

Materiales Avanzados y Nanomateriales

Aprovechamiento de Fuentes Naturales y sus Beneficios al Medio Ambiente



Editado por:

Enrique Vigueras Santiago

Gonzalo Martínez Barrera



Materiales Avanzados y
Nanomateriales:
aprovechamiento de fuentes
naturales y sus beneficios al
medio ambiente

Editores:

Enrique Viguera Santiago

Gonzalo Martínez Barrera

Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente

Editores:

Enrique Viguera Santiago, Gonzalo Martínez Barrera



ISBN: 978-84-123480-3-3

DOI: <https://doi.org/10.3926/oms.409>

© OmniaScience (Omnia Publisher SL), Terrassa, Barcelona, España, 2022

© Diseño de cubierta: OmniaScience

© Imágenes de cubierta: AdobeStock *Abstract background of moving particles. Futuristic dotted 3D wave. Big data* (Olena) and *Eco manufacture abstract technology background* (Alex)

OmniaScience no se hace responsable de la información contenida en este libro y no aceptará ninguna responsabilidad legal por los errores u omisiones que puedan existir.

ÍNDICE

Introducción	XI
Prólogo	XIII
Capítulo 1	
BioMOFs: Estructuras metal-orgánicas para aplicaciones biológicas ..	1
Resumen	2
1. Introducción	3
2. MOFs	3
2.1. Composición	3
2.2. Metales de transición y unidades de construcción primarias y secundarias	4
2.3. Ligantes	7
2.3.1. Ácidos carboxílicos	7
2.3.2. Ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC)	9
2.3.3. Biomoléculas (Adenina)	11
2.4. Subclase de MOFs	12
3. Síntesis	16
3.1. Solventes	18
3.2. Moduladores	19
4. Aplicaciones	21
4.1. Absorción de gases	21
4.2. Luminiscencia	22
4.3. Catálisis	22
5. Avances de investigación: caso de estudio	23
6. Conclusiones	25

Agradecimientos	25
Referencias.	26

Capítulo 2

Poliuretanos eco-amigables: Síntesis a partir de fuentes naturales y aplicaciones

naturales y aplicaciones	35
Resumen	36
1. Introducción.	37
1.1. Química del PU	38
2. PU obtenidos a partir de fuentes naturales.	38
2.1. Diferentes fuentes renovables	39
2.2. Aceites vegetales.	40
2.2.1. Modificación de AV	41
2.2.1.1. Epoxidación	42
3. Rutas de síntesis para obtener PU.	44
3.1. Poliuretanos tipo No-Isocianato (PUNI)	45
3.1.1 Síntesis de CC5	46
3.1.1.1. Síntesis de CC5 a partir de epóxidos y CO ₂	47
3.1.2. Reacción de aminólisis	49
3.1.2.1. Parámetros de la reacción.	50
3.1.2.2. Caracterización de PUNI	52
4. Avances recientes en la aplicación de PU	56
5. Conclusiones y panorama	60
Referencias.	61

Capítulo 3

Materiales compuestos y la tecnología de impresión 3D en la producción de materiales inteligentes

en la producción de materiales inteligentes	69
Resumen	70
1. Introducción.	71
2. Impresión en 3D	73
3. Impresión en 4D	76
4. Avances de Investigación: Caso de estudio.	79
5. Conclusiones	87
Agradecimientos	87
Referencias.	87

Capítulo 4

Fibras Naturales y la Radiación Gamma en la Elaboración

de Materiales Compuestos. 95

Resumen 96

1. Fibras naturales 97

 1.1. Fibras de luffa (Esponja) 101

2. Radiación Gamma. 104

 2.1. Efectos de la radiación gamma en fibras naturales. 105

 2.2. Efectos de la radiación gamma en fibras de luffa. 108

3. Materiales compuestos con fibras naturales 110

4. Efectos de la radiación gamma en materiales compuestos a base de resina poliéster y fibras naturales 112

 4.1. Materiales compuestos de resina poliéster y fibras de luffa irradiados 113

5. Conclusiones 117

Agradecimientos 117

Referencias. 117

Capítulo 5

Recubrimientos Orgánicos a Base de Aceite de Linaza

como Inhibidor de la Corrosión 121

Resumen 122

1. Introducción. 123

2. Clasificación de los procesos de corrosión. 123

 2.1. Clasificación de acuerdo con el medio 123

 2.2. Clasificación de acuerdo con su morfología de ataque. 124

 2.3. Clasificación según su mecanismo 125

 2.4. Clasificación por efectos combinados. 127

 2.4.1. Tipos de atmósferas corrosivas 128

3. Recubrimientos orgánicos 129

 3.1. Recubrimiento orgánico de aceite de linaza 131

4. Avances de investigación: Caso de estudio 131

5. Conclusiones 137

Agradecimientos 137

Referencias. 137

Capítulo 6

Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. .	141
Resumen	142
1. Introducción.	143
2. Evaporación Térmica	145
2.1. Mecanismo de crecimiento	146
2.2. Materiales	147
2.3. Procedimiento (o Condiciones de Depósito)	148
3. Efecto de las condiciones de evaporación sobre la formación de películas de oro.	149
3.1. Tiempo de depósito	149
3.2. Rapidez del depósito	155
3.3. Depósito en un solo paso y en varios	158
3.4. Decorado de semiconductores con nanopartículas de oro	159
4. Evaporación térmica de cobre.	160
5. Conclusiones	162
Agradecimientos	163
Referencias	164

Capítulo 7

Nanomateriales con aplicaciones en fotocatalisis.	169
1. Nanomateriales.	171
2. Semiconductores usados como fotocatalizadores	174
2.1. Dióxido de Titanio (TiO_2)	177
2.2. Óxido de Zinc (ZnO)	178
2.3. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3)	179
3. Fotocatalisis	181
4. Películas delgadas	184
4.1. Métodos de Preparación de Películas Delgadas	185
4.1.1. Métodos químicos	185
4.1.2. Métodos físicos	187
4.1.2.1. Ablación láser	187
4.1.2.2. Pulverización Catódica (sputtering)	188
5. Modificaciones al TiO_2 para mejorar su respuesta fotocatalítica.	190
5.1. Dopado con metales y no metales	190
5.2. Acoplamiento de semiconductores	191

6. Ejemplos de fotocatalizadores usados en la degradación de moléculas orgánicas	191
6.1. Películas delgadas de TiO ₂ modificado con Molibdeno	191
6.2. Películas delgadas de TiO ₂ modificado con Zn	193
6.3. Películas delgadas de TiO ₂ modificado con Co	195
Referencias	197

Capítulo 8

Síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica.	201
Resumen	202
1. Introducción a la molienda mecánica	203
1.1. Tipos de molinos	204
1.1.1. Molino vibratorio (spex)	204
1.1.2. Molino planetario	205
1.1.3. Micromolino vibratorio unidireccional	206
1.2. Variables del proceso de molienda	207
1.2.1. Tiempo de molienda	207
1.2.2. Velocidad de molienda	208
1.2.3. Relación en peso bola/muestra	209
1.2.4. Temperatura de molienda	209
1.3. Nanomateriales producidos por molienda mecánica	211
2. Principios de molienda mecánica	211
2.1. Medio de molienda (seca y húmeda)	211
2.2. Tipos de viales	213
2.3. Diseño y capacidad de los viales	213
2.4. Tipo de atmosfera	214
2.5. Mecanismo de la molienda mecánica	214
3. Clasificación y rutas de síntesis de nanomateriales	216
3.1. Método descendente	217
3.2. Método ascendente	218
3.3. Fuentes de carbono para la producción de nanoestructuras	218
3.4. Aplicaciones de los nanomateriales de carbono	220
3.5. Grafito recuperado como fuente de carbono en la preparación de nanoestructuras	221
3.6. Nanoestructuras obtenidas de electrodos de pilas gastadas	221
4. Conclusiones	223
Agradecimientos	224
Referencias	224

Capítulo 9

Síntesis Hidrotermal de Nanomateriales	239
Resumen	240
1. Definición.	242
2. Historia.	243
3. Instrumentación.	244
4. Variables de la Síntesis Hidrotermal	245
4.1. Variables Termodinámicas.	245
4.2. Variables Cinéticas	246
5. Consideraciones en las Variables de la Síntesis Hidrotermal	246
5.1. Precursores	246
5.2. Mineralizadores	246
5.3. Aditivos.	246
5.4. Agua	247
5.5. Punto Crítico	247
5.6. Disociación.	248
5.7. Constante Dieléctrica.	249
5.8. Densidad.	250
5.9. Solubilidad	251
5.10. Sobresaturación	251
5.11. Viscosidad.	251
5.12. Difusividad	252
5.13. Grado de Llenado	252
5.14. Tiempo	254
6. Formación de Cristales	254
6.1. Inducción	254
6.2. Nucleación	255
6.3. Crecimiento	255
7. Ejemplos de la Aplicación de la Síntesis Hidrotermal para el Estudio de Diferentes Materiales	256
7.1. Síntesis Hidrotermal de ZnS a Diferentes Temperaturas.	256
7.1.1. Metodología.	257
7.1.2. Cristalinidad.	260
7.1.3. Forma y tamaño	263
7.1.4. Composición	264

7.2. Síntesis Hidrotermal de Nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4) variando la Temperatura y el Agente Protector.....	266
7.2.1. Metodología.....	267
7.2.2. Composición y Cristalinidad.....	270
7.2.3. Forma y Tamaño.....	272
8. Conclusiones	272
Referencias.....	274

INTRODUCCIÓN

El presente libro abarca temas relacionados con la Ciencia de Materiales, en este se estudian las redes Metal-Orgánicas (MOFs), que utilizan metales de transición, ácidos carboxílicos y adenina como ligantes; así como la aplicación de las mismas, por ejemplo en la separación de gases producidos durante el efecto invernadero. Además, se lleva a cabo el estudio de los BioMOFs, cuyas principales cualidades consisten en el uso de ligantes naturales, lo cual permite su fácil adquisición y reducir los costos de producción. Dentro los materiales obtenidos mediante rutas eco-amigables que utilizan recursos renovables y seguros, se encuentran los poliuretanos tipo no-isocianato (PUNI's), que son una excelente alternativa para la sustitución de los poliuretanos convencionales a base de fuentes de petróleo. Se presenta la revisión de las diferentes fuentes renovables propuestas como precursores, para la obtención de carbonatos y amidas. Haciendo énfasis en las fuentes provenientes del azúcar, el almidón, los derivados de la madera y primordialmente de los aceites vegetales.

Otros materiales amigables con el medio ambiente son los producidos por impresión 4D, aquellos que han sido obtenidos por impresión 3D y que son capaces de transformarse cuando interactúan con el entorno, sin la necesidad de la participación del ser humano, por ejemplo, los tejidos que cambian de color con la luz. En otro capítulo se analiza el uso de fibras naturales en el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de materiales compuestos, así como de la radiación gamma para el mejoramiento de las interfaces entre las fibras y las matrices poliméricas, como método alternativo a los empleados tradicionalmente basados en tratamientos térmicos o mediante ataques químicos, los cuales producen subproductos, que son necesarios desechar. También se lleva a cabo, el estudio de la aplicación de recubrimientos orgánicos para la protección de metales contra

procesos de corrosión, entre ellos el aceite de linaza. Estudios que han ido en aumento en la última década y que han teniendo resultados muy satisfactorios.

Sin duda el estudio del mundo de la nanociencia, la nanotecnología y los nanomateriales, han resultado de gran interés para académicos y para el público en general, razón por la cual, en el libro se presentan estudios sobre nuevos materiales plasmónicos, en particular la síntesis mediante el uso de evaporación térmica al alto vacío, con la cual se logran nanopartículas y de nanoislas metálicas, en muy pocos segundos. Otro aspecto de fundamental importancia ha sido el control y la manipulación de nanomateriales, con el fin de hacerlos más sustentables, por ejemplo, para ser usados en el tratamiento de aguas residuales. También se han establecido procedimientos para el mejoramiento de los rendimientos, por ejemplo, a través del uso de la fotocatalisis heterogénea, en la modificación de semiconductores con nanomateriales. Es bien sabido que los nanomateriales son obtenidos por diversas rutas, tanto físicas como químicas, por lo cual se aborda el tema de la molienda mecánica, como técnica para la generación de nanomateriales de carbono. Finalmente, el último capítulo aborda la síntesis hidrotermal de nanomateriales, basada en el uso de presiones y temperaturas elevadas que favorecen la reactividad y solubilidad entre reactantes. Síntesis que es versátil en la formación de compuestos con morfologías y tamaños controlados, como las nanoestructuras de ZnS y Fe_3O_4 .

ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO
GONZALO MARTÍNEZ BARRERA

PRÓLOGO

En la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), se llevan a cabo estudios de posgrado en Ciencia de Materiales, en los cuales los estudiantes desarrollan proyectos de investigación en temas de actualidad de las líneas de investigación de los grupos de trabajo existentes. Se realizan propuestas que contemplan nuevas rutas de síntesis, de modificación, del mejoramiento de propiedades, así como de las aplicaciones de dichos materiales, haciendo énfasis en el beneficio a la sociedad y en el cuidado al medio ambiente. Los capítulos de este libro fueron redactados por los estudiantes de los programas de Maestría y Doctorado en Ciencia de Materiales, y por los profesores pertenecientes al Claustro Académico de estos programas. El objetivo primordial fue pensado en términos de las necesidades de los estudiantes, sobre contar con la información más actualizada sobre temas de Ciencia de Materiales. Por lo cual, los capítulos conforman un libro de texto, que combina información de los proyectos de investigación y de revisión bibliográfica actualizada.

En los primeros cinco capítulos, se abordan los temas relacionados con materiales que utilizan fuentes naturales y los beneficios que aportan al medio ambiente. Estos incluyen las redes Metal-Orgánicas (MOFs) y los BioMOFs, que utilizan ligantes naturales, lo cual permiten reducir los costos de producción, ser de fácil adquisición y sobre todo ser aplicados en la separación de gases producidos durante el efecto invernadero. Se estudian otros materiales que son sintetizados mediante rutas eco-amigables, siguiendo los principios de la “Química Verde”, los cuales utilizan recursos renovables y seguros, como las fuentes provenientes de azúcar, almidón, de la madera y los aceites vegetales. Así mismo se aborda la tecnología 3D y 4D para el desarrollo de materiales amigables con el medio ambiente, que son capaces de transformarse cuando interactúan con el entorno,

sin la necesidad de la participación del ser humano. También se aborda el uso de fibras naturales para el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de materiales compuestos; así como el uso de recubrimientos orgánicos, como el aceite de linaza, para la protección ante la corrosión de metales. En los cuatro últimos capítulos, se abordan temas sobre nanomateriales, que abarcan desde técnicas novedosas para la síntesis, como la evaporación térmica al alto vacío, la síntesis hidrotermal o bien la molienda mecánica; así como temas sobre el control de las propiedades de los nanomateriales para aplicaciones específicas, por ejemplo en el tratamiento de aguas residuales. También se abordan temas sobre el rendimiento o modificación de nanomateriales, que les permitan ser más sustentables, versátiles y que abarquen mayor número de aplicaciones.

Finalmente, se espera que las acciones llevadas a cabo en la redacción del libro por estudiantes y profesores, permita contribuir y fortalecer las áreas de conocimiento en Ciencia de Materiales.

ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO
GONZALO MARTÍNEZ BARRERA

BIOMOFs: ESTRUCTURAS METAL-ORGÁNICAS PARA APLICACIONES BIOLÓGICAS

**Isael Fuentes Herrera¹, María F. Ballesteros Rivas²,
Víctor Varela Guerrero^{2*}, Gonzalo Martínez Barrera³**

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Paseo Colón y Tollocan, Toluca México, 50110, México.

²Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atla-
mulco, km 14.5, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México.

³Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA),
Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la
carretera Toluca-Atla-
mulco, San Cayetano 50200, México.

ifuentes47@gmail.com, maryferballesteros@gmail.com, vvgvic@hotmail.com,
gonzomartinez02@yahoo.com.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.01>

Fuentes Herrera, I., Ballesteros Rivas, M. F., Varela Guerrero, V., & Martínez Barrera, G. (2022). BioMOFs: Estructuras metal-orgánicas para aplicaciones biológicas. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 1-34). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

Actualmente la base de datos de Cambridge alberga cerca de un millón cien mil estructuras cristalinas; lo cual muestra un crecimiento exponencial de la cristalografía en las últimas décadas. Dentro de estas estructuras, existen 60,000 redes Metal-Orgánicas (MOFs), las cuales incluyen a los BioMOFs, cuya relevancia consiste en usar ligantes naturales, ser de bajo costo de producción y de fácil adquisición. Debido a los enlaces de coordinación que las generan, estas estructuras pueden producir cristales con características muy puntuales, de allí el interés del escalamiento de su síntesis mediante procesos completamente industrializados. Sus características dependen de los tipos de reacciones utilizadas para su síntesis. No obstante, se han tenido avances significativos respecto a los parámetros: mezcla de solventes, mezcla de metales y ligantes, moduladores, pH, rampas de temperatura, geometrías de coordinación de los metales, entre otros. Por estas razones, en este capítulo se hace una revisión bibliográfica sobre la síntesis de los MOFs con metales de transición, ácidos carboxílicos y adenina como ligantes, y la aplicación de los mismos, como la separación de gases producidos durante el efecto invernadero. Así mismo, se mencionan los resultados obtenidos en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM y en Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) de la UAEMex, por el grupo de investigación de Estructuras Metal-Orgánicas.

Palabras clave

BioMOFs, síntesis, caracterización, ligantes, aplicación biológica.

1. Introducción

En 1959 se publicó una de las primeras estructuras metal-orgánicas basada en iones de cobre y adiponitrilo. Con los datos cristalográficos de estructuras estudiadas por difracción de rayos X y de neutrones, en 1965, se estableció el Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). En 1994 Yaghi, Sun, Richardson y Groy reportaron una celda de sulfuro de germanio donde únicamente hace mención de las unidades de construcción, posteriormente utilizaron metales de transición con ligantes orgánicos (Yaghi & Li, 1995) (iones de cobre y piridina), para crear la primera estructura cristalina. En 1995 incorporó la síntesis hidrotermal, y por primera vez hace mención del término MOF (Metal-Organic Framework) (Yaghi & Li, 1995), reportando una estructura nueva con iones de cobalto y ácido benceno tricarbóxico utilizando como moléculas huéspedes a las piridinas (Yaghi, Li & Li, 1995). Posteriormente en 1998 la CCDC registró más de 200,000 estructuras cristalinas, ese año Yaghi reportó el MOF-2, utilizando iones de Zinc y ácido benceno dicarboxilato, para aplicaciones en la absorción en gases (Li, Eddaoudi, Groy & Yaghi, 1998). Hoy en día, 2021, la CCDC cuenta con un millón cien mil estructuras cristalinas, mucha de ellas MOFs.

2. MOFs

2.1. Composición

Las Redes Metal Orgánicas (Metal-Organic Frameworks), consisten en cúmulos de iones metálicos unidos por enlaces de coordinación con moléculas orgánicas, estas moléculas funcionan como ligantes en la estructura. Los MOFs están contruidos por unidades de construcción primaria y secundaria (SBU: Second Bulding United).

Las unidades de construcción primarias están constituidas por compuestos de coordinación, que son el resultado de la combinación de un ácido de Lewis (ion metálico) y un número de bases de Lewis (ligantes). Dichos compuestos requieren de un ion metálico central, proveniente de metales de transición. Las unidades de construcción secundarias (SBU) se forman de unidades de construcción primarias. Estas pueden adoptar diferentes topologías, definen la rigidez estructural, direccionalidad, diversidad arquitectónica, además de influir directamente en la cristalinidad y porosidad de las estructuras y en la reactividad química. En algunas SBUs recaen las aplicaciones de absorción de gases y catálisis (Kalmutzki, Hanikel & Yaghi, 2018).

2.2. Metales de transición y unidades de construcción primarias y secundarias

Un metal de transición tiene los orbitales d incompletos; los deficientes en electrones en sus orbitales f se les denominan metales de transición internos, siendo los lantánidos y actínidos, también conocidos como tierras raras.

Los metales de transición al carecer de electrones actúan como un ácido de Lewis para formar enlaces de coordinación. Utiliza la hibridación de los orbitales s , p y d para explicar las estructuras. El concepto de enlace incluye el apareamiento de electrones y los ángulos de enlaces entre ligando-metal-ligando (Huheey, Heiter & Heiter, 2007).

Pauling sugirió que esto ocurre a través de la hibridación de los orbitales $(n-1) d$, ns y np . Los pares electrónicos de enlace son aportados por los ligandos. Debido al efecto de las cargas negativas o dipolos de los ligandos. Se toman en cuenta las energías de los electrones de los orbitales d del ion metal central, de acuerdo a la teoría del campo cristalino (Dillard & Goldberg, 1977; Huheey et al., 2007). Esta teoría supone que la única interacción entre el ion metálico y los ligandos es de tipo electrostático o iónico, y los ligandos se consideran como cargas puntuales negativas (Huheey, Heiter & Heiter, 2007).

Es importante considerar las orientaciones espaciales de los orbitales d , ya que, no existe una forma única de representar a los cinco orbitales. Los orbitales d ($d_{x^2-y^2}$ y $d_{x^2+y^2}$) de un ion metálico aislado son deformados si se coloca en un campo de simetría esférica con cargas negativas en torno al metal. En los orbitales aumenta la energía como resultado de la repulsión entre el campo negativo y los electrones negativos en los orbitales. Sin embargo, si son ubicadas las cargas negativas cerca del átomo central metálico en una distribución no esférica, los orbitales se verán afectados de forma diferente, dependiendo de las orientaciones de las cargas aplicadas. Los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y $d_{x^2+y^2}$ presentan mayor repulsión que los orbitales con los lóbulos dirigidos entre los ejes (d_{xy} , d_{xz} , y d_{yz}).

Cuando se acercan seis ligantes al átomo central, a lo largo de sus ejes, los electrones son repelidos más por los pares electrónicos del ligando que por los electrones. Así en un campo octaédrico, la subcapa d se desdobra en un conjunto de orbitales de más alta energía y uno de más baja energía. La división en estos dos grupos surge de las propiedades de simetría de los orbitales dentro de un me-

dio octaédrico. (Dillard & Goldberg, 1977; Huheey et al., 2007) De ahí que los metales presenten diversas geometrías de coordinación, de acuerdo a las cargas que los afectan, y por ellos podemos encontrar geometría lineal, cuadrado plano, trigonal bipiramidal, tetraédrico y octaédrico. Como se muestra en la Tabla 1.

Las conformaciones geométricas de estos metales dependen de las vacancias de los orbitales *d*, los ligandos y el espín. La coordinación geométrica de las componentes del Co^{2+} y Ni^{2+} depende del estado del espín. Ambos iones pueden existir en bajo y alto espín, dependiendo de las fuerzas del campo ligando (Rulíšek & Vondrášek, 1998).

Las unidades de construcción primaria y secundaria están constituidas por iones metálicos, y por clústeres de iones metálicos, respectivamente. Es muy importante considerar los sitios de unión disponible del metal o de los clústeres del metal, las orientaciones de estos sitios de enlace, el número de los sitios de Lewis del ligante, la angularidad de los sitios y los modos de coordinación que pueden formar (Cook, Zheng & Stang, 2013). Las unidades de construcción secundarias proporcionan propiedades a los MOFs, como porosidad permanente, principios en el diseño y síntesis, redes de reacción química, y funcionalidad (Kalmutzki, Hanikel & Yaghi, 2018).

Metal	Radio iónico (nm)	Arreglo
Co^{2+}	0.074	Octaédricos (en metaloproteínas) Tetraédricos (Rulíšek & Vondrášek, 1998)
Ni^{2+}	0.072	Octaédrico De cuadrado plano (Rulíšek & Vondrášek, 1998)
Cu^{2+}	0.072	Tetraédrico (en metaloproteínas) De cuadrado plano Trigonalesbipiramidal (Rulíšek & Vondrášek, 1998)
Zn^{2+}	0.074	Tetraédricos Octaédricos (Rulíšek & Vondrášek, 1998)

Tabla 1. Geometrías de coordinación

Por otro lado, se ha demostrado que la presencia de metales altamente reactivos y carentes en electrones, pueden hacer selectivo el MOF para la adsorción de gases, además de mejorar la densidad del empaquetamiento superficial de los adsorbatos y proporcionar sitios reactivos que facilitan las reacciones químicas en la superficie (Queen Hudson, Bloch, Mason, Gonzalez, Lee, Gygi et al., 2014).

Durante el proceso de autoensamblaje se deben considerar las condiciones de síntesis y los precursores necesarios; de manera que los enlazadores orgánicos actúen únicamente como ligantes y mantengan su integridad estructural durante la síntesis (Cook et al., 2013). Las SBUs al estar unidas con los ligantes forman fuertes enlaces de coordinación y/o generan un ambiente químico aislado, proporcionando una rigidez estructural extraordinaria. No obstante, en los clústeres se pueden encontrar iones desprotegidos, debido a los ligantes o al medio químico. Dichos iones pueden ser remplazados o intercambiados, lo que da origen al fenómeno conocido como transmetalación o intercambio metálico. También pueden ser removidos, generando vacancias en la estructura (Kalmutzki et al., 2018).

Las SBUs que se encuentran en la arquitectura influyen en la estabilidad térmica, la química de los enlaces metal-ligante, el potencial de reducción, la inercia cinética del centro metálico, así como en la estabilidad cristalina. Las características químicas de las SBUs cambian de una estructura a otra; estas dependen de los sitios metálicos, de la temperatura y el vacío. Los ligantes terminales neutrales o las moléculas de solvente parcialmente unidas al ion metálico, se pueden separar y ocasionar la apertura de los sitios metálicos, dando lugar a la activación en los MOFs (Mondloch, Karagiari, Farha & Hupp, 2013; Kalmutzki et al., 2018).

