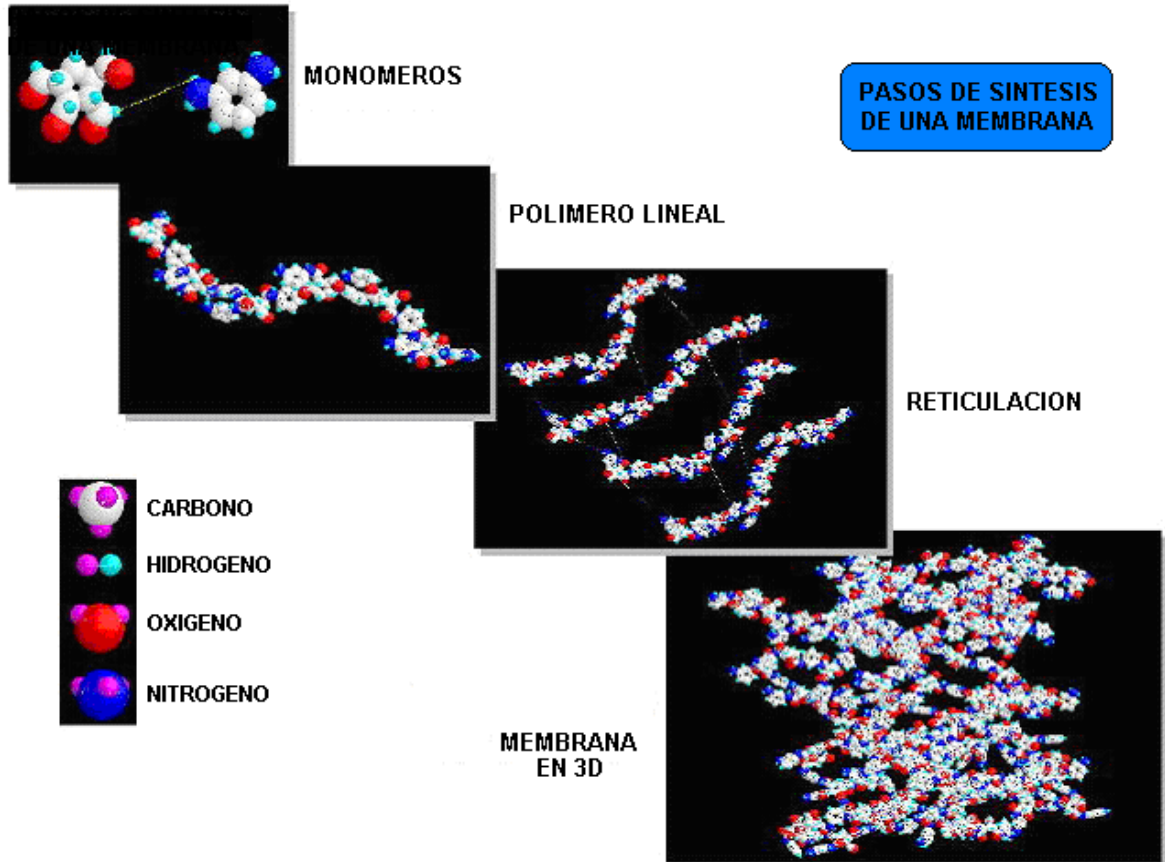


Figura 3.5. En los gráficos se muestran los monómeros, las configuraciones simples lineales, reticuladas y como la morfología de mayor escala a partir de un crecimiento secuencial energético. Diseño de una membrana polimérica.

Así, con la ayuda de los mecanismos teóricos y experimentales, estos pasos establecidos se dan de manera firme y con conocimiento de causa y efecto.

Para el análisis de cada una de las componentes fundamentales del polímero, resina epóxica, se lleva a cabo el estudio de propiedades atomísticas y electrónicas de las moléculas. Así también la modelación con métodos semi-empíricos y de dinámica molecular de los polímeros podrán ser los siguientes pasos el análisis de cómo las membranas se comportan respecto a su electronegatividad y potencial de ionización de los sistemas de interés

En la Figura 3.6 se presenta la estructura molecular de un fragmento de este polímero, formado por resina epóxica y poliamina alifática, que se usará como membrana. Ésta fue obtenida con optimización total de geometría a través de la Teoría de Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) utilizando funcional B3LYP y base 6-31G*. También se ha realizado análisis de frecuencias para identificar el mínimo global de la superficie potencial. El resto de la estructura debido al tamaño se ha calculado con Dinámica Molecular con campo de fuerza MM+. Los orbitales de frontera HOMO-LUMO de esta molécula también se muestran con sus valores correspondientes a fin de entender las energías que distinguen a este sistema molecular y que le fijan como un factible selector de N₂. A partir del estudio de simulación, se puede establecer una diferencia entre las energías de ambos orbitales como:

$$E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}= -5.587629944 \text{ eV} - (-0.232114948 \text{ eV})= -5.355514964 \text{ eV} \quad \mathbf{3.1}$$

Los valores considerados para el cálculo fueron: $E(\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}^*)=-55486.45164713664 \text{ eV}$.

Momento dipolar: $\mu_t= 3.9833\text{Debye}$; $\mu_x= -1.7138\text{Debye}$; $\mu_y= -0.7632\text{Debye}$; $\mu_z= 3.5139\text{Debye}$,

que implican la relación de estabilidad del archivo de salida y el valor de dureza η relaciona una banda gap para la molécula de resina epóxica con poliamina alifática modificada mostrada en la Figura 3.6.

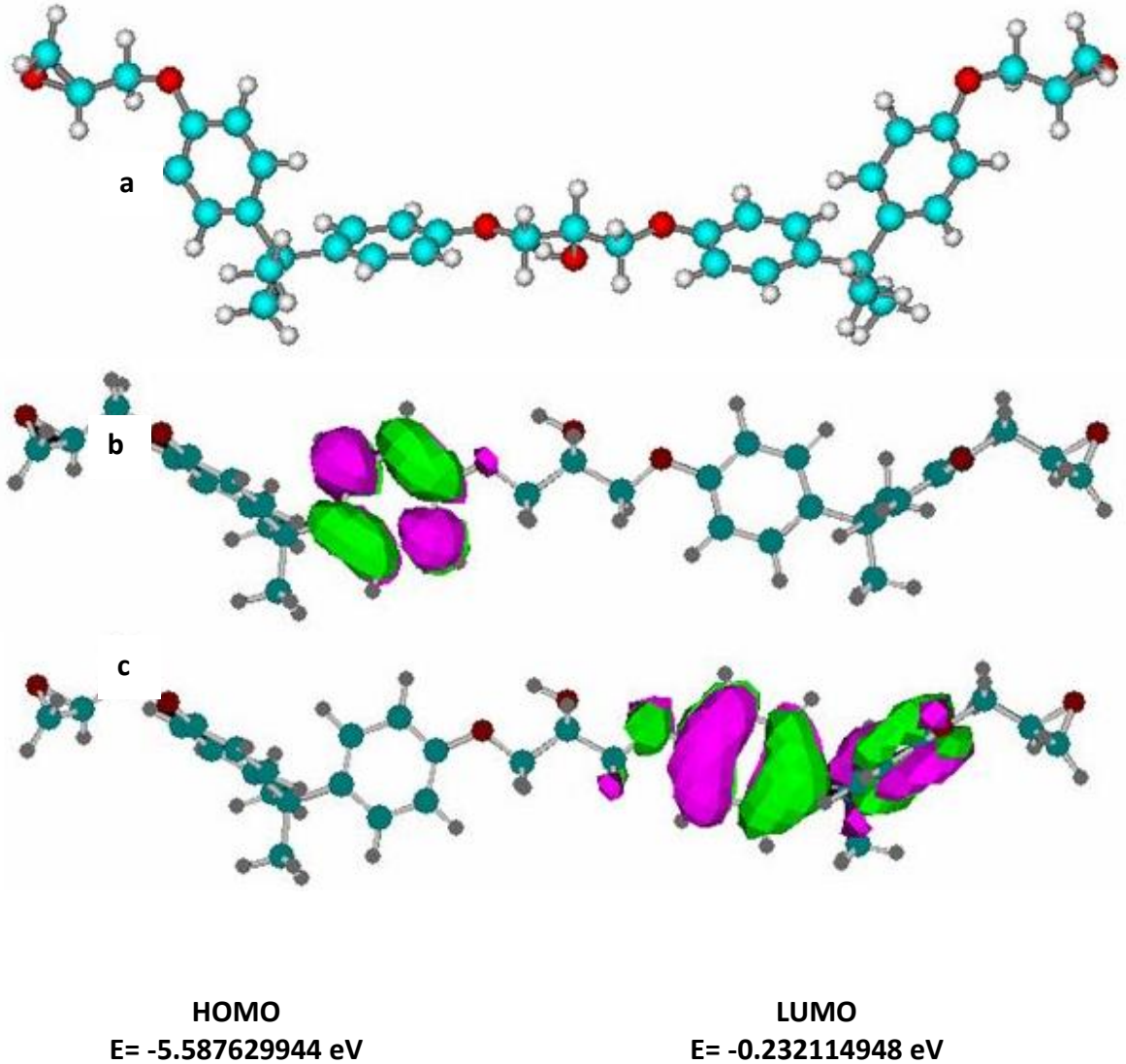


Figura3. 6. a) Geometría de mínima energía, energía molecular y momento dipolar, de un polímero epóxico con una amina alifática, obtenidos a nivel DFT. b) Orbitales frontera HOMO y c) LUMO.

Así mismo, ya que la estrategia es probar tanto la factibilidad de membranas simples de polímeros como la de sintetizar un nanocompuesto, se parte de la producción de polímeros reticulados de resinas epóxicas que permiten la regulación de morfología y poros en la matriz, tal como se observa en la Figura 3.7, donde se presentan las configuraciones superficiales para sistemas simples de un polímero de diamina alicíclica (a) y una lineal (b), con sus respectivas

configuraciones al estar modificadas y en retículas (c). Es claro cómo se perturba (presenta múltiples mínimos energéticos secundarios), directamente la configuración y como en el caso de los polímeros modificados se logran obtener configuraciones de regularidad y huecos pronunciados con radios desde 100nm hasta una micra, pero con una parcial periodicidad muy marcada.

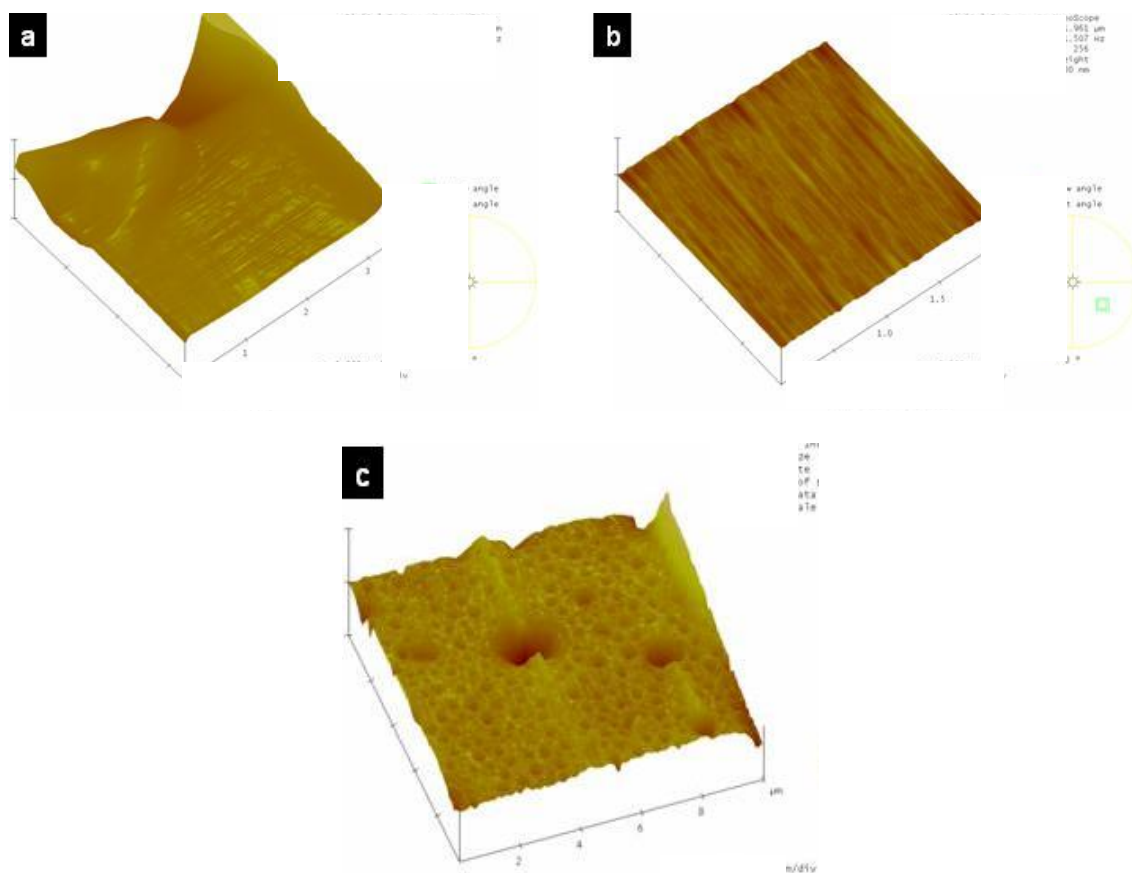


Figura 3.7. Imágenes topográficas AFM de diferentes polímeros de resina con: a) diamina alcíclica, b) diamina alifática lineal, c) diamina modificada

Aunado a la creación de estas estructuras poliméricas, se planteó la producción de nanocompuestos mediante la infiltración de nanopartículas metálicas en resinas epóxicas

modificadas con moléculas di, tri o poliamínicas, para darle afinidad hacia el N₂. La regularidad de su inserción y la morfología adoptada se realizan primero por técnicas microscópicas para determinar la eficiencia de infiltrado y distribución de las nanopartículas en la resina, posteriormente se obtiene la eficiencia de separación del compuesto resina-nanopartículas.

3.3 Síntesis de nanopartículas de plata

Las nanopartículas de metales nobles, como Ag y Au, tiene un potencial muy grande respecto a sus aplicaciones, desde nano electrónica, fotónica, sensores, catálisis y salud. Se eligió sintetizar partículas de plata por sus propiedades catalíticas⁸⁶, eléctricas^{87, 88}, ópticas⁸⁹ y bactericidas⁹⁰, lo que permitirá su posible aplicación en diversas áreas.

En el desarrollo de nuevos materiales, es un factor importante el considerar la tecnología verde o ecológica, entre ellas la biorreducción, por ser un método no contaminante, natural y no costoso; consiste en mezclar una componente biológico y una sal del metal, en este caso, alfalfa y plata respectivamente, este método es similar al propuesto por Gardea et al⁹¹, y por Ascencio et al⁹², para nanopartículas de Eu y Au. El método modificado por Canizal et al⁹³, consiste en preparar polvo de las hojas y tallo de alfalfa, mezclando éste con una solución de una sal de plata. Enseguida se describe el procedimiento para preparar el material biológico y el procedimiento para la síntesis o biorreducción.

Preparación de la alfalfa.- 200 g de alfalfa fueron lavados con agua y jabón; después de enjuagar fue picada con cuidado para no sacar jugo. El producto fue colocado en una estufa a 80° C sobre una cazuela de aluminio durante 5 días. Una vez seco, fue lavado con una solución

0.01 N de HCl durante 10 minutos para remover los restos de contaminantes; para quitar el ácido fue pasado por papel filtro y lavado con agua desionizada, hasta que el agua tuvo un pH neutro (7-6.5). La alfalfa fue puesta a secar durante 8 días a 50° C sobre un plato de aluminio. Ya seca fue molida en un mortero hasta tener un material particulado fino. Este producto fue tamizado con malla 50. Esta alfalfa fue guardada en un frasco previamente lavado, para su posterior uso en el proceso de síntesis de las nanopartículas de plata.

La solución de plata que se utiliza en el procedimiento de la biorreducción, debe tener una concentración 3×10^{-4} molar. Esta se prepara por los métodos de dilución habituales. En agua bidestilada se disuelve sal de AgNO_3 de acuerdo al siguiente cálculo:

$$\frac{PM \times Conc_{deseada}}{Conc_{inicial}} = Peso_{final} \quad \mathbf{3.2}$$

Se prepara 100 ml de solución, y ya que el peso molecular del AgNO_3 es 169.87 g por mol, y se necesita 3×10^{-4} moles, entonces utilizando la ecuación se obtiene que corresponde a 0.0509 g.

Se tiene una solución estándar de AgNO_3 en concentración 0.1 Normal (esto es, la molaridad dividida entre la carga electrónica del ion principal), por tanto se tiene que en este caso la molaridad y la normalidad es la misma, siendo 0.1 M. Para determinar la cantidad de solución que necesitamos agregar para obtener una concentración 3×10^{-4} molar, sabemos que tenemos 16.987 g por litro o 0.016987 g por ml y necesitamos 0.00509 g, por lo que necesitamos 0.3 ml de la solución estándar para aforarla a 100 ml. La solución que se requiere se prepara mediante la agregación de 0.3 ml de solución estándar aforando con agua bi destilada en un matraz aforado de 100 ml.

Proceso de biorreducción.- Con la alfalfa tamizada y con la solución de Ag^+ a 3×10^{-4} M, los experimentos fueron llevados a cabo realizando el procedimiento de la bio-reducción de la plata con diferentes soluciones amortiguadoras, para determinar las condiciones óptimas donde se produzcan nanopartículas de plata del orden de (1-10nm).