En las transformaciones topológicas, se pueden remover de manera controlada los iones y ligantes de una estructura MOF. Por ejemplo, la remoción de iones de Zn^{2+} y los ligantes PyC (4-pirazol carboxylato) de la red $Zn_4O(PyC)_3$, producen la transformación de un MOF sin carga a una estructura catiónica $[Zn_3(OH)(PyC)_{1.5} \cdot_{1.5}(OH)(H_2O)_{3.5}]$.

En ocasiones, la esfera de coordinación es bloqueada por los ligantes orgánicos, y es conveniente inducir la pérdida de ligantes, para tener disponibilidad de sitios en el metal. Los cuales, por ejemplo, pueden ser accesibles a los adsorbatos en fase gaseosa, o servir en aplicaciones catalíticas (Canivet, Vandichel & Farrusseng, 2016). Para modificar el tamaño de las estructuras de los MOFs se pueden

generar zonas muertas, añadiendo impurezas a propósito, para bloquear los sitios de crecimiento. Las zonas muertas pueden modularse con la temperatura y los solventes. Cuando la temperatura aumenta, el tamaño de la zona muerta disminuye; lo que propicia el crecimiento del cristal, así un crecimiento lento puede presentar caras con zonas muertas (Liu, Black, Boon, Cruz-Cabeza, Davey, Dowling et al., 2019).

2.3. Ligantes

2.3.1. Ácidos carboxílicos

Los ligantes son las moléculas que se unen a los iones metálicos para formar estructuras. Por ejemplo, moléculas pertenecientes a los grupos carboxilatos, piridinas, fosfonatos, sulfonatos o ligantes multidentados heterocíclicos-N. Los grupos imidazoles, triazoles y tetrazoles se consideran ligantes suaves (Li, Chen, Han, & Zhao, 2020; Seoane, Dikhtiarenko, Mayoral, Tellez, Coronas, Kapteijn, Gascon et al., 2015).

Por su origen, los ligantes se clasifican en moléculas orgánicas y biomoléculas. Los MOFs con biomoléculas se diseñaron para aplicaciones biomédicas, para evitar el daño ocasionado por la toxicidad de los metales en seres humanos. Se utilizaron nucleótidos, péptidos, aminoácidos y fosfonatos, para que el metabolismo del cuerpo los pudiera desintegrar (McKinlay, Morris, Hocasada, Férey, Gref, Couvreur et al., 2010; Rojas, Devic & Horcajada, 2017).

Por el número de sitios en los cuales se pueden unir con otros átomos se clasifican en ambidentados. Se tienen ligantes bidentados con dos sitios de anclaje, tridentados con tres sitios de anclaje, a partir de cuatro se conocen como multidentados. Los ligandos quelatos son compuestos de coordinación formados por un ligando multidentado, estos ligandos tienen múltiples sitios donantes y es posible saber con qué átomos se van a ligar. Los ligantes también se clasifican como ligantes flexibles o rígidos.

La eliminación selectiva de un ligante se puede lograr mediante un tratamiento térmico suave. El pre-tratamiento térmico para la liberación de sitios catalíticos, conocido como activación se utiliza en catálisis heterogénea. La energía libre del proceso de deshidratación de una molécula de agua sobre ligantes tipo UiO-66 es

de 65 KJ/mol por molécula de agua. Estos procesos incluyen ligantes, reacciones de intercambio de ion metálico y reacciones de sustitución. La funcionalización de las estructuras se realiza con métodos post-síntesis (Kalmutzki et al., 2018).

Los sitios de instauración de coordinación corresponden a los del metal, se pueden remover ligantes lábiles en estos sitios, los cuales usualmente son moléculas de agua o donadores de electrones (solvente) tales como el alcohol o DMF. El análisis termogravimétrico permite interpretar que tipo de ligante será más fácilmente desplazado en la estructura y la energía necesaria para lograrlo (Canivet et al., 2016).

Los ácidos carboxílicos aromáticos, tienen uno o más anillos bencénicos que proporcionar rigidez a las estructuras, mientras que los oxígenos que se encuentran en la parte terminal de la molécula pueden ser desprotonados, para ser coordinados con los clústeres metálicos. Es común utilizar grupos fenilos o etílicos, como espaciadores extendidos para modular el tamaño del poro de los MOFs (Cook et al., 2013).

Para la sustitución de un ligante en la estructura de un MOFs se toma en cuenta el tipo y el número de vacancias. El ligante debe ser más lábil en la estructura. Este método es conocido como SALE (Solvent Assisted Ligand Exchange), cuando se intercambia el ligante y se incorpora un ligante o ramificación en la estructura cristalina se conoce como SALI (Solvent Assisted Ligand Incorporation) (Kalmutzki et al., 2018; Yu, Shao, Song, Cui, Zhang, Wu et al., 2020). En el MOF-5 se puede transformar en MOF-8 con el intercambio del ligante BDC (ácido becnodicarboxilato), poniéndolo en solución de etanol con 2-metilimidazol (Yu et al., 2020). En otros compuestos se puede sustituir moléculas de ácido isoftálico de la estructura de NU-125-IPA por moléculas de ácido trimésico, para lograr la absorción de N₂ en el compuesto Un-125-BTC (Karagiari, Vermeulen, Klet, Wang, Moghadam, Al-Juaid et al., 2015).

Las vacancias o grupos hidroxilo pueden ser considerados como defecto de acuerdo a la estructura del orden (Canivet et al., 2016). Los defectos pueden favorecer las aplicaciones en catálisis, absorción de gases, absorción de pesticidas, colorantes y metales pesados. El principio isoreticular, se basa en el uso de unidades con la misma geometría y conectividad pero con diferentes métricas y funcionalidades. Su aplicación en el MOF-5 se basó en el uso de ligantes ditópicos lineales, funcionalizando ligantes de soporte NH₂, Br-OR.

2.3.2. *Ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC)*

La capacidad de auto ensamblé en estructuras está basada en interacciones no covalentes, tales como puentes de hidrogeno, fuerzas de van der Waals, π -stacking, fuerzas de coordinación metal-ligando con proteínas, ácidos nucleídos, cristales líquidos y complejos moleculares (Mahalakshmi & Balachandran, 2014). El ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC), también llamado ácido trimésico, tiene tres grupos carboxilos (-COOH) terminales. Su esqueleto está constituido por un anillo de benceno, el cual le confiere una rigidez extraordinaria en la estructura de los MOFs. Los grupos carboxilos terminales pueden actuar como puentes bidentados, los cuales pueden desprotonarse con facilidad para coordinar con los iones metálicos y formar redes infinitas. El tamaño de los poros puede verse influenciado por agentes externos como solventes, síntesis y iones metálicos. Las moléculas huésped dentro de las estructuras pueden ser removidas con relativa facilidad de los poros o cambiarlos sin destrucción o pérdida de cristalinidad. Los grupos carboxílicos tienden hacia un aumento en el número de coordinación de iones metálicos y la formación del enlace M-O-M con el aumento de la temperatura de reacción (Sun & Sun, 2014).

EL BTC ha sido mezclado en autoclave por 24 horas a 140 °C con sales metálicas en forma de acetatos hidratados, para formar estructuras isoreticulares, como $M_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$ (M = Co, Ni y Zn), cuyos cristales son estables e insolubles en agua, etanol, acetonitrilo, cloroformo, tetrahidrofuran, acetona y N,N-Dimetilformamina (Yaghi & Li, 1995a; Yaghi, Li & Groy, 1996).

Las estructuras de MOFs se han caracterizado por difracción de rayos X de monocristal (DXRS), Difracción de rayos X de polvos (DXRP), Análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Análisis de fisisorción por el método BET, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis), Fluorescencia, Microscopía Electrónica de Trasmisión, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y espectroscopia Raman. Las estructuras de MOFs con el ligante politópico BTC se han caracterizado por difracciones de rayos X de polvos (DXRP), espectroscopia infrarroja, UV-vis y fluorescencia.

Como los MOFs tienen una parte orgánica y otra inorgánica, en los espectros de infrarrojo no es posible analizar con claridad las señales de la parte metálica, no así el comportamiento de los enlaces del BTC, debido a la fuerte intensidad de absorción de los grupos carbonilo (Mahalakshmi & Balachandran, 2014). En la Tabla 2 se muestran las bandas para el BTC.

Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación
3600-3400	O-H
1660-1460	vibraciones del anillo
1404-1340	C-O
1340	ácido carboxílicos
1043	C-C
452, 355	anillo en el plano
187, 161	vibraciones fuera del plano

Tabla 2. Señales del BTC en FT-IR

La posición e intensidad de las bandas correspondientes a (COO^-) asimétrica y simétrica pueden elucidar el modo de coordinación unidentado o bidentado (Tella, Owalude, Omotoso, Olatunji, Ogunlaja, Alimi et al., 2018), la señal 1340 cm^{-1} , (Mahalakshmi & Balachandran, 2014) pierde intensidad cuando el BTC es enlazado con los metales debido a que el hidrógeno es desplazado. Los iones metálicos son enlazados al BTC por los átomos de oxígeno. Las señales de infrarrojo del enlace con metales Zn-O se observan a 570 cm^{-1} y para el enlace Cu-O a 443 cm^{-1} . Las caracterizaciones por UV-vis de muestras en solución de cloroformo muestran una señal a 269.97 nm (Mahalakshmi & Balachandran, 2014).

Los ácidos carboxílicos con anillos bencénicos o aromáticos tienen la propiedad de ser luminiscentes. El ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) muestra una señal intensa a 380.9 nm y señales a 261 nm que corresponde al grupo enol y a 280 nm para el grupo carboxílico, cromóforos $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ (Tella et al., 2018). La unión del BTC con metales, como el cobre y cobalto, pueden disminuir la intensidad. La falta de luminiscencia es ocasionada por el ion metálico, el cual actúa como agente *quenching*. Sin embargo, la intensidad se incrementa cuando se unen a iones de Zinc.

Recientemente se han utilizado mezclas de ligantes para producir nuevas estructuras. Como los ligantes conocidos como amino alcoholes que incluyen trietano-

lamina, hidroximetil piridina, tertbutiletanolamina, methildietanolamina y hidroxietilmorfina. Los cristales producidos por estas mezclas son llamados MOAAF (por el acrónimo de amino alcoholes), los cuales presentan interacciones con los enlaces de hidrógeno y tienen mejor estabilidad con las SBUs. El efecto plantilla (template) modifica las topologías en los cristales (Manos, Moushi, Papaefstathiou & Tasiopoulos, 2012).

2.3.3. Biomoléculas (Adenina)

Si bien la adenina es una de las moléculas más conocidas por su importancia en la biología molecular, es ahora centro de atención por su rigidez. Es un ligante ambidentado, con cinco átomos de nitrógeno, que pueden generar enlaces de coordinación. Se debe predecir con cuantos y cuales nitrógenos se pueden enlazar. El BioMOF-n tiene tres modos de coordinación diferentes (Giles-Mazón, Germán-Ramos, Romero-Romero, Reinheimer, Toscano, Lopez, N. et al., 2017).

La primera estructura BioMOF-1 fue reportada en el año 2009, con una fórmula química $Zn_8(ad)_4(BPDC)_6O \cdot 2Me_2NH_2, 8DMF, 11H_2O$; donde se utilizaron adenina y iones de zinc. Su aplicación se dio en el almacenamiento de medicamentos con carga catiónica (An, Geib & Rosi, 2009). Otras estructuras se han producido con la adenina, por ejemplo, el BioMOF-100; donde la caracterización de la adenina se centra en los enlaces de nitrógeno-metal (An, Farha, Hupp, Pohl, Yeh & Rosi, 2012).

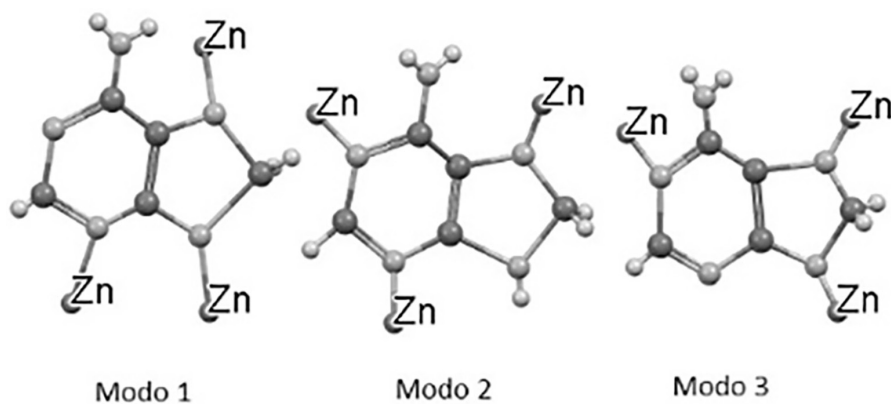


Figura 1. Modos de coordinación de la adenina en el BioMOF-n

La adenina es una nucleobase rígida y tiene cinco potenciales sitios de coordinación en los cuales el nitrógeno y el oxígeno, pueden servir como donadores. Se conforma de dos imidazalatos y dos pirimidinatos (cuatro nitrógenos son imino), y un grupo exo-ciclo NH_2 . El orden de basicidad del nitrógeno es N9, N1, N7 y N3. Su rango de pKa es de 9.8. Estas características permiten obtener interacciones electrostáticas no covalentes, puentes de hidrógeno, π - π^* *stacking* y fuerzas de van der Waals (Gładysiak et al., 2018). El pH es muy importante en la desprotonación de la adenina. El N1 se protona a $\text{pH} < 4$, el N9 a $\text{pH} > 10$, mientras que el grupo NH_2 sirve como donante de puentes de hidrógeno. (Gładysiak, Mgyuen, Anderson, Boyd, Palgrave, Bacsa et al., 2018; Verma, Mishra & Kumar, 2010). En los compuestos de coordinación el pH, la temperatura, y la presencia de los iones metálicos dan estabilidad a la adenina, haciendo posible la coordinación del nitrógeno. La presencia de cationes ayuda a disipar la repulsión de carga causada por la proximidad de las cargas negativa (Verma et al., 2010).

Algunos otros materiales se han sintetizados con ayuda de moléculas nitrogenadas y iones metálicos como el zinc o el cobre. Describiendo que los compuestos nitrogenados con iones zinc presentan la señal del enlace Zn-N en $410\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ en los espectros de IR (Latheef, Manoj & Prathapachandra Kurup, 2007). También se han utilizado iones de Cu^{II} , Ni^{II} y Zn^{II} con N,N-Trimetileno bis-(salicialdehído amino), para obtener la estructura $\text{Cu}(\text{Sal}_2\text{tn})$, cuya vibración del enlace Zn-O se localiza en $570\text{-}590\text{ cm}^{-1}$, mientras que las vibraciones del enlace Cu-N en 462 cm^{-1} y las de Cu-O en 443 cm^{-1} (Xiong, Song, Zuo, You & Huang, 1996).

2.4. Subclase de MOFs

La complejidad del ambiente del poro de los MOFs puede ser enriquecida por la introducción de múltiples ligantes, formando multivariables MOFs (Fan, Yuan, Wang, Feng, Liu, Zhang et al., 2020). Cada una de las partes de los MOFs aporta características importantes, que repercuten en sus aplicaciones. Nuevas combinaciones de ligantes y iones metálicos ha dado surgimiento a las estructuras MOFs multivariables. Se genera la formación de dominios en las SBUs, y las mezclas de estas SBUs son formadas al azar, como se obtuvo con metales con radios y electronegatividades similares (Kalmutzki et al., 2018).

Se tiene una sub clasificación de bimetálicos cuando se utilizan dos iones y poli-metálicos cuando se utilizan varios iones en un mismo cristal. La simple mezcla

de dos metales en una misma estructura puede generar diversas modificaciones en la estructura. Se pueden encontrar dos iones metálicos distribuidos en una misma SBU, o iones metálicos por separados, pero ambos forman parte de la misma estructura del MOF (Chen, Wang, Li & Xu, 2020) como se muestra en la Figura 2.

La mezcla de metales en una misma SBU puede tener mayor interacción sinérgica. Los parámetros experimentales de solubilidad, solventes, temperatura, tiempo, moduladores reactividad, esfera de coordinación de los iones, el pH y la mezcla de los reactivos impactan en el radio de los iones metálicos y son necesarios para encontrar tanto la tasa de auto nucleación en las topologías de los MOFs, como la formación de estructuras *core-shell* (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). Los solventes con un tamaño pequeño y una intensidad de campo ligando alta, puede acelerar la tasa de intercambio en comparación con solventes largos como DMF o dimetilsulfoxido. Además, pueden generar vacancias y mejorar el control sobre la disposición de los metales en la síntesis (Chen & Wang, 2020).

En la síntesis, durante el *auto-template* suele ocurrir un proceso de disolución-recrecimiento, ocasionando la formación de los huecos o vacancias. Van der Voort demostró que el tiempo de síntesis y el método tienen una influencia crucial sobre la dispersión metálica en el cristal (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). Se ha reportado que los receptores Kimura y las interacciones electrostáticas son importantes para la selectividad de los iones (Fitzmaurice, Kyne, Douheret, & Kilburn, 2002).

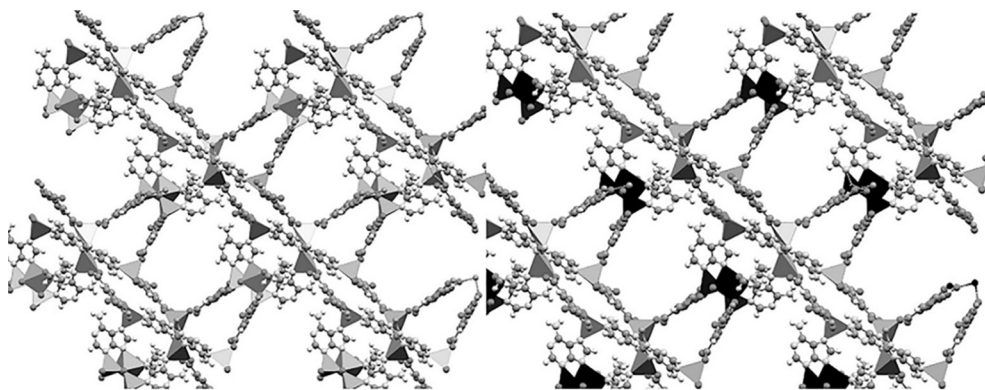


Figura 2. Conformaciones encontradas en las SBUs

Los agentes *capping* pueden promover la conformación y la orientación del MOF (Chen & Wang, 2020). El remplazo de un ion metálico a una capa externa del cristal es controlado cinéticamente, y da origen a estructuras *core-shell* (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). La estabilidad reticular depende del ligante de las SBUs (Kalmutzki et al., 2018).

Las reacciones de intercambio de iones metálicos en una estructura hacen de los MOFs materiales interesantes para la aplicación en catálisis. La reactividad de los grupos OH terminales en las SBUs son usados para funcionalizar las estructuras y para su posterior coordinación con otros iones metálicos (Kalmutzki et al., 2018). El control del tamaño y tipo de poro en las estructuras permite controlar la interacción y la captura de moléculas de CO₂ (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). En comparación con los MOFs monometálicos, donde la mayoría de sus enlaces alrededor de su esfera de coordinación están ocupados, y cuando se intenta activarlos puede ocurrir el colapso de la estructura; en cambio en un MOF bimetálico, un ion metálico puede contribuir a la estabilidad arquitectónica mientras el otro puede tener su esfera de coordinación insaturada para recibir moléculas huéspedes con fuerte absorción y actuar como centro activo. Esto mejora la propiedad de adsorción de gas y el desarrollo de actividad catalítica (Bajpai, Chandrasekhar, Govardhan, Banerjee & Moorthy, 2015). Dicha propiedad tiene muchas expectativas en el área de la catálisis, incluyendo reacciones de óxido-reducción e incluso propiedades del carácter electrónico (Chen & Wang, 2020).

En los MOFs se contempla el termino denominado sitio selectivo post-síntesis de intercambio metálico (PSME). Es decir, en un MOFs se puede encontrar un sitio en específico donde se llevará a cabo la sustitución metálica, generalmente esto ocurre en una post-síntesis, dicha sustitución es sinónimo de transmetalación. Se debe tomar en cuenta el grado de encapsulamiento para facilitar el intercambio del ligante o metal, lo cual es dependiente de la labilidad encontrada en la interacción metal-ligando (Zhai, Bu, Mao, Zhao & Feng, 2016; Liu, Luo, Feura, Zhang & Rosi, 2015). Al incrementar la carga podría decrecer la labilidad simplemente por intercambiar la interacción electrostática entre el ion metal y los ligantes. Los ácidos suaves y los metales de estado de oxidación bajo, forman enlaces de coordinación poco estables con bases fuertes, como los oxígenos donadores de los ligantes carboxílicos (Bosch, Zhang & Zhou, 2014). De hecho, diferentes ácidos como el fórmico, fluorhídrico y nítrico son usados como moduladores para obtener cristales de calidad (Fan et al., 2020).

En una investigación se obtuvieron cristales con iones de zinc, los cuales en condiciones controladas se pudieron reemplazar por iones de Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cu^{2+} y Co^{2+} . El objetivo fue incorporar iones metálicos en los nodos, cambiando sus propiedades (Bajpai et al., 2015). No solo se puede intercambiar un ion metálico dentro de una estructura cristalina, sino también se puede sustituir ligantes sin colapsar la estructura. Estas características hacen relevantes a los MOFs ya que se tiene un abanico muy amplio de posibilidades para sintonizar o modificar una estructura cristalina (Bajpai et al., 2015). Otro ejemplo de la transmetalación en iones metálicos trivalentes de Zn^{II} en la estructura ZnL-Zn fue explorado al suspender el cristal en soluciones de iones metálicos tales como Cu^{II} , Co^{II} , Cd^{II} , Ru^{III} , Pd^{II} , Fe^{III} , La^{III} , Eu^{III} , Gd^{III} , Pr^{III} , Nd^{III} . Los cristales tomaron color solo con los iones de Fe, Cu, Co y Ru, la cual se incremento con el tiempo de exposición. El intercambio ocurrió con metales que pueden adoptar la geometría tetraédrica del Zn (Bajpai et al., 2015). También se observó que el intercambio con estos iones ocurre más lentamente que con iones metálicos divalentes y en periodos de exposición muy largos se pueden desintegrar.

En las modificaciones se deben tener en cuenta: i) metales con radios iónicos similares, ii) geometría de coordinación similar para que el intercambio sea favorable, iii) nodos de coordinación que produzcan una estructura inalterable, iv) un incremento en la fuerza del enlace de coordinación, v) un gradiente de energía producido por el intercambio del ion metálico (Bajpai et al., 2015).

Los MOFs bimetálicos inducen un ligero cambio en la estructura del poro y mejoran el área superficial, lo cual se relaciona con las interacciones electrostáticas entre las moléculas de gas y las redes inducidas por la incorporación de varios sitios metálicos secundarios. El volumen de poro de los MOFs se relaciona con el radio atómico de los sitios metálicos, lo que permite que la sustitución metálica sea un método efectivo para el ajuste de la estructura de poro de los MOFs. Los sitios metálicos con alta electronegatividad impactan más sobre las propiedades de las moléculas de CO_2 adsorbidas, por ejemplo, en la longitud de enlace $\text{C}=\text{O}$ y $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. La adsorción es originada por la interacción de ambos oxígenos del CO_2 con los iones metálicos y el carbón del CO_2 con los ligantes orgánicos, su comportamiento corresponde a los ácidos y bases de Lewis (Chen, Wang, Li & Xu, 2020; He, Chen & Wang, 2020).

En la aplicación para la absorción de gases, se presentan cierto grado de impurezas y agua. La adsorción de agua y su efecto sobre la estabilidad termodinámica

de las estructuras MOFs se relacionan con los efectos ácido-base del centro metálico, la hidrofobicidad y los ligantes estéricos. Estos últimos permiten la estabilidad cinética del MOF, a través del incremento de la barrera de la energía de activación para la reacción de hidrólisis. Los MOFs basados con ligantes carboxilatos son altamente inestables en condiciones de humedad, pueden fracturarse o fragmentarse con el agua, debido a la baja basicidad (pK_a) de los ligantes carboxilatos y el bajo número de coordinación con su centro metálicos (Jasuja, Jiao, Burtch, Huang & Waltson, 2014). Por lo cual, se ha optado por controlar la forma y tamaño del poro, así como introducir grupos ligantes orgánicos para mejorar los sitios de unión (Fan et al., 2020).

Los ligantes N-heterocíclicos tienen una diversidad de modos de coordinación con los nodos metálicos. La fuerza del enlace entre el centro metálico y el ligante sirve como indicador de la estabilidad hidrotérmica de los MOFs, estos son altamente estables bajo ambientes húmedos o acuosos, y tienen gran potencial de aplicación como catalizadores básicos de Lewis para las reacciones Knoevenagel. El valor del pK_a de los ligandos del nitrógeno de coordinación es comparable al del agua ($\sim 15.4 pK_a$) (Jasuja et al., 2014). Los ligantes orgánicos con luminóforos y iones metálicos se utilizan para producir MOF luminiscentes, los cuales pueden servir como sensores de contaminantes, incluyendo metales pesados, oxidantes, explosivos, pesticidas y componentes orgánicos volátiles (Fan et al., 2020; Guo, Su, Fan, Shi & Zhang, 2020).

3. Síntesis

En la síntesis de las estructuras de los MOFs, se utilizan diversas fuentes de energía para la producción de cristales. La síntesis asistida por microondas produce óxidos metálicos. La síntesis electroquímica, utilizan soluciones con ligantes y electrolitos. La síntesis mecánico química utiliza fuerza mecánica para la formación de enlaces. La síntesis hidrotérmica requiere de altas presiones, temperatura arriba del punto de ebullición del agua. La síntesis solvotérmica utiliza solventes y/o mezcla de solventes.

La síntesis a priori de los MOFs contempla varios requerimientos: I) conocer la química del ion metálico para formar la SBU deseada, II) La composición del ligante debe permanecer intacta durante la síntesis, III) las condiciones de reacción deben permitir la formación de una red reversible, que permita corregir los errores

durante la síntesis, IV) el auto ensamble debe permitir el control sobre la direccionalidad y la rigidez de las unidades de construcción. La conectividad de las unidades influye sobre la simetría y la geometría de la red (Kalmutzki et al., 2018).

En los procesos de síntesis se genera el auto ensamble metal-ligante, se define la topología de las SBUs y de la estructura, la tasa de desprotonación de ligantes, se establece el arreglo entre los ligantes y la estabilidad de la red. El control de pH durante la síntesis es muy importante, debido a la presencia de los iones metálicos que pueden modificarlo, así como el tamaño de los cristales. Se han utilizado el CTAB, NaNO_3 , NaOH para ajustar los valores de pH (Seoane et al., 2015).

El tamaño de los solventes utilizados está relacionado con el tamaño del poro. Los poros estrechos (<2 nm), no permiten la inclusión o el anclaje de moléculas huésped voluminosas (Seoane et al., 2015). Pueden enlazar con los iones metálicos de forma parcial para después ser removidos por medio de la activación. Entre más grande sea el tamaño de ligante más grande será el tamaño de poro.

La temperatura es otro de los factores que influyen de manera directa en las estructuras. La densidad de las moléculas de solventes disminuye con el aumento de la temperatura de reacción, cuando esta aumenta benefician a las redes formando vacíos (poros) en las estructuras cristalinas (Sun & Sun, 2014). Al aumentar la temperatura se tiene mayor fuerza en el enlace metal-ligante siempre que se utilicen moduladores lábiles. La coordinación de los solventes con los iones metálicos será menor, por lo cual no se podrán generar vacancias para las aplicaciones. Las reacciones bajo control cinético se realizan a temperaturas bajas y con moduladores débiles (Kalmutzki et al., 2018).

Muchas de las reacciones de síntesis a temperatura ambiente son propiciadas por el principio de auto ensamble, y sus enlaces son más débiles. La presión también es otro de los factores a considerar, ya que, al aumentar la temperatura, mayor será la presión ejercida en los enlaces y la síntesis pueda realizarse en menor tiempo. Sin embargo, con mayor presión las estructuras cristalinas se pueden deformar y lograr estructuras amorfas, conocidas como aMOFs (amorphous Metal–Organic Frameworks). La temperatura de reacción afecta la solubilidad y conformación de los ligantes orgánicos.

La temperatura de reacción influye en los modos de coordinación de los ligantes orgánicos, especialmente de los carboxilatos. Los isómeros de MOFs se pueden

obtener disminuyendo la temperatura de reacción y la cantidad de reactivo. La temperatura de reacción puede ser usada para controlar la topología y la dimensionalidad, además de afectar directamente la barrera de energía, mientras que la velocidad de reacción afecta la cinética (Sun & Sun, 2014).

El tiempo de reacción y las condiciones de síntesis influyen en las estructuras obtenidas, por ejemplo, a mayor temperatura y tiempo, se forman cristales rígidos. Mientras que reacciones a temperatura ambiente y un tiempo prolongado producen estructuras más grandes. Mediante rampas de temperatura y enfriamiento controlado se puede evitar la fragmentación o colapso de la red cristalina.

Los moduladores son moléculas que se utilizan como impurezas, ya que tienen partes hidrófilas e hidrofóbicas que evitan el crecimiento del cristal durante la síntesis (Seoane et al., 2015). Los ligantes orgánicos pueden adoptar diferentes conformaciones y modos de coordinación bajo diferentes temperaturas de reacción (Sun & Sun, 2014). El tipo de ligante permite controlar la estabilidad mecánica y arquitectónica, es decir el crecimiento depende de si son flexibles o rígidos, si tienen estructuras helicoidales de 1, 2 y 3 dimensiones. El tamaño del ligante influye sobre las propiedades mecánicas, ya que un ligante grande es menos duro y puede tener más puntos de fractura (Kalmutzki et al., 2018).

Los ligantes son utilizados en su forma ácida para atenuar la velocidad de coordinación. La estabilidad termodinámica se relaciona con los enlaces fuertes (Metal-O, C-O, C-C), ya que suele ser insoluble en disolventes comunes. Una vez que el material se aísla de las elevadas temperaturas y presiones, cesa todo intercambio de ligantes (Cook et al., 2013, p. 751).

3.1. Solventes

Los solventes están presentes en concentraciones grandes dentro de los poros de diversos solvatos, y tienen influencia directa en el tamaño del poro (Hao, Wang, Shao, Yang, Su & Yuan, 2012). Remover las moléculas del solvente puede causar la formación de estructuras, debido a la escisión de enlaces de coordinación. Al incrementar la temperatura en reacciones solvotérmicas se incrementa el número de coordinación del ion central metálico y se reduce la coordinación de las moléculas de solvente (Sun & Sun, 2014).

El efecto de los solventes se aprecia cuando se llevan a cabo interacciones débiles no covalentes de las estructuras supramoleculares con las moléculas del disolvente (Rekharsky & Inoue, 2012). Los cambios de solventes inducen configuraciones y conducen a estructuras isomórficas o isómeras (Huang, Luan, Zhou, Chen, Wang & Shi, 2013). El comportamiento de los solventes está controlado por la temperatura de reacción, el pH, y los radios del ligante. Cuando estos cambian, se modifican la forma y el tamaño de los cristales. Por ejemplo, reacciones a temperatura bajas conducen a estructuras de bajo volumen de solvente (Huang et al., 2013). La cristalografía, la morfología y el tamaño pueden ser controladas al modificar la superficie del MOF (Baumann, Burns, Liu & Thoi, 2019).

Para la evaluación de los cristales, estos se deben limpiar completamente de moléculas de solventes, mediante el proceso de activación; el cual también se utiliza para limpiar los poros dentro de las estructuras. El proceso de activación puede lograrse por: I) calentamiento y vacío convencional, II) intercambio de solvente, III) CO₂ supercrítico, IV) liofilización y V) tratamiento químico (Mondloch et al., 2013). En el de intercambio de solvente, la activación se utiliza un solvente con un punto de ebullición más bajo al del solvente inicial. Esto tiene lugar a nivel de las interacciones intermoleculares débiles. El solvente es retirado por evaporación, lo cual limpia el poro (Mondloch et al., 2013).

Los MOFs necesitan materiales de soporte para mejorar su eficiencia y manejo, principalmente cuando son utilizados como membranas para la separación de gases. Se han utilizado soportes de α -Alumina, en forma de delgadas láminas, las cuales son químicamente inertes, térmicamente estables y con alto grado de permeabilidad (Topuz, Yurttaş & Altunsoy, 2018).

3.2. Moduladores

El efecto de los solventes se origina por las interacciones débiles no covalentes de las estructuras supramoleculares con las moléculas del disolvente. Estas interacciones alteran la termodinámica de los sistemas supramoleculares. El modelo de LaMer describe la formación de nanocristales por medio de la cinética de la competición entre ácido-base y la reactividad metal-ligante (Rekharsky & Inoue, 2012).

El uso de tensoactivos o surfactantes tiene efecto sobre el tamaño y forma de los MOFs. Los tensoactivos están constituidos por grupos hidrofílicos e hidro-

fóbicos y forman parte de la misma molécula, lo que permiten incrementar la solubilidad eficientemente de iones metálicos y ligantes orgánicos (Gao, Ye, Yang, Xiong, Ye, Wang & Zhang, 2014). Las partículas de crecimiento terminales cuando los ligandos superan la difusión metal-ion detienen la polimerización. Se pueden lograr tamaños mínimos de partículas minimizando las concentraciones del metal a enlazar (Marshall, Staudhammer & Brozek, 2019).

La termodinámica es fundamental para comprender la nucleación y el crecimiento de los cristales de MOF. Por ejemplo, los tamaños de nano-MOFs están cinéticamente controlados por parámetros químicos que detienen el crecimiento de partículas. Las condiciones críticas para garantizar tamaños nanos implica el agotamiento de las concentraciones locales de iones metálicos reactivos, permitiendo que los moduladores bloquen el crecimiento de los cristales propiciando los tamaños nanos (Marshall et al., 2019).

El tamaño de los nano cristales de MOFs depende de la competición entre cuatro equilibrios químicos (Marshall, Staudhammer & Brozek, 2019).

1. Desprotonar el enlazador $L-H \leftrightarrow L^- + H^+$
2. Modular desprotonados $Mod-H \leftrightarrow Mod^- + H^+$
3. Aglomeración del enlazador $L^- + M^+ \leftrightarrow L-M$
4. Terminación $L-M + ModL-M + Mod^- \leftrightarrow L-M-Mod$

Los equilibrios con velocidades de avance rápido y baja reversibilidad determinan si las partículas de MOF crecerán de manera constante hacia fases masivas o si se detendrán rápidamente para formar pequeñas nanopartículas.

Los ligantes de los MOFs deben desprotonarse antes de formar la unión metal-ligante. Son típicamente ácidos carboxílicos monotópicos y ocasionalmente bases de Brønsted. Cuando los ácidos carboxílicos son usados como moduladores, se puede incrementar o disminuir el tamaño nano dependiendo si impiden la desprotonación del ligante. Con bases de Brønsted se facilita la desprotonación del ligante y mejora la aglomeración metal-ligando, relativo a la difusión de iones metálicos; agotando así las concentraciones locales de iones metálicos y formando nanocristales de MOFs (Marshall et al., 2019).

El tamaño de las partículas disminuye al aumentar los valores de pKa del modulador. Agregar pequeñas cantidades de moduladores ácidos disminuye los ta-

maños de nanoMOF hasta que la actividad del H^+ en la solución alcanza un valor umbral. La adición de los ácidos hace lenta la aglomeración metal-ligante respecto del aglutinamiento causado por la difusión de iones metálicos, lo que conducen a grandes tamaños de partículas (Marshall et al., 2019).

4. Aplicaciones

Las aplicaciones son diversas, entre las que se cuentan, separación y almacenamiento de gases, luminiscencia, catálisis, semiconductores, absorción de contaminantes (pesticidas, colorantes, fármacos, metales pesados).

4.1. Absorción de gases

En la absorción de gases: I) mientras mayor es el área superficial mayor es la interacción con el gas o compuesto a sorber, II) las terminales de los poros influyen en el anclaje de moléculas contaminantes en las paredes de los poros. El tamaño de poro no debe ser demasiado grande ya que puede causar rigidez y si existen presiones la estructura se puede colapsar, y además las moléculas que pasen por sus centros no tendrá interacción y su eficiencia será baja. En el caso del CO_2 la introducción de grupos aminas causa difusión adsorptiva simultánea y puede obstaculizar o retrasar la difusión. Con aumento de presión la adsorción incrementa CO_2 y se compacta (Zhou, Wu & Zhang, 2020). III) se debe saber que moléculas se van a separar, para emplear un tamaño de poro comparable al tamaño promedio de las moléculas a evaluar. Las moléculas de tamaño inferior al poro pasarán sin problema y las de mayor tamaño serán retenidas (Zhou et al., 2020).

En la absorción de gases, dado que los cristales están dispersos en una superficie, su evaluación se dificulta dado que los espacios son demasiados grandes, suficientes para dejar pasar los gases o las moléculas. Por lo cual, los cristales se soportan principalmente de alumina, el cual es un material poroso con adecuadas propiedades físicas y térmicas, que puede soportar las condiciones en que son evaluados los MOFs.

Los métodos de crecimiento *in situ* y por semilla, son utilizados para soportar los cristales de MOFs. Con el crecimiento secundario, se soportan los cristales de MOFs y posteriormente mediante la reacción de síntesis se logra crecimiento

de una película de MOF. El tamaño de los cristales es muy importante, ya que uno de mayor tamaño genera huecos y uno de menor tamaño tiene mayor área superficial de interacción. Esto permite hacer crecer una película de varias capas de MOFs y aumentar la eficiencia (Kalmutzki et al., 2018).

4.2. Luminiscencia

En aplicaciones en luminiscencia, los ligantes con anillos bencénicos tienen la capacidad de generar fluorescencia. Estos materiales al ser unidos con los metales disminuirán o incrementarán su señal, lo cual puede ser utilizado para aplicaciones *turn-off* o *turn-on*. Las estructuras con iones de zinc conservan la fluorescencia cuando sucede transmetalación, pero los nuevos cristales tienen pérdida de señal. Si una molécula luminiscente es anclada a estructuras, se puede detectar por fluorescencia, pero puede perder señal si el MOF es fluorescente.

Los centros metálicos, las configuraciones electrónicas, el radio iónico y la habilidad de coordinación, son de suma importancia en el comportamiento fotocatalítico. Por ejemplo, cuando los iones de Zn se reemplazan por iones de Co, la eficiencia catalítica mejora (Chen & Wang, 2020).

4.3. Catálisis

Las aplicaciones en catálisis requieren que los metales tengan sitios disponibles, ya que los átomos coordinados insaturados en la superficie de las partículas son sitios catalíticos tipo Lewis. En metales y óxidos sólidos, el incremento de la superficie crea sitios que son responsables de las propiedades catalíticas (Canivet et al., 2016). Muchas de las estructuras contienen ligantes lábiles dentro de la esfera de coordinación de los iones metálicos; al activar estos ligantes se propicia la aparición de vacancias, lo cual permite realizar pruebas de catálisis. La activación puede llevarse a cabo con un post-tratamiento a 250-300 °C. La deshidroxilación-deshidratación es un proceso irreversible y la adsorción disociativa es acompañada de la reducción del número de coordinación (Canivet et al., 2016). En el caso del CO₂, si se desea fijar químicamente con epóxidos se requiere que los catalizadores cuenten con sitios funcionales dobles, es decir ácido-base de Lewis. Dichos sitios actúan sinérgicamente, en donde un anillo inducido por un nucleófilo abre el epóxido (Gupta, Guha, Krishnan, Mathur & Rai, 2020).

5. Avances de investigación: caso de estudio

En el Laboratorio de Membranas de la UAEM, se logró modificar el tamaño del BioMOF-n, mediante la modificación de las fuentes metálicas, se utilizaron las mismas concentraciones de reactivos, mismos parámetros de síntesis. Se obtuvieron cristales de tamaños diferentes. Se analizó el comportamiento al transmetalado con soluciones de cobre. Se utilizó la misma solución. El comportamiento fue diferente para cada uno de los tres tamaños de cristal.

En el bioMOF-N01, el de menor tamaño, se observó por difracción de rayos X de polvos que las estructuras cristalinas colapsaban y se desintegraban, lo mismo pasó con el BioMOF-N02. Finalmente, en el cristal BioMOF-N03, el cristal de mayor tamaño se logró incorporar iones de Cobre en su estructura, su patrón de difracción fue muy parecido en comparación con el original, sin embargo, en periodos prolongados con las soluciones de Cu, se obtuvieron cristales fracturados. Los resultados de TGA muestran cristales más débiles en comparación con el original.

Se obtuvo la estructura cristalina utilizando BTC, adenina y iones de zinc, debido a que los ligantes multi-N tienen buena compatibilidad con los carboxilatos (Li, Chen et al., 2020). Bajo condiciones solvotérmicas con DMF. El cristal BioMOF-n con fórmula química $Zn_7(Ad)_4(BTC)_4(DMF)O \cdot 4DMA \cdot 3DMF \cdot 4H_2O$, con celda unitaria monoclinica, grupo espacial P_n , y un diámetro de poro de 10 Å.

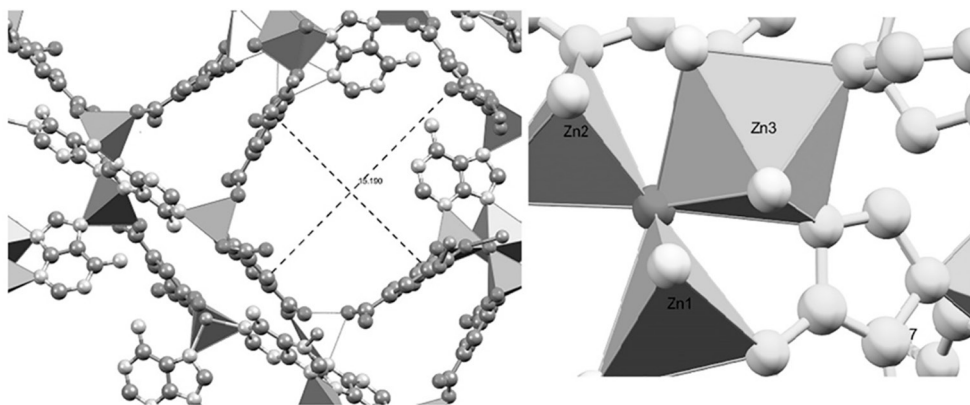


Figura 3. Tamaño del poro del BioMOF-n (izquierda) y SBU del BioMOF-n (derecha)

Las geometrías de coordinación del ion zinc en el BioMOF-n tienen forma tetraédrica y octaédrica.

La red cristalina posee sitios básicos de Lewis localizados en las moléculas de adenina, la cual les confiere carga aniónica a la estructura, además las moléculas de color naranja corresponden a una molécula de DMF coordinada a un ion de zinc, un sitio potencial para aplicaciones en catálisis (Giles-Mazón et al., 2017).

Con la transmetalización con diferentes iones metálicos (Co, Ni, Cu, Zn), se logró modificar el tamaño de poro en dimensiones mínimas en el BioMOF-n, con el intercambio de un ion de zinc de geometría octaédrica por ion de cobre con la misma geometría. Las dimensiones del poro disminuyeron al realizar el intercambio con el cobre. Se realizaron experimentos por *soaking* colocando soluciones metálicas de Co, Ni, Cu por separado, ya que ambos iones metálicos tienen radios iónicos muy similares (0.074- 0.072 Å) al ion zinc, más aún la geometría de coordinación del ion Co generalmente se encuentra en forma de octaedro al igual que para el níquel, en cambio para el ion de cobre se encuentra en forma de tetraedro, sin embargo, su única sustitución fue en forma de octaedro y únicamente en solución con DMF.

Por difracción de rayos X de mono cristal se observó que la parte más desprotegida fue la del octaedro de zinc dentro de la SBUs del BioMOF-n. El ion de níquel o de cobalto que tienen una preferencia por formar estructuras octaédricas no lograron sustituir algún ion de zinc en la estructura del BioMOF-n. Sin embargo, con la adenina hubo mayor afinidad por los iones de cobre que por los de níquel, cobalto y cinc, de acuerdo a los valores de pKa obtenidos. Los iones de cinc tetraédricos están más fuertemente unidos, lo cual logra preservar la estructura. Al saturar al BioMOF-n con soluciones de cobre, la estructura colapsa.

La sustitución de iones de Cu por iones de zinc es común, se observa por el cambio de color de los cristales de ser incoloros a un tono azul verdoso. La interacción de los iones de Cu hace más débil la estructura. Los iones metálicos con configuraciones d^9 tienen mejor energía de estabilización del campo ligando, independientemente del entorno de coordinación que adopten estos iones. El incremento de esta estabilización hace menos favorable la sustitución de ligantes (Bosch et al., 2014).

Se muestra mayor estabilidad con Cu que con Zn, es decir el Zn^{2+} tiene un radio iónico de 0.68 Å en Cu^{2+} (0.65Å) (Li F., 2020). Por otro lado, los iones duros

más pequeños con densidad alta como Cr^{3+} , Zr^{4+} pueden unirse más fuertemente a los carboxilatos que los iones blandos más grandes como el Zn^{2+} . Los MOF de Cu^{2+} son más difíciles de cristalizar que los lábiles pero inestables que los cristales de Zn^{2+} (Bosch, Zhang and Zhou, 2014). Los iones de Cu^{2+} tienden a remplazar muchos otros metales de transición (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}) debido a su gran electronegatividad para formar más enlaces covalentes con estabilidad termodinámica (Chen, Wang, Li & Xu, 2020). Por lo tanto, los MOFs basados en Cu^{2+} son más estables que sus análogos Zn^{2+} y Co^{2+} (Xiong, Fan, Borges, Chen, Wei, Wang et al., 2016).

Las concentraciones de las soluciones para transmetalación son de alrededor de 0.01 a 0.1 M. En algunos cristales pueden llevarse un día o varios días (Song, Kim, Kim, Kim, Jeong, Moon et al., 2012). Estas concentraciones son relativamente altas para lograr un ambiente de saturación. También se debe tener en cuenta que la adición de los ácidos monocarboxílicos (acético, trifluoroacético) cambian el pH al unirse completamente (Bosch et al., 2014).

6. Conclusiones

La química reticular de los MOFs es muy extensa y la modulación de cada variable interfiere en el producto final. La influencia de las variables ocurre en, durante y después de la síntesis y se deben analizar minuciosamente. Si bien a lo largo de los últimos años se han tenido grandes avances sobre el análisis y el estudio de los fenómenos involucrados en la síntesis de un MOF, no se han elucidado completamente dichos fenómenos, El propósito es llegar a sintetizar las SBU a nuestro modo y en la forma deseada, para generar MOFs con aplicaciones más puntuales y más eficientes. Se podrían crear MOFs inteligentes que puedan ser activados con el simple contacto de las moléculas de interés para su encapsulamiento o bien generar dispositivos altamente sensibles. También se podrían utilizar moléculas de origen natural, que asemejen procesos biológicos con aplicaciones biotecnológicas de gran eficiencia.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la Beca de estudios de Doctorado otorgada a uno de los autores (I. Fuentes Herrera), con nú-

mero de beca **736448**. Al Dr. Diego Martínez Otero, responsable del laboratorio de difracción de rayos X, a la M. en C Alejandra Núñez Pineda, responsable del laboratorio de análisis térmico y análisis elemental.

Referencias

- An, J., Farha, O. K., Hupp, J. T., Pohl, E., Yeh, J. I., & Rosi, N. L. (2012). Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework. *Nature Communications*, 3(1), 604. <https://doi.org/10.1038/ncomms1618>
- An, J., Geib, S. J., & Rosi, N. L. (2009). Cation-Triggered Drug Release from a Porous Zinc - Adeninate Metal - Organic Framework, 8376-8377.
- Bajpai, A., Chandrasekhar, P., Govardhan, S., Banerjee, R., & Moorthy, N. J. (2015). Single Crystal-to-Single Crystal Site-Selective Postsynthetic Metal Exchange in a Zn-MOF Based on Semi-Rigid Tricarboxylic Acid and Access to Bimetallic MOFs. *Chemistry – A European Journal*, 21(7), 2759-2765. <https://doi.org/10.1002/chem.201406098>
- Baumann, A., Burns, D. A., Liu, B., & Thoi, V. S. (2019). Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. *Communications Chemistry*, 2, 86. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0184-6>
- Bennett, T. D., & Cheetham, A. K. (2014). Amorphous Metal – Organic Frameworks. *Acc. Chem. Res.*, 47(5), 1555-1562. <https://doi.org/10.1021/ar5000314>
- Bosch, M., Zhang, M., & Zhou, H.-C. (2014). Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks. *Advances in Chemistry*, 2014, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2014/182327>
- Canivet, J., Vandichel, M., & Farrusseng, D. (2016). Origin of highly active metal-organic framework catalysts: defects? Defects!. *Dalton Transactions*, 45(10), 4090-4099. <https://doi.org/10.1039/C5DT03522H>

- Chen, L., Wang, H-F, Li, C., & Xu, Q. (2020). Bimetallic metal–organic frameworks and their derivatives. *Chemical Science*, 11(21), 5369-5403. <https://doi.org/10.1039/D0SC01432J>
- Chen, N.-N., & Wang, J. (2020). A series of 2D Co-Zn isomorphous metal–organic frameworks for photodegradation and luminescent detection properties. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(9), e5743. <https://doi.org/10.1002/aoc.5743>
- Cook, Timothy R, Zheng, Y.-R., & Stang, P. J. (2013). Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chemical Reviews*, 113(1), 734-777. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>
- Dillard, C. R., & Goldberg, D. E. (1977). Química reacciones, estructuras, propiedades. in *Química reacciones, estructuras, propiedades*. Nueva York, 338-340.
- Fan, W., Yuan, S., Wang, W., Feng, L., Liu, X., Zhang, X. et al. (2020). Optimizing Multivariate Metal–Organic Frameworks for Efficient C₂H₂/CO₂ Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 142(19), 8728-8737.
- Fitzmaurice, R. J., Kyne, G. M., Douheret, D., & Kilburn, J. D. (2002). Synthetic receptors for carboxylic acids and carboxylates. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 841-864. <https://doi.org/10.1039/B009041G>
- Gao, J., Ye, K., Yang, L., Xiong, W-W., Ye, L., Wang, Y. et al. (2014). Growing crystalline zinc-1,3,5-benzenetricarboxylate metal–organic Frameworks in different surfactants. *Inorganic Chem.*, 53(2), 691-693.
- Giles-Mazón, E. A., Germán-Ramos, I., Romero-Romero, F., Reinheimer, E., Toscano, R. A., Lopez, N. et al. (2017). Synthesis and Characterization of a Bio-MOF based on mixed adeninate/tricarboxylate ligands and Zinc ions. *Inorganica Chimica Acta*, 469, 306-311. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.047>
- Gładysiak, A., Nguyen, T. N., Anderson, S. L., Boyd, P. G., Palgrave, R. G. et al. (2018). Shedding Light on the Protonation States and Location of Protonated N Atoms of Adenine in Metal-Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*, 57(4), 1888-1900.