Para cada solución amortiguadora (valores de 3, 4, 6, 7, 8, 10) se llevó a cabo el siguiente procedimiento: Una suspensión de polvo de alfalfa tratada en concentración de 5 mg por ml de alfalfa, fue preparada con agua bidestilada; se pesa 50 mg de alfalfa, se colocan en tubo para centrifuga al cual, posteriormente, se le añadió con pipeta la cantidad de solvente requerido para alcanzar los 10 ml. Una vez terminada la preparación de la suspensión de 4 tubos, se colocan en el baño de ultrasonido por espacio de 15 minutos, después de ese tiempo se centrifuga a 5,000 rpm durante otros 15 minutos, posteriormente se añade 0.5 ml de solución amortiguadora del pH, y se repite el proceso de ultrasonido y centrifugación. En el último paso se añade una cantidad igual de la solución del metal para realizar una suspensión 1:1 o sea, por cada ml de suspensión un ml de solución del ion de plata. Se repite el proceso de ultrasonido y centrifugación, ahora variando el tiempo a 20 minutos cada uno. La solución restante se deja reposar por al menos 12 hr y al final de este tiempo se centrifuga nuevamente; posteriormente se decanta y se guarda para su mezcla con el pre-polímero. Siempre se prepara una muestra testigo en donde, en lugar de los 10 ml de solución metálica se le agrega 10 ml de agua bidestilada.

3.3.1 Caracterización de las Nanopartículas

La Microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para determinar la estructura de las nanopartículas sintetizadas, y con la transformada de Fourier (FFT) se obtuvieron las imágenes para identificar la estructura cristalina de las partículas. Y con el detector de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) se obtuvo la composición y distribución elemental y la proporción relativa de estos, para asegurar la presencia del elemento esperado. Estos microscopios brindan una resolución de $\sim 2 \text{ \AA}$, la cual es óptima para analizar la estructura de nanopartículas.

Para medir el tamaño de las nanopartículas se utilizaron las imágenes obtenidas con campo oscuro anular de gran ángulo HAADF (High-Angle Annular Dark-Field), que corresponden al contraste Z^2 , reduciendo el error en las fronteras de los agregados; ya que la mayor parte del sustrato está formado por átomos de carbono y hay residuos de material biológico provenientes de biorreducción. Se obtuvieron imágenes de alta resolución a las diversas condiciones de dispersión para cada microscopio, incluyendo la óptima (condición de Scherzer).

Se utilizaron dos microscopios: TEM, Microscopio Electrónico JEOL 4000 EX y JEOL 2010 TEM-FEG, con dispositivo de energía dispersiva para análisis de composición química ambos ubicados en Laboratorio de Materiales del Instituto de Física de la UNAM. TEM, Microscopio Electrónico de Transmisión subAngstrom TITAN, Voltaje de aceleración: 300 kV. Filamento de emisión de campo. Resolución punto a punto: 0.085 nm. Resolución en STEM: 0.17 nm. Modos de trabajo: TEM, EFTEM, Lorentz STEM, Tomografía. Corrector de Aberración Esférica. Detector HAADF

STEM. Técnicas de análisis: EDS/ EELS (Filtro GATAN), localizado en el Laboratorio de caracterización del Instituto Mexicano del Petróleo.

Las soluciones obtenidas en la biorreducción se analizaron por espectroscopia UV Vis para determinar la presencia de las nanopartículas en las soluciones obtenidas en el proceso de biorreducción. Los espectros de absorción de las nanopartículas de plata están asociados a los plasmones de las nanopartículas en solución, permitiendo reconocer la presencia y tamaño promedio de dichas partículas.

Se utilizaron los espectrofotómetros Perkin Elmer lambda EZ210, del laboratorio de tratamiento de aguas del programa de Investigación en Medio Ambiente, del IMP; y el espectrofotómetro UV-Vis (UNAM), Cary 5000 UV-Vis-NIR, del Instituto de Física de la UNAM, con resolución de 2 nm, para medir la absorbancia de las soluciones con NP's en el intervalo de 300 nm a 800 nm.

3.4 Formación de nanocompuestos polímero/NP's de plata

Los nanocompuestos de películas poliméricas con NP de plata se prepararon de dos formas:

- a) Polímero de resina epóxica polimerizado con las NP de plata dispersadas en la matriz epóxica.
- b) Polímero de resina epóxica, películas comerciales de PC y de PE, con las NP adheridas en la superficie

3.4.1 Polímero de resina epóxica polimerizado con las NP de plata dispersadas en la matriz epóxica.

Se prepararon películas de resina epóxica, por considerar que sus propiedades mecánicas y de resistencia química podrían ser utilizadas en membranas o materiales expuestos a ambientes agresivos.

Se preparó en el laboratorio una resina líquida y se comparó con una comercial. Se utilizó una resina epóxica líquida basada en bisfenol A y epicloridina, Araldite GY 6010, para preparar películas del orden de 100 μm . En este caso se realizó la reacción de reticulación mediante mezclado mecánico, a diferentes concentraciones de compuestos aminados, retrasando la reticulación agregando un disolvente, diclorometano, para así tener un mejor control de la reacción y hacer más fácil la formación de películas. Las concentraciones elegidas de resina: amina alifática: diclorometano son en relación 1:1:2 w/w.

Una vez determinada la concentración de cada componente, se prepararon películas utilizando cajas de Petri como molde. Para lograr una superficie horizontal se utilizó una mesa calibrada, comúnmente utilizada para balanzas analíticas de alta precisión.

Se prepararon películas con el mismo procedimiento pero ahora agregando NP's de plata en solución acuosa. Para que se pudiera mezclar las nanopartículas con la resina epóxica, se utilizó un procedimiento tipo micelar inversa. Se mezcla diclorometano con el reactivo CETAC, 100 ml con 0.5 ml respectivamente, se agita durante 25 a 30 minutos, se le agrega 0.5 ml de la solución con las nanopartículas previamente sintetizadas por el método de biorreducción; esta solución se coloca en un agitador magnético y se le agregan 0.8 ml de NaHB_4 a 1 M, durante 30 minutos.

Se agregan 50 ml de agua y se vuelve a agitar; se vierte en un embudo de separación. De esta forma se tienen las nanopartículas de plata en el diclorometano y se puede proceder a preparar el nanocompuesto.

Las películas así obtenidas se probaron en un equipo de separación de gases para medir el efecto de la presencia de las nanopartículas en el proceso de separación de los gases metano y nitrógeno, de interés para la industria petrolera, sin embargo no se tiene un buen control de la uniformidad en el grosor de las películas, lo cual adiciona un parámetro indeseable más para determinar su selectividad. Se decidió utilizar los materiales poliméricos PC y PE con grosores uniformes.

3.4.2 Polímeros comerciales de PC y PE, con las NP adheridas en superficie modificadas por radiación.

Se modificó la superficie de la película polimérica para aumentar la adhesión de las NP que se colocarán al polímero. Dentro de las diversas técnicas de modificación de superficie de polímeros se eligió la de radiación UV, rayos gamma y haz de iones (protones, e iones pesados de uranio).

La radiación produce cambios considerables en la composición de la superficie, especialmente cuando hay presencia de grupos altamente polares como el hidroxilo o carboxilo, cambiando radicalmente la composición de la superficie, particularmente la componente polar. Estas técnicas se consideran dentro de las ecológicas o verdes.

Dependiendo del tipo y energía de la radiación, es la forma de interacción que tiene con la materia. La radiación electromagnética (UV, rayos X, rayos gamma) según su longitud de onda produce modificaciones en los sistemas moleculares o ionización.

Las partículas cargadas como los electrones, protones, iones pesados producen ionización directa en la materia.

Para los materiales irradiados con iones pesados se utilizaron las propiedades de los detectores de trazas nucleares, que determinan las condiciones óptimas de tratamiento y formación de poros¹¹⁴ en la superficie. Este tratamiento proporciona a la película un área modificada localizada en los lugares donde inciden las partículas, dando así una distribución controlada del material adherido.

3.4.2.1 Modificación con gamma

La modificación de la superficie de los polímeros por radiación gamma se realizó con el equipo Gamma cell Translektro LGI-01, de fabricación Húngara del ININ. Este equipo tiene un conjunto de pellets de ⁶⁰Co, cuyo arreglo proporcionó razones de dosis controladas desde 0.8 hasta 5.409 KGy/h; la calibración del equipo se realizó con plásticos CR-39 y Lexan de acuerdo a Tavera et al^{94, 112}. De acuerdo a la calibración las muestras se expusieron a la máxima razón de dosis, durante 5 días con 12 horas para acumular una dosis total de 714 kGy en las muestras de Makrofol; tiempo suficiente para inducir modificaciones a la superficie Tavera et al⁹⁴.

3.4.2.2 . Modificación con protones

Para la irradiación con protones se ensambló y calibró un arreglo que permite y determinar y controlar el número de protones por cm^2 en el polímero¹⁰⁹ utilizando el acelerador Tandem Van de Graaff del ININ.

La irradiación con protones se efectuó con protones de 4 MeV con la cámara al vacío mostrada en la Figura 3.10. Dentro de una cámara se colocó una película delgada de oro (^{197}Au), que dispersa el flujo de protones en una geometría 2π , el flujo y la energía de los protones fueron determinados con un detector de barrera superficial (DBS) a un ángulo de 145° .

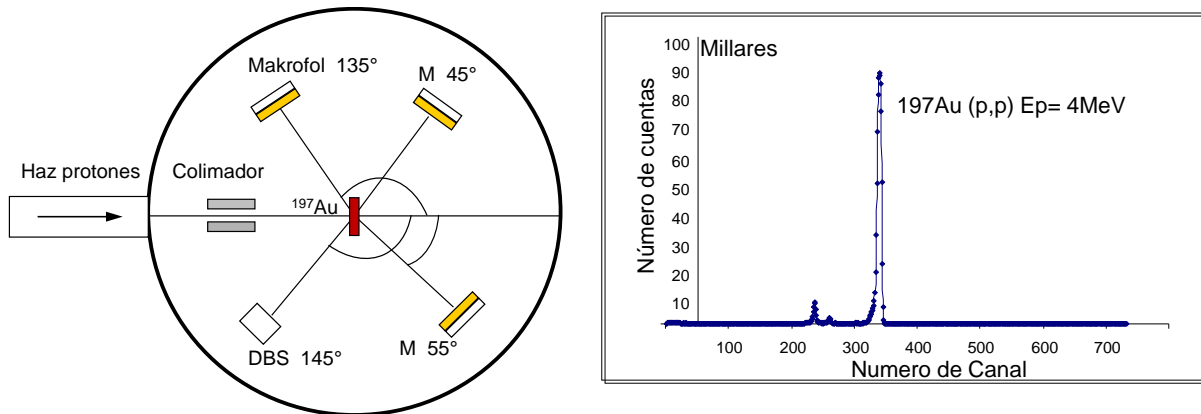


Figura 3.8. Equipo para irradiación de plásticos con protones. Izquierda: Cámara de irradiación al vacío. Derecha: Espectro de energía e intensidad del flujo de protones.

Se realizaron cálculos con la cinemática de la reacción y con la dispersión de Rutherford para seleccionar tanto la energía como el flujo de protones a cualquier otro ángulo. Los plásticos Makrofol fueron colocados a 45° , 55° y 135° ; detrás de cada Makrofol se colocó un detector plástico CR 39 que permite determinar con precisión energía y flujo de protones que atraviesan el plástico delgado Makrofol, de acuerdo a Balcázar and Tavera et al¹¹⁵.

3.4.2.3 . Modificación con UV

Películas de polietileno (PE) de alta y baja densidad (PEAD, PEBD) con y sin aditivo oxo, se irradiaron con radiación UV. Para ello se utilizó un arreglo de LED con producción de radiación ultravioleta de longitud de onda de 380 nm, (UV onda larga) con energía del fotón de aproximadamente 3.10-3.87 eV.

En la Figura 3.11 se presenta el arreglo experimental: cuatro LED's están montados sobre una placa metálica de cobre ($2 \times 2 \text{ cm}^2$), que permite su soporte y su manejo. El área efectiva que permite la irradiación es de $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

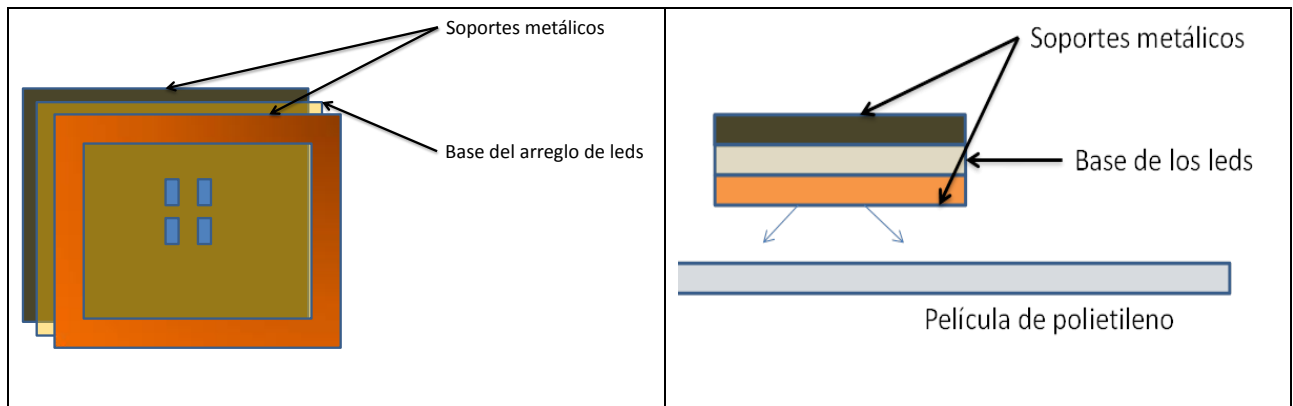


Figura 3.9.- Diagrama, no a escala de led's. Izquierda: Detalle de soporte. Derecha: Arreglo experimental (los soportes metálicos dan rigidez al sistema y permiten efectuar irradiaciones).

Se realizaron exposiciones de las muestras a diferentes distancias y tiempos; la distancia más cercana fue de 5 mm. El voltaje y corriente fueron 18 – 19.6 volts y 0.16-0.19 amperes respectivamente.

Considerando que el polietileno es un material utilizado en empaques se consideró importante evaluar las propiedades mecánicas y de degradación del nanocompuesto. La degradación se evaluó por medio del espectro obtenido con el equipo Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier, Nicolet iS10. Para la evaluación de las propiedades mecánicas se utilizó un instrumento universal Instron, midiendo la tensión y la elasticidad. Ambas pruebas se hicieron bajo normas, la mecánica bajo la norma ASTM-D-882-10, y la de espectroscopía bajo la norma ASTM-D5576-00.

3.4.2.4. Modificación con iones pesados.

Películas circulares de Makrofol, con 3 cm de diámetro y con espesor uniforme de $(30 \pm 1) \mu\text{m}$ se irradiaron en el acelerador UNILAC, del laboratorio de Darmstadt, Alemania, con iones de ^{238}U de energía 11 MeV / nucleón, haciendo uso de una colaboración IMP-ININ-Darmstadt.

La energía del ion se seleccionó considerando la pérdida de energía del ion en el Makrofol mostrada en la Figura 3.8.; el eje vertical, indica el daño a lo largo de la trayectoria del ion de ^{238}U . En el eje horizontal se indica el alcance o trayectoria máxima que tiene este ion en el Makrofol, de acuerdo a los cálculos realizado con el programa SRIM¹¹⁵; se colocan dos plásticos Makrofol, uno que degrada la energía del ion y otro en seguida, en color amarillo, que es el utilizado en esta tesis. El diseño de irradiación es tal, que permite al ion impactar al plástico de interés con una despreciable variación en su pérdida de energía (línea roja horizontal). De esta forma se controla tanto la densidad de los poros como su uniformidad en su geometría¹¹³.

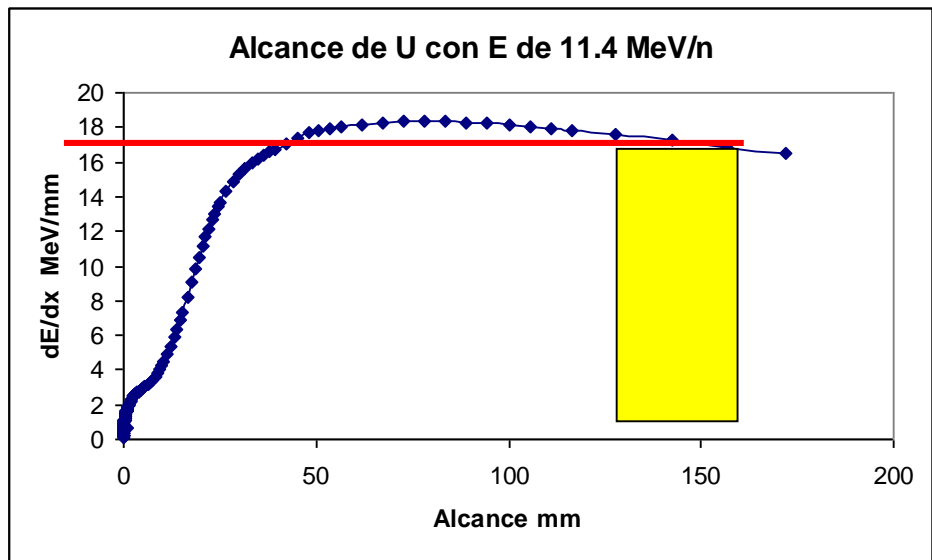


Figura 3.10. Pérdida de energía de iones de ^{238}U en Makrofol, su energía depositada tiene poca variación produciendo poros uniformes.

El ion produce un daño en el polímero no visible, pero mediante una corrosión química con una sustancia y tiempo controlado (grabado químico) es posible agrandarlos hasta su visualización con microscopía electrónica. El grabado químico disuelve el material con mayor rapidez a lo largo de la trayectoria del ion. Así, el diámetro del poro depende de: a) Cuánto daño produce el ion (energía, carga, masa y la tasa de pérdida de energía), b) Qué tan factible se producir un daño en el polímero (densidad, composición química) y c) Características de la corrosión química (tipo de sustancia, concentración, temperatura y tiempo de corrosión). La visualización de poros y su uniformidad geométrica dependen fuertemente del polímero, no todos los polímeros presentan estas características deseables.

Las muestras, una vez irradiadas, y sujetas al proceso de corrosión de acuerdo a Balcázar y Tavera¹¹⁴, fueron evaluadas en el microscopio de barrido y en el microscopio de fuerza atómica,

con el modo de tapping, ambos del IMP, para observar la evolución de los diámetros de las trazas en función del tiempo de corrosión ó grabado químico. Un ejemplo los poros en el Makrofol producidos por los iones de ^{238}U y observados en el microscopio de fuerza atómica se muestra en la Figura 3.9. donde se determinan las dimensiones en superficie correspondientes.

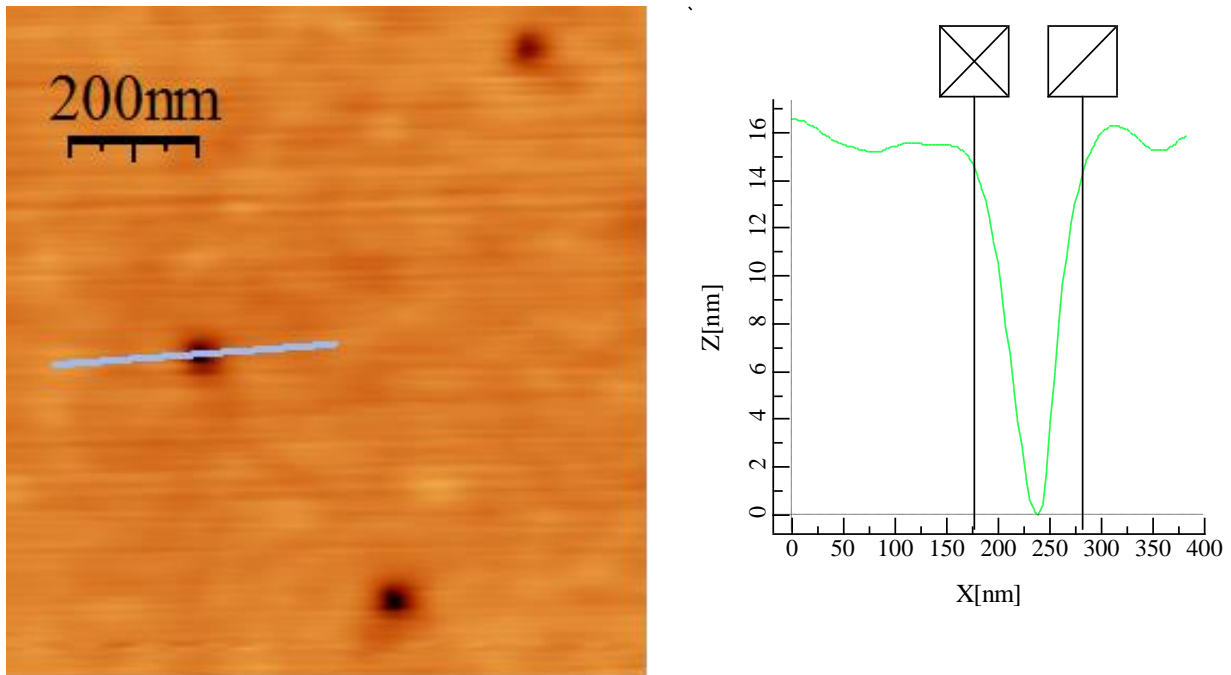


Figura 3.11. Imágenes de AFM de Makrofol irradiado con ^{238}U . Izquierda barrido de altura.

Derecha: curva de contorno del poro ¹¹⁴.

3.5 Preparación de nanocompósitos

La elaboración de los nanocompósitos es un campo amplio de estudio, pues se utilizan muchas técnicas para elaborarlo dependiendo del objetivo último de aplicación del nanocompuesto. En esta tesis, el objetivo es el estudio de las características evaluadas por sus respuestas a permeabilidad, envejecimiento, mecánicas, de la conjunción de materiales poliméricos

resistentes químicamente y de partículas de plata debido a la gran aplicación de los primeros en la industria y de las propiedades ópticas y bactericidas de las nanopartículas de plata.

Se eligió la formación de los nanocompósitos por el método de depósito directo en la superficie, para poder tener respuestas preliminares que permitan una elección de materiales modificados o sintetizados con óptimas condiciones para su aplicación.

Se elaboraron nanocompósitos por el método de solución-evaporación, para el cual se utilizó resina epóxica con amina alifática como endurecedor y nanopartículas de plata biorreducidas incluidas durante la polimerización.

Se realizó una prueba preliminar de separación de gases, con un equipo no comercial construido⁹⁵ en el Programa de Investigación de Procesos y Reactores del IMP, para evaluar el nanocompuesto preparado con las nanopartículas incluidas en la matriz.

Se elaboraron nanocompósitos con películas de resina epóxica, a las cuales se les depositaron nanopartículas de plata biorreducidas. Se analizaron al microscopio de fuerza atómica, con el modo de tapping para confirmar el depósito y distribución de las nanopartículas de plata en el material polimérico. Igualmente a las películas de PC tratadas con radiación gamma se les depositó las NP de plata y se obtuvieron imágenes con el microscopio de fuerza atómica para confirmar su adherencia.

Se estudió la permeación para diversos gases de las muestras de películas de PC irradiadas con radiación gamma y con protones, sin nanopartículas para determinar si la radiación utilizada

afecta a la permeación antes de depositar las nanopartículas. Las mediciones de permeación se realizaron en el laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad Iberoamericana.

CAPITULO IV

RESULTADOS

Las tecnologías verdes o ecológicas están siendo consideradas en las diversas áreas de estudio como un enfoque ineludible en todos los campos de investigación, incluyendo el estudio de materiales avanzados con mejores o nuevas propiedades. En el área de la síntesis de nanopartículas y nanocompuestos, también es un enfoque al que se le ha dado mucha importancia. La elaboración de nanocompuestos formados por polímeros como matriz y nanopartículas metálicas, por medio de técnicas verdes presentan un reto pues todavía se requiere más investigación en el proceso de formación, la caracterización, y control de tamaño y de la interacción matriz-nanopartícula. Por lo tanto, en el presente trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de plata por un método amigable con el ambiente, biorreducción por medio de la biomasa de alfalfa y la formación de los nanocompuestos de forma ex situ; las nanopartículas se sintetizan y posteriormente se agregan o depositan en la película polimérica y en otro caso incorporándola en la matriz por mezcla directa. Los resultados sobre la síntesis de las nanopartículas de plata se publicaron en la referencia Analysis of Ag Nanoparticles Synthesized by Bioreduction, J. of Nanoscience and Nanotechnology, 8(2008) 1-7.

Los resultados de la formación del nanocompuestos fueron enviados para su publicación, referencia: Ecofriendly Synthesis of Nanocomposite: epoxy resin polymer matrix and Ag biosynthesized nanoparticles. Journal of Physics Chemistry. Enviado.

4.1 Selección de materiales con base en cálculos y modelos

Para la selección de los materiales se propuso la modelación de las moléculas que constituyen los diversos compuestos que participan en las reacciones de formación de los materiales, que se probarán experimentalmente como membranas partiendo de las reacciones viables que se le asocian al proceso de síntesis de las retículas buscadas. Fundamentalmente se ha enfocado al estudio para sistemas de materiales epóxicos que se han identificado que poseen interesantes propiedades de sitios activos y altamente selectivos para el nitrógeno. En la Figura 4.1, se muestra la secuencia de una de las reacciones propuestas y desarrolladas experimentalmente, donde es clara la diferencia entre las diversas configuraciones adoptadas para posteriormente conformar una retícula, en este caso el monómero o unidad mínima del sistema es relativamente simple de entender, ya que las estructuras longitudinales se ligan entre sí por uniones de tipo cadenas relativamente simples que se observan a los lados del esquema de forma vertical, y que evidentemente determinan el tamaño y configuración de las redes polimerizadas.

En base al análisis de los precursores y la determinación estructural del polímero postulado e identificado como uno de los candidatos idóneos para la selectividad, se efectuó un cálculo de mecánica cuántica, basado en la teoría de funcionales de densidad⁹⁶, con la aproximación local de densidades y el funcional de Perdew-Wang⁹⁷, empleando una precisión en el intervalo de consistencia del campo de 10^{-6} a.u., tanto para la optimización geométrica como para el campo de cada iteración.

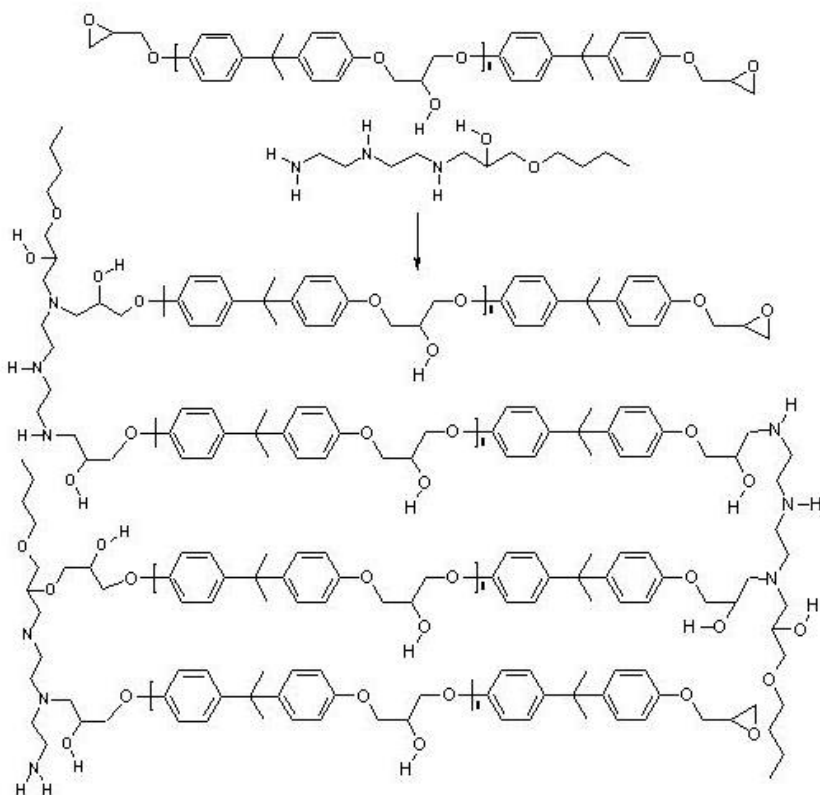


Figura 4.1. Reacción establecida para la conformación del reticulado de polímero epóxico con una triamina alifática

En el caso de la resina epóxica, en la Figura 4.2 se muestran los resultados para la estructura electrónica del modelo. En el modelo se puede observar la distribución electrónica con los átomos de oxígeno en rojo, los de hidrógeno en blanco y en gris para los de carbono. La distribución de la iso-superficie del potencial electrostático donde la polarización positiva se marca en azul y la negativa en amarillo. Es claro como la distribución genera dos polos principales, regidos fundamentalmente por la posición de los átomos de oxígeno. Así mismo las zonas más ubicadas para el HOMO (orbital molecular más alto de los ocupados) y el LUMO (orbital molecular más bajo de los desocupados).

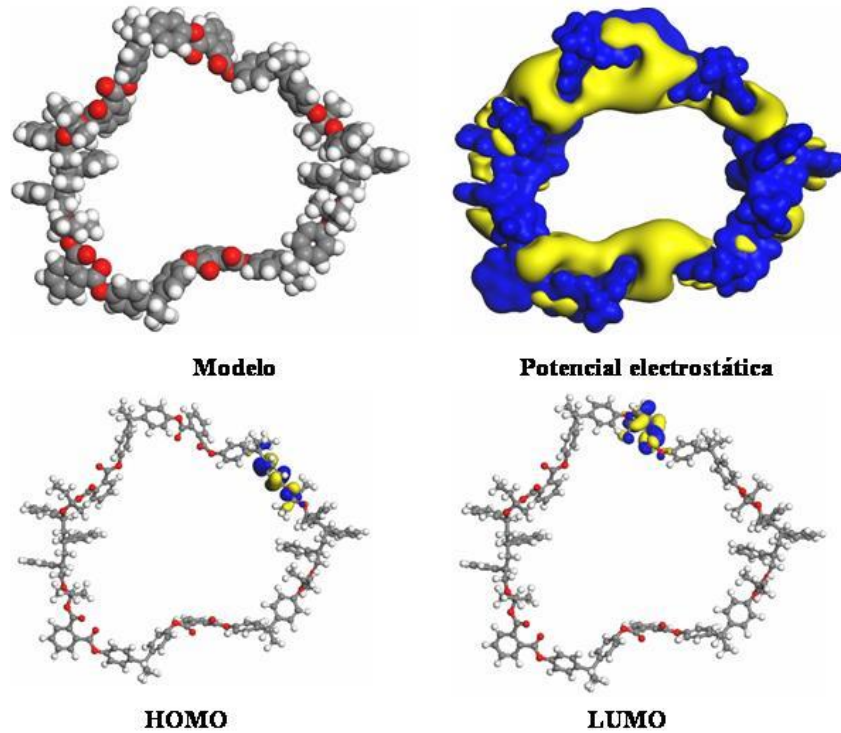


Figura 4.2. Configuración de la resina epóxica modelada por DFT.

Es claro que la distribución remarca la existencia clara de zonas donde hay grupos donadores y aceptores de electrones, pero precisamente la diferencia de energías entre estos dos valores se define como la dureza de un sistema de acuerdo a la teoría de Pearson⁹⁸⁻¹⁰⁰.

En la Figura 4.3 se presentan los resultados teóricos de una nanopartícula de 55 átomos con una configuración del tipo fcc, las cuales son de las más estables para este tipo de metales¹⁰¹⁻¹⁰³ de transición. En la figura se muestran los modelos en las orientaciones {001} y {111}, junto a la distribución electrostática que demuestra el comportamiento homogéneo de los electrones alrededor del agregado atómico. Junto a ellos se presenta la distribución de los HOMO y LUMO, que definen una polarización parcial de la densidad electrónica.

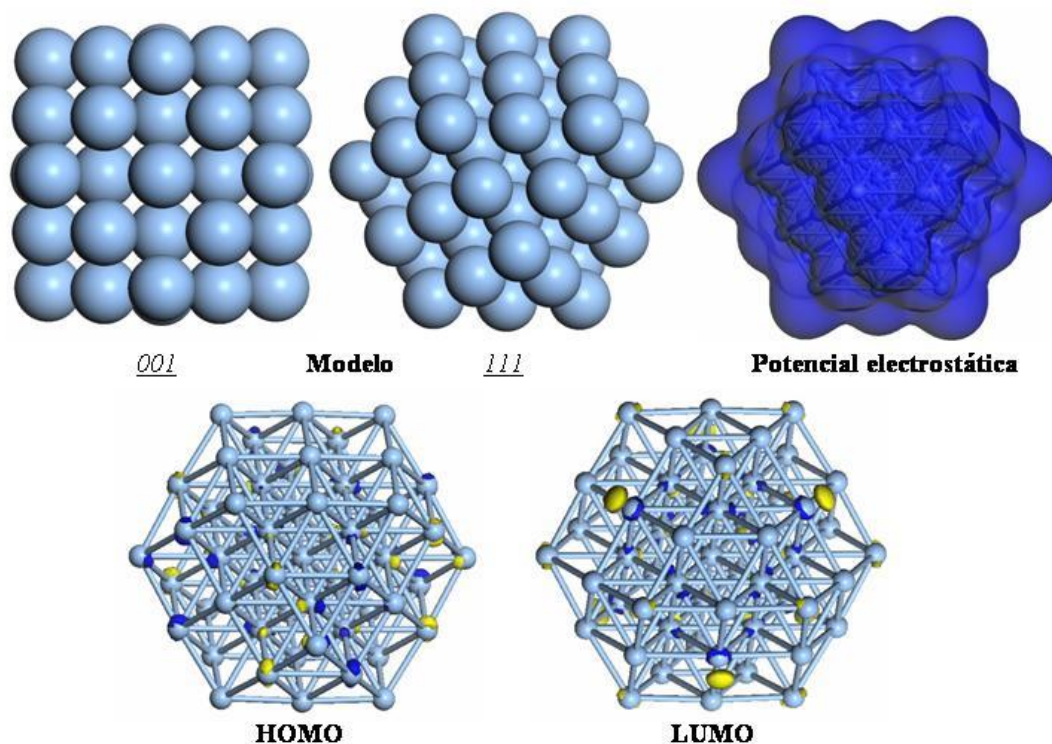


Figura 4.3. Modelo de estructura electrónica para la nanopartícula de plata.