- Guo, F., Su, C., Fan, Y., Shi, W., & Zhang, X. (2020). Assembly of Two Self-Interpenetrating Metal–Organic Frameworks Based on a Trigonal Ligand: Syntheses, Crystal Structures, and Properties. *Inorganic Chemistry*, 59(10), 7135-7142.
- Gupta, A. K., Guha, N., Krishnan, S., Mathur, P., & Rai, D. K. (2020). A Three-Dimensional Cu(II)-MOF with Lewis acid–base dual functional sites for Chemical Fixation of CO₂ via Cyclic Carbonate Synthesis. *Journal of CO₂ Utilization*, 39, 101173. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101173>
- Hao, X.-R., Wang, X.-L., Shao, K.-Z., Yang, G.-S., Su, Z.-M., & Yuan, G. (2012). Remarkable solvent-size effects in constructing novel porous 1,3,5-benzene-tricarboxylate metal–organic frameworks. *CrystEngComm*, 14(17), 5596-5603. <https://doi.org/10.1039/C2CE25343G>
- He, X., Chen, D.-R., & Wang, W.-N. (2020). Bimetallic metal-organic frameworks (MOFs) synthesized using the spray method for tunable CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122825. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122825>
- Huang, W.-H., Luan, X.-J., Zhou, X., Chen, J., Wang, Y.-Y., & Shi, Q.-Z. (2013). The influence of ligand configuration, solvent size and solvent polarity on the porous shape and void volume in a series of isomeric or isomorphic porous MOFs. *CrystEngComm*, 15(47), 10389-10398. <https://doi.org/10.1039/C3CE41801D>
- Huheey, J. E., Heiter, E. A., & Heiter, R. L. (2007). Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad. En Cruz Ramirez, L. (ed.) *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. Sexta. México: Alfaomega GRupo Editorial, S.A. de C.V., p. 422.
- Jasuja, H., Jiao, Y., Burch, N. C., Huang, Y.-G., & Walton, K. S. (2014). Synthesis of Cobalt-, Nickel-, Copper-, and Zinc-Based, Water-Stable, Pillared Metal–Organic Frameworks. *Langmuir*, 30(47), 14300-14307.
- Kalmutzki, M. J., Hanikel, N., & Yaghi, O. M. (2018). Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. *Science Advances*, 4(10), eaat9180. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9180>

- Karagiari, O., Vermeulen, N. A., Klet, R. C., Wang, T. C., Moghadam, P. Z., Al-Juaid, S. S. et al. (2015). Functionalized Defects through Solvent-Assisted Linker Exchange: Synthesis, Characterization, and Partial Postsynthesis Elaboration of a Metal–Organic Framework Containing Free Carboxylic Acid Moieties. *Inorganic Chemistry*, 54(4), 1785-1790. <https://doi.org/10.1021/ic502697y>
- Latheef, L., Manoj, E., & Prathapachandra Kurup, M. R. (2007). Synthesis and spectral characterization of zinc(II) complexes of N(4)-substituted thiosemicarbazone derived from salicylaldehyde: Structural study of a novel –OH free Zn(II) complex. *Polyhedron*, 26(15), 4107-4113. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.05.023>
- Li, F., Ao, M., Pham, G. H., Sunarso, J., Chen, Y., Liu, J. et al. (2020). Cu/ZnO Catalysts Derived from Bimetallic Metal–Organic Framework for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas with Enhanced Selectivity and Stability. *Small*, 16(14), 1906276. <https://doi.org/10.1002/sml.201906276>
- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., & Yaghi, O. M. (1998). Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society*, 120(33), 8571-8572. <https://doi.org/10.1021/ja981669x>
- Li, W.-D., Chen, S.-S., Han, S.-S., & Zhao, Y. (2020). The syntheses, structures, and properties of metal-organic frameworks based on mixed multi-N donor and carboxylate ligands. *Journal of Solid State Chemistry*, 283, 121133. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121133>
- Liu, C., Luo, T.-Y., Fuera, E. S., Zhang, C., & Rosi, N. L. (2015). Orthogonal Ternary Functionalization of a Mesoporous Metal–Organic Framework via Sequential Postsynthetic Ligand Exchange. *Journal of the American Chemical Society*, 137(33), 10508-10511. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06780>
- Liu, Y., Black, J. F. B., Boon, K. F., Cruz-Cabrera, A. J., Davey, R. J., Dowling, R. J. et al. (2019). When Crystals Do Not Grow: The Growth Dead Zone. *Crystal Growth & Design*, 19(8), 4579-4587.

- Mahalakshmi, G., & Balachandran, V. (2014). FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 535-547. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.061>
- Manos, M. J., Moushi, E. E., Papaefstathiou, G. S., Tasiopoulos, A. J. (2012). New Zn²⁺ metal organic frameworks with unique network topologies from the combination of trimesic acid and amino-alcohols. *Crystal Growth and Design*, 12(11), 5471-5480. <https://doi.org/10.1021/cg301047w>
- Marshall, C. R., Staudhammer, S. A., & Brozek, C. K. (2019). Size control over metal–organic framework porous nanocrystals. *Chemical Science*, 10(41), 9396-9408. <https://doi.org/10.1039/C9SC03802G>
- McKinlay, A. C., Morris, R. E., Horcajada, P., Férey, G., Gref, R., Couvreur, P. et al. (2010). BioMOFs: Metal-organic frameworks for biological and medical applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(36), 6260-6266. <https://doi.org/10.1002/anie.201000048>
- Mondloch, J. E., Karagiari, O., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2013). Activation of metal–organic framework materials. *CrystEngComm*, 15(45), 9258-9264. <https://doi.org/10.1039/C3CE41232F>
- Mukherjee, G., & Ghosh, T. (1995). Metal ion interaction with penicillins— part VII: Mixed-ligand complex formation of cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) with ampicillin and nucleic bases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 59(4), 827-833. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(94\)00082-L](https://doi.org/10.1016/0162-0134(94)00082-L)
- Queen, W. L., Hudson, M. R., Bloch, E. D., Mason, J. A., Gonzalez, M. I., Lee, J. S. et al. (2014). Comprehensive study of carbon dioxide adsorption in the metal-organic frameworks M2(dobdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Chemical Science*, 5(12), 4569-4581. <https://doi.org/10.1039/c4sc02064b>
- Rekharsky, M., & Inoue, Y. (2012). Solvation Effects in Supramolecular Recognition. *Supramolecular Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc009>

- Rojas, S., Devic, T., & Horcajada, P. (2017). Metal organic frameworks based on bioactive components. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(14), 2560-2573. <https://doi.org/10.1039/C6TB03217F>
- Rulíšek, L., & Vondrášek, J. (1998). Coordination geometries of selected transition metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}) in metalloproteins. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 71(3), 115-127. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(98\)10042-9](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(98)10042-9)
- Seoane, B., Dikhtiarenko, A., Mayoral, A., Tellez, C., Coronas, J., Kapteijn, F. et al. (2015). Metal organic framework synthesis in the presence of surfactants: towards hierarchical MOFs?. *CrystEngComm*, 17(7), 1693-1700. <https://doi.org/10.1039/C4CE02324B>
- Song, X., Kim, T. K., Kim, H., Kim, D., Jeong, S., Moon, H. R. et al. (2012). Post-Synthetic Modifications of Framework Metal Ions in Isostructural Metal–Organic Frameworks: Core–Shell Heterostructures via Selective Transmetalations. *Chemistry of Materials*, 24(15), 3065-3073. <https://doi.org/10.1021/cm301605w>
- Sun, Y.-X., & Sun, W.-Y. (2014). Influence of temperature on metal-organic frameworks. *Chinese Chemical Letters*, 25(6), 823-828. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2014.04.032>
- Tella, A. C., Owalude, S. O., Omotoso, M. F., Olatunji, S. J., Ogunlaja, A. S., Alimi, L. O. et al. (2018). Synthesis, crystal structures and luminescence properties of new multi-component co-crystals of isostructural Co(II) and Zn(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1157, 450-456. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2017.12.086>
- Topuz, B., Yurttas, A. S., & Altunsoy, A. (2018). Preparation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports for thin membrane fabrication. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 5(1). <https://doi.org/10.18596/jotcsa.351708>
- Tu, B., Pang, Q., Wu, D., Song, Y., Weng, L., & Li, Q. (2014). Ordered Vacancies and Their Chemistry in Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 136(41), 14465-14471.

- Verma, S., Mishra, A. K., & Kumar, J. (2010). The many facets of adenine: coordination, crystal patterns, and catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 43(1), 79-91.
- Widmer, R. N., Lampronti, G. I., Anzellini, S., Gaillac, R., Farsang, S., Zhou, C. et al. (2019). Pressure promoted low-temperature melting of metal-organic frameworks. *Nature Materials*, 18(4), 370-376. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0317-4>
- Xiong, R-G., Song, B-L., Zuo, J-L., Yu, X-Z., & Huang, Z-Y. (1996). Syntheses and properties of complexes of CuII, NiIII and ZnII with N,N'-trimethylene bis(salicylaldehyde imine). Crystal structure of Cu(Sal2tn). *Polyhedron*. Pergamon, 15(5-6), 903-907. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00319-6](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00319-6)
- Xiong, Y., Fan, Y-Z., Borges, D. D., Chen, C-X., Wei, Z-W., Wang, H-P. et al. (2016). Ligand and Metal Effects on the Stability and Adsorption Properties of an Isorecticular Series of MOFs Based on T-Shaped Ligands and Paddle-Wheel Secondary Building Units. *Chemistry – A European Journal*, 22(45), 16147-16156. <https://doi.org/10.1002/chem.201603299>
- Yaghi, O., Li, G., & Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature*, 378, 703-706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>
- Yaghi, O. M., Sun, Z., Richardson, D. A., & Groy, T. L. (1994). Directed Transformation of Molecules to Solids: Synthesis of a Microporous Sulfide from Molecular Germanium Sulfide Cages. *Journal of the American Chemical Society*, 116(2), 807-808.
- Yaghi, O. M., & Li, G. (1995a). Mutually Interpenetrating Sheets and Channels in the Extended Structure of [Cu(4,4'-bpy)Cl]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(2), 207-209. <https://doi.org/10.1002/anie.199502071>
- Yaghi, O. M., & Li, H. (1995). Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117(41), 10401-10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>

- Yaghi, O. M., Li, H., & Groy, T. L. (1996). Construction of Porous Solids from Hydrogen-Bonded Metal Complexes of 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 118(38), 9096-9101.
- Yu, D., Shao, Q., Song, Q., Cui, J., Zhang, Y., Wu, B. et al. (2020). A solvent-assisted ligand exchange approach enables metal-organic frameworks with diverse and complex architectures. *Nature Communications*, 11(1), 927. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14671-9>
- Zhai, Q-G., Bu, X., Mao, C., Zhao, Z., & Feng, P. (2016). Systematic and Dramatic Tuning on Gas Sorption Performance in Heterometallic Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8), 2524-2527. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13491>
- Zhou, Z., Wu, C., & Zhang, B. (2020). ZIF-67 Membranes Synthesized on α -Al₂O₃-Plate-Supported Cobalt Nanosheets with Amine Modification for Enhanced H₂/CO₂ Permeability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(7), 3182-3188. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06031>

POLIURETANOS ECO-AMIGABLES: SÍNTESIS A PARTIR DE FUENTES NATURALES Y APLICACIONES

David Alejandro González Martínez^{1,2}, Juan Francisco Nieto Alarcón^{1,2}, Enrique Viguera Santiago¹, Susana Hernández López^{1*}

¹Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Campus Rosedal, km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano de Morelos, Toluca, CP 50295, Edo. de México, México.

²Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca, México, CP 50120, México.

dgonzalezmartinez31@gmail.com, jfco.nieto@hotmail.com, shernandezl@uaemex.mx, eviguerass@uaemex.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.02>

González Martínez, D. A., Nieto Alarcón, J. F., Viguera Santiago, E., & Hernández López, S. (2022). Poliuretanos eco-amigables: Síntesis a partir de fuentes naturales y aplicaciones. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 35-68). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

Los Poliuretanos (PU) son una de las principales familias de polímeros en producción a nivel mundial debido al amplio rango de aplicaciones en el sector industrial. La síntesis de PU comerciales se realiza a través de la poliadición de poliols con diisocianatos. Sin embargo, el impacto negativo que representa el uso de fuentes del petróleo (principalmente isocianatos) para la salud y el medio ambiente ha promovido el desarrollo de rutas eco-amigables que utilicen recursos renovables y seguros. Los PU biobasados representan una excelente alternativa para sustituir a los PU convencionales. Dentro de las tecnologías desarrolladas, la reacción entre carbonatos cíclicos (CC) y poliaminas para formar Poliuretanos tipo No-Isocianato (PUNI) es una de las más prometedoras. El objetivo del capítulo es dar un panorama general sobre la síntesis de PU biobasados, siguiendo los principios de la “Química Verde”. Dentro de los temas a tratar, se presentan las diferentes fuentes naturales propuestas como precursores de monómeros, haciendo hincapié en los obtenidos a partir de Aceites Vegetales. Se profundiza en los PUNI y en las rutas para obtener CC, principalmente a partir de la síntesis previa de epóxidos y posterior reacción con CO₂. Adicionalmente, se hace énfasis en las características de la reacción de aminólisis, así como en los principales parámetros y técnicas de caracterización. Finalmente, se hace una revisión de los avances, aplicaciones actuales y perspectiva futura de los PU biobasados.

Palabras clave

Poliuretanos biobasados, poliuretanos tipo no-isocianato, aceites vegetales, epoxidación, carbonatos cíclicos, aminólisis.

1. Introducción

Los poliuretanos (PU) son una de las familias de polímeros más ampliamente usadas con un incremento constante en el mercado mundial, pasando de las 14.2 millones de toneladas en 2011 a las 22.2 millones de toneladas en 2020, como se muestra en la Figura 1. En comparación con los materiales convencionales, como la madera y metales, Los PU, en comparación con los tradicionales (metal, madera), presentan baja densidad, baja conductividad térmica, baja permeabilidad a la humedad, alta relación resistencia-peso y alta estabilidad dimensional (Akindoyo, Beg, Ghazali, Islam, Jeyaratnam, Yuvaraj, 2016; Panda, Panda, Nayak, Mohanty, 2018; Petrovic, 2008).

Los poliuretanos son probablemente los polímeros con mayor versatilidad en aplicaciones debido a que es posible diseñar diferentes estructuras a partir de una amplia variedad de materias primas. Tradicionalmente, los PU se clasifican en diferentes clases de acuerdo a sus propiedades finales (Figura 2): termoplásticos,

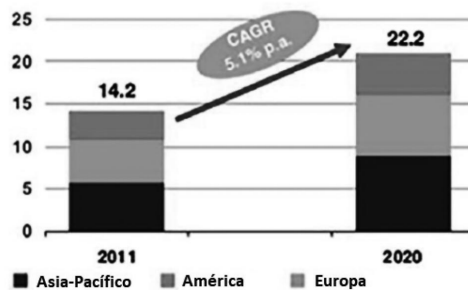


Figura 1. Producción mundial de PU (2011-2020) (Panda et al., 2018)

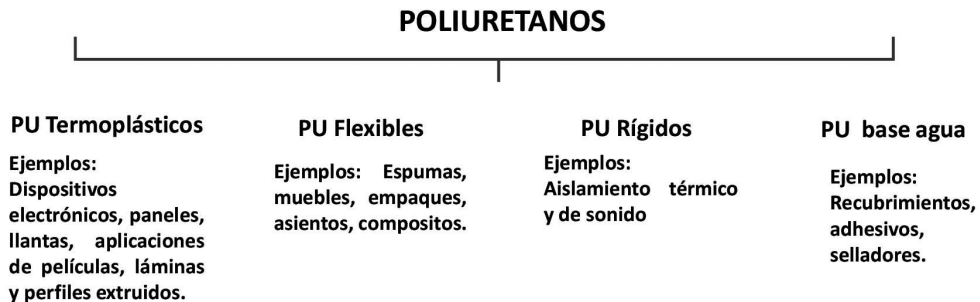


Figura 2. Tipos y aplicaciones más usuales de los PU (Akindoyo et al., 2016)

flexibles, rígidos, resistentes al agua, entre otros. Sin embargo, cerca de la mitad de la producción de PU está destinada a la demanda de las espumas flexibles (Singh, Samal, Mohanty & Nayak, 2020; Akindoyo et al., 2016; Gadhave, Mahanwar & Gadekar, 2017; Sawpan, 2018).

1.1. Química del PU

Los poliuretanos son definidos como aquellos polímeros que cuentan con un número significativo de grupos uretano (-HN-CO-O-). Los PU pueden ser obtenidos mediante diferentes rutas, siendo la más convencional la policondensación entre un diol y un diisocianato (Figura 3).

Además, se pueden incorporar diferentes aditivos para modificar las propiedades finales de los PU, entre los que destacan: tensoactivos, entrecruzantes, reforzadores, entre otros (Tabla 1) (Sheikhy, Shahidzadeh, Ramezanzadeh & Noroozi, 2013; Honarkar, 2018; Chattopadhyay & Raju, 2007; Akindoyo et al., 2016). En la Tabla 1 se muestran los componentes típicos, así como la aportación de cada uno en la síntesis de PU.

2. PU obtenidos a partir de fuentes naturales

A nivel industrial, la producción de los PU está soportada en materias primas derivadas del petróleo. Sin embargo, tanto el agotamiento de los yacimientos

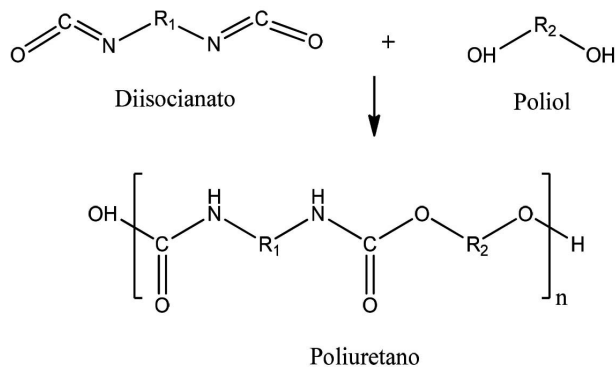


Figura 3. Esquema general de la síntesis de PU (Panda et al., 2018)

Aditivos	Características
Isocianato	Responsable de la reactividad del PU y las propiedades de curado.
Poliolios	Contribuye a segmentos largos y flexibles, produciendo polímeros elásticos suaves
Catalizador	Acelera la reacción, reduciendo la temperatura y tiempo de reacción
Plastificante	Reduce la rigidez del material
Entrecruzantes	Modifica la estructura del PU, mejorando las propiedades del material.
Rellenos	Mejora las propiedades mecánicas del material.
Surfactantes	En la producción de espumas de PU, ayuda a controlar la generación de burbujas durante la reacción

Tabla 1. Componentes tradicionales de los PU (Akindoyo et al., 2016)

petroleros, así como la volatilidad inherente de los precios del petróleo, aunado a las preocupaciones ambientales producidas por la mayoría de los polímeros sintéticos ha incentivado la búsqueda de fuentes que permitan sustituir a los fósiles. Por lo que, en la última década, los avances tecnológicos han permitido cada vez ser menos dependientes del petróleo e impulsado la investigación de nuevas rutas de síntesis para preparación de materiales novedosos a partir de fuentes renovables (Llevot & Meier, 2019; Zhang, Garrison, Madbouly & Kessler, 2017; Tenorio-Alfonso, Sánchez & Franco, 2020).

2.1. Diferentes fuentes renovables

Actualmente, las investigaciones se han centrado en obtener polioliolios biobasados, ya sea a partir de la biomasa o mediante modificación química de los recursos oleoquímicos. Las principales fuentes naturales que se han ocupado para desarrollar PU se agrupan en: azúcares, almidón, lignocelulosa y aceites vegetales. Se han preparado polioliolios a partir de ácido láctico capaces de producir PU rígidos y espumas biodegradables. La lignocelulosa representa un material muy atractivo para producir PU debido a que es el biomaterial más abundante y a que contiene un alto grado de grupos hidroxilo. Se ha demostrado la preparación de películas

Poliol		Isocianato	Poliuretano		
Aceite	Número OH		Temperatura transición vítrea (°C)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
Colza	330-997	MDI	93.4	11.4-36.0	420-1189
	310-416		39-98	13.6-53.2	4.4-26.2
Ricino	190-234	Tolonato	62-72	11.1-17.4	140-209
Girasol	---	TDI	---	21.9-27.3	500-863
Ácido oleico	27-130	MDI	-33 a -58	0.6-6.9	47-110
Canola	275-323	MDI	70-85	61-67	4.6-5.9
	259-286		69-94	55-64	5.4-6.4

Abreviatutras (por sus siglas en inglés): Diisocianato de difenilmetano (MDI); Diisocianato de tolueno (TDI).

Tabla 2. Propiedades mecánicas y térmicas de PU de diferentes aceites vegetales (Ghasemlou Daver, Ivanova & Adhikari, 2019a)

de PU a partir de lignina Kraft de madera blanda. Los PU obtenidos del almidón de papa se han propuesto como recubrimientos; además, se ha probado que la incorporación de almidón en polímeros sintéticos mejora las propiedades mecánicas del polímero (Carré, Ecochard, Caillol & Avérous, 2019; Gadhave et al., 2017; Tenorio-Alfonso et al., 2020). La fuente natural que más se ha estudiado es la proveniente de los Aceites Vegetales (AV) para producir polímeros de uretano con diferentes propiedades térmicas y mecánicas (Tabla 2) (Panda et al., 2018; Gadhave et al., 2017; Ghasemlou, Daver, Ivanova & Adhikari, 2019b).

2.2. Aceites vegetales

Los AV han sido una buena alternativa para sustituir a los derivados del petróleo, debido a que son una fuente renovable, son biodegradables, no tóxicos y poseen sitios reactivos que pueden ser fácilmente funcionalizados. Se han obtenido diversos materiales a partir de la modificación química de los AV, como son bio-

combustibles, aditivos, lubricantes, detergentes, polímeros, entre otros. La síntesis de polímeros a partir de AV, ha sido uno de los aspectos que más ha llamado la atención. Principalmente, en aquellos AV que presenten en su estructura un contenido alto de dobles enlaces (DE).

Los aceites vegetales (AV) están compuestos mayormente por triglicéridos, los cuales constan de tres ácidos grasos de cadena larga unidos a un éster de glicerol (Figura 4). Las propiedades de los AV dependen de la composición de los ácidos grasos, la longitud de la cadena y de la estereoquímica de las insaturaciones (dobles enlaces carbono-carbono). Generalmente, las cadenas de ácidos grasos están compuestas de 8 a 24 átomos de carbono y contiene de 0 a 7 insaturaciones, como se muestra en la Tabla 3 (Gadhawe et al., 2017; Zhang et al., 2017; Sawpan, 2018; Tenorio-Alfonso et al., 2020; Singh et al., 2020; Zhang, Tang & Zhang, 2015).

2.2.1. Modificación de AV

Algunos AV pueden polimerizar directamente debido a que contienen grupos funcionales reactivos en la cadena del ácido graso, como es el caso del aceite de Vernonia, el cual contiene grupos (hidroxilo) o el aceite de Ricino que contienen en su estructura anillos epoxi. Sin embargo, las aplicaciones son limitadas debido a las pobres propiedades mecánicas. Esto ha llevado a desarrollar diferentes tecnologías, que permitan modificar químicamente los AV, para obtener polímeros

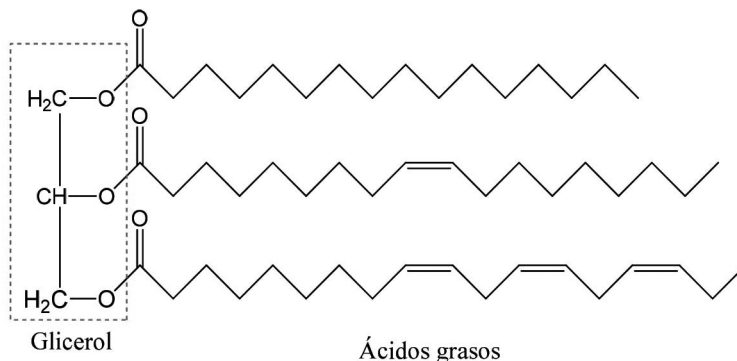


Figura 4. Estructura química de un triglicérido (Sawpan, 2018)

Aceite	Dobles enlaces	Composición de ácidos grasos (%)					Valor de Yodo mg/100g
		C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	
Maíz	4.5	10.9	2.0	25.4	59.6	1.2	118-128
Linaza	6.6	6.0	4.0	22.0	16.0	52.0	>177
Oliva	2.8	9.0	2.7	80.3	6.3	0.7	76-88
Palma	1.7	44.4	4.1	39.3	10.0	0.4	50-55
Soya	4.6	10.6	4.0	23.3	53.7	7.6	123-139
Girasol	4.7	7.0	4.5	18.7	67.5	0.8	125-140
Canola	3.9	4.0	1.8	60.9	21.0	8.8	100-115
Algodón	3.9	21.6	2.6	18.6	54.4	0.7	98-118
Ricino	3.0	2.0	1.0	7.0	3.0	0.5	81-91

Tabla 3. Composición de ácidos grasos de los AV más comunes (Zhang et al., 2017)

con propiedades termomecánicas que se asemejen a las de los derivados de petroquímicos. Los triglicéridos tienen diferentes sitios reactivos, siendo los dobles enlaces los más usados para llevar a cabo reacciones de oxidación, ozonólisis, hidroformilación, epoxidación, entre otras (Zhang et al., 2017; Singh et al., 2020; Tenorio-Alfonso et al., 2020; Sharma & Kundu, 2006).