Los cambios en el comportamiento electrónico para un sistema unidimensional se analizan en la Figura 4.4, donde se presentan tanto las imágenes de un modelo para un nanorodillo de 85 átomos, el cual parte de un sistema tipo fcc y que adopta una configuración tendiente a redondear los bordes del sistema, como se muestra en el potencial electrostático, donde se denotan puntos amarillos de reducida dimensión, pero que cambian en gran medida la polarización a diferencia de las nanopartículas. En el caso del HOMO y LUMO se muestran en la zona interna del agregado lo que define una exposición mínima de estos orbitales en el rodillo.

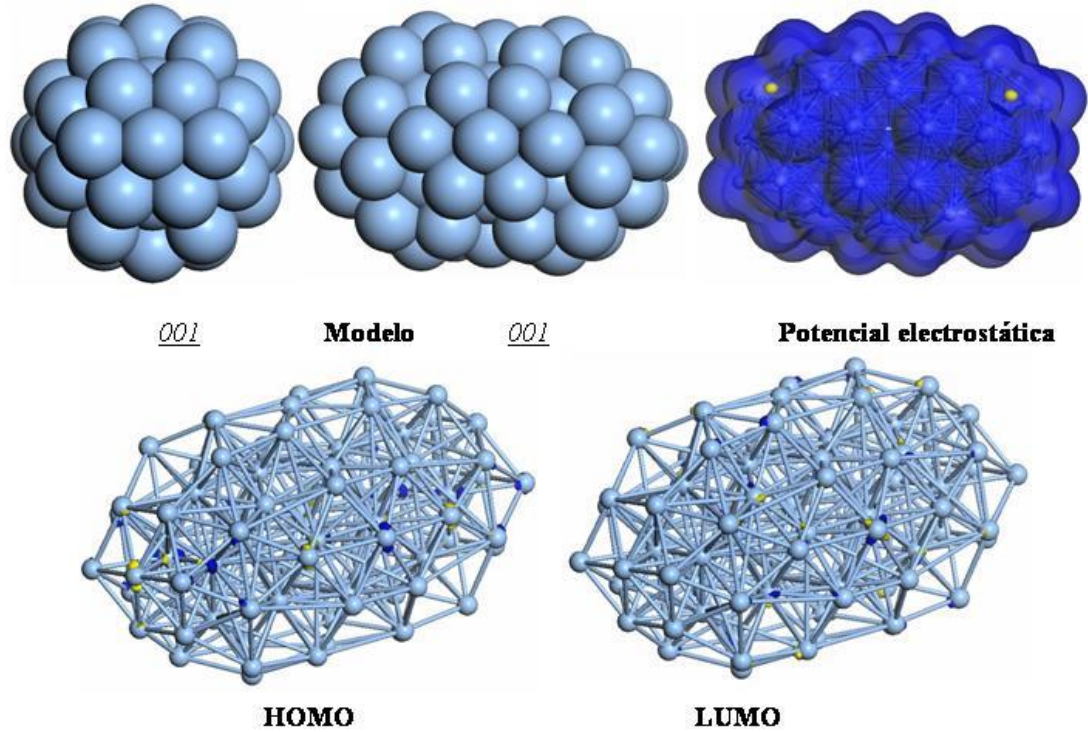


Figura 4.4. Modelo de estructura electrónica para el nanorodillo de plata.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de HOMO, LUMO y la correspondiente dureza del material, para nanopartículas, nanorodillos y la resina epóxica. A partir de estos valores se establece cómo la inclusión de nanoestructuras sirve para manipular, fraccionar o incrementar los valores de dureza del material, lo cual nos permite establecer que las nanoestructuras inmersas en la matriz polimérica inducirán un mayor número de sitios activos para la selectividad química prediseñada.

Tabla 4.1. Valores de los orbitales HOMO y LUMO para las nanopartículas y nanorrodillos de Ag y resina epóxica.

Nanopartículas		Nanorrodillos		Resina epóxica	
-4,25556305	HOMO	-4.14987399	HOMO	-5.00322337	HOMO
-3.89057659	LUMO	-3.95710845	LUMO	-3.08816694	LUMO
0.18249323	Dureza	0.09638277	Dureza	0.95752822	Dureza

4.2 Síntesis de nanopartículas de plata

Se ha reportado¹⁰⁴ para el proceso de biorreducción de plata con alfalfa, la dependencia que tiene el tamaño de la partícula con el pH; para estudiar esta dependencia se prepararon nanopartículas por éste método variando el pH de la solución, para determinar las condiciones óptimas en donde se formaran nanopartículas con menor tamaño y con una mejor distribución del mismo. Se utilizaron pH's de 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 y se analizaron con el microscopio de transmisión, utilizando el modo HAADF.

En la Figura 4.5, se presenta las imágenes y distribución de tamaño para las partículas obtenidas a pH's de 3, 4, 5, 6, 7 y 8. A un pH 3, aunque se encontraron nanopartículas con tamaño de alrededor de 10 nm, en la imagen se puede observar muchas partículas de mayor tamaño, del orden de cientos de nm. A pH 4 se pudieron observar nanopartículas de menor tamaño y en mayor cantidad, pero se puede observar en la imagen que están coalesciendo unas con otras. A pH 5, baja la eficiencia y aumenta el tamaño de las nanopartículas, y se observan elementos organo-metálicos. Para pH 6, aumenta un poco la densidad y el tamaño de las nanopartículas se

mantiene igual. Para pH 7 y pH 8 baja mucho la eficiencia y se forman agregados de nanopartículas que coalescen, aunque para el pH 8 empiezan a aparecer de nuevo nanopartículas de menor tamaño. Ya a un pH 10 se encontró buena eficiencia de producción de nanopartículas con dimensiones de 4 nm, de gran interés por la relación entre área y volumen que presentan.

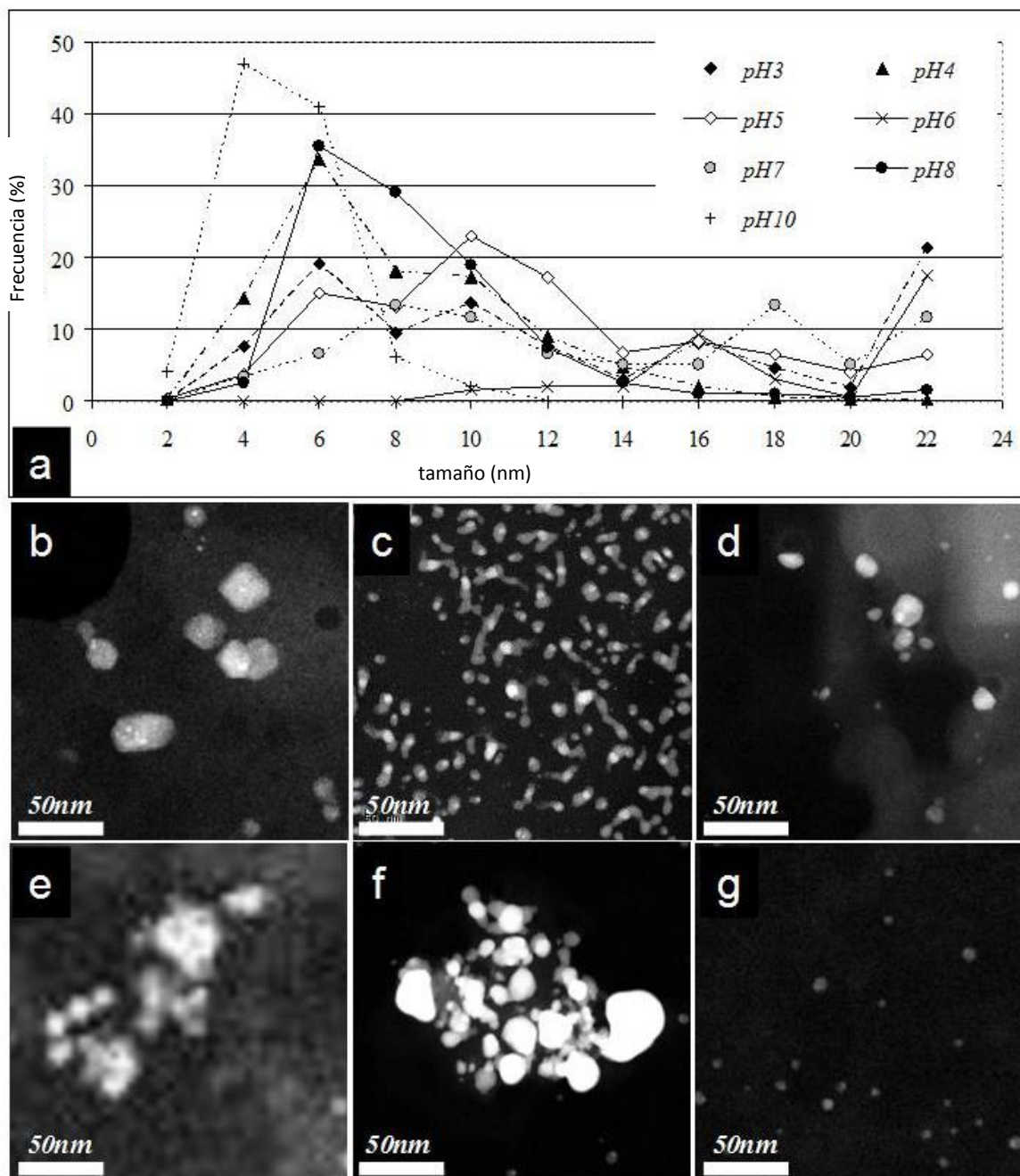


Figura 4.5. Tamaño de nanopartículas a diferentes pHs de la solución. a) Distribución de tamaño de NPs de Ag e imágenes HAADF para b) pH3, c) pH4, d) pH5, e) pH6, f) pH7, y g) pH8. El contraste brillante corresponde a las nanopartículas.

Tabla 4.2. Análisis estadístico de los tamaños de NP's, medidas para cada pH.

	Tamaño promedio (nm) "x"	Desviación estándar (nm) "σ"
pH10	4.09	1.59
pH8	7.44	3.26
pH7	19.44	18.13
pH6	48.38	31.98
pH5	11.14	6.28
pH4	7.05	4.06
pH3	25.89	7.02

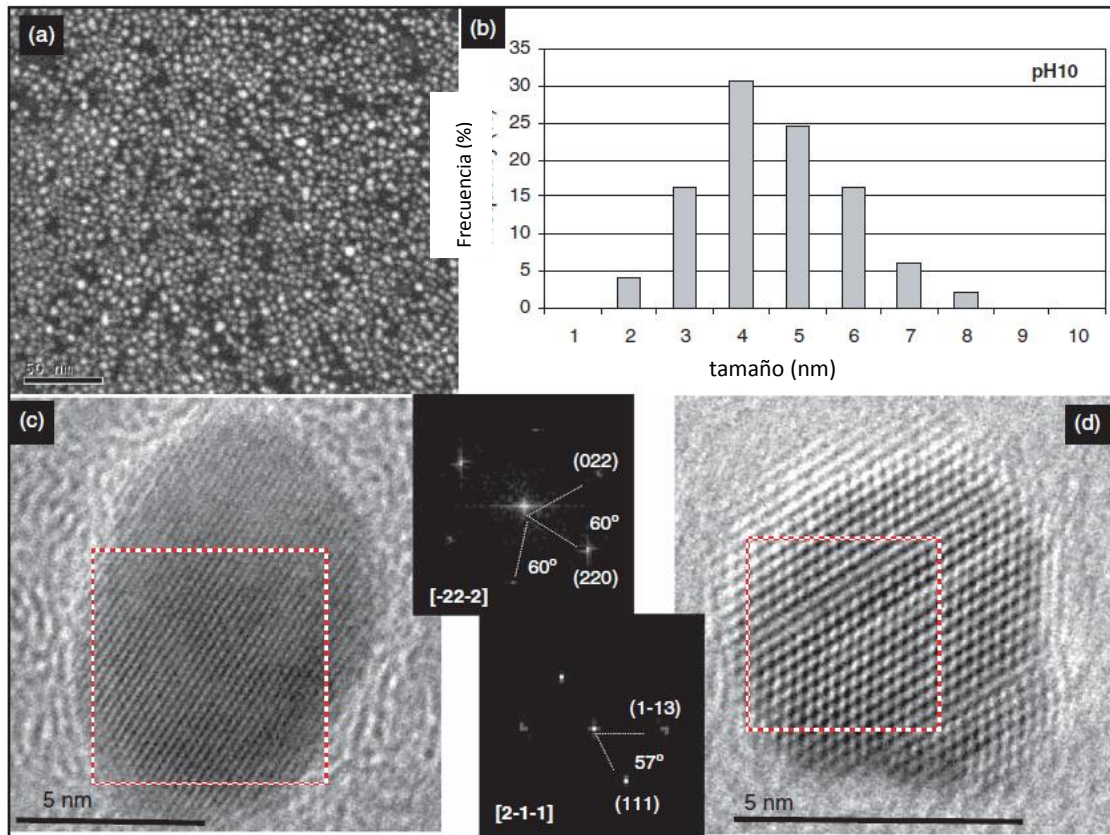


Figura 4.6. Análisis de NPs de plata con óptimo valor pH 10. a) Imagen método HAADF, b) Distribución de tamaño. c) y d) Imágenes HRTEM y su correspondiente espectro FFT.

Mediante el uso del método de bio-reducción se obtuvieron nanopartículas de tamaños menores a los 10 nm, con un buen control sobre el tamaño basado en las condiciones de pH a las que se sintetizan. En la Figura 4.7 se muestra imágenes de las nanopartículas de plata caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión con la ayuda de un sistema de evaluación de la composición de la muestra mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersada (EDS), que permite definir que las partículas y rodillos son compuestos de Ag.

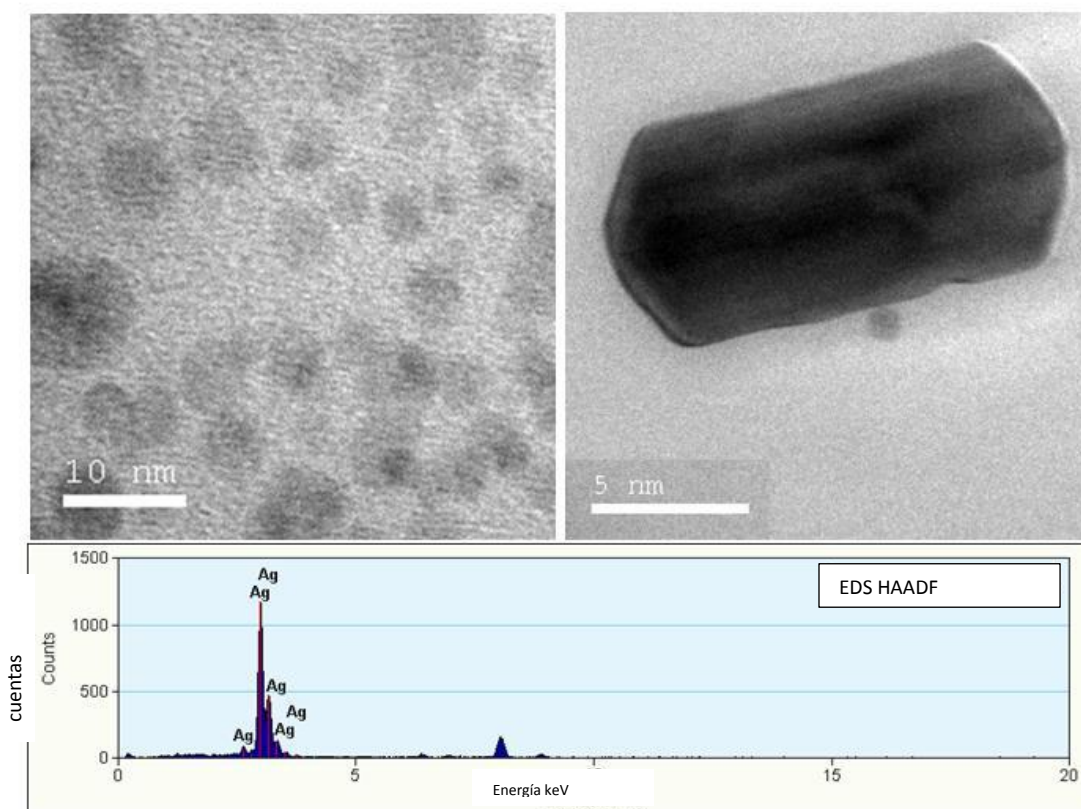


Figura 4.7. Imágenes HRTEM de NP's de plata. Superior izquierda: micrografía. Superior derecha nanorodillo de plata. Inferior: espectro EDS.

4.3 Modificación de materiales poliméricos con radiación

La modificación por radiación se utilizó en películas plásticas para mejorar la interacción de las nanopartículas en la superficie a la película.

4.3.1 Producción de poros por iones pesados

Para esta parte del trabajo se utilizó el polímero, Makrofol PC. Como se indicó el polímero fue irradiado en el acelerador UNILAC del Centro de investigación de iones pesados, Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) con iones de ^{238}U . Con el objetivo de producir poros de geometría uniforme¹¹⁰ que atravesaran completamente las 30 μm del Makrofol, la energía fue de 11.1 MeV/n. Las fluencias de entre 10^8 a 10^9 iones/ cm^2 , se grabaron químicamente de acuerdo a la solución reportada; en la Tabla 4.3 se presentan los datos del polímero, su espesor y las condiciones de grabado.