2.2.1.1. Epoxidación

La reacción de epoxidación de AV está implicada directa o indirectamente, en la producción de diversos materiales como lo son polioles, poliaminas, poliésteres, resinas epóxicas, poliuretanos, entre otros. Uno de los métodos más comunes de epoxidación de AV es mediante la reacción de Prilezhaev, oxidación que ocurre mediante un mecanismo concertado entre los dobles enlaces del aceite y un perácido, para generar el anillo oxirano (grupo epoxi). La epoxidación es catalizada principalmente por ácidos, enzimas o resinas de intercambio iónico. Los grupos epóxidos son anillos de tres miembros altamente reactivos y son muy susceptible

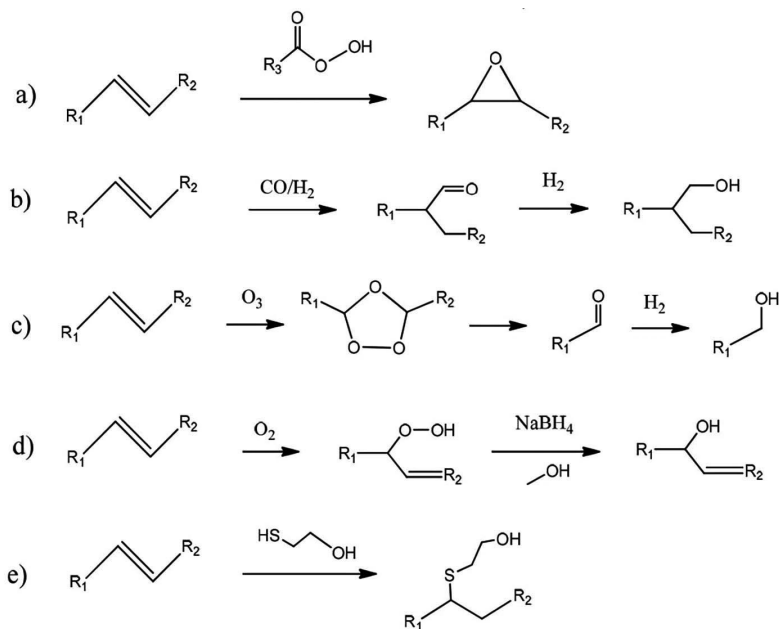


Figura 5. Reacciones a partir de DE: a) Epoxidación-Hidroxilación; b) Hidroformilación; c) Ozonólisis; d) Oxidación; e) acoplamiento tiol-eno (Tenorio-Alfonso et al., 2020)

al ataque nucleofílico, lo que permite producir gran cantidad de materiales mediante la apertura del anillo (Singh et al., 2020; Persaud, 2016).

2.2.1.1.1. Epoxidación de Aceite de Linaza

Dehonor-Márquez, Nieto-Alarcón, Viguera Santiago y Hernández-López (2018) diseñaron una reacción rápida y eficiente epoxidación del Aceite de Linaza usando como catalizador ácido, una resina de intercambio iónico (amberlita IR-120) y como donador de oxígeno un peroxiacido formado *in situ* a partir de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y ácido acético (CH_3COOH). Para caracterizar y dar seguimiento a la reacción utilizaron las técnicas espectroscópicas FT-IR y 1H -RMN, logrando identificar y cuantificar las señales de las insaturaciones y de los anillos oxirano, de acuerdo a la metodología propuesta por Nieto-Alarcón, Viguera Santiago y Hernández-López (2021). En la Figura 6 se muestran los espectros FT-IR a diferentes grados de epoxidación. Se observa que la región correspondiente a los grupos oxirano ($765-864\text{ cm}^{-1}$) aumenta cuando se tiene

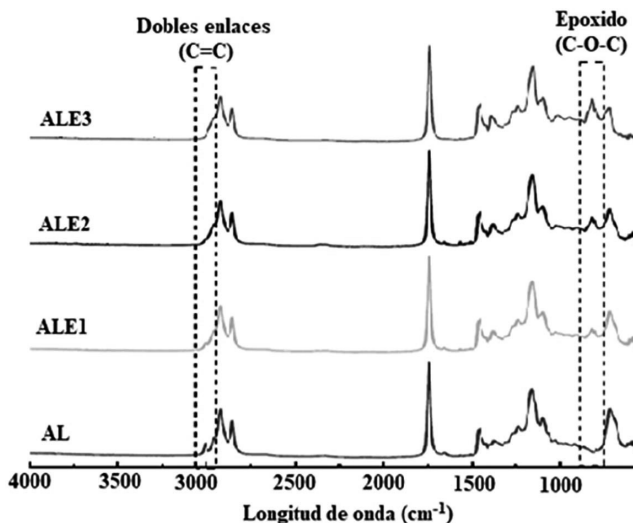


Figura 6. Espectro FTIR del Aceite de linaza sin modificar (AL) y parcialmente epoxidado (ALE1, ALE2, ALE3) (Nieto-Alarcón et al., 2021)

mayor cantidad de grupos epóxidos. Mientras que la intensidad de la señal relacionada con los dobles enlaces (3009 cm^{-1}) disminuye considerablemente.

Los resultados de la investigación demostraron la eficacia de la reacción en tan solo 50 min. Se determinaron los mejores resultados de la epoxidación al utilizar: $0.5\text{ mol H}_2\text{O}_2$, $1.5\text{ mol CH}_3\text{COOH}$, 25 % en peso de catalizador y una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$. Esta combinación de parámetros permitió obtener altos valores de conversión (98 %), epoxidación (93 %) y selectividad (96 %). La importancia de estos resultados radica en que al obtener valores altos de epoxidación, es posible mejorar las propiedades termomecánicas de los polímeros resultantes (Dehonor Márquez et al., 2018; Nieto-Alarcón et al., 2021).

3. Rutas de síntesis para obtener PU

Uno de los principales retos de la Química Verde es desarrollar tecnologías más seguras que permitan minimizar el impacto negativo al medio ambiente. Dentro de este contexto, se han propuesto nuevas rutas de síntesis para obtener PU sostenibles entre las que destacan: PU base agua, PU curados por radiación UV (o foto-reticulables) y PU sin la presencia de isocianatos. En los

PU base agua o también llamados “*waterborne polyurethane*” (WPU, por sus siglas en inglés) se incorporan grupos hidrofílicos a la estructura de PU, lo que permite reducir el impacto ambiental, al minimizar la exposición a componentes orgánicos volátiles. Para la síntesis de los PU foto-reticulables, a la estructura de los PU tradicionales se les incorpora un monómero sensible a la radiación UV (por ejemplo, los grupos acrilato) junto con un fotoiniciador, teniendo la ventaja de ser un proceso simple, controlado, con condiciones suaves y ausencia de solventes.

Sin embargo, tanto los WPU como lo PU foto-reticulables no representan polímeros seguros en su totalidad, debido a que utilizan isocianatos como reactivo principal. Para cumplir con las normativas medioambientales vigentes, la tendencia es producir PU que no tengan la presencia de isocianatos, a este tipo de polímeros se les conoce como Poliuretanos tipo No-isocianato (PUNI) (Zhang et al., 2017; Tenorio-Alfonso et al., 2020; Zhang, Wang & Zhou, 2020; Carré et al., 2019).

3.1. Poliuretanos tipo No-Isocianato (PUNI)

La síntesis de PUNI a nivel industrial ha ido ganando cada vez mayor atención debido a las ventajas relacionadas al no usar isocianatos. La fuerte reactividad de los isocianatos y de sus predecesores (tal es el caso del fosgeno), representan un grave riesgo tanto la salud humana como para el medio ambiente. La formación de PUNI se basa en la reacción entre oligómeros de policiclocarbonatos y poliaminas alifáticas o cíclicas. A este tipo de polímeros también se les conoce como Polihidroxiuretano (PHU) debido a que del resultado de la reacción se forman tanto grupos uretano en la columna vertebral como grupos hidroxilo primarios o secundarios en las cadenas laterales, los cuales pueden modificarse posteriormente e incorporar grupos funcionales adicionales.

Aunque existen varias rutas para sintetizar PUNI (Figura 7), el método más estudiado es la poliadición de aminas a carbonatos cíclicos de 5 miembros (CC5), debido a que se puede aplicar de forma directa y evita usar materiales tóxicos como fosgeno, azida de acilo, aziridas, etc. (Sawpan, 2018; Ghasemlou et al., 2019b; Blažek & Datta, 2019, Llevot & Meier, 2019; Zhang et al., 2020; Persaud, 2016; Suryawanshi, Sanap & Wani, 2019).

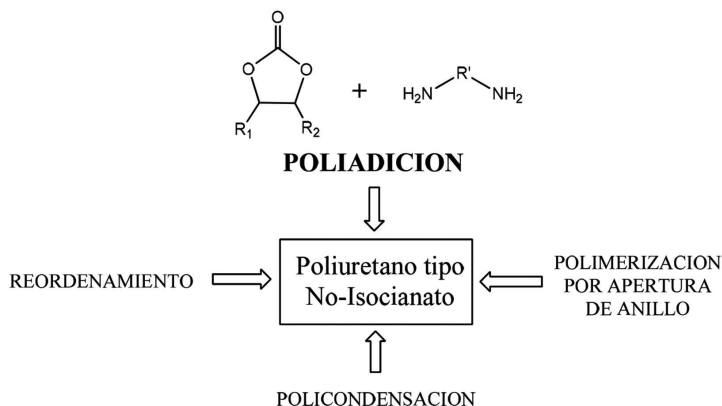


Figura 7. Principales rutas para sintetizar PUNI (Ghasemlou et al., 2019b)

3.1.1 Síntesis de CC5

Mucha atención ha recibido la síntesis de carbonatos cíclicos (CC) como monómeros precursores de PUNI. Los CC poseen algunas propiedades interesantes en término de cuidado al medio ambiente como mínima toxicidad a la salud humana, buena solubilidad, altos puntos de ebullición, tiene capacidad de servir como medio de solvente y reaccionan fácilmente en presencia de aminas, lo cual los hace bastante atractivos para la síntesis de PUNI. Se han obtenido diversos CC que van desde 5 hasta 8 miembros; sin embargo, los CC5 son los más utilizados

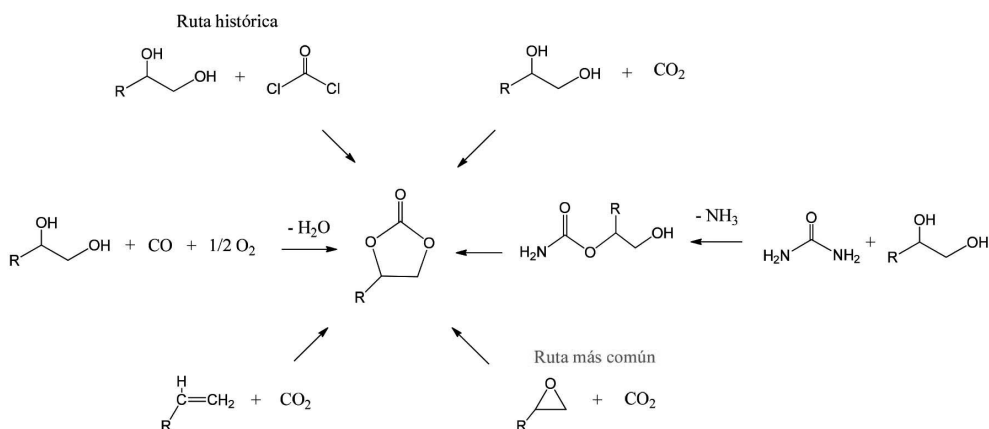


Figura 8. Rutas químicas en la síntesis de CC5 (Carré et al., 2019)

debido a que no intervienen precursores tóxicos como CS_2 , fosgeno, cloroformato de etilo, entre otros disolventes tóxicos. Los CC5 pueden ser sintetizados por diferentes rutas, como se muestra en Figura 8 (González-Martínez, Viguera Santiago & Hernández-López, 2021; Carré et al., 2019; Błażek & Datta, 2019).

3.1.1.1. Síntesis de CC5 a partir de epóxidos y CO_2

El método más seguro y más común para obtener CC5 es la reacción entre CO_2 y éteres cíclicos (epóxidos) en presencia de un catalizador. Sin embargo, la reacción requiere relativamente altas condiciones de operación y un tiempo prologado de reacción para sintetizar los CC5. Se han propuesto varios catalizadores o sistemas de catalizadores que permitan acelerar la reacción. Tradicionalmente, se utiliza bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) debido a que se considera al ion bromo de la sal cuaternaria como un buen grupo saliente. De acuerdo a la Figura 9, el mecanismo de reacción implica la apertura del anillo oxirano debido al ataque nucleofílico del ion bromuro. Posteriormente, se genera el alcóxido correspondiente, el cual promueve un ataque nucleofílico hacia el CO_2 . Para finalizar, el bromo es desplazado por parte del oxianión por lo que se cierra el anillo para generar el respectivo carbonato cíclico. (González-Martínez et al., 2021; Błażek & Datta, 2019; Carré et al., 2019; Zhang et al., 2020).

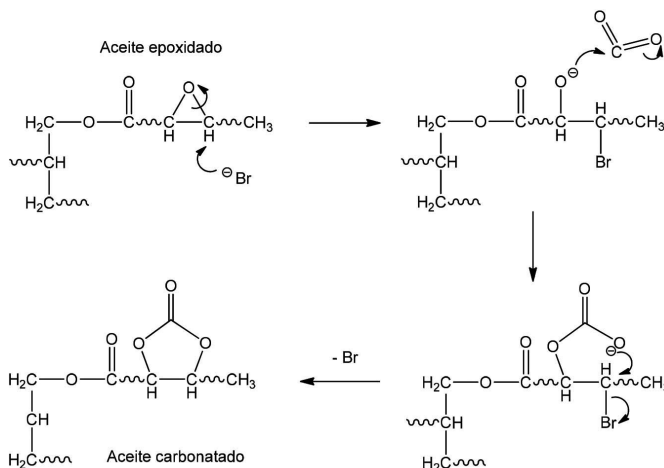


Figura 9. Mecanismo de cicloadición de CO_2 en epóxidos en presencia de TBAB (González-Martínez et al., 2021)

3.1.1.1.1. Carbonatación de Aceite de Linaza Epoxidado

Otra línea de investigación se ha enfocado en optimizar los parámetros operativos para mejorar el rendimiento y la cinética de carbonatación. En la Tabla 4 se muestran algunos resultados reportados en la literatura de la reacción de carbonatación

Aceite	Presión	Temperatura	% Catalizador	% C	% Y	% S	Referencia
ASE	1 atm	120 °C	5 %	87 %	77 %	89 %	(Mazo & Rios, 2013)
ALE	10 bar	140 °C	---	91 %	26.7 %	---	(Bähr & Mühlhaupt, 2012)
ASE	1 atm	110 °C	5 %	94 %	---	---	(Tamami et al., 2004)
AAE	30 bar	140 °C	3.75 %	99.9 %	---	---	(Zhang, Luo, Hou, He & Eli, 2014)
ARE	5 bar	130 °C	5 %	93.4 %	57.7 %	61.7 %	(Guzmán, Echeverri & Rios, 2017)
AAE	6 bar	120 °C	8 %	73 %	---	---	(Zheng, Tolvanen, Taouk, Eränen, Leveneur & Salmi, 2018)
ASE	1 atm	120 °C	5 %	86.7 %	77.4 %	88.6 %	(Mazo & Rios, 2012)
ALE	120 psi	90°C	5%	96 %	95 %	99 %	(González-Martínez et al., 2021)

Abreviaturas: Aceite de Soya Epoxidado (ASE); Aceite de Linaza Epoxidado (ALE); Aceite de Ricino Epoxidado (ARE); Aceite de Algodón Epoxidado (AAE); Conversión (% C); Carbonatación o Rendimiento (% Y); Selectividad (% S)

Tabla 4. Artículos reportados del rendimiento de la reacción de carbonatación de AV mediante TBAB (González-Martínez et al., 2021)

de aceites vegetales epoxidados, utilizando TBAB como catalizador. González-Martínez et al. (2021) llevaron a cabo el estudio sistemático de diferentes variables (temperatura, presión de CO₂ y concentración de TBAB) en el rendimiento de la reacción de carbonatación de Aceite de Linaza Epoxidado (ALE).

Mediante FTIR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN, los autores se dieron seguimiento y caracterizaron los productos finales, llegando a la conclusión de que tanto la temperatura, presión de CO₂ y la concentración de catalizador tienen un efecto importante en el rendimiento de la reacción. Observaron que, si se incrementa la temperatura, se favorece el grado de conversión pero la selectividad disminuye. Por lo que realizaron algunos experimentos adicionales, encontrando que a temperaturas elevadas se generaban tanto iones carboxilo como bromohidrinas, impactando negativamente la selectividad. Respecto a la presión de CO₂, se ve favorecida el rendimiento a presiones mayores, mientras que la selectividad disminuye ligeramente, aunque no se consideró significativo.

Finalmente, incrementar la concentración de TBAB hasta 5 % mejoró significativamente el rendimiento a baja temperatura (90 °C) y presiones mayores (120 psi), obteniendo altos valores de conversión (96 %), carbonatación (95 %) y selectividad (99 %). Hasta el momento no se habían sintetizado aceites vegetales con alto número de carbonatos cíclicos por molécula, por lo que es posible obtener Poliuretanos tipo No-isocianato con mejores propiedades termo-mecánicas que los reportados hasta ahora (González-Martínez et al., 2021).

3.1.2. Reacción de aminólisis

La reacción de aminólisis entre carbonatos cíclicos y diaminas resulta en la formación de polihidroxiuretanos (PHU) con la presencia tanto de un alcohol primario como de un alcohol secundario (Figura 10). Sin embargo, se cree que el producto mayoritario es el β-hidroxiuretano. Además de las ventajas medioambientales ya mencionadas en la sección 3.1, los PHU presentan características adicionales debidas a los grupos hidroxilo formados, a la posibilidad de formar nuevos enlaces intramoleculares y la ausencia de enlaces biuret inestables. En comparación con los PU tradicionales, los PHU o NIPU no son sensibles a la humedad del entorno, tienen mejores propiedades adhesivas; en general, muestran mayor estabilidad térmica y química en presencia de solventes polares. (Pérez-Sena et al., 2018) (Carré et al., 2019; Błażek & Datta, 2019; Mahendran, Aust, Wuzella, Müller & Kandelbauer, 2012).

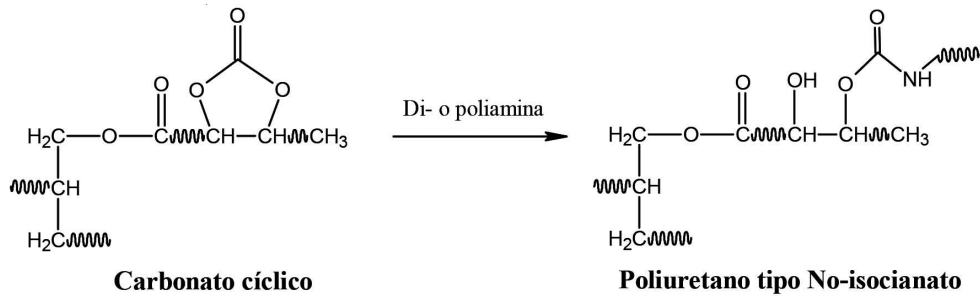


Figura 10. Síntesis de PUNI mediante la reacción de aminólisis (Blažek & Datta, 2019)

3.1.2.1. Parámetros de la reacción

Una de las principales desventajas de la reacción de aminólisis es que se considera como una reacción relativamente lenta debido a la naturaleza estable de los CC. Diversos autores han estudiado el impacto de diferentes parámetros para mejorar la reacción de aminólisis del carbonato cíclico, entre los que destacan: la estructura de las aminas, la composición de los CC y la presencia de sistemas catalíticos.

Las aminas representan un componente importante como agente de curado debido a su reactividad. La reactividad de las aminas está determinada principalmente por la estructura química y por el peso molecular. Se ha encontrado que las aminas de menor peso molecular son más reactivas que las aminas de mayor peso molecular. Diakoumakos y Kotzev (2004), demostraron que la reactividad de las aminas está fuertemente influenciada por su estructura (Figura 11). Diversos autores coinciden en que las aminas primarias son más reactivas a los carbonatos cíclicos que las aminas secundarias. Incluso a temperatura ambiente, tanto las aminas secundarias como las aminas primarias aromáticas no reaccionan. También demostraron que los grupos aceptores de electrones en la posición α y β con respecto al grupo amina, aumentan la reactividad de las aminas. Las aminas primarias unidas a un carbono secundario reaccionan más lento que las aminas primarias unidas a un carbono primario. Además, se ha encontrado que, al aumentar la longitud de la cadena, la reactividad de la amina disminuye. Por lo que la velocidad de reacción está en función de diferentes factores como la estructura química, el grado de nucleofilicidad y del impedimento estérico de la amina (Diakoumakos & Kotzev, 2004; Ghasemlou et al., 2019b; Blažek & Datta, 2019; Cornille, Blain, Auvergne, Andrioletti, Boutevin & Caillol, 2017; Maisonneuve, Lamarzelle, Rix, Grau & Cramail, 2015).

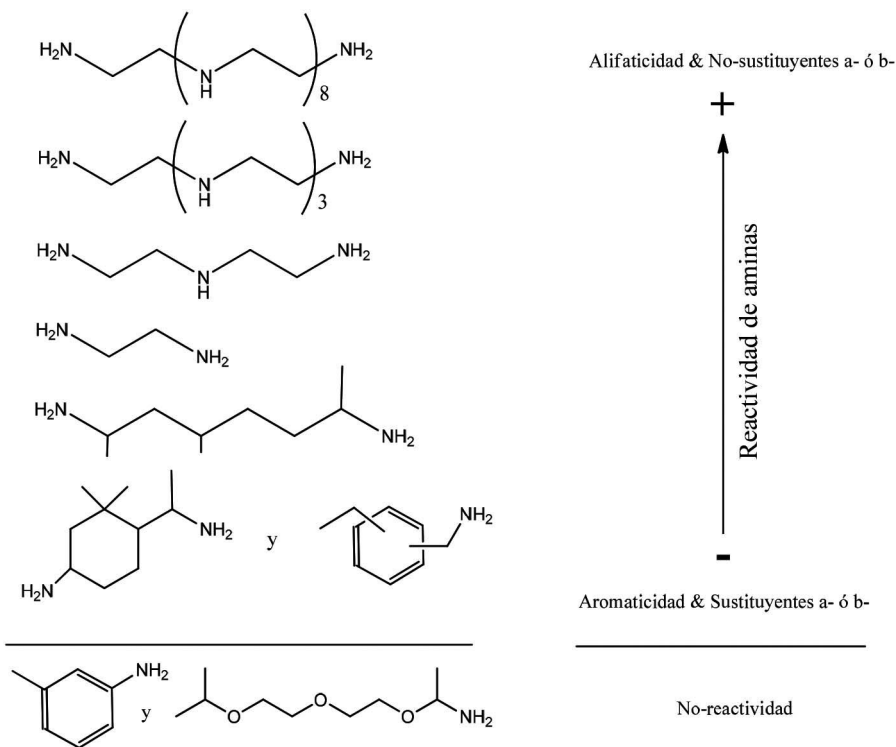


Figura 11. Escala de reactividad de varias aminas (Diakoumakos & Kotzev, 2004)

El tamaño y los sustituyentes de los CC tienen una gran relevancia en la reactividad con aminas. Los CC7 presentan una mayor reactividad que los CC6, y estos a su vez son más reactivos que los CC5 debido a que existe una mayor fuerza de tensión del anillo al aumentar el número de miembros en el CC. Por otra parte, varios estudios han demostrado que los sustituyentes donadores de electrones no favorecen la apertura del anillo por parte de las aminas; mientras que los sustituyentes captadores de electrones aumentan la electrofilicidad del carbonilo, mejorando la velocidad de reacción con aminas. Sin embargo, se pueden fomentar la amidificación en el grupo éster, generando subproductos y disminuyendo el peso molecular. A pesar de que los CC5 por carbonatación directa de epóxidos son los menos reactivos, también son los más seguros y fáciles de sintetizar (Carré et al., 2019; Cornille, Blain et al., 2017; Mahendran et al., 2012; Maisonneuve et al., 2015).

Si la reactividad es baja a temperatura ambiente, la reacción de apertura de los CC por las aminas se puede acelerar mediante el uso de catalizadores y

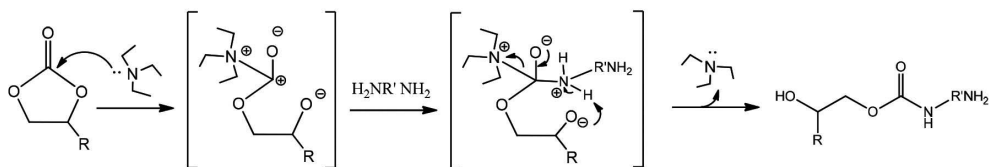


Figura 12. Mecanismo de la activación de CC con trietilamina (Maisonneuve et al., 2015)

así evitar la generación subproductos que se forman cuando se realiza la reacción a temperaturas elevadas. En la literatura, los principales catalizadores que se han estudiado en la aminólisis se clasifican en orgánicos (piperazina, trietilamina, piridina, guanidinas, etc), sales (metal alcalino, cuaternaria de amonio, a base de litio) y organometálicos (a base de zinc, cromo, estaño, ligantes). La activación del monómero se puede realizar mediante la adición de ácidos débiles para incrementar la electrofilia del CC o agregar aditivos para incrementar la nucleofilicidad de las aminas. También se usan bases de Lewis para atacar al carbonilo del CC y ser buen grupo saliente, como ocurre en el mecanismo usando trietilamina como catalizador (Figura 12) (Maisonneuve et al., 2015; Carré et al., 2019; Cornille, Auvergne, Figovsky, Boutevin & Caillol, 2017).

3.1.2.2. Caracterización de PUNI

Existen diversas técnicas para caracterizar los Poliuretanos tipo no-isocianato, de acuerdo a la propiedad físico-química de interés.

3.1.2.2.1. FT-IR

La técnica espectroscópica FT-IR se ha usado tanto para estudiar los cambios estructurales del polímero como para monitorear, en tiempo real, el cambio en la composición química durante la síntesis de PUNI. Como ejemplo, se realizó la reacción entre Aceite de Linaza Carbonatado (ALC) y etanodiamina (EDA) para demostrar la formación de enlaces hidroxiuretano y la apertura del carbonato cíclico. En la Figura 13, se muestra el espectro FT-IR de la reacción isotérmica ALV-EDA a diferentes tiempos de reacción (0, 1, 3 y 5 h). Se observó que, al avanzar la reacción, la señal a 1804 cm^{-1} , correspondiente al

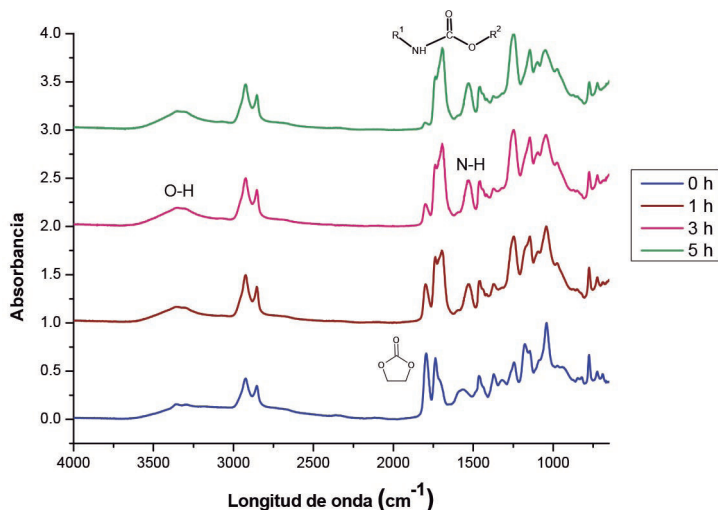


Figura 13. Espectro FT-IR de PUNI formado entre ALC-EDA a 60 °C y proporción 1:1.

carbonilo del carbonato cíclico, disminuye continuamente. Además, aparecen nuevas bandas a 1704 y 1545 cm^{-1} asignadas a enlaces uretano, así como una banda ancha a 3332 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilo. Estas señales confirman la conversión de carbonatos cíclicos en enlaces β -hidroxiuretanos, lo cual concuerda con los resultados reportados por diversos autores (Mahendran et al., 2012; Tamami, Sohn & Wilkes, 2004; Li, Zhao, Yan, Wang, Kang, Wang et al., 2008).

3.1.2.2.2. DSC-TGA

Uno de los principales usos de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los materiales. En general, los poliuretanos presentan varias etapas de transición vítrea, las cuales se relacionan con la separación de microfases en segmentos tanto blandos como duros. A menudo, valores bajos de T_g se relacionan con los segmentos blandos, mientras que los segmentos duros presentan valores altos de T_g . Esta separación de las microfases está en función de los enlaces hidrógeno y de la composición del polímero. Blazek et al. (2020), determinó que la presencia de cadenas alifáticas largas y flexibles en la estructura de PUNI genera valores bajos de T_g (Błażek, Kasprzyk & Datta, 2020; Zhang et al., 2020).

La estabilidad térmica de los PUNI se estudia mediante Termogravimetría (TGA). En la Figura 14 se muestra un termograma típico TGA. Poussard, Mariage, Grignard, Detrembleur, Jérôme, Calberg et al. (2016) estudiaron la formación de PUNI a partir de Aceite de soya carbonatado (ASC) con diaminobutano (BDA), diaminopentano (PDA) y amino-telequímica (oligoamidas). Observaron que la estabilidad térmica de los PUNI usando BDA o PDA fue mucho menor con respecto a los polímeros compuestos por la oligoamida, de acuerdo a los valores de Temperatura al 95 % de masa residual ($T_{95\%w\%}$) y a la Temperatura máxima de degradación ($T_{d,máx}$), la cual fue de más de 100 °C de diferencia. De las curvas determinaron que entre 0-150 °C existe una ligera pérdida de masa debido a moléculas de agua residual o ligada. Posteriormente, la descomposición térmica de los PUNI inicia a partir de 200 °C hasta 350 °C, las cuales se pueden atribuir a la degradación de los enlaces uretano (enlaces éster). Finalmente, se descomponen las cadenas carbonatadas a partir de los 400 °C. Los autores recalcaron que todo los PUNI obtenidos mostraron una mejor estabilidad térmica que los poliuretanos convencionales debido a la presencia de grupos B-hidroxiuretanos, los cuales forman enlaces hidrógeno y fuerzas intra e intermoleculares (Mahendran, Wuzella, Aust & Müller, 2014; Pérez-Sena, Cai, Kebir, Vernières-Hassimi, Serra, Salmi et al., 2018; Carré, Bonnet & Avérous, 2014; Poussard et al., 2016).

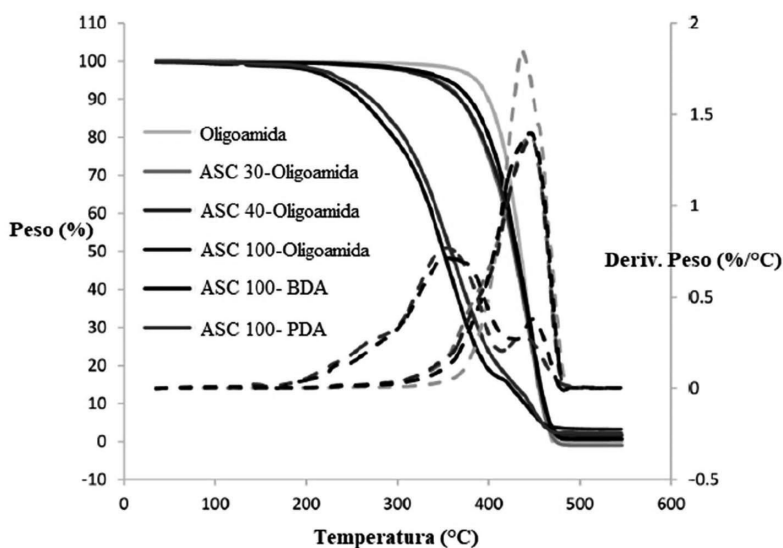


Figura 14. Termogramas y termogramas derivados de la mezcla basada en ASC/BDA, PDA y oligoamida (diferentes proporciones) (Poussard et al., 2016)

3.1.2.2.3. Reología

Las pruebas reológicas en muestras de PUNI se han realizado para obtener información acerca de la cinética de la evolución de las microestructuras de la resina durante el curado. Mahendran et al. (2012), realizó estudios del comportamiento reológico de muestras de PUNI compuestas entre Aceite de linaza carbonatado (ALC) y fenalcamina (FNA).

En la Figura 15 se muestran el efecto del tiempo oscilatorio en el módulo de pérdida (G'') y almacenamiento (G'), los cuales están relacionado con la parte viscosa y elástica del material, respectivamente. Al inicio de la reacción, observaron que el material se encuentra en la etapa viscosa debido a que el módulo viscoso tenía valores mayores que el módulo elástico. Posteriormente, conforme el tiempo de reacción avanza, los valores tanto de G' como de G'' se incrementan debido al entrecruzamiento del polímero. Sin embargo, el módulo elástico aumenta con mayor velocidad que el viscoso, evidenciando que el material es elástico por naturaleza. El tiempo requerido para que un material líquido forme un gel bajo condiciones específicas de temperatura se le conoce como tiempo de gelificación, el cual se obtiene cuando se cruzan las líneas de los módulos G' y G'' . De la Figura 15, fue evidente que al aumentar la temperatura de curado, el tiempo

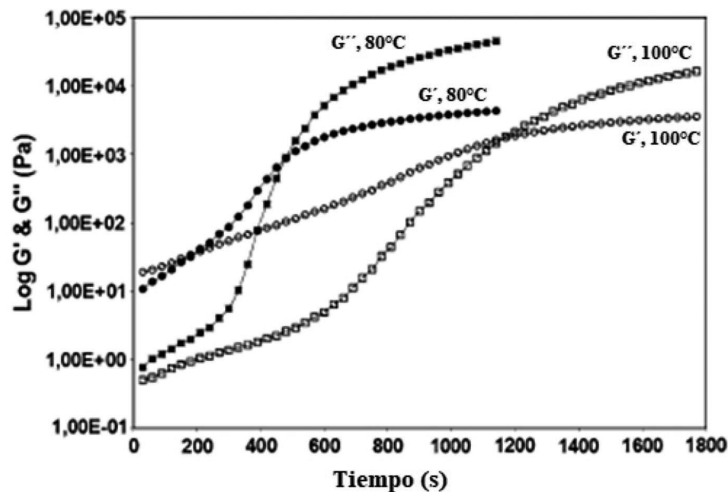


Figura 15. Módulo elástico G' y viscoso G'' de la mezcla ALC/FNA durante la polimerización a 80 y 100°C (Mahendran et al., 2012)

de gelificación era menor por lo que se ve beneficiada la reacción (Mahendran et al., 2012; Carré et al., 2014; Carrera, Cuadri, García-Morales & Partal, 2014).

3.1.2.2.4. Pruebas mecánicas

Las propiedades mecánicas de los PUNI se pueden medir mediante pruebas de tracción, como la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura, módulo de tensión, etc. En la Tabla 5 se muestran los resultados de pruebas de tracción de PUNI reportadas en la literatura. Se han usado diaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas a diferentes relaciones (aceite carbonatado/diamina), encontrando que una relación equimolar proporciona los mejores resultados debido a una mayor densidad de reticulación. Cuando las proporciones no son equimolares, la polimerización es incompleta o por el contrario se promueve la formación de subproductos (grupos amida) (Javni, Doo & Petrović, 2008; Liu, Wu, Huo, Jin & Kong, 2017).

En el caso de las diaminas alifáticas, se observa una disminución de la dureza y a la resistencia a la tracción (contrario al aumento en el alargamiento a la ruptura) cuando aumenta el tamaño de la diamina (longitud de la cadena) debido a la flexibilidad que presentan este tipo de PUNI. Sin embargo, al usar una amina cíclica (Isoforondiamina) como agente de curado se obtienen PUNI con mayor dureza (módulo de tensión), menor resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura debido a que la amina cíclica disminuye la movilidad del polímero, generando estructuras más rígidas. (Zhang et al., 2020; Datta & Włoch, 2016).

Por otra parte, los PUNI obtenidos a partir de aceites vegetales con mayor contenido de carbonatos, como es el caso del aceite de linaza, muestran valores mayores en el módulo de tensión y fuerza de tensión; además, de una disminución en el alargamiento a la ruptura debido a que se presenta mayor grado de reticulación (menor movilidad estructural) (Tamami et al., 2004; Li et al., 2008; Bähr & Mülhaupt, 2012; Javni et al., 2008; Liu et al., 2017; Zhang et al., 2020; Datta & Włoch, 2016).

4. Avances recientes en la aplicación de PU

En los últimos años, se han realizado muchas investigaciones para producir PU, a partir de fuentes renovables como aceites vegetales, lignina, almidón entre otros, con aplicaciones en adhesivos, espumas, recubrimientos, entre otros. Se han sin-

Tipo de aceite	Tipo de Diamina	Módulo de tensión	Fuerza de tensión	Alargamiento a la ruptura	Referencia
Aceite de soya carbonatado	Etilendiamina (EDA)	---	0.82	140	(Tamami et al., 2004)
	Hexametilen-diamina (HMA)	---	0.33	170	
	Tris (2-aminoetil) amina	---	1.50	70	
Aceite de soya carbonatado	EDA	83	5.77	90	(Javni et al., 2008)
	HMA	47	3.80	189	
	Butilendiamina (BDA)	59	4.71	131	
Aceite de soya carbonatado	EDA	84	4.56	207	(Li et al., 2008)
Aceite de soya carbonatado	EDA	4	6	240	(Bähr & Mülhaupt, 2012)
	BDA	2	2	310	
	Isoforondiamina	20	5	200	
Aceite de linaza carbonatado	EDA	180	18	57	
	BDA	300	17	84	
	Isoforondiamina	1460	10	1	

Tabla 5. Propiedades de PUNI obtenidos a partir de una proporción equimolar Aceite Carbonatado y algunas diaminas (Miloslavskij, Gotlib, Figsosky & Pashin, 2014)

tetizado WPU con carácter catiónico biobasados utilizando aceite de ricino y dietanolamina, los cuales mostraron mejora en la estabilidad de almacenamiento y propiedades antibacterianas. Por lo que podrían ser usados en instrumentos médicos, pintura para control bacteriano, envasado de alimentos, entre otros. Del aceite de ricino también se han generado WPU aniónicos a partir de ácido dimetil

propiónico con aceptable resistencia a la tracción, siendo potencialmente útiles como revestimiento de pieles y tintas (Sawpan, 2018).

Se desarrolló un recubrimiento de Poliuretano obtenido de ácido poliláctico y butenólido. El polímero mostró excelentes propiedades adhesivas sobre sustratos epóxicos. Además, de compatibilidad con agua marina al degradarse hidrolíticamente. En las pruebas de campo marino, el PU exhibió buena capacidad anti incrustante con capacidad de renovación de la superficie debido a que el PU actúa como portador de butenólido, la cual se libera de forma controlada. Se trata de un revestimiento de alto rendimiento anti incrustante con aplicaciones, principalmente en la industria marina (Pan, Xie, Chiang, Peng, Qian, Ma et al., 2020).

Los PUF biobasados tienen aplicaciones como materiales aislantes tanto térmicos como de sonido. Además, los PUF blandos incluyen aplicaciones en la industria textil, de empaque, automotriz, militar, médico, aeronáutico, etc. Respecto a los PUF rígidos debido a baja conductividad térmica, alta relación resistencia/peso y buenas propiedades retardantes de llama se han utilizado en la construcción y en la industria, principalmente en sistemas de refrigeración, aislamiento de tanques y reactores, tuberías, intercambiadores de calor, entre otros (Singh et al., 2020).

Como se menciono anteriormente, una de las principales aplicaciones de los PU biobasados es la producción de recubrimientos o adhesivos, debido a la composición flexible, lo que lo que los han convertido en materiales con amplias aplicaciones. En general, debido a su versatilidad se han realizado diversas investigaciones en los últimos años sobre la síntesis de PU a partir de fuentes renovables, principalmente de aceites vegetales, como los que se encuentran resumidas en la Tabla 6, así como sus posibles aplicaciones prácticas (Noreen et al., 2016; Tenorio-Alfonso et al., 2020).

A nivel comercial, diversas empresas trasnacionales han desarrollado PU a partir de recursos biobasados. BAYER sintetizó el polímero Baydur[®], los cuales son espumas de PU tanto rígidas como flexibles, teniendo como base aceite de soya. La empresa DOW CHEMICAL, también produjo un polioliol biobasados para obtención de PU derivados de aceite de soya llamado Renuva[™], con aplicaciones en espumas flexibles, adhesivos, recubrimientos, elastómeros, etc. Lupranol[®] es comercializado por BASF que es una espuma rígida a base de aceite de ricino, utilizada principalmente para colchones. DUPONT desarrolló el polioliol CerenoI[™] a partir de la fermentación de glucosa del maíz. Otras empresas como HOBUM

Composición de la matriz de PU	Aplicaciones potenciales
PU a partir de polioles derivados de aceites vegetales	Recubrimientos de alto peso molecular
Resina epoxi sulfonada modificada con PU a base de aceite vegetal y nanocompuestos de arcilla	Materiales para recubrimientos avanzados
Recubrimiento metalohíbrido de poliéster-uretano derivado de polirol de aceite vegetal	Recubrimientos con propiedades autoesterilizantes y antibacterianos
PU reforzados con nanofibras de celulosa	Recubrimientos de alto contenido de sólidos con altas propiedades mecánicas
PU a base de ácidos grasos	Películas y recubrimientos transparentes
WPU a base de aceite de Jatropha	Revestimiento de madera
Híbrido de WPU y gelatina	Recubrimientos biodegradables
PU a base de aceite de ricino y siloxano	Recubrimientos hidrofóbicos con alta estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas.
PU a base de aceite de soja funcionalizados con sales cuaternarias de amonio	Revestimiento con capacidad antibacteriana para aplicaciones biomédicas.
Polioles a base de aceite de canola	Recubrimientos con estabilidad hidrolítica y resistentes a condiciones alcalinas
PU a base aceite de linaza con nanocompuestos de tetraetoxortosilano y sílice pirógena	Revestimiento resistente a la corrosión
PU a base de cardanol	Recubrimientos resistentes a la corrosión en acero

Tabla 6. PU biobasados reportados y aplicaciones potenciales como recubrimientos (Noreen, Zia, Zuber, Tabasum & Zaboora, 2016)

OLEOCHEMICALS, URETHANE SOY SYSTEMS, ROQUETTE, BIOBASED TECHNOLOGIES, COGNIS, OLEON y MITSUI también han desarrollado una gama de monómeros para producir PU a partir de monosacáridos, ácidos grasos y aceites vegetales (girasol, colza, linaza, soya, ricinco) (Desroches, Escouvois, Auvergne, Caillol & Boutevin, 2012).

El incremento en el interés por utilizar PUNI como recubrimientos es debido a que presentan propiedades anticorrosivas, de adhesión y resistencia comparables a los PU tradicionales. La empresa Hybrid Coat Technologies Inc. desarrolló un recubrimiento sin la necesidad de isocianatos que presentó excelente capacidad de resistencia a la corrosión y mejor durabilidad a largo plazo que otros recubrimientos. Debido a la presencia de grupos hidroxilo en la posición β en los PUNI, se han obtenido recubrimientos con buenas propiedades mecánicas y adhesivas sobre sustratos de madera, vidrio y aluminio. También se han generado espumas rígidas de PUNI a base de tanino-glucosa que mostraron propiedades de absorción de agua e ignífugas (resistencia al fuego). Una de las aplicaciones más interesantes es en el área biomédica debido a su biocompatibilidad, nula toxicidad y sostenibilidad. Hidrogeles de PUNI se han sintetizado para administración de fármacos (nanocápsulas de PUNI con liberación controlada), ingeniería de tejidos, vendajes, etc. Se han obtenido nanocápsulas de PUNI con liberación controlada del bioactivo (Khatoon, Iqbal, Irfan, Darda & Rawat, 2021).

5. Conclusiones y panorama

La producción de PU biobasados derivados de fuentes naturales como plantas, polisacáridos, celulosa, aceites vegetales, entre otros, son una alternativa muy interesante debido a la disminución de materias primas no renovables, siendo las grasas y aceites vegetales una de las fuentes más estudiadas para producir monómeros debido a sus ventajas económicas y naturaleza ecoamigable. Diversas metodologías se han desarrollado para sintetizar poliols, con el objetivo de mejorar las propiedades termo-mecánicas de los PU. Se han reportado PU biobasados con buenas propiedades de adherencia, brillo, dureza y flexibilidad, que han sido utilizados principalmente como recubrimientos, espumas, adhesivos, etc. Además, representan una solución a futuro para industrias como la automotriz, militar, naval, biomédica, farmacéutica, textil, de empaque, papel, entre otras. Sin embargo, los PU todavía se ven afectados por el uso de algunos reactivos tóxicos. Un paso más adelante en la producción de PU ecoamigables es el desarrollo de tecnologías sin la necesidad de

usar materias tóxicas como isocianatos y/o fósgeno. Tanto los PUNI obtenidos a través de la reacción de aminólisis de carbonatos cíclicos como los PUNI híbridos representan una buena alternativa. A pesar de los estudios que se han realizado para asemejar las propiedades de los PU biobasados con las de los PU convencionales, aún se requiere seguir desarrollando tecnologías para producir PU biobasados más rentables, con mejores propiedades y con más áreas de aplicación.

Agradecimientos

A CONACYT por la beca proporcionada al estudiante (701376). Al Proyecto CONACyT Ciencia Básica A1-S-33899, registro ante Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la UAEM 4945/2019C y 4965/2020CIB.

Referencias

- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvavaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Advances*, 6(115), 114453-114482. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- Bähr, M., & Mülhaupt, R. (2012). Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion. *Green Chemistry*, 14, 483-489. <https://doi.org/10.1039/c2gc16230j>
- Blažek, K., & Datta, J. (2019). Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(3), 173-211. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1537741>
- Blažek, K., Kasprzyk, P., & Datta, J. (2020). Diamine derivatives of dimerized fatty acids and bio-based polyether polyol as sustainable platforms for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Polymer*, 205, 122768. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122768>
- Carré, C., Bonnet, L., & Avérous, L. (2014). Original biobased nonisocyanate polyurethanes: Solvent- and catalyst-free synthesis, thermal properties and rheological behaviour. *RSC Advances*, 4(96), 54018-54025. <https://doi.org/10.1039/c4ra09794g>

- Carré, C., Ecochard, Y., Caillol, S., & Avérous, L. (2019). From the Synthesis of Biobased Cyclic Carbonate to Polyhydroxyurethanes: A Promising Route towards Renewable Non-Isocyanate Polyurethanes. *ChemSusChem*, 12(15), 3410-3430. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900737>
- Carrera, V., Cuadri, A. A., García-Morales, M., & Partal, P. (2014). Influence of the prepolymer molecular weight and free isocyanate content on the rheology of polyurethane modified bitumens. *European Polymer Journal*, 57, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.013>
- Chattopadhyay, D. K., & Raju, K. V. S. N. (2007). Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32(3), 352-418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>
- Cornille, A., Auvergne, R., Figovsky, O., Boutevin, B., & Caillol, S. (2017). A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. In *European Polymer Journal*, 87, 535-552. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027>
- Cornille, A., Blain, M., Auvergne, R., Andrioletti, B., Boutevin, B., & Caillol, S. (2017). A study of cyclic carbonate aminolysis at room temperature: Effect of cyclic carbonate structures and solvents on polyhydroxyurethane synthesis. *Polymer Chemistry*, 8, 592-604. <https://doi.org/10.1039/c6py01854h>
- Datta, J., & Włoch, M. (2016). Progress in non-isocyanate polyurethanes synthesized from cyclic carbonate intermediates and di- or polyamines in the context of structure-properties relationship and from an environmental point of view. *Polymer Bulletin*, 73(5), 1459-1496. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1546-6>
- Dehonor Márquez, E., Nieto Alarcón, J. F., Viguera Santiago, E., & Hernández López, S. (2018). Effective and Fast Epoxidation Reaction of Linseed Oil Using 50 wt% Hydrogen Peroxyde. *American Journal of Chemistry*, 8(5), 99-106.
- Desroches, M., Escouvois, M., Auvergne, R., Caillol, S., & Boutevin, B. (2012). From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products. In *Polymer Reviews*, 52(1), 38-79. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>

- Diakoumakos, C. D., & Kotzev, D. L. (2004). Non-isocyanate-based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins. *Macromolecular Symposia*, 216, 37-46. <https://doi.org/10.1002/masy.200451205>
- Gadhve, R. V., Mahanwar, P. A., & Gadekar, P. T. (2017). Bio-Renewable Sources for Synthesis of Eco-Friendly Polyurethane Adhesives—Review. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 07(04), 57-75. <https://doi.org/10.4236/ojchem.2017.74005>
- Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E. P., & Adhikari, B. (2019a). Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of non-isocyanate polyurethanes: A review. *European Polymer Journal*, 118, 668-684. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.032>
- Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E. P., & Adhikari, B. (2019b). Polyurethanes from seed oil-based polyols: A review of synthesis, mechanical and thermal properties. *Industrial Crops and Products*, 142(July), 111841. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111841>
- González-Martínez, D. A., Viguera-Santiago, E., Hernández-López, S. (2021). Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide. *Polymers*, 13(6), 852. <https://doi.org/10.3390/polym13060852>
- Guzmán, A. F., Echeverri, D. A., & Rios, L. A. (2017). Carbonation of epoxidized castor oil: a new bio-based building block for the chemical industry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(5), 1104-1110. <https://doi.org/10.1002/jctb.5104>
- Honarkar, H. (2018). Waterborne polyurethanes: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(4), 507-516. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1327818>
- Javni, I., Doo, P. H., & Petrović, Z. S. (2008). Soy-based polyurethanes by non-isocyanate route. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(6), 3867-3875. <https://doi.org/10.1002/app.27995>

- Khatoon, H., Iqbal, S., Irfan, M., Darda, A., & Rawat, N. K. (2021). A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. *Progress in Organic Coatings*, 154(February), 106124. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106124>
- Li, Z., Zhao, Y., Yan, S., Wang, X., Kang, M., Wang, J. et al. (2008). Catalytic synthesis of carbonated soybean oil. *Catalysis Letters*, 123, 246-251. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9414-8>
- Liu, G., Wu, G., Huo, S., Jin, C., & Kong, Z. (2017). Synthesis and properties of non-isocyanate polyurethane coatings derived from cyclic carbonate-functionalized polysiloxanes. *Progress in Organic Coatings*, 112(16), 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.013>
- Llevot, A., & Meier, M. (2019). Perspective: green polyurethane synthesis for coating applications. *Polymer International*, 68(5), 826-831. <https://doi.org/10.1002/pi.5655>
- Mahendran, A. R., Aust, N., Wuzella, G., Müller, U., & Kandelbauer, A. (2012). Bio-Based Non-Isocyanate Urethane Derived from Plant Oil. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(4), 926-931. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0491-9>
- Mahendran, A. R., Wuzella, G., Aust, N., & Müller, U. (2014). Synthesis, characterization, and properties of isocyanate-free urethane coatings from renewable resources. *Journal of Coatings Technology Research*, 11, 329-339. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9531-1>
- Maisonneuve, L., Lamarzelle, O., Rix, E., Grau, E., & Cramail, H. (2015). Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chemical Reviews*, 115(22), 12407-12439. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00355>
- Mazo, P. C., & Rios, L. A. (2012). Improved synthesis of carbonated vegetable oils using microwaves. *Chemical Engineering Journal*, 210, 333-338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.099>
- Mazo, P., & Rios, L. (2013). Carbonation of epoxidized soybean oil improved by the addition of water. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(5), 725-730. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2214-3>