Tabla 4.3. Condiciones de la producción de nano poros en los en Makrofol PC

Material	espesor	Solución química	Ion
PC	30 μm	NaOH al 6 N y 50° C	Uranio

Se prepararon muestras de PC irradiado y grabado químicamente, para ser vista al microscopio, MEB XL30 de Philips. Se depositó una capa de oro de baja densidad por ser poros de diámetro pequeño evitando así taparlos con el depósito.

La Figura 4.8 muestra los nanoporos producidos por un flujo de 10^9 iones/ cm^2 de ^{238}U ; la preparación previa para estos plásticos y la intensidad del haz de electrones asociada al

aumento deseado, dificulta la observación, a diferencia de la no preparación previa en las observaciones en el microscopio de fuerza atómica¹¹³.

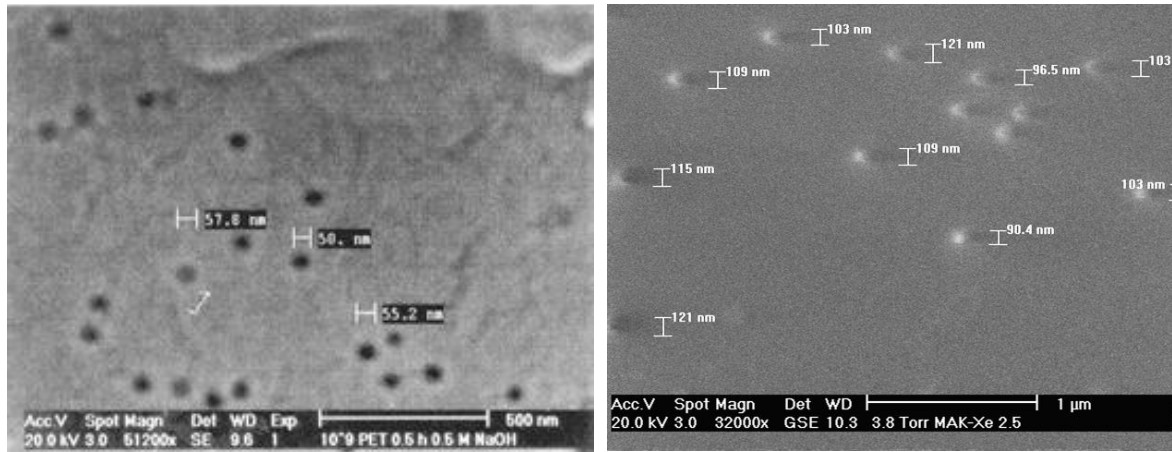


Figura 4.8 Imágenes de nanoporos en plásticos producidos por iones ^{238}U (izquierda, SEM) y de ^{131}Xe (derecha, SEMLV).

Por ejemplo, para los resultados obtenidos en las muestras de PC se tienen inconsistencias con los tamaños esperados de los poros, ya que para la muestra grabada a 75 segundos; a 2 minutos de grabado, el diámetro es similar al esperado, ya que se esperaba de 60 nm de diámetro y se encontraron poros con 54.4 ± 4.6 nm de diámetro. Sin embargo para la muestra con 3 min de grabado, se tiene una desviación mayor ($80 \text{ nm} \pm 5.7$) a la esperada de 100 nm. Las dificultades en los análisis con el microscopio de barrido pueden deberse a la cantidad de oro depositada para hacer la película conductora por ello se decidió analizarlos con el microscopio de fuerza atómica.

Tampoco es recomendable utilizar un microscopio electrónico de bajo vacío (SEMLV), ya que como se indica en la Figura 4.8 la poca disipación de calor del haz de electrones sobre la

muestra distorsiona la apertura del poro, en este caso de iones de Xenón-131, no permitiendo medirlo con precisión sobre el Makrofol.

4.3.2 Medición de la geometría del poro

Debido a que la velocidad de grabado del policarbonato con las condiciones utilizadas es grande, en menos de un minuto se empieza a formar la traza, o el poro, se decidió elegir tiempos de grabado cortos, desde un minuto a 5 minutos. Una vez procesadas las muestras se procedió a tomar una fracción del plástico para ser analizado con el microscopio de fuerza atómica.

En la Figura 4.9 se muestra imágenes de la superficie del Makrofol con poros producidos por el U y agrandados por el proceso de grabado; se muestra una topografía de la misma área y un perfil de los poros indicados. Debido a que la punta del cantiléver no puede entrar al poro, la imagen obtenida en los perfiles mostrados en la figura solamente son significativos para el análisis de abertura del poro y no de su profundidad.

En la Figura 4.10, se presenta los valores del diámetro de poro en función del tiempo de grabado y se presenta la curva asociada a la velocidad de corrosión obtenida de estos datos. Con esta gráfica se pueden fijar los tiempos de corrosión para obtener el tamaño de poro que se desee.

4.3.4 Análisis de los materiales modificados con rayos gamma y protones

El efecto de la radiación gamma en las muestras, es un daño generalizado a la matriz y produce tanto rompimientos de cadenas como reticulación. El efecto en el material que se probó, se analiza con la permeabilidad del material con y sin tratamiento de radiación.

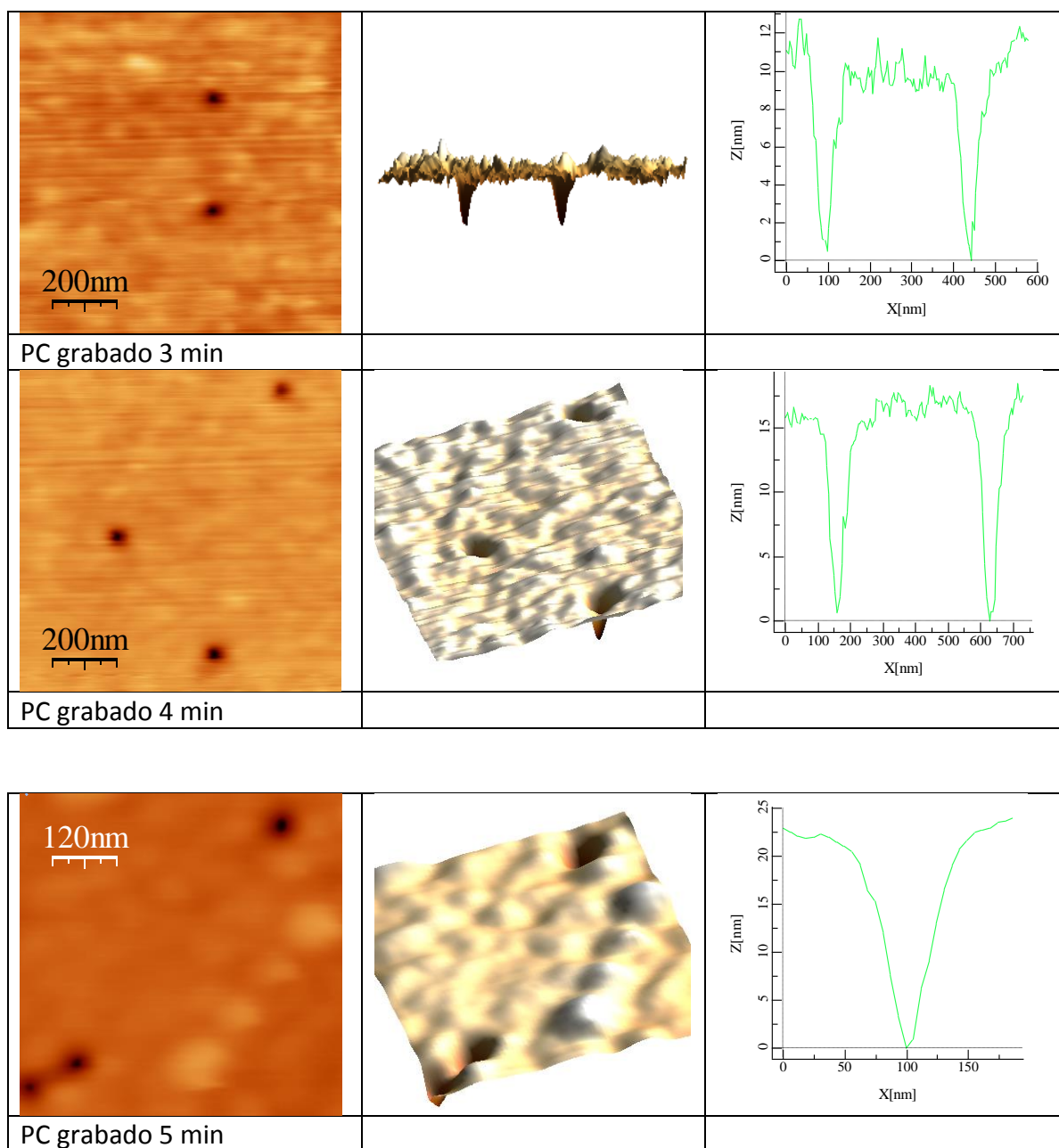


Figura 4.9. Imágenes de MFA de poros de ^{238}U en Makrofol. Izquierda: barrido de altura. Centro: topografía 3D. Derecha: curvas de contorno.

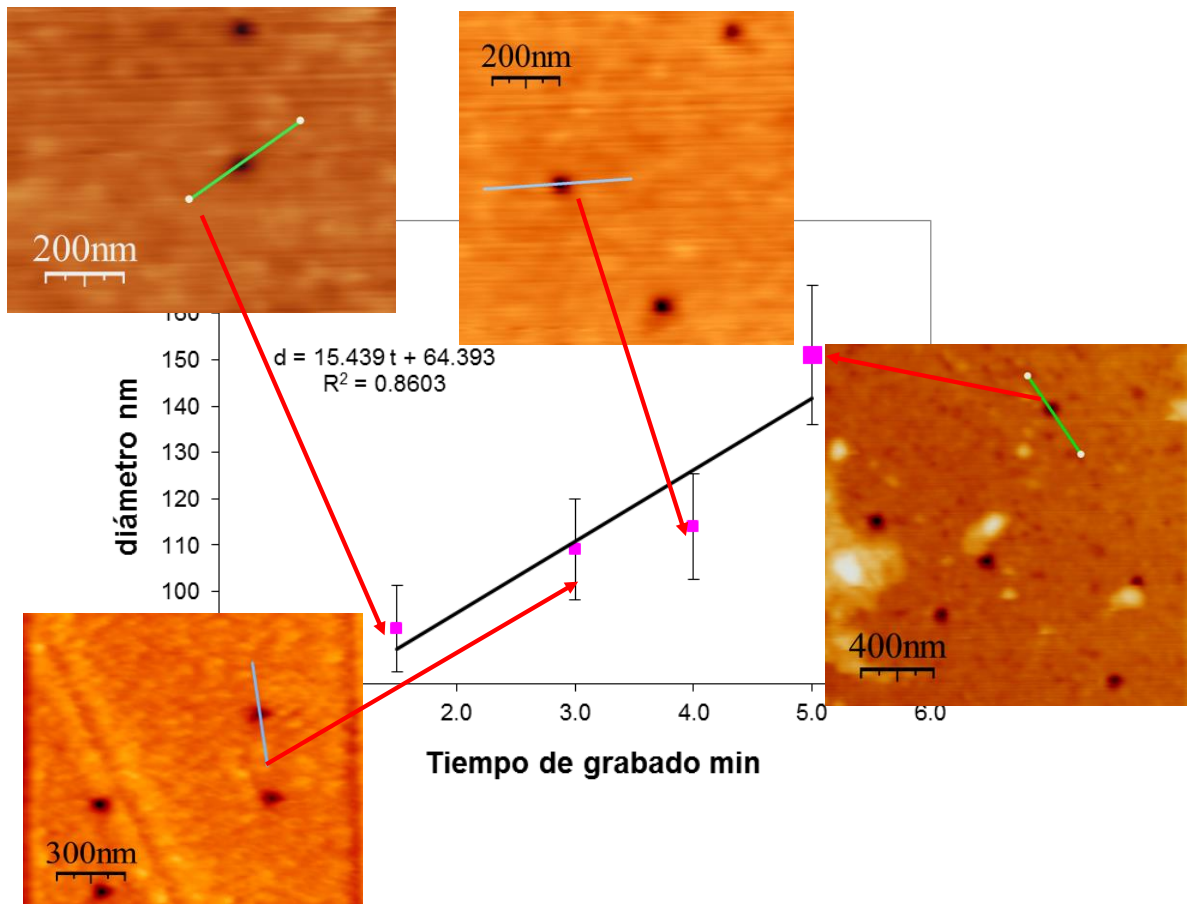


Figura 4.10. Diámetro de poros de iones de ^{238}U en función del tiempo de grabado (AFM). Las desviaciones son 9%, 5%, 8.7% y 20% respectivamente (del menor al mayor tiempo).

Se irradiaron películas de policarbonato (Makrofol, de $4 \times 4 \text{ cm}^2$ de área y aproximadamente $20 \mu\text{m}$ de espesor) con radiación gamma a una dosis total de 730 kGy, protones con energía de 2 MeV y fluencias de 10^4 a 10^6 p/cm^2 , para evaluar su efecto en la permeación de gases. Una vez irradiadas las películas se midió la permeación de diferentes gases, H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 , utilizando el método tiempo de retraso (time lag) en un equipo construido en el laboratorio de películas delgadas de la UIA.

En la Tabla 4.4 se puede observar que los coeficientes de permeación de los 4 primeros gases no varían significativamente (1%), pero para el CO₂ la variación es del 48%, casi el doble. Para las dos muestras evaluadas la permeabilidad aumenta ligeramente para todos los gases, a excepción del nitrógeno en la segunda muestra. Para este tipo de radiación se requiere otras pruebas para determinar la variación de la permeabilidad en cuanto a la dosis total recibida.

Tabla 4.4. Permeabilidad de películas de Makrofol sin y modificadas con radiación. Se considera una incertidumbre del 4%. (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cm Hg).

Polímero	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
PC	5.7	0.64	0.13	0.14	1.39
PC más γ	5.8	0.58	0.10	0.12	2.92
PC más p	6.15	0.71	0.13	--	--

Permeabilidad en Barrers (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm / cm² s cm Hg) con una incertidumbre experimental de 4%.

Tabla 4.5. Selectividad de películas de Makrofol sin y modificadas con radiación.

Polímero	N ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
PC	0.90	1.11
PC más γ	0.88	1.14

En el caso de los protones, la permeabilidad para el hidrógeno aumentó ligeramente en el Makrofol irradiado (5%) y para el oxígeno y nitrógeno presenta una disminución no significativa en la permeabilidad (2%).

Es importante mencionar que los resultados en la permeabilidad obtenida para Makrofol sin irradiar, son aproximadamente la mitad del valor reportado en la literatura¹⁰⁵.

4.4 Preparación y evaluación de propiedades de los nanocompuestos

Se prepararon tres nanocompuestos por el método de depósito directo¹⁰⁶, utilizando nanopartículas de plata preparada con biorreducción y a un pH de 10, y como matriz polimérica: resina epóxica, Makrofol y polietileno.. Es claro como para las NP's de plata, la distribución de tamaños y la morfología adoptada es más irregular, la mayoría de las nanopartículas son menores a 60 nm de diámetro y su distribución sobre el polímero es más homogénea.

4.4.1 Preparación de nanocompuestos con nanopartículas de plata en la superficie de resina epóxica.

Se depositaron NP de plata en solución sobre películas de resina epóxica, se dejaron secar durante 24 horas y posteriormente se observaron al microscopio de FA para estudiar su morfología. En la Figura 4.11 se presenta una perfil topográfico de la resina epóxica reticulada sin nanopartículas en la superficie, el área superficial observada es de 2 μm x 2 μm ; en la parte inferior se presenta una imagen de FA de barrido de altura junto a una imagen topográfica 3D de la resina epóxica con NP's de plata sobre su superficie.

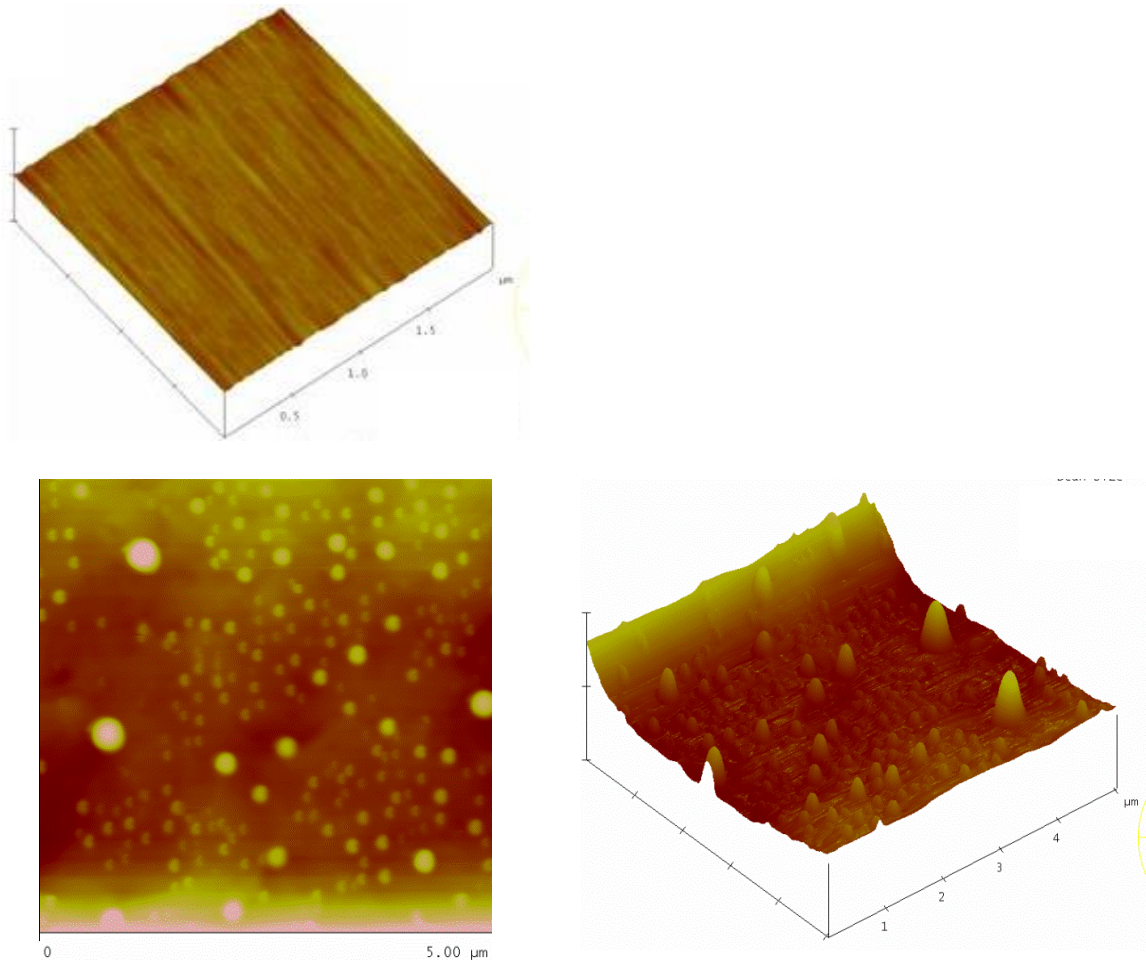


Figura 4.11. Imágenes de AFM de resina epóxica. Superior: barrido altura sin NP's de plata.

Abajo izquierda: barrido de altura con NP's de plata sobre la superficie. Abajo derecha:

topografía 3D misma zona.

Como parte de los primeros nanocompuestos de matriz polimérica con la incorporación de nanopartículas, se presentan unas imágenes de microscopía de fuerza atómica para evaluar la membrana antes y después de la inclusión de las nanopartículas. Cabe citar que el tamaño de las nanopartículas no se refleja de forma directa, ya que éstas se presentan como centros de

aglomeración del polímero induciendo agregados y huecos muchos mayores al tamaño de las nanopartículas simples.

Los resultados demuestran la factibilidad de inducir cambios en el polímero mediante la inclusión de las nanopartículas, que también fueron sintetizadas mediante un método simple basado en el uso de alfalfa y el control del pH, haciendo viable las propuestas de inducción de sitios activos y la manipulación de sus condiciones de selectividad química. El uso de los métodos teóricos y experimentales en conjunto, demuestra la factibilidad de diseño de nuestras membranas y brinda los parámetros adecuados para su selección y su consecuente aplicación en la separación de gases por principios físico-químicos.

4.4.2 Preparación de nanocompuestos con NP's de plata en la superficie de Makrofol

Las nanopartículas de plata en solución se depositaron sobre una película de Makrofol (PC) sin tratamiento alguno. Su morfología se estudió con el microscopio de FA. En la Figura 4.12 se presentan las imágenes de superficie del Makrofol antes y después de haberse depositado las NP's de plata. En la Figura 4.12, las gráficas a la derecha, muestran el perfil topográfico asociado a las líneas sobre el barrido de superficie (izquierda Figura 4.12). Se puede ver como para el Makrofol sin NP's, la altura de su superficie varía un ± 5 nm. En donde están las partículas la altura es la que representa más cerca el valor del diámetro de la NP embebida en la superficie, y no así el ancho que puede estar indicando lo embebido que está la partícula y el efecto de la punta del microscopio. Al mismo tiempo queda claro que con esa superficie las NP's con tamaño en el orden de 5 nm podrían perder resolución por la topografía natural del polímero.

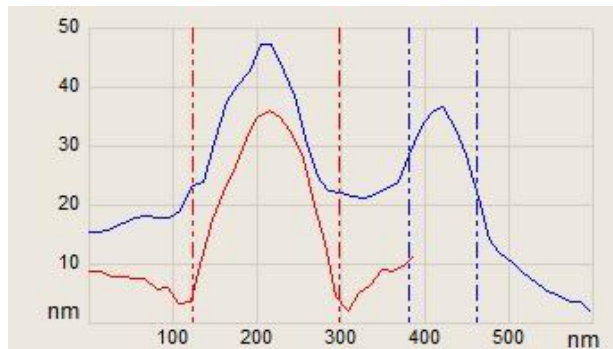
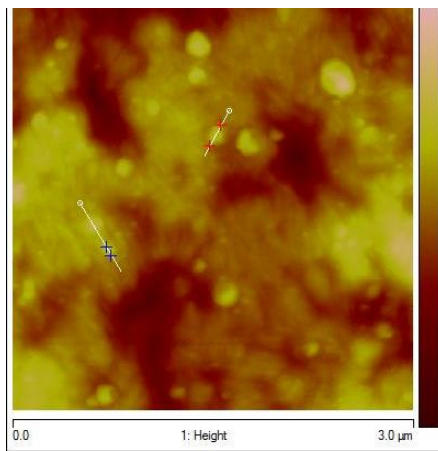
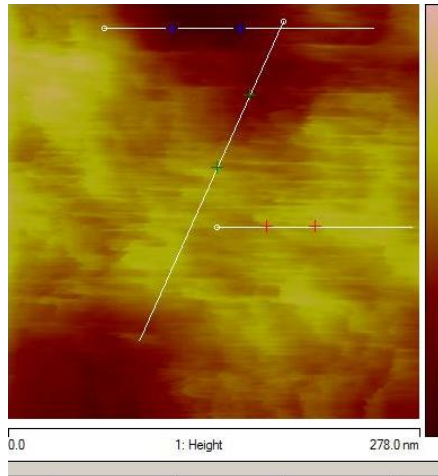


Figura 4.12. NP's de plata en Makrofol (AFM). Superior Izquierda: barrido de altura sin NP's. Derecha : curvas contorno de superficie. Inferior izquierda: barrido de altura con NP's. Inferior derecha: curvas de contorno (medición, de altura y anchura de NP's).

4.4.3 Preparación de nancompuestos con nanopartículas de plata en la superficie de polietileno.

Las muestras irradiadas durante 30 minutos con UV se analizaron con Espectroscopia FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance) y se midieron sus propiedades mecánicas. En las Figura 4.13 y Figura 4.14 se muestran los espectros de transmisión obtenidos para el polietileno de baja densidad con y sin aditivo oxo y para el polietileno de alta densidad con y sin aditivo oxo.

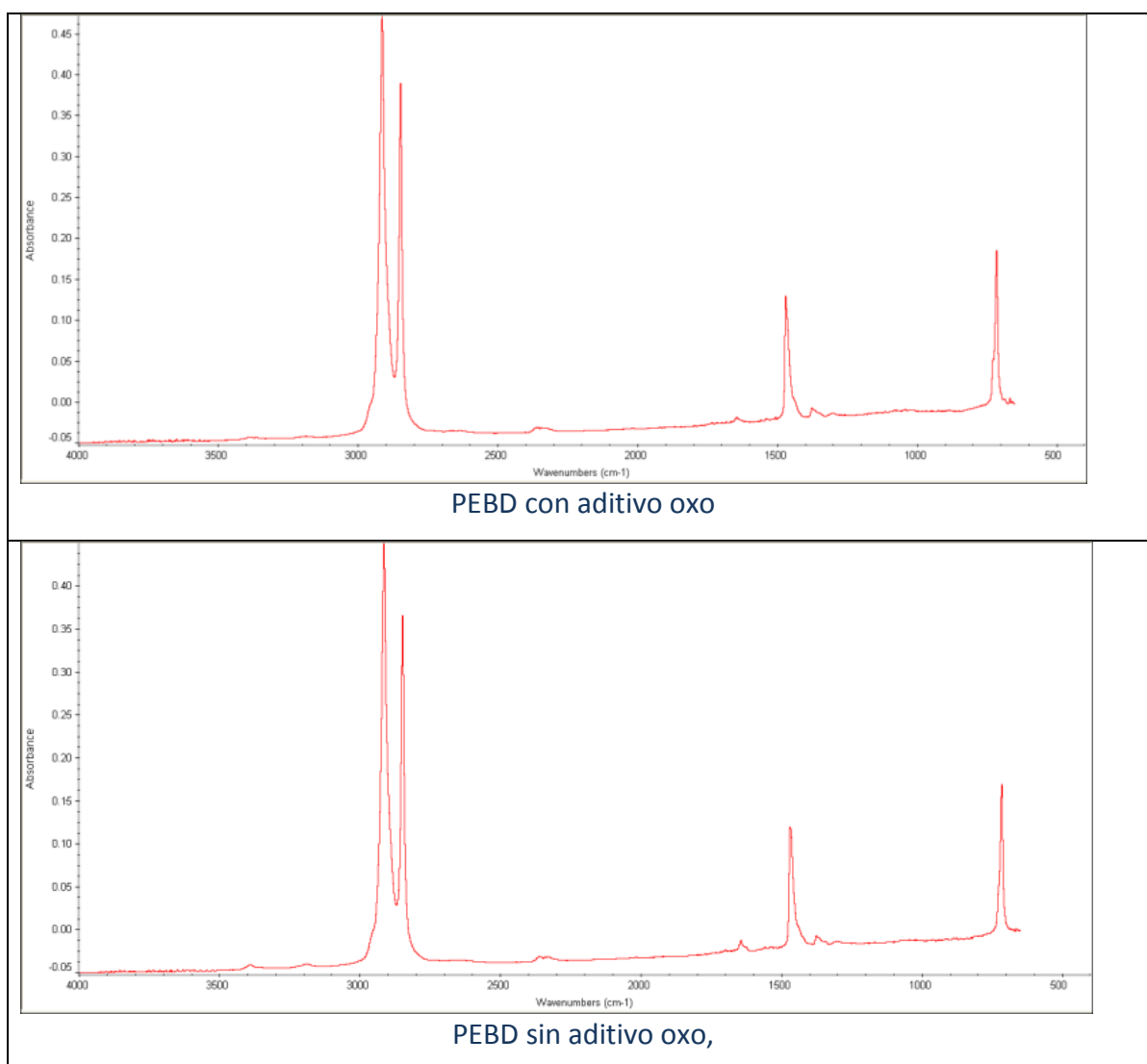


Figura 4.13 .- Espectros de transmisión IR de Polietileno de baja densidad irradiado con UV.

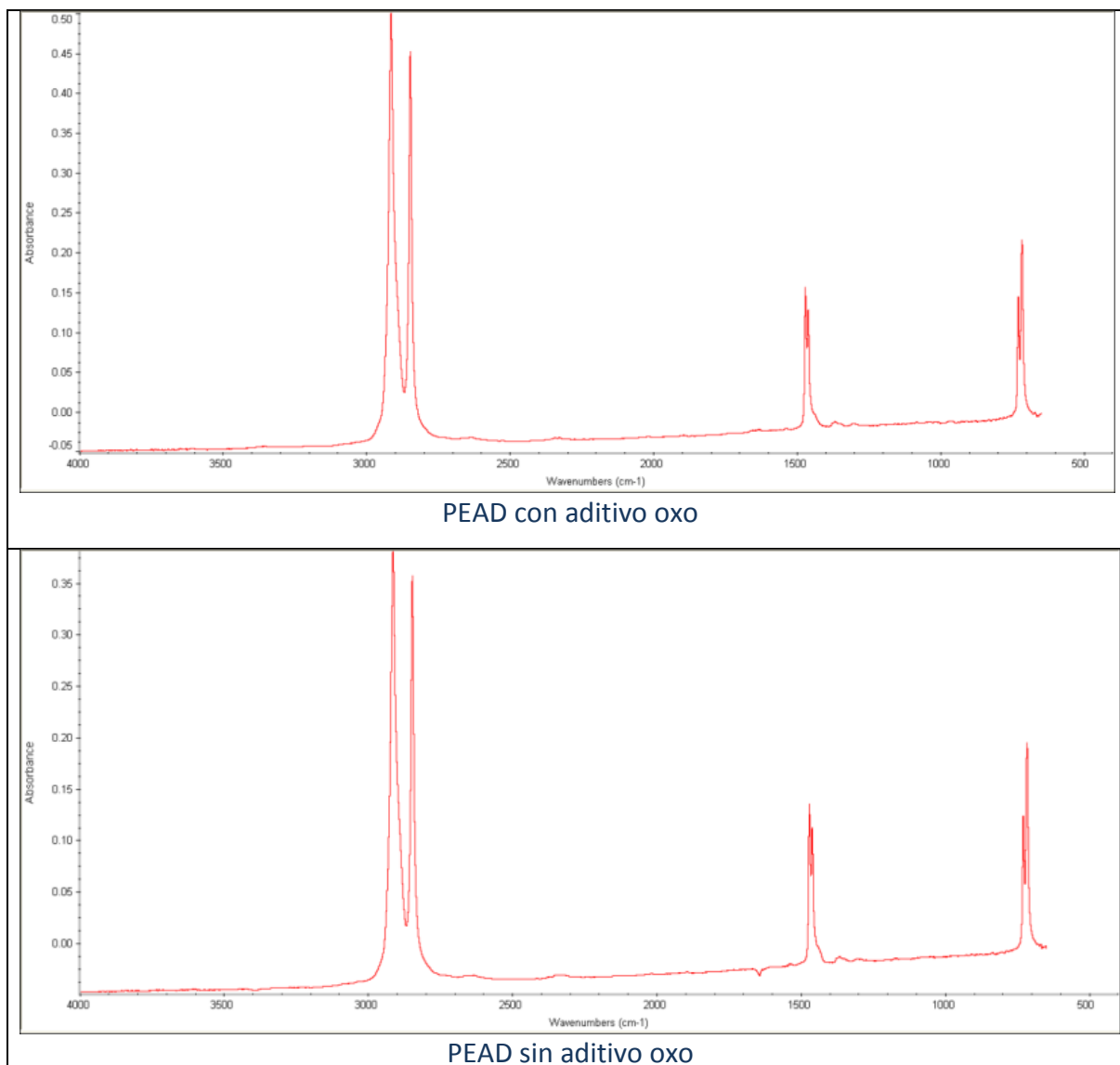


Figura 4.14 .- Espectros de transmisión IR de Polietileno de alta densidad irradiado con UV.

No se observó señal del pico correspondiente a los carbonilos, grupo que se forma cuando hay degradación, tanto en los espectros de transmisión de las muestras PEBD con y sin aditivo oxo, como en las muestras PEAD con y sin aditivo oxo.

Aunque no se observan cambios en las intensidades de los espectros IR, si se encuentran cambios en las propiedades mecánicas de elongación y tensión. Esto permite decidir los tiempos

para activar la superficie y colocar las NP de plata sin causar un daño a la estructura superficial del polímero.

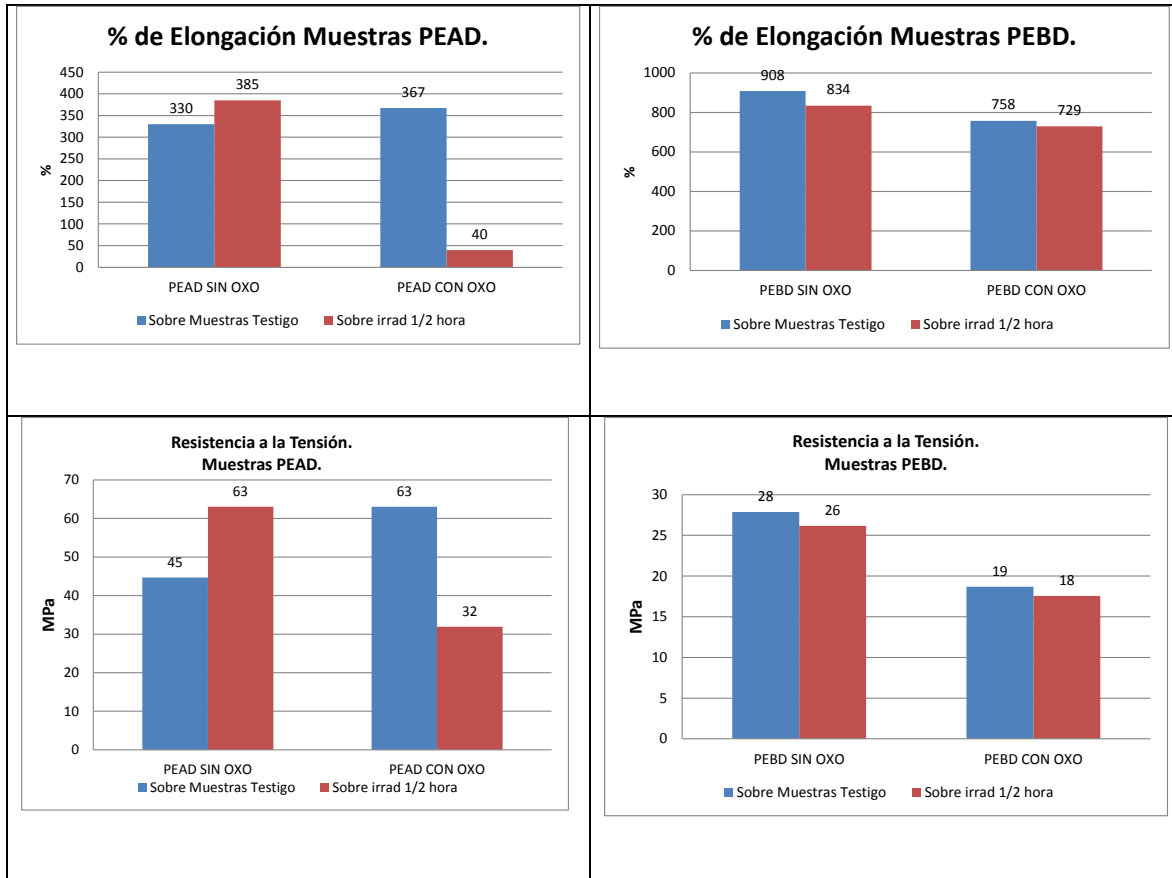


Figura 4.15. Pruebas mecánicas de muestras de polietileno de alta y baja densidad, con y sin aditivos oxo.