- Miloslavskiy, D., Gotlib, E., Figovsky, O., & Pashin, D. (2014). Cyclic Carbonates Based on Vegetable Oils. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 27, 20-29. <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.27.20>
- Nieto-Alarcón, Viguera-Santiago, E., Hernández-López, S. (2021). *Determination of the Number of Epoxides Groups by FTIR-ATR and Its Correlation with ¹H NMR, in Epoxidized Linseed Oil*, 11(1), 1-8.
- Noreen, A., Zia, K. M., Zuber, M., Tabasum, S., & Zahoor, A. F. (2016). Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. In *Progress in Organic Coatings*, 91, 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018>
- Pan, J., Xie, Q., Chiang, H., Peng, Q., Qian, P. Y., Ma, C. et al. (2020). “From the Nature for the Nature”: An Eco-Friendly Antifouling Coating Consisting of Poly(lactic acid)-Based Polyurethane and Natural Antifoulant. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(3), 1671-1678. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06917>
- Panda, S. S., Panda, B. P., Nayak, S. K., & Mohanty, S. (2018). A Review on Waterborne Thermosetting Polyurethane Coatings Based on Castor Oil: Synthesis, Characterization, and Application. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 57(6), 500-522. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1275681>
- Pérez-Sena, W. Y., Cai, X., Kebir, N., Vernières-Hassimi, L., Serra, C., Salmi, T. et al. (2018). Aminolysis of cyclic-carbonate vegetable oils as a non-isocyanate route for the synthesis of polyurethane: A kinetic and thermal study. *Chemical Engineering Journal*, 346(15), 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.028>
- Persaud, A. A. (2016). *Bio-based Polymers from Epoxidized Vegetable Oils Modified by Metathesis*. September, 1-137.
- Petrovic, Z. S. (2008). Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews*, 48(1), 109-155. <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>

- Poussard, L., Mariage, J., Grignard, B., Detrembleur, C., Jérôme, C., Calberg, C. et al. (2016). Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics. *Macromolecules*, 49(6), 2162-2171. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02467>
- Sawpan, M. A. (2018). Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. In *Journal of Polymer Research*, 25(184). <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1578-3>
- Sharma, V., & Kundu, P. P. (2006). Addition polymers from natural oils-A review. *Progress in Polymer Science*, 31(11), 983-1008. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.09.003>
- Sheikhy, H., Shahidzadeh, M., Ramezanzadeh, B., & Noroozi, F. (2013). Studying the effects of chain extenders chemical structures on the adhesion and mechanical properties of a polyurethane adhesive. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1949-1955. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.008>
- Singh, I., Samal, S. K., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2020). Recent Advancement in Plant Oil Derived Polyol-Based Polyurethane Foam for Future Perspective: A Review. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122(3), 1900225. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900225>
- Suryawanshi, Y., Sanap, P., & Wani, V. (2019). Advances in the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Polymer Bulletin*, 76(6), 3233-3246. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2531-7>
- Tamami, B., Sohn, S., & Wilkes, G. L. (2004). *Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks*, 92(2), 883-891. <https://doi.org/10.1002/app.20049>
- Tenorio-Alfonso, A., Sánchez, M. C., & Franco, J. M. (2020). A Review of the Sustainable Approaches in the Production of Bio-based Polyurethanes and Their Applications in the Adhesive Field. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(3), 749-774. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01659-1>

- Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., & Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, 71, 91-143. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>
- Zhang, C., Wang, H., & Zhou, Q. (2020). Waterborne isocyanate-free polyurethane epoxy hybrid coatings synthesized from sustainable fatty acid diamine. *Green Chemistry*, 22(4), 1329-1337. <https://doi.org/10.1039/c9gc03335a>
- Zhang, J., Tang, J. J., & Zhang, J. X. (2015). Polyols prepared from ring-opening epoxidized soybean oil by a castor oil-based fatty diol. *International Journal of Polymer Science*, 529235. <https://doi.org/10.1155/2015/529235>
- Zhang, L., Luo, Y., Hou, Z., He, Z., & Eli, W. (2014). Synthesis of carbonated cotton seed oil and its application as lubricating base oil. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), 143-150. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2358-1>
- Zheng, J. L., Tolvanen, P., Taouk, B., Eränen, K., Leveneur, S., & Salmi, T. (2018). Synthesis of carbonated vegetable oils: Investigation of microwave effect in a pressurized continuous-flow recycle batch reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 132, 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.037>

MATERIALES COMPUESTOS Y LA TECNOLOGÍA DE IMPRESIÓN 3D EN LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES INTELIGENTES

**Irna Zukeyt Garduño Jaimes¹, Gonzalo Martínez Barrera^{2*},
Enrique Viguera Santiago², Julián Cruz Olivares³**

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esquina Paseo Tollocan S/N, 50180 Toluca, México.

²Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano 50200, México.

³Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esq. Paseo Tollocan S/N. 50120. Toluca, Estado de México, México.

zukeyt@yahoo.com.mx, gonzomartinez02@yahoo.com.mx, enriqueviguera@yahoo.com.mx, jcruzolivares@gmail.com

<https://doi.org/10.3926/oms.409.03>

Garduño Jaimes, I. Z., Martínez Barrera, G., Viguera Santiago, E., & Cruz Olivares, J. (2022). Materiales compuestos y la tecnología de impresión 3D en la producción de materiales inteligentes. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 69-94). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

Durante mucho tiempo las disciplinas del conocimiento fueron muy marcadas en cuanto a sus límites, como la Ciencia de Materiales y la Tecnología, sin embargo, los recientes avances científicos han cambiado este paradigma. La Ciencia de Materiales ha aportado el conocimiento de las propiedades de los materiales, mientras que la tecnología de impresión en 3D ha permitido darle forma a un nuevo objeto, esto se conoce ahora como impresión en 4D. Estos objetos, además de ser amigables con el medio ambiente, son capaces de transformarse cuando interactúan con el entorno, sin la necesidad de la participación del ser humano, por ejemplo, tejidos que cambian de color con la luz, superficies que cambian su permeabilidad con la humedad, objetos que modifican su forma ante la temperatura o materiales que aumentan su resistencia al ser sometidos a fuerzas externas. Este capítulo se divide en tres secciones, en la primera denominada Introducción se plantea el panorama global de la impresión en 3D y 4D; en la segunda se lleva a cabo la revisión del estado de arte de la impresión en 3D y 4D y los avances logrados en la Ciencia de Materiales. Finalmente, en la última se muestran los avances de la investigación sobre este tema del grupo de investigación en Materiales Compuestos de la Facultad de Química en la Universidad Autónoma del Estado de México.

Palabras clave

Materiales compuestos verdes, impresión 3D, materiales inteligentes, impresión 4D.

1. Introducción

La impresión en 3D, es un proceso cada vez más conocido y usado, no sólo en el ámbito de la manufactura sino en diversas áreas de conocimiento. La impresión en 3D es un proceso para construir objetos físicos en tres dimensiones a partir de modelos digitales, mediante la deposición sucesiva de capa por capa de materiales, como plástico, metal, cerámica y células vivas (Bhatia & Ramadurai, 2017). El concepto de impresión en 3D fue propuesto por primera vez por Charles W. Hull, en la década de 1980, utilizando estereolitografía para hacer objetos de polímero. En la actualidad existen diversas tecnologías de impresión en 3D, así como una inmensa gama de materiales y de impresoras.

La tecnología de impresión 3D y la Ciencia en Materiales, han dado origen a los términos “materiales avanzados inteligentes” e “impresión en 4D”. Estos materiales pueden transformarse de forma preprogramada en respuesta a un estímulo externo. La transformación depende de las propiedades estructurales del material (Figura 1).

Las tres dimensiones se refieren al volumen del material y la cuarta dimensión (4D) al tiempo empleado. Las estructuras auto-transformables se aplican en los sectores médico, de defensa y aeroespacial (paneles solares desplegados y antenas). El uso de materiales con memoria de forma en la fabricación aditiva ha ido en aumento; siendo una de las diez tendencias más prometedoras en el crecimiento sostenible (Liu, Du, Liu & Leng, 2014; Aïssa, Therriault, Haddad & Jamroz, 2012). La principal ventaja de la impresión en 3D y 4D, principalmente

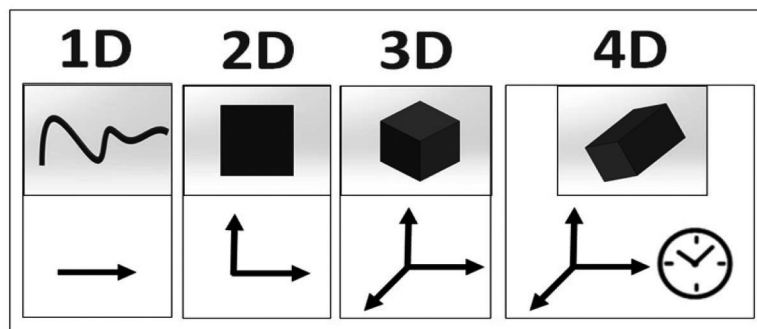


Figura 1. Dimensiones 1D, 2D, 3D y 4D de impresión

en la fabricación aditiva, ha sido la reducción del costo de los objetos imprimibles y del tiempo de diseño e impresión, así como la mejora del rendimiento. Esto ha permitido la creación rápida de prototipos y mayor investigación de materiales compuestos amigables con el medio ambiente.

La tecnología de impresión en 3D ha ido mejorando la impresión con polímeros y metales, ha avanzado en la fabricación aditiva y disminuido los tiempos de impresión. Más aun, actualmente lleva a cabo estudios para el mejoramiento de la superficie y la optimización del control de la impresión (Muzaffar, Ahamed, Deshmukh, Faisal & Pasha, 2018; Deshmukh, Ahamed, Deshmukh, Sadasivuni, Ponnamma, Pasha et al., 2017). Con la llegada de la impresión en 3D y 4D, la fabricación aditiva ha facilitado la producción en diferentes aéreas, como la industria del automóvil, la ingeniería biomédica y la joyería. En los sectores farmacéuticos y de la salud ha sido más prominente, debido a su aplicabilidad. En odontología y ortopedia se ha utilizado para prótesis, mediante el proceso de sinterización selectiva por láser (Gentile, Greco & Larobina, 2013).

El proceso de impresión en 3D y 4D comienza con el uso de un archivo de diseño asistido por computadora (CAD), en el cual se seleccionan las dimensiones y formas que tendrá el objeto. Posteriormente un software traducirá estas formas a un código en el lenguaje de la impresora para formar la figura. La impresión en 4D permite combinar sensores inteligentes, estructuras de auto-ensamblaje, robóticas y materiales, a través de métodos novedosos. La síntesis y caracterización del material con el que se desea imprimir deben garantizar las propiedades finales del objeto fabricado, como las mecánicas y geométricas, entre otras; dependiendo de la aplicación que se desee (Ge, Dunn, Qi & Dunn, 2014; Singh, Haverinen, Dhagat & Jabbour, 2010; Ponnamma, Chamakh, Deshmukh, Basheer-Ahamed, Erturk, Sharma et al., 2017).

De acuerdo con las normas ISO y ASTM, las tecnologías de Manufactura Aditiva (AM) que se utilizan son: extrusión e inyección de material, fusión de lecho de polvo, inyección de aglutinante, fotopolimerización en cubeta, laminación y deposición de energía dirigida, aunque cada día existen nuevos equipos diseñados para objetivos muy específicos (Manabe, Nishizawa & Shiratori, 2013; Bourell, 2016). La más utilizadas son el método de extrusión de material, la escritura con tinta directa (DIW) y el modelado de deposición fundida (FDM) (Han, Tofangchi, Deshpande, Zhang & Hsu, 2019).

2. Impresión en 3D

La impresión en 3D es una tecnología que ha tenido impacto en la fabricación de productos para aplicaciones en áreas de la salud y medicina; aeronáutica y espacio; industria automotriz, textil y alimentaria; arte y moda; arquitectura y construcción (Ozbolat, Peng & Ozbolat, 2016). Dentro de la impresión en 3D existen diferentes tecnologías, como las señaladas en la Tabla 1. La más utilizada por su costo es el modelado por deposición fundida (FDM) (Figura 2), la cual utiliza polímeros termoplásticos extruidos, los cuales se colocan a través de una boquilla, en una plataforma de impresión (Kotikian, Truby, Boley, White & Lewis, 2018).

La impresión en 3D requiere un tipo especial de software que opera a través de CAD. La unidad de fabricación asistida por computadora (CAM), también conocida como control deslizante, convierte el modelo CAD en un conjunto de instrucciones mecánicas específicas para el robot de impresión. El software de control de la impresora transmite las instrucciones a una interfaz en tiempo real (Kamran & Saxena, 2016). En la actualidad se cuenta con una gran variedad de

Técnica	Descripción
Modelado por deposición fundida (FDM)	Se utilizan termoplásticos que funde en un estado semilíquido. La extrusión se realiza por algoritmos controlados por computadora.
Estereolitografía (SLA)	Se utiliza plástico líquido, una plataforma perforada y láseres UV.
Sinterización por láser selectiva (SLS)	Pequeñas partículas de plástico, vidrio o cerámica se fusionan con un láser de alta potencia.
Fabricación de objetos laminados (LOM)	Se pegan y cortan capas de papel laminado adhesivo o láminas de plástico, para crear objetos complejos.
Fusión del haz de electrones (EBM)	Se utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para fundir el metal que se encuentra en alto vacío.
Fusión selectiva por láser	Se utiliza un rayo láser para derretir al metal y crear objetos complejos.

Tabla 1. Principales tecnologías de impresión en 3D



Figura 2. Impresora 3D por deposición fundida (FDM)

escáneres en 3D. El proceso de impresión se lleva a cabo conforme al esquema mostrado en la Figura 3.

Las aplicaciones de materiales en 3D, depende de los materiales y del tipo de impresora. Se tienen por ejemplo, materiales en polvo que logran impresión mediante fusión o por uso de aglutinantes o aditivos, así como madera (en forma de

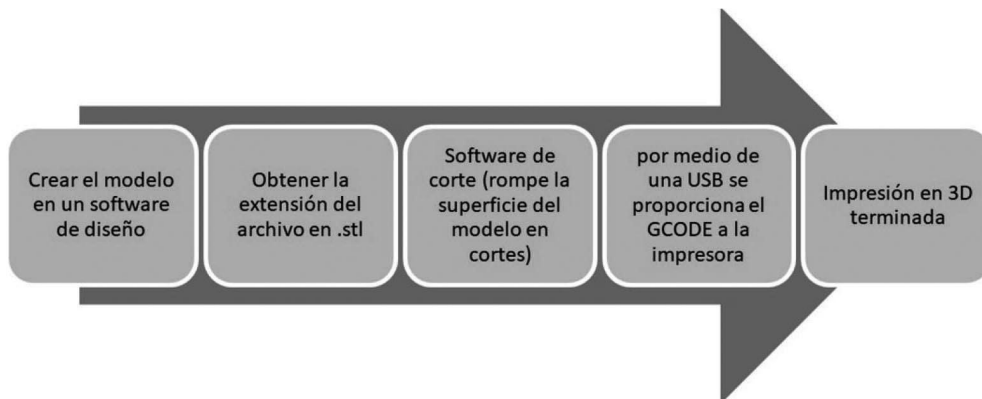


Figura 3. Esquema del proceso de impresión en 3D

filamento) con ácido poli(láctico) (PLA). La impresión se basa en la uniformidad del material, la distribución adecuada de las fases del material compuesto y de la boquilla que se usa para la extrusión del material (Kamran & Saxena, 2016).

Actualmente los filamentos poliméricos son los más utilizados, con estos se pueden crear estructuras muy versátiles. Se han utilizado ácido poli(láctico) (PLA), acrílico nitrilo butadieno estireno (ABS), elastómeros termoplásticos (TPE) y alcohol polivinílico (PVA). El PLA (polímero biodegradable), es más rígido que el ABS y no requiere el calentamiento de la cama de impresión mientras se imprime. Sin embargo, durante el enfriamiento la deformación por calor se puede mejorar utilizando una cama caliente. En el caso del ABS se adhiere fácilmente y produce estructuras 3D con un acabado vítreo suave. Dichas estructuras pueden tolerar deformación y contracción a altas temperaturas, debido a que sus temperaturas de transición vítrea son altas. Siendo entonces muy versátil en las plataformas de impresión (Barr, 2013; Desai & Magliocca, 2013). Los elastómeros termoplásticos (TPE) se imprimen mediante el método de extrusión con filamentos rígidos. La impresión requiere que la extrusora se mantenga a la presión del ralentí, que está ligado a la velocidad del motor y su posición debe ser precisa para evitar que el filamento se aplaste (De León, Chen, Palaganas, Palaganas, Manapat & Advincula, 2016). El alcohol polivinílico (PVA), se utiliza como material de soporte en la impresión por extrusión, por ejemplo, del ABS. Esto debido a los problemas que presenta en ambientes de alta humedad, causado por su solubilidad en agua (Ramya & Vanapalli, 2026).

Los materiales cerámicos se pueden imprimir mediante una impresora termojet, se utilizan junto con termoplásticos hechos de amidas, hidrocarburos y ésteres. También se utilizan resinas curables por UV, compuestas de plásticos termofijos. Este tipo de impresiones tienen características diferentes a las obtenidas por extrusión, como la resistencia a la tracción y la temperatura de transición vítrea (Kamran & Saxena, 2016).

La impresión de objetos metálicos es generalmente un proceso difícil, sin embargo se ha propuesto un método de extrusión basado en un mecanismo de alimentación de alambre metálico (análogo al método de deposición fundida), el cual requiere un sistema de calentamiento capaz de fundir localmente el alambre metálico. También se ha trabajado en impresión en 3D por laser de hilo y mediante soldadura por arco de alambre (Ding, Pan, Cuiuri & Li, 2015; Ding, Colegrove, Mehnen, Ganguly, Sequeira Almeida, Wang et al., 2021).

De acuerdo a la economía sostenible, la exploración de biopolímeros renovables y de origen natural; biomásas de residuos marinos, leñosos y agrícolas; materias primas renovables para la fabricación de diversos productos, ha recibido una gran atención. Dentro de los biopolímeros de origen natural para impresión en 3D, se encuentran la celulosa, hemicelulosa, lignina, almidón, alginato y quitosano, los cuales no solo satisfacen la demanda de sostenibilidad, sino que también reducen la posibilidad de los efectos secundarios negativos, asociados con algunos polímeros sintéticos en aplicaciones biomédicas (Chia & Wu, 2015; Park, Lih, Park, Joung & Han, 2017). Mediante la biorrefinería, cada componente de la biomasa puede extraerse y mantener su estructura, así como adaptarse como material de impresión 3D. Puede ser utilizado en la fabricación adictiva y producir una variedad de productos con alto valor agregado, los cuales brindan la oportunidad de tener una economía de reciclaje sostenible (Bhatia & Ramadurai, 2017; Wijk & Wijk, 2015).

Los materiales compuestos en la impresión 3D, son desarrollados con materiales de origen natural, renovables y que no dañen el medio ambiente, por ejemplo, una matriz polimérica con refuerzos de nanopartículas para mejorar las propiedades mecánicas de carcasas de automóviles (Ahn, Montero, Odell, Roundy & Wright, 2002).

La bioimpresión desarrollada desde 2004 ha ido evolucionando. Actualmente se cuenta con varios procesos de bioimpresión: asistida por láser, por estereolitografía, por inyección de tinta y por extrusión. Esta última, es la más popular debido a su bajo costo, la diversidad de materiales imprimibles, la facilidad de uso de los equipos y su amplia aplicación (Manavitehrani, Nasiri & Parviz, 2019; Chimene, Lennox, Kaunas & Gaharwar, 2016).

3. Impresión en 4D

Los objetos 3D que son estimulados por el entorno y/o estímulos externos durante cierto tiempo, se denominaron “objetos impresos en 4D” (Tibbits, 2014). Los cambios de la forma después de la impresión es la característica principal de la impresión en 4D. Estos cambios son provocados por estímulos externos, que permiten la expansión, contracción o plegado de los objetos impresos. Los estímulos externos pueden ser la temperatura, humedad, solventes, pH y luz (Kwok, Wang, Deng, Zhang & Chen, 2015; Leist & Zhou, 2016). Los materiales con efecto de memoria de forma (SME), responden a estímulos externos y

cambian su forma y/o volumen, así como sus propiedades físicas y mecánicas, por ejemplo, el módulo de Young, la rigidez y la resistencia. Sin embargo, estos materiales son capaces de recuperar su forma original con cambios de humedad, pH, radiación y temperatura (Yang, Lu, Huang, Qi, Wu & Sun, 2014).

Los materiales por estímulos térmicos (SMP), transforman o revierten sus formas memorizadas. Los SMP tienen una temperatura de transición vítrea característica. La transformación conlleva la fuerza de recuperación, la cual se ha aprovechado para la activación del material en la impresión 4D. Por ejemplo, al añadir fibras de SMP a una viga flexible, se alcanzó la autoexpansión y la autocontracción durante el proceso de impresión (Wu, Yuan, Ding, Isakov, Mao, Wang et al., 2016; Bodaghi, Damanpack & Liao, 2016). En la Tabla 2, se muestran los estímulos y las respuestas de algunos materiales inteligentes.

Los materiales por estímulos térmicos (SMP) muestran respuesta a la penetración de agua, ya que disminuyen la temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente. Más aun, se tuvo una recuperación más lenta para los SME inducidos por agua que para los SME inducidos por calor (Meng & Li, 2013). A pesar de la desventaja de tener un tiempo de la reacción lento, los objetos de SMP de respuesta al agua, se han utilizado en ambientes acuáticos o a temperatura ambiente. El polímero hidrófilo se expandió 150 % y pudo recuperar su volumen original (Zhang, Yang, Dai, Ma, Li, Cheng et al., 2013).

Material	Estímulo	Respuesta
Termosensible	Temperatura	Tensión/volumen
Fotosensibles	Intensidad de luz	Tensión/propiedad óptica
Químicamente activo	Químico	Volumen
Magneto Activo	Campo magnético	Tensión/Luz/Color
Electrosensible	Campo eléctrico	Tensión
Multisensible	Más de una de las anteriores	Tensión/Volumen

Tabla 2. Estímulos y respuestas de materiales inteligentes

La impresión de materiales inteligentes (impresión 4D) con funcionalidades específicas es un proceso difícil, si se realiza en impresoras 3D comunes, debido a la obstrucción y aglomeración del material durante el proceso de impresión. Por lo cual, se han desarrollado impresoras 4D, que señalan los parámetros de impresión que corresponden al tipo de material utilizado. Por ejemplo, impresoras con una boquilla revestida de poliuretano térmico (TPU), que funciona por extrusión. La cual tiene un lecho calefactor que mantiene circulación uniforme del calor durante la impresión. Esto debido a que el poliuretano térmico tiene mayor coeficiente de expansión térmica, que evita la compresión y obstrucción de la boquilla al calentarse. Para reducir la fricción, la boquilla se recubre con politetrafluoroetileno (PTFE) (Choi, Kwon, Jo, Lee & Moon, 2015).

La impresora 3D que funciona por extrusión, que consta de un cabezal calefactor especial y una boquilla capaz de licuar vidrio, puede imprimir materiales funcionales, por ejemplo, vidrio transparente funcional, el cual tienen características similares a las del vidrio producido convencionalmente (Klein, Stern, Franchin, Kayser, Inamura, Dave et al., 2015).

Debido a las propiedades de incompatibilidad, el alto contenido de agua y la consistencia blanda (muy similar a los tejidos vivos), los hidrogeles se han utilizado en la impresión 4D, particularmente para aplicaciones biomédicas. Se han utilizado hidrogeles (peptídicos, naturales y sintéticos), los cuales responden fisiológicamente ante estímulos externos. Los hidrogeles inteligentes tienen características únicas como memoria de forma, autocuración y transición sol-gel controlable (Ge, Sakhaei, Lee, Dunn, Fang & Dunn, 2016; Khoo, Teoh, Liu, Chua, Yang, An et al., 2015).

Las aplicaciones de los hidrogeles de celulosa son diversas, por ejemplo, en medicina se utilizan debido a que tienen propiedades de biocompatibilidad y un comportamiento semejante al de tejidos vivos. También se aplican en el transporte y liberación de medicamentos (Kabir, Sikdar, Haque, Bhuiyan, Ali & Islam, 2018), así como en la industria de la horticultura para mejorar las propiedades del suelo, consistentes en aumentar la capacidad de retención de agua y/o la retención de nutrientes del suelo. Actúan como un sistema de liberación lento, que favorece la absorción de nutrientes y retrasa su disolución (De France, Hoare & Cranston, 2017). La impresión en 3D de hidrogeles para el reemplazo o reparación de tejidos y órganos humanos va en aumento. Además de su aplicación en la producción *in situ* de apósitos para heridas, desarrollo de sistemas de administración de

fármacos y pruebas de toxicidad (Chinga-Carrasco, Ehman, Pettersson, Vallejos, Brodin, Felissia et al., 2018).

Las nanofibras de celulosa (CNF) están siendo utilizadas en electrónica impresa, la cual consiste en combinar tintas y procesos de impresión para la fabricación de componentes electrónicos. Se desea tener componentes flexibles a base de nanocelulosa o almidón y utilizar tintas poliméricas, metálicas (producidas con nanopartículas de oro, plata o cobre), o de carbono (producidas con nanotubos, grafeno, grafito, fulleneros). Otra aplicación de las nanofibras de celulosa, son las celdas solares flexibles, ligeras y de bajo costo, que se obtienen por electrónica impresa (Hoeng, Denneulin & Bras, 2016).

La impresión de los componentes multilateral es otra de las características de la impresión 4D. Este tipo de impresión permite que las estructuras impresas tengan diferentes colores, formas y propiedades electrónicas, que cambian según la respuesta a los estímulos. Las impresoras multimaterial tienen la capacidad de combinar dos o más materiales dentro de una estructura impresa (Joe Lopes, MacDonald & Wicker, 2012).

4. Avances de Investigación: Caso de estudio

En el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), se está trabajando en producir materiales compuestos verdes por medio de impresión en 3D, utilizando celulosa, un polímero de origen natural. Se busca producir un filamento con nanofibras de celulosa y posteriormente incorporarlas en una matriz polimérica, en nuestro caso ácido poli(láctico) (PLA).

La celulosa es considerada el polímero renovable más abundante en la Tierra. Se obtiene de diferentes fuentes como plantas y algas, así como por procesos bacterianos, enzimáticos y químicos. Las fibras naturales están formadas básicamente por celulosa, hemicelulosa y lignina, razón por la cual, también se denominan fibras celulósicas o fibras lignocelulósicas (Satyanarayana, Guimaraes & Wypych, 2007). La pectina, los pigmentos y los extraíbles se pueden encontrar en cantidades bajas en las fibras naturales. En cada fibra, las microfibrillas rígidas de celulosa están incrustadas en una matriz blanda compuesta principalmente de hemicelulosa y lignina. Las propiedades de la fibra de celu-

losa dependen primordialmente de la composición química, del ángulo de las micro-fibrillas y de la cristalinidad; estas difieren de planta a planta o de las secciones de la planta. Cabe mencionar que la estructura química de las fibras naturales es complicada y que sus propiedades mecánicas dependen del tipo de celulosa (Dufresne, 2008).

La nanocelulosa tienen diámetros nanométricos (< 100 nm) (Wang, Yao, Liu, Sun, Zhu & Chen, 2019). La nanocelulosa, al igual que la celulosa, es un material renovable, biodegradable y atóxico, además, sus excelentes propiedades mecánicas y ópticas amplían su rango de aplicación a diferentes sectores, como el envasado de alimentos (Espinosa, Bascón-Villegas, Rosal, Pérez-Rodríguez, Chinga-Carrasco & Rodríguez, 2019), industria papelera (Boufi, Gonzalez, Delgado-Aguilar, Tarres, Pèlach & Mutje, 2016), construcción (Claramunt, Ventura, Toledo Filho & Ardanuy, 2019), biomedicina (Chinga-Carrasco, 2018), remediación ambiental (Torstensen, Helberg, Deng, Gregersen & Syverud, 2019) y electrónica (Agate, Joyce, Lucia & Pal, 2018). Se pueden distinguir tres principales tipos de nanocelulosa: nanocristales de celulosa (CNC), nanofibras de celulosa (CNF) y nanocelulosa bacteriana (BNC). La obtención de estos se obtiene mediante diferentes tipos de procesos, que pueden ser mecánicos, químicos y bacterianos. La obtención de las nanofibras de celulosa, llevada a cabo en nuestro Laboratorio (LIDMA), se realizó mediante un proceso bacteriano con la bacteria *Gluconacetobacter xylinus*.

La nanocelulosa obtenida con la bacteria *Gluconacetobacter xylinus* es cristalina, libre de hemicelulosa y lignina. Se sabe que el mayor rendimiento de celulosa se logra con glucosa; sin embargo, una alta concentración de esta puede inhibir el crecimiento y la producción, así como disminuir el pH, debido a la acumulación de ácidos (ceto)-glucónicos. La celulosa bacteriana tuvo un pH de 4-6 a una temperatura de producción de 28-32 °C (Keshk & Sameshima, 2005). Dado que la fuente de carbono es un factor fundamental en la producción de celulosa bacteriana, se propusieron dos tipos para realizar un estudio comparativo. Se utilizaron azúcar y melaza de remolacha, en biorreactores estáticos. Los mejores resultados se obtuvieron con melaza de remolacha.

Se empleó el método de Hestrin and Schramm para la síntesis. La composición fue: glucosa (20 g/L), peptona (5 g/L), extracto de levadura (15 g/L), fosfato disódico (2,7 g/L) y ácido cítrico (1,15 g/L). El pH se ajustó a 5,5 usando hidróxido de sodio 0,1 N, mientras que el medio de cultivo se esterilizó en auto-

clave a 15 psi y 121 °C durante 15 min. Luego, se colocaron en tubos de ensayo 9mL de medio de cultivo y 1mL de vinagre de sidra de manzana. Dichas mezclas se homogeneizaron con un agitador y se incubaron durante 6 días a 32 °C. Las variables estudiadas fueron la producción de celulosa, pH, pérdida de volumen, tamaños de celulosa, estructura química y el efecto del tamaño en el biorreactor. En la Figura 4 se observa la nanocelulosa bacteriana (BNC) producida, identificada como la parte blanca dentro del recipiente.

Para el crecimiento de celulosa bacteriana, los bioreactores fueron esterilizados en autoclave a 15 psi y 121 °C por 15 min. Los cuales contaron con 1 mL de la solución obtenida en el paso anterior, así como sorbato de potasio (0.13 %), sacarosa (12.66 %), extracto de levadura (1.26 %), cloruro de calcio (0.76 %), fosfato de potasio (0.37 %) y agua destilada (84,9 %). Los bioreactores se cubrieron con un paño de algodón para permitir la aireación en el medio de cultivo, con el fin de promover el contacto con el oxígeno y lograr el crecimiento de bacterias. Posteriormente, los bioreactores se colocaron en una incubadora con circulación a 30 °C. Una vez transcurridos 28 días para el crecimiento de la celulosa bacteriana, se retiró el cultivo, para ser lavado y eliminar las bacterias presentes en la nata (Figura 5). Posteriormente, se secó el material (Figura 6), se molió en un molino convencional y finalmente se tamizó.



Figura 4. Nanocelulosa bacteriana producida en el Bioreactor



Figura 5. Nanocelulosa bacteriana extraída del bioreactor



Figura 6. Nanocelulosa bacteriana después del secado

El siguiente paso fue mezclar la nanocelulosa bacteriana con el PLA en una extrusora. El ácido poliláctico es un biopolímero termoplástico cuya molécula precursora es el ácido láctico. Este se obtiene mediante la polimerización del monómero de ácido láctico. El poli(ácido L-láctico) (PLLA) o el poli(D, L-ácido láctico) (PDLLA) se pueden obtener utilizando dos estereoisómeros, el D (+) o el L (-), este último obtenido de forma natural. El PLA es biocompatible, biodegradable, con adecuadas propiedades mecánicas; no es tóxico ni cancerígeno para los seres humanos. Sus aplicaciones incluyen las industrias alimentaria, textil, plástica, agrícola, farmacéutica y química (Ponce Cahuasqui, 2011).

El PLA es un polímero termoplástico que tiene el potencial de reemplazar polímeros tradicionales como PET, PS y PC en aplicaciones electrónicas y automotrices. Si bien el PLA tiene propiedades mecánicas similares a las de polímeros tradicionales, no así para las propiedades térmicas, debido a su baja Tg de 60 °C. Este problema se puede solucionar cambiando la estequiometría del polímero y mezclándolo con otros polímeros (Babu, O'Connor & Seeram, 2013). El PLA fue adquirido en forma de pellets (Figura 7), con una temperatura de fusión entre 220-230 °C.

Se obtuvieron las mezclas de nanocelulosa bacteriana y PLA. Posteriormente se diseñaron las probetas para la prueba de tensión con las medias adecuadas según



Figura 7. Pellets de ácido poliláctico (PLA)

la norma que se utilizó se generó el archivo .STL, ambos pasos se realizaron por medio de Solidworks. Con el archivo en .STL el siguiente paso fue hacer la edición de la impresión, seleccionando los parámetros adecuados por medio del software UltramakerCura (Figura 8).

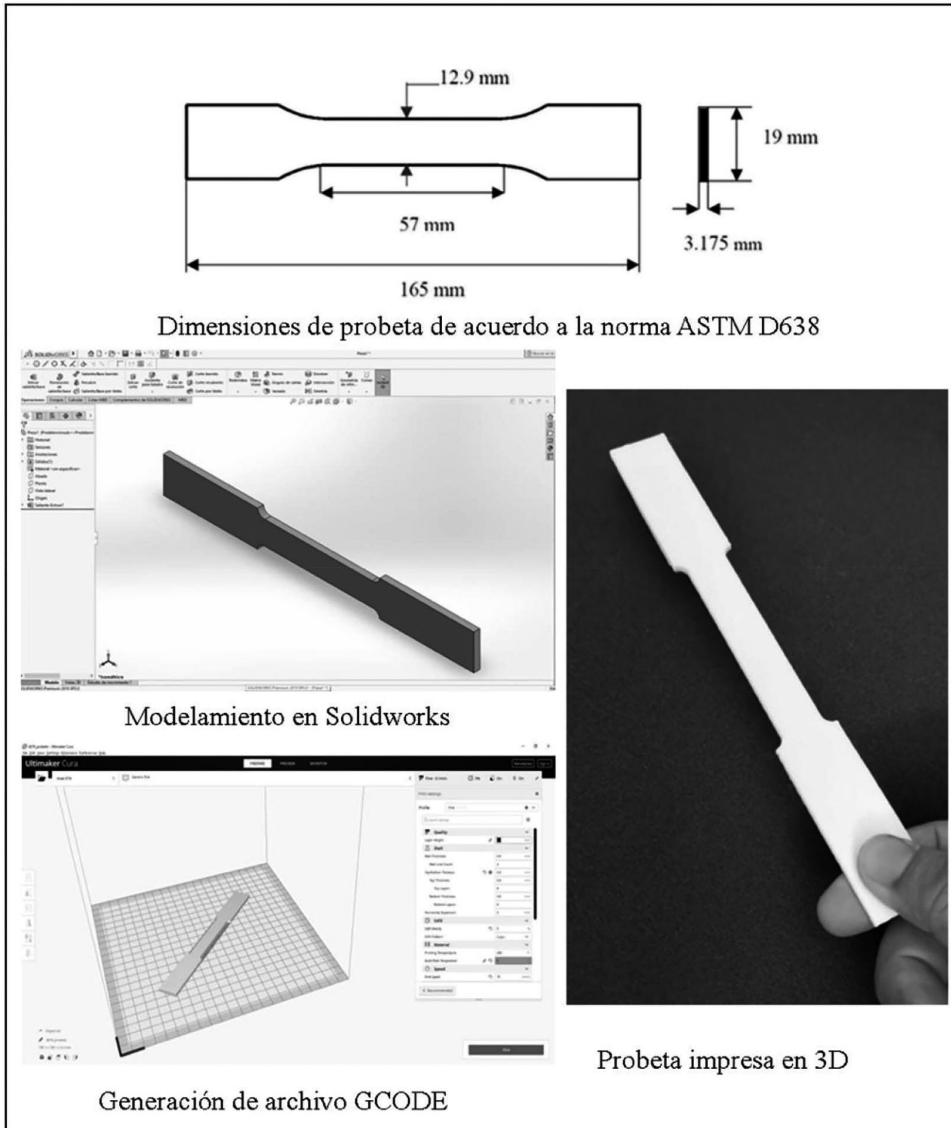


Figura 8. Modelamiento e impresión en 3D de probetas de nanocelulosa bacteriana y PLA

En la edición de del software UltramakerCura, se analizaron los parámetros que tienen influencia en la calidad de las impresiones encontrando tres variables que son fundamentales como lo es el relleno y la velocidad de impresión y la temperatura del extrusor y de la cama de impresión. Se utilizaron dos tipos de impresión, lineal y cúbica, bajo las condiciones: densidad de relleno de 50 %, velocidad de impresión de 70 mm/s, la temperatura de la boquilla a 215 °C y la temperatura de la cama a 60 °C. Estos parámetros deben elegirse en función del material que se utilice y las características finales de la pieza que se desea imprimir, como la geometría, el grado de cristalinidad y la estabilidad dimensional (Abeykoon Sri-Amphorn & Fernando, 2016).

Finalmente, las probetas se sometieron a pruebas de tensión en una maquina Universal, de acuerdo a la norma ASTM D638. Se obtuvieron el módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson. Con estos datos se pudieron imprimir engranes y férulas, las cuales podrían sustituir el tradicional yeso (Figura 9).

Por medio del análisis por elemento finito (FEA), se logró determinar la capacidad de resistencia de las piezas. Los elementos finitos consisten en un método de análisis que permite reproducir virtualmente a un componente o sistema mecánico en situación de trabajo real, ofreciendo las ventajas de la reducción de costos, tiempo, equipamiento y accesibilidad, que se requieren en una situación real. En la actualidad, la disponibilidad de software y hardware han puesto al alcance de los usuarios esta potente herramienta (González &

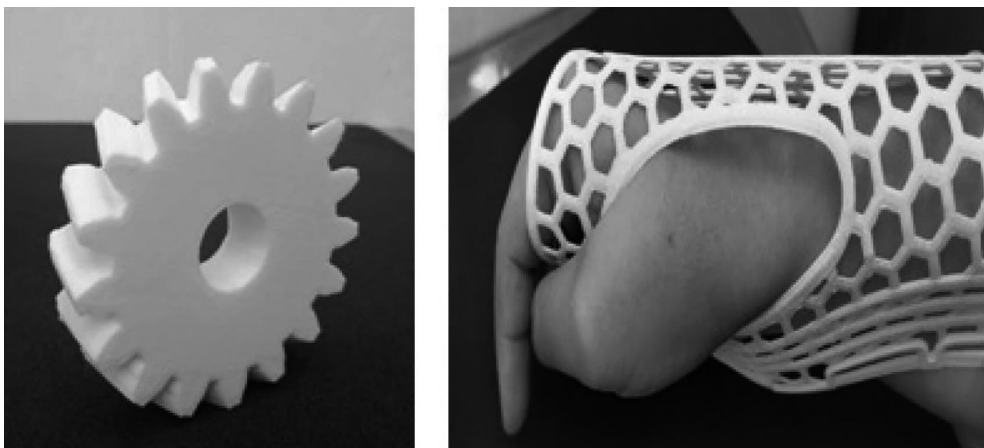


Figura 9. Engranes y férulas impresas en 3D con nanocelulosa bacteriana y PLA

González, 2020). En la Figura 10 se muestra el análisis por elementos finitos, con las tensiones en el material y los desplazamientos.

Durante la investigación se lograron hidrogeles de nanocelulosa bacteriana, con ciertas propiedades reológicas que pueden ser inyectados directamente por medio de una bomba infusora (Figura 11). Es un gel muy similar al obtenido por

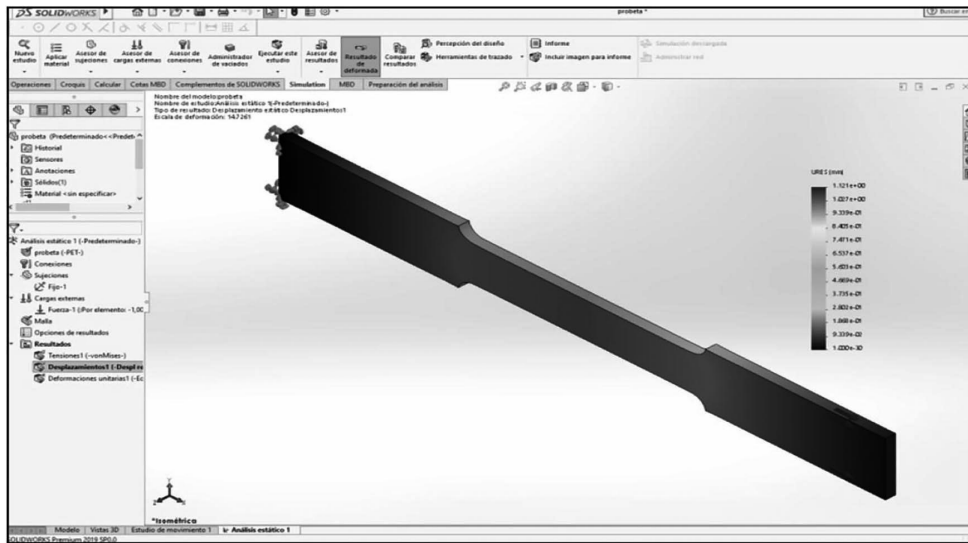


Figura 10. Análisis por Elementos Finitos (FEA) realizado en Solidworks



Figura 11. Hidrogeles de nanocelulosa bacteriana y PLA

biomasa, los cuales han sido aplicados en la sustitución de órganos y tejidos, así como en la liberación de fármacos.

5. Conclusiones

Los progresos logrados hasta el momento en el desarrollo de materiales amigables con el medio ambiente, han permitido establecer las bases de nuevas tecnologías, como la impresión en 3D. Por ejemplo, el uso de materiales compuestos sintetizados con química verde (Green Chemistry), en diversas aplicaciones, ha abierto un panorama prometedor en la conservación de fuentes naturales. Más aún, la combinación de la impresión en 3D y la Ciencia de Materiales está en evolución y paso a paso está permitiendo el desarrollo de materiales inteligentes, conocidos como materiales de impresión 4D, los cuales son capaces de transformarse cuando interactúan con el entorno, sin la necesidad de la participación del ser humano.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT), por la beca otorgada a uno de los autores (I.Z. Garduño-Jaimes).

Referencias

- Abeykoon, A., Sri-Amphorn, P., Fernando, A. (2016). Optimization of Fused Deposition Modeling Parameters for Improved PLA and ABS 3D Printed Structures. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 3(3), 284-297. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2020.03.003>
- Agate, S., Joyce, M., Lucia, L., & Pal, L. (2018). Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites—a review. *Carbohydr Polym.*, 198, 249-260. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.045>
- Ahn, S., Montero, M., Odell, D., Roundy, S., & Wright, P. (2002). Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid Prototyping Journal*, 8(4), 248-257. <https://doi.org/10.1108/13552540210441166>

- Aïssa, B., Therriault, D., Haddad, E., & Jamroz, W. (2012). Self-Healing Materials Systems: Overview of Major Approaches and Recent Developed Technologies. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 1-17. <https://doi.org/10.1155/2012/854203>
- Babu, R. P., O'Connor, K., & Seeram, R. (2013). Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in biomaterials*, 2(1), 8. <https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8>
- Barr, J. (2013). Makers: The New Industrial Revolution by Chris Anderson. *Journal of Business & Finance Librarianship*, 18(3), 276-278. ISBN 978-0-307-72097-9. <https://doi.org/10.1080/08963568.2013.794656>
- Bhatia S. K., & Ramadurai K. W. (2017). *3D printing and bio-based materials in global health*. Switzerland: Springer International Publishing AG. 10-39. ISSN 2192-1105. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58277-1>
- Bodaghi, M., Damanpack, A., Liao, W. (2016). Self-expanding/shrinking structures by 4D printing. *Smart Materials and Structures*, 25(10), 105034. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/10/105034>
- Boufi, S., Gonzalez, I., Delgado-Aguilar, M., Tarres, Q., Pèlach, M. A., Mutje, P. (2016). Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: a review. *Carbohydr Polym.*, 154, 151-166. <https://doi.org/10.1016/j.carb-jol.2016.07.117>
- Bourell, D. (2016). Perspectives on Additive Manufacturing. *Annual Review of Materials Research*, 46(1), 1-18. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031606>
- Chia, H., & Wu, B. (2015). Recent advances in 3D printing of biomaterials. *Journal of Biological Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1186/s13036-015-0001-4>
- Chimene, D., Lennox, K., Kaunas, R., & Gaharwar, A. (2016). Advanced Bioinks for 3D Printing: A Materials Science Perspective. *Annals of Biomedical Engineering*, 44(6), 2090-2102. <https://doi.org/10.1007/s10439-016-1638-y>

- Chinga-Carrasco G. (2018) Potential and limitations of nanocelluloses as components in biocomposite inks for three-dimensional bioprinting and for biomedical devices. *Biomacromol.*, 19, 701-711.
- Chinga-Carrasco, G., Ehman, N., Pettersson, J., Vallejos, M., Brodin, M., Felissia, F. et al. (2018). Pulping and Pretreatment Affect the Characteristics of Bagasse Inks for Three-dimensional Printing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3), 4068-4075. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04440>
- Choi, J., Kwon, O., Jo, W., Lee, H., & Moon, M. (2015). 4D Printing Technology: A Review. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2(4), 159-167. <https://doi.org/10.1089/3dp.2015.0039>
- Claramunt, J., Ventura, H., Toledo Filho, R. D., Ardanuy, M. (2019). Effect of nanocelluloses on the microstructure and mechanical performance of CAC cementitious matrices. *Cement Concrete Res.*, 119, 64-76. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01614-5>
- De France, K., Hoare, T., & Cranston, E. (2017). Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. *Chemistry of Materials*, 29(11), 4609-4631.
- De Leon, A., Chen, Q., Palaganas, N., Palaganas, J., Manapat, J., & Advincula, R. (2016). High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications. *Reactive and Functional Polymers*, 103, 141-155. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.04.010>
- Desai, D. R., & Magliocca, G. N. (2013). Patents, meet Napster: 3D printing and the digitization of things. *Geo. LJ*, 102, 1691. Indiana University Robert H. McKinney School of Law Research Paper No. 2013-2037. <https://ssrn.com/abstract=2338067>
- Deshmukh, K., Ahamed, M., Deshmukh, R., Sadasivuni, K., Ponnamma, D., Pasha, S. et al. (2017). Eeonomer 200F®: A High-Performance Nanofiller for Polymer Reinforcement—Investigation of the Structure, Morphology and Dielectric Properties of Polyvinyl Alcohol/Eeonomer-200F® Nanocomposites for Embedded Capacitor Applications. *Journal of Electronic Materials*, 46(4), 2406-2418. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5304-4>

- Ding, D., Pan, Z., Cuiuri, D., & Li, H. (2015). Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 81(1-4), 465-481. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7077-3>
- Ding, J., Colegrove, P., Mehnen, J., Ganguly, S., Sequeira Almeida, P., Wang, F. et al. (2021). *Thermo-mechanical analysis of Wire and Arc Additive Layer Manufacturing process on large multi-layer parts*. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.06.023>
- Dufresne, A. (2008) Cellulose-based composites and nanocomposites. In Gandini A, Belgacem MN, Eds. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier: Oxford, UK. 401-418. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00019-3>
- Espinosa, E., Bascón-Villegas, I., Rosal, A., Pérez-Rodríguez, F., Chinga-Carraco, G., & Rodríguez, A. (2019). PVA/(ligno) nanocellulose biocomposite films. Effect of residual lignin content on structural, mechanical, barrier and antioxidant properties. *Int J Biol Macromol.*, 141, 197-206. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.262>
- Ge, Q., Dunn, C., Qi, H., & Dunn, M. (2014). Active origami by 4D printing. *Smart Materials and Structures*, 23(9), 094007. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/9/094007>
- Ge, Q., Sakhaei, A., Lee, H., Dunn, C., Fang, N., & Dunn, M. (2016). Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep31110>
- Gentile, G., Greco, F., & Larobina, D. (2013). Stress-relaxation behavior of a physical gel: Evidence of co-occurrence of structural relaxation and water diffusion in ionic alginate gels. *European Polymer Journal*, 49(12), 3929-3936. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.08.023>
- González, O., & González, C. (2020). Introducción al método del elemento finito: Solidworks y Matlab An Introduction to Finite Element Method: Solidworks and Matlab. <https://www.researchgate.net/publication/341911591>

- Han, P., Tofangchi, A., Deshpande, A., Zhang, S., & Hsu, K. (2019). An approach to improve interface healing in FFF-3D printed Ultem 1010 using laser pre-deposition heating. *Procedia Manufacturing*, 34, 672-677. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.01.002>
- Hoeng, F., Denneulin, A., & Bras, J. (2016). Use of nanocellulose in printed electronics: a review. *Nanoscale*, 8(27), 13131-13154. <https://doi.org/10.1039/C6NR03054H>
- Joe Lopes, A., MacDonald, E., & Wicker, R. (2012). Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication. *Rapid Prototyping Journal*, 18(2), 129-143. <https://doi.org/10.1108/13552541211212113>
- Kabir, S., Sikdar, P., Haque, B., Bhuiyan, M., Ali, A., Islam, M. (2018). Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications. *Progress in Biomaterials*, 7(3), 153-174. <https://doi.org/10.1007/s40204-018-0095-0>
- Kamran, M., & Saxena, A. (2016). A comprehensive study on 3D printing technology, *MIT Int. J. Mech. Eng.*, 6(63). http://www.mitpublications.org/yellow_images/21002-book-mechanical-eng.3.pdf
- Keshk, S., & Sameshima, K. (2005). Evaluation of different carbon sources for bacterial cellulose production. *Afr J Biotechnol.*, 4(6), 478-482.
- Khoo, Z., Teoh, J., Liu, Y., Chua, C., Yang, S., An, J. (2015). 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing. *Virtual and Physical Prototyping*, 10(3), 103-122. <https://doi.org/10.1080/17452759.2015.1097054>
- Klein, J., Stern, M., Franchin, G., Kayser, M., Inamura, C., Dave, S. (2015). Additive Manufacturing of Optically Transparent Glass. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2(3), 92-105. <https://doi.org/10.1089/3dp.2015.0021>
- Kotikian, A., Truby, R., Boley, J., White, T., & Lewis, J. (2018). 3D Printing of Liquid Crystal Elastomeric Actuators with Spatially Programed Nematic Order. *Advanced Materials*, 30(10), 1706164. <https://doi.org/10.1002/adma.201706164>

- Kwok, T., Wang, C., Deng, D., Zhang, Y., & Chen, Y. (2015). Four-Dimensional Printing for Freeform Surfaces: Design Optimization of Origami and Kirigami Structures. *Journal of Mechanical Design*, 137(11). <https://doi.org/10.1115/1.4031023>
- Leist, S., & Zhou, J. (2016). Current status of 4D printing technology and the potential of light-reactive smart materials as 4D printable materials. *Virtual and Physical Prototyping*, 11(4), 249-262. <https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1198630>
- Liu, Y., Du, H., Liu, L., & Leng, J. (2014). Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review. *Smart Materials and Structures