Pruebas mecánicas.

Se prepararon películas de dimensiones 2.4 cm x 12 cm, para irradiarlas y medirles sus propiedades mecánicas con y sin tratamiento de radiación. Igualmente se prepararon películas con las mismas dimensiones e igualmente irradiadas, pero éstas con nanopartículas de plata depositadas en su superficie. En estas pruebas, tanto la modificación de la superficie como el

depósito de partículas se hacen exclusivamente en el área central de la muestra. El polietileno de baja densidad presentó menos variaciones en sus propiedades mecánicas que el de alta densidad. (Fig 4.15).

Así mismo después de la modificación de la superficie del polietileno con radiación UV, se depositaron NP's de plata en solución; una vez seca la muestra se observó al microscopio de fuerza atómica en donde se obtuvieron las imágenes de morfología. En la Figura 4.16 las curvas de contorno indican la altura y anchura de la nanopartícula indicada con los cursores en color azul, mismos que indican la altura y anchura en la meseta y valle del trazo y en la anchura media del pico. En la imagen de altura son perceptibles con gran resolución las fibras del polímero.

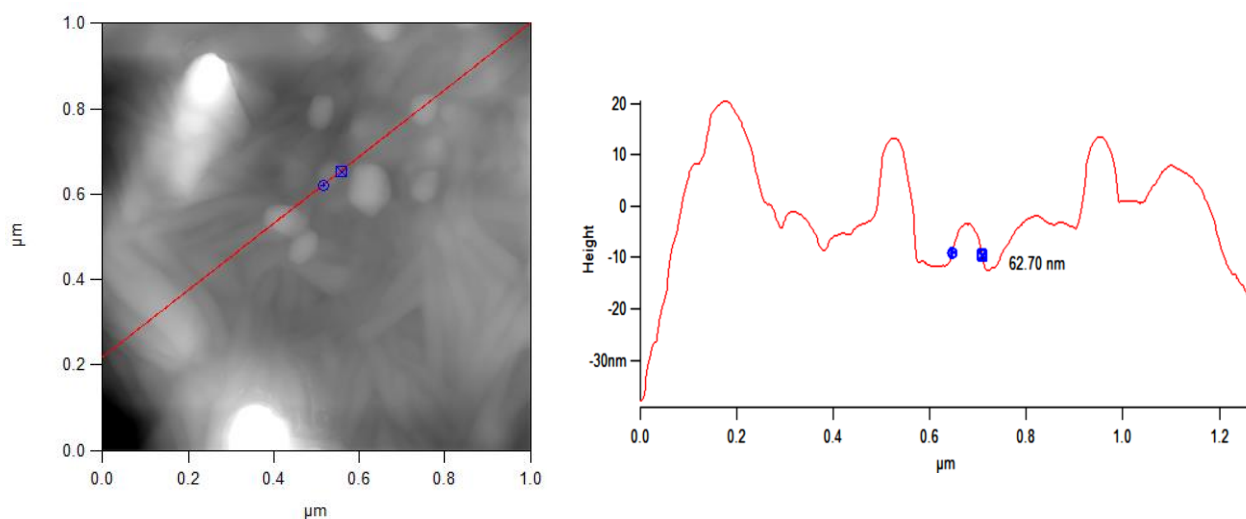


Figura 4.16. Imagen de barrido de altura de polietileno de baja densidad con NP's de plata (izquierda), con curvas de contorno, en rojo de superficie (derecha).

4.4.4 Preparación de Nanocompuestos de resina epóxica con NP's incorporadas en la matriz polimérica.

Para la evaluación de los nanocompuestos obtenidos con la inclusión o incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica, se prepararon muestras de nanocompuesto de resina con nanopartículas de plata biorreducidas con las óptimas condiciones e incorporadas durante la polimerización. Estas muestras preparadas en forma de membrana con 600 μm promedio de espesor y de 5 cm de diámetro, se evaluaron con una corriente gaseosa formada por una mezcla de CH_4 y N_2 al 70% y 30% respectivamente. En la Figura 4.17 se presenta el resultado de una membrana. Se puede observar que a esas condiciones, 273 °K, hay selectividad, ya que en la mezcla del gas permeado se observa un crecimiento en el porcentaje del N_2 .

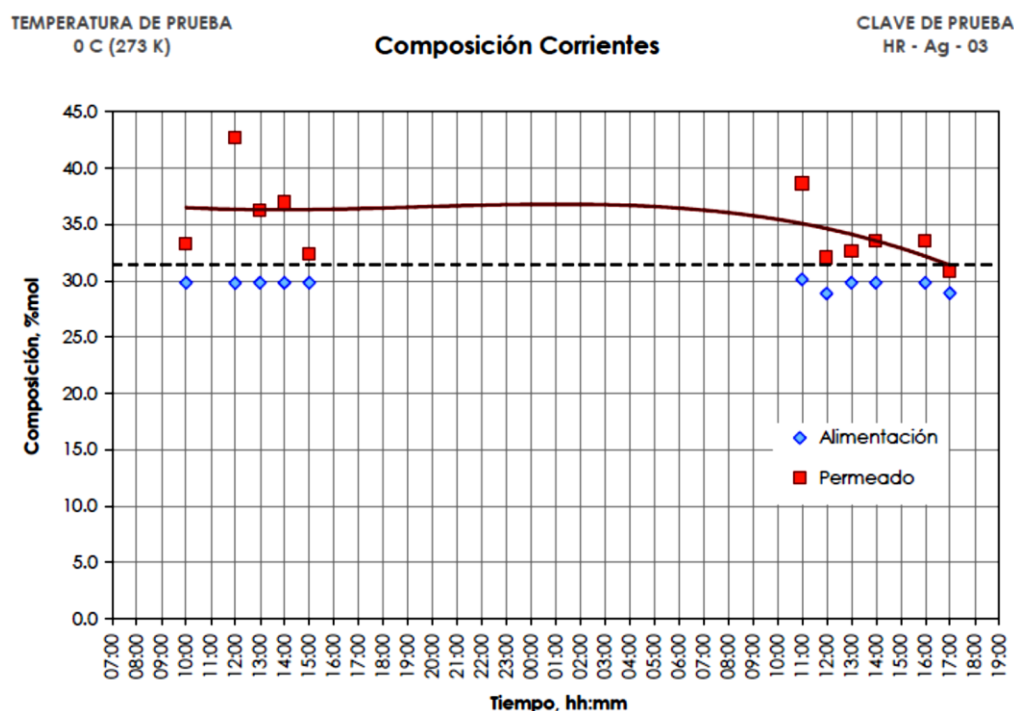


Figura 4.17. Porcentaje de concentración de nitrógeno en las dos corrientes: alimentación (30%) y permeado. Se observa aumento de concentración nitrógeno en la parte de permeado.

Resumen de resultados.

En resumen este capítulo de resultados contempla la factibilidad de haber efectuado el diseño por medio de procedimientos de modelado teórico que nos permitieron reconocer cuales eran las variantes de sistemas moleculares; los resultados establecidos al inicio de este capítulo lo sustenta. Después se compararon estos elementos con los existentes en el ámbito comercial y con lo que nosotros mismo produjimos para llevar a cabo una selección de materiales que nos pudieran llevar a un nanocompuesto adecuado y pertinente, siempre con la perspectiva de desarrollar membranas que tuvieran la capacidad selectiva química de permeabilidad o en su defecto mediante, la incorporación de nanopartículas variar sus propiedades mecánicas o de otro tipo.

En el ámbito de producción, se enmarcan en este capítulo los resultados que se lograron para nanopartículas de plata, las cuales se sintetizaron a partir de biorreducción con tamaños controlados de 3 a 4 nanómetros en más del 80 % de las partículas producidas.

Estos resultados demuestran que el control de las nanopartículas permite su inclusión posterior en cualquier tipo de material. A la vez se desarrollaron los polímeros mediante el uso de resinas, los cuales se muestran en este caso para ver que propiedades se podía lograr a la par de la modificación de policarbonato mediante esquema de radiación y compararlos con policarbonato convencional, esto nos permitió establecer cuáles son los parámetros de selectividad que pudiéramos lograr mediante la inclusión de nanopartículas para la formación de nanocompósitos los cuales son citados en el segmento de éste capítulo denominado nanocompósitos, ya que para resinas con nanopartículas incorporadas, las cuales al no tenerlas

en superficie nos permitieron tener propiedades fisicoquímicas diferentes tales como la de selectividad química, que fue evaluada.

Así como las resinas con NP's en superficie, mostradas en la Figura 4.10, que modificaron la superficie y gracias a las evaluaciones de morfología superficial se reconocen como éstas cambian; presentan un área activa muy eficaz para el caso de un metal. Después utilizando el policarbonato con nanopartículas de plata superficial se logró su evaluación morfológica y se reconoció que ante estas variaciones no tan sustantivas, no se reconocía ni se identificaban propiedades de alto valor, lo que llevó a la producción de polietileno con nanopartículas de plata en superficie para reconocer ahora sí, una vertiente de nanocompuesto con propiedades diferentes, particularmente las mecánicas, que se valoraron de mejor manera hacia un producto; es de reconocer que los ejemplos mostrados para polietileno con nanopartículas de plata, tanto su evaluación morfológica como sus análisis mecánicos, están orientados a validación de productos existentes como aquellos que se orientan a la degradabilidad propia de polímeros.

CAPITULO V

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Se determinaron las condiciones óptimas para la obtención de nanopartículas de plata con dimensiones menores a 4nm para establecer su aplicación en nanocompuestos orgánico/metálico.

Aunque no se conoce el mecanismo exacto del proceso de biorreducción de Ag^+ con los extractos de plantas, uno de los posibles metabolitos que participan en la reducción de la plata son los taninos que poseen grupos hidroxilos que les confiere la propiedad de formar quelatos con iones metálicos, los cuales presentan una alta densidad del grupo fenólico. En el caso de la planta *Medicago sativa*, los taninos están presentes en grandes cantidades. Lo que se determinó en este trabajo es que a pH10 se favorece la estabilidad de las nanopartículas ya que se forman por el mismo proceso pero se estabilizan rápido sin formar entonces grandes aglomerados.

En lo referente a la aplicación de nanopartículas de plata para formar nanocompuestos que modifiquen las propiedades del material puro se utilizaron tres tipos de polímeros; resina epóxica con amina alifática modificada, Makrofol y polietileno.

- a) Se prepararon membranas de resina epóxica con amina alifática modificada con nanopartículas de plata incorporadas. Se evaluaron en la separación de una mezcla de gas CH_4 y N_2 . La membrana resultó ser permselectiva a N_2 . Aunque se requiere de más pruebas para determinar el efecto neto de los elementos considerados en el

nanocompuesto, es de considerar en este caso que la presencia de nanopartículas puede producir una irrupción en las cadenas y aumentar el volumen libre del polímero permitiendo un aumento en la permeabilidad. Entonces, la combinación de la estructura seleccionada con la presencia de nanopartículas de plata produce un material permselectivo a nitrógeno de una mezcla de CH_4/N_2 .

- b) Se prepararon películas de Makrofol y de resina epóxica con nanopartículas depositadas en su superficie y se estudió su morfología con microscopia de fuerza atómica. Para ambos casos se obtuvo una buena distribución y una adherencia a la superficie.
- c) Para el caso del polietileno, debido a su baja energía superficial, se modificó la superficie con radiación UV para mejorar la adherencia. se realizaron pruebas mecánicas para estudiar el efecto de la radiación, y con fines de comparación se utilizaron 4 tipos de PE: Polietileno de alta densidad con y sin aditivos para oxo degradación y polietileno de baja densidad con y sin aditivos. El polietileno de alta densidad en ambos casos presenta cambios significativos en la elongación y la tensión, sobre todo el que tiene aditivo. En el caso del polietileno de baja densidad no se observó cambios significativos. El polietileno de baja densidad modificado con radiación UV se le depositaron nanopartículas de plata y se observa una buena adherencia en este material. La estructura de las cadenas ramificadas del polietileno de baja densidad puede ser el factor que le permite más resistencia a la radiación que el polietileno de alta densidad de cadenas menos ramificadas. Aunque presenta polvo debido a la electrostática del material, es un asunto que deberá ser considerado para definir la forma en cómo evitarlo.

- d) Películas de Makrofol se irradiaron con rayos gamma y protones para estudiar el efecto de la radiación a la permeación, considerando que aquellas pudiera ser utilizada para modificar la superficie del Makrofol y ser soporte de nanopartículas de plata. Se observa que a las dosis estudiadas solo para el CO₂ se observa un aumento en la permeabilidad y no así para el H₂, O₂ N₂ CH₄.
- e) Con la finalidad de proponer membranas de separación de gases en función del tamaño de la molécula y de su trayectoria libre, media se irradiaron muestras de Makrofol con iones pesados y se determinó la relación entre tiempo de corrosión con el tamaño del diámetro del poro.

Conclusiones

- a) Es factible diseñar y mejorar las propiedades de sistemas tipo membranas poliméricas mediante la inclusión de nanopartículas metálicas, cuya injerencia en el nuevo material pueden ir desde las propiedades físicas a las químicas, e incluso en procedimientos de manufactura avanzada.
- b) La producción de Np's de plata con dimensiones menores a 4 nm por el método de biorreducción utilizando extracto de alfalfa y controlando el pH es posible
- c) Las condiciones de preparación del nanocompuesto, resina epóxica mas nanopartículas, lograron producir una membrana permselectiva a N₂.

- d) El tratamiento con radiación UV modifica la energía superficial del polietileno sin afectar sus propiedades mecánicas permitiendo ser un método para mejorar las propiedades de adhesión de las nanopartículas a la superficie del polietileno.
- e) El tratamiento con rayos gamma y de protones, a las dosis establecidas en esta tesis, modifica la energía superficial sin afectar las propiedades de permeación del Makrofol para los gases H₂, N₂ O₂ y CH₄.
- f) Se logró establecer por primera vez, México, una metodología para producir nanoporos mediante iones pesados de ²³⁸U, utilizando un acelerador lineal. Se logró el control de sus dimensiones e uniformidad. Los mejores resultados para su caracterización se obtuvieron con el microscopio de fuerza atómica, por no requerir preparación previa de muestras, por su buena resolución y versatilidad en el análisis de las imágenes.

Referencias

- 1.- Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, (2003). *Adv Funct Mater* ,3, 13, 1.
- 2.- K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, (2009). *Nature Chemistry* 1, 276 – 288.
- 3.- B. Peng, J. Chen, (2009). *Coordin Chem Rev*, 253, 23-24.
- 4.- C. Ingrosso, A. Panniello, R. Comparelli, M.L. Curri, M. Stricoli, (2010). *Materials*, 3, 1316-1352.
- 5.- P. Payodhar, S.C. Panigrahi, S. Ghosh, (2008). *AIP CONF PROC*, 1063, pp. 371-375..
- 6.- C.P.H. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, (2009). *Mat. Res.* 12, 1
- 7.- F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, (2006), *J Compos Mater*, 40, 17.
- 8.- Dongfang Yang, Capítulo 37: *Nanocomposite Films for Gas Sensing*, en “Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications”, (Publisher: InTech, . Dr. Boreddy Reddy (Ed) 2011).
- 9.- S. Benali, A. Olivier, P. Brocorens, L. Bonnaud, M. Alexandre, S. Bourbigot, E. Espuche, F. Guouave, R. Lazzaroni, and Ph. Dubois. (2008). *Adv Mater Sci Eng*, ID 394235.
- 10.- H Murakami, T. Uehara, S. Nakahima, K. Sekiguchi, Y. Ishii, K. Suenaga, H. Nishi, (2011). *Hitachi Review*, 60, 6.
- 11.- M. J. Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra-Puche, (1996). *Science*, 273, 5272.
- 12.- M. Faraday, (1847) *Philos T Roy Soc*, 147, 145-181.
- 13.- R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, M. Vij, V. Kadam, (2009). *Asian J Pharma Clin Res.* 2, 4.
- 14.- M. G. Guzmán, J. Dille, S. Godet, (2008). *WASET World Acad Sci Eng Tech*, 19.
- 15.- A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura, M. Suzuki, (2004) *App. Phy. A*: 79, 803-806.
- 16.- S. Navaladian, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, and R. P. Viswanath, (2009). *Nanoscale Res Lett.* 4, 2.

- 16.- Advance in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications. (Edited by Boreddy Reddy, 2011).
- 17.- M.A. Aroona, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati, (2010), *Separation and Purification Technology* 75 229–242
- 18.- S. Li, J.L. Falconer, R. D. Noble, (2004) *J Membr Sci*;241:121–35.
- 19.- T-S Chunga, L Y Jianga, Y Lia, Si Kulprathipanja, (2007) *Prog. Polym. Sci.* 32 483–507.
- 20.- Ch. H. Laua, P. Li, F. Li, T-S Chunga, D. R. Paul, (2013) *Prog Polymer Sci.* 38 740–766.
- 21.- R. D. Noble, (2011) *J of Membr Sci.* 378 393– 397.
- 22.- J. A. Ascencio, V. Rodríguez-Lugo, C. Angeles, T. Santamaría, and V. M. Castaño, (2002). *Comp. Mater. Sci.*, 25.
- 23.-G.A. Rosquete-Pina, C. Zorrilla, V. Subramaniam, J. Arenas-Alatorre and J. A. Ascencio (2004). Published on-line first *Applied Physics A*,
- 24.- R. G. Parr, (1983). *Ann. Rev. Phys. Chem.* 34, 63 1.
- 25.- R. G. Pearson, (1967). *Chem. Brit.*, 3, 103-107
- 26.- M.José-Yacamán, J.A.Ascencio, H.Liu, and J. Gardea-Torresday, (2001). *J Vac. Sci. Tech. B*, 19, 1091.
- 27.- V. V. Mody, R. Siwale, A. Singh, H. R. Mody, (2010) *J Pharm Bioallied Sci.* 2, 282.
- 28.- Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Porcessing Characterization and Aplication, Kluwer Acad. Publish, Boston/Dordrecht/London, 2005.
- 29.- J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, (1951). *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55.
- 30.- D. Yang, G. Meng, S. Zhang, Y. Hao, X. An, Q. Wei, M. Ye, L. Zhang, (2007). *Chem. Commun.*, 17, 1733.
- 31.- S. Besner, A. V. Kabashin, M. Meunier, (2007). *Appl. Phys. A:Mater.*, 88, 269.
- 32.- T. F. Huerta García, *Síntesis Sonoquímica de Nanopartículas de Yb*, (Editorial Académica Española. 2012).

- 33.- Jean-Pierre Aid, Laser Induced Synthesis And Nonlinear Optical Properties Of Metal Nanoparticles, tesis doctoral, Institut de chimi moleculaire et biologique, Universite Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2003.
- 34.- M. Zargar, A. A. Hamid, F. A. Bakar, M. N. Shamsudin, K. Shameli, F. Jahanshiri, F. Farahani, (2011). *Molecules*, 16.
- 35.- J. L. Gardea-Torresdey, K. J. Tiemann, G. Gamez, K. Dokken, S. Tehuacamanero, M. Jose-Yacaman, (1999). *J. Nanop. Res.*, 1, 397.
- 36.- G. Rosano-Ortega, P. Avila-Pérez, G. Zavala, P. Santiago, G. Canizal, and J. A. Ascencio. (2007). *J. of Bionanoscience*. 1, 51.
- 37.- J. A. Ascencio, G. Canizal, A. Medina-Flores, L. Bejar, L. Tavera, H. Matamoros, H. Bo Liu. (2006). *J. Nanosc. Nanotechno.* 6, 1044.
- 38.- G. Rosano-Ortega, P. Schabes-Retchkiman, C. Zorrilla, H. B. Liu, G. Canizal, P. Avila-Pérez, and J. A. Ascencio. (2006). *J. Nanosc. Nanotechno.* 6, 151.
- 39.- R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla, G. Canizal, P. S. Schabes-Retchkiman, H. B. Liu, L. Tavera-Davila, G. Rosano-Ortega, L. Rendon and J. A. Ascencio. (2009) *J. Nanosc. Nanotechno.* 9, 1935.
- 40.- R. Varshney, A. N. Mishra, S. Bhadauria, M. S. Gaur, (2009) *Digest Journal of anomaterials and Biostructures*, 4, 2.
- 41.- Y. Konishi, K. Ohno, N. Saitoh, T. Nomura, S. Nagamine, H. Hishida, Y. Takahashi, T. Uruga, (2006). *Journal of Biotechnology, Science Direct*.
- 42.- L. J. Gardea-Torresday, G. J. Persons, E. Gómez, J. Peralta-Videa, E. H. Troiani, P. Santiago, J. M. Yacamán, (2002). *Nano Letters*, 2, 4.
- 43.- L. J. Gardea-Torresday, L.J.; Gomez, E.; Peratta-Videa, R.J.; Persons, G.J.; H. Troiani, M. Jose-Yacaman, (2003). *Langmuir*, 19, 1357-1361
- 44.- I. Herrera, J. L. Gardea-Torresday, K. J. Tiemann, K. Dokken, J. G. Parson, *Binding mechanism of silver(I) ions to alfalfa biomass: batch and X-ray absorption spectroscopy*, (Proceed, Waste Research Technology, 2002).
- 45.- G. Gamez, K. Dokken, I. Herrera, J. G. Parsons, K. J. Tiemann and J. L. Gardea-Torresdey, *Chemical process involved in Au(III) binding and bioreduction by alfalfa biomass*, (Proceedings, Conference on Hazardous waste research, 2000).
- 46.- M. José-Yacamán, R. Rendón, J. Arenas and M. C. Serra-Puche, (1996), *Science* 273, 5272.

- 47.- S. Bhaduri and S.B. Bhaduri, (1998). *JOM Journal of The Minerals, Metals And Materials Society*, 50, 1 (1998).
- 48.- R. Eisenkot, Ceramic Nanocomposites, Technion Reference CHM1097.
- 49.- J. Chevalier, P. Taddei, L. Gremillard, S. Deville, G. Fantozzi, J. F. Bartolomé, C. Pecharroman, J. S. Moya, L. A. Diaz and R. Torrecillas, (2010). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1-12.
- 50.- J. Chevalier, S. Deville, G. Fantozzi, J. F. Bartolomé, C. Pecharromán, J. S. Moya, L. A. Diaz and R. Torrecillas, (2005). *Nano Letters*; 5, 1297.
- 51.- H.S. Khare, D.L. Burris, (2010) *Polymer* 51 719–729
- 52.- N. Umeda, V.V. Bandourko, V.N. Vasilets, N. Kishimoto, (2003) *Nuc. Instr and Meth in Phys Rese B* 206 657–662
- 53.- G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, B. Struth, *Curr. Opin* (1998). *Colloid Interface Sci.* 1998, 3, 32-39.
- 54.- L. Balan, J-P Malval and D-J Loughnot, Capítulo: In Situ Photochemically assisted Synthesis of Silver Nanoparticles in Polymer Matrixes, Silver Nanoparticles, (David Pozo Perez (Ed.), 2010).
- 55.- A. P. Kharitonov and L. N. Kharitonova, (2009), *Pure Appl. Chem.*, 81, 3.
- 56.- J. Zhou, A. V. Ellis, N. H. Voelcker, (2010), *Electrophoresis*, 31, 2–16
- 57.- R. Rajajeyaganthan, F. Kessler, P. H. de Mour Leal, S. Kühn, and D. E. Weibel, (2011), *Macromol. Symp.*, 299-300: 175–182.
- 58.- V. Kulshrestha, G. Agarwal, K. Awasthi, D. Vyas and Y. K. Vijay, (2010) *Microscopic studies of electron and ion irradiated polymeric films, Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, (A. Méndez-Vilas and J. Díaz (Eds.) (2010)).
- 59.- J. Prakash, A. Tripathi, G. B. S. Lakshmi, V. Rigato, J. Tripathi, D. K. Avasthi, (2012), *Adv Mater Lett*, artículo aceptado.
- 60.- Z. Chang, J. A. Laverne, (2000), *J of Polymer Sci. Part A.* , 38, 9, 1656-1661.
- 61.- J. Linhard and P. V. Thomsen, Sharing of Energy Dissipation between electronic and Atomic Motion, Radiation Damage in Solids 1962.
- 62.- J. Linhard and P. V. Thomsen, (1961) *Physical Review* 124, 128.

- 63.- L. T. Chadderton and H. M. Montago-Pollock, (1963), *Proy, Roy, Soc.* A274 (1963) 239.
- 64.- E. V. Benton, Charged Particles Tracks in Polymers, No. 4: Criterion for Track Resgistration, USNRDL-TR-67-80, US Nav. Rad. Def. Lab. San Francisco Cal.
- 65.- E. V. Benton and W. D. Nix, (1969) *Nucl. Instr. and Methods*, 67, 343.
- 66.- R. L. Fleisher, P. B. Price and R. M. Wlker, (1965), *J. Appl. Phys.*, 36b 3465.
- 67.- R. Kats and E. J. Kobetchi, (1968) *Physical Review*, 170, 401.
- 68.- J. Fain, M. Monnin and M. Montret, (1974), *Rad Res*, 57 (1974) 379.
- 69.- S. A. Durrani and R. K. Bull, Solid State Nuclear Track Detection, Pergamon Press, 1987.
- 70.- **L. Tavera**, (1991) Calibración y Conteo Automático de un Dosímetro de Neutrones, Tesis de Maestría en Física de Radiaciones y Seguridad Radiológica, Facultad de Ciencias, UNAM.
- 71.- D. Mendoza, L. Tavera, G. Muñoz, V. Castaño, (1998) *Int. J. of Polymeric Materials*,
- 72.- L. Rojas, Mendoza-Anaya D., Tavera-Dávila L. y González-Martínez P, Conf Inter y XI Cong Nal sobre Dosimetría de Estado Sólido, 1998, México.
- 73.- K. Havancsak, L. P. Biró, J. Gyulai and Ju. Didyk, (1997) *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 28, 1-6.
- 74.- M. José-Yacamán and J. A. Ascencio. Chapter 14 “*Electron Microscopy techniques applied to nanostructured materials and ancient materials*”. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. Edited by H. S. Nalwa.(Academic Press, 1999)
- 75.- Y. E. Strausser, and M. G. Heaton, “Scanning Probe Microscopy Technology and Recent Innovations,” Amer. Lab. 1991.
- 76.- L. J. Sherry, R. Jin, Ch. A. Mirkin, G. C. Schatz, and R. P Van Duyne, (2006). *Nano Lett*, 6, 9.
- 77.- A. R. Bijanzadeh, M. R. Vakili, and R. Khordad, (2012). *Int. J. Phys Sci.*, 7, 12.
- 78.- S. L. Smitha, K. M. Nissamudeen, D. Philip, K. G. Gopchandran, (2008)., *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc Part A*. 71, 1.
- 79.- J. A. Ascencio-Gutierrez, L. Pérez-Marín, E. Otazo Sanchez, M. Castro, D. Contreras-Pulido, and G. A. Cisneros, (2000). *AFINIDAD*, 487.
- 80.- J. A. Ascencio, V. Rodriguez-Lugo, C. Angeles, T. Santamaría, and V. M. Castaño, *Comp. Mater. Sci.* 25, 413.

- 81.- Techno-Market Survey: Membranes in the Service of Mankind, TIFACAC study report Membranes Separation System (TMS:106). <http://www.tifac.org.in/nexs/memb.htm>, 2013
- 82.- T. S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, and S. Kulprathipanja, (2007). *Prog. Polym. Sci.*, 32.
- 83.- G. Canizal, J. A. Ascencio, J. Gardea-Torresday, and M. Jose-Yacaman, (2001). *J. Nanoparticle Res.* 3.
- 84.- J.A. Ascencio, G. Canizal, A. medina-Flores, L. Bejar, L. Tavera, H. Matamoros, and H:B: Liu, (2006)., *J. Nanosci. Nanotech.* 6, 1044.
- 85.- J.A. Ascencio, A.C. Rodriguez, H.B. Liu, and G. Canizal, (2004). *Chem. Lett.* 33, 1056.
- 86.- J. A. Asencio, A.C. Rincon and G. Canizal, (2005). *J Phys. Chem. B* 109, 8806.
- 87.- N. Severin, S. Kirstein, S.M. Sokolov, J.P. Rabe, (2009)., *Nano Lett* , 9, 1.
- 88.- M. K. Abyaneh, S. Jafarkhani, S. K. Kulkarni, (2011). *J Experimental Nanoscience*, 6, 2.
- 89.- D. D. Evanoff, and G. Chumanov, (2005). *Chemphyschem*, 6, 7.
- 90.- H. H. Lara, E. N. Garza-Treviño, L. Ixtepan-Turrent, and D. K. Singh, (2011). *J Nanobiotechnology*, 9:30.
- 91.- J. Gardea-Torresday K. Tiemman, G. Gamez, K. Dokken, S. Tehuacanero, M. Jose-Yacaman, (1999). *J Nanoparticles Res.*, 1.
- 92.- J. A. Ascencio, Y. Mejia, H. B. Liu, C. Angeles and G. Canizal, (2003). *Langmuir.* 19.
- 93.- G. Canizal, J. A. Ascencio, J. Gardea-Torresday, M. Jose-Yacaman, (2001). *J. Nanoparticle Res.* 3.
- 94.- L. Tavera, M. Balcazar, H. Matamoros, and H. Carrasco, (2005)., *Radiat. Meas.* 40.
- 95.- V. H. Valtierra, "Evaluación de Membranas poliméricas" Reporte UEM/2005-2, proyecto N.00067, Coordinación de Procesos y Reactores, IMP.
- 96.- B.G Jonson: *Modern Density Functional Theory. A Tool for Chemistry* (Elsevier: Amsterdam 1995).
- 97.- J. P. Perdew, and Y. Wang, (1992). *Phys Rev B*, 45.
- 98.- R. G. Pearson, (1988). *J. Am. Chem. Soc.*, 110.

- 99.- J. L. Gazquez, (1997). *J. Phys. Chem. A.*, 101.
- 100.- J. A. Ascencio-Gutiérrez, L. Pérez-Marín, E. Otazo Sánchez, M. Castro, D. Contreras-Pulido, and G. A. Cisneros, (2000). *AFINIDAD*, 487.
- 101.- J. A. Ascencio, Y. Mejia, H. B. Liu, C. Angeles and G. Canizal, (2003). *Langmuir*. 19.
- 102.- J. A. Ascencio, C. Gutiérrez-Wing, M.E. Espinosa-Pesqueira, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla and M. José-Yacamán, (1998). *Surface Science*. 396.
- 103.- M. José-Yacamán and J. A. Ascencio. Chapter 14 “*Electron Microscopy techniques applied to nanostructured materials and ancient materials*”. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. Edited by H. S. Nalwa.(Academic Press, 1999)
- 104.- J. Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Dokken, and J. G. Parsons, (2003). Binding Mechanism of Silver (I) Ions to Alfalfa Biomass: Batch and X Ray Absorption Spectroscopy, *J Hazardous Substance Res.*, Vol 4 1-1 Copyright.
- 105.- Physical Properties and Chemical Resistance of Polymers, (2013)
<http://www.dynalabcorp.com/files/Use%20and%20Care%20of%20Plastics.pdf>
- 106.- B. G. Prevo, J. C. Fuller, and O. D. Velev, (2005). *Chem. Mater.* 17, 1.
107. - M. Balcázar, L. Tavera, A. Macías, C. Dávila and E. Aguilera. (1998) *Int. J. Pure and Appl. Phy.* 9, 156-159.
108. - M. Balcázar, L. Tavera and M. E. Camacho. (1990), *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*299, 147-151.
- 109.- H López-Valdivia, M Balcázar, J Moreno, L Tavera, N Segovia, M Valdovinos Aguilar, V Hernández-Magadán, H Carrasco-Abrego, A Colín-Cruz, G Vázquez. (2001), IAEA-TECDOC SM/366-111, 2001.
- 110.- M Balcázar, and L. Tavera, (2003), *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. Section B*, 209,118-121.
- 111.- L. Tavera, M. Balcázar, H. Matamoros, H. Carrasco, (2005), *Rad. Meas.*. 40, 6, 259-263.
- 112.- L. Tavera, M. Balcázar, G. Muñoz y L. Paredes, *Determinación de altas dosis de electrones y gammas*, (XII Congreso Anual de la Sociedad Nuclear Mexicana, Zacatecas 2001)
- 113.- D. Mendoza-Anaya, L. Tavera, M. Pérez-Díaz M. Balcázar, J.G.Bañuelos, J.M. Saniger-Blesa. *Electron microscopy and atomic force microscopy in the analysis of profile damage in plastic*; (14 Inter. Conf. on Electron Microscopy, Cancun, 1998).

- 114.- M. Balcazar, L. Tavera, D. Mendoza, A. Mut, *Fabricación de Nano poros con Iones Pesados en Plásticos para la Industria Petrolera*; (XIV Cong. Anual de la Soc. Nuc. Mexicana, Guadalajara, México, 2003).
- 115.- M. Balcázar and L. Tavera, (2003), *Nucl. Instr. and Meth. Phy. Res*, 209, 218-121
- 116.- J. F. Zigler, SRIM, Stopping and Range of Ions in Matter, programa de cálculo,
- 117.- V. Stannett, *J. Membr. Sci.* 1978, 3, 97-115
- 118.- J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Oxford. : Oxford University Press, 1993.
- 119.- H. Eslami and N. Mehdipour .Molecular Dynamics Simulation of Permeation in Polymers, *Molecular Dynamics - Studies of Synthetic and Biological Macromolecules*, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/molecular-dynamics-studies-ofsynthetic-and-biological-macromolecules/molecular-dynamics-simulation-of-permeation-of-gases-in-polymer>. 2012.
- 120.- J. A. Ascencio, *Simulación de procesos de agregación de nanopartículas y su análisis mediante microscopía electrónica de alta resolución*, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México,(2000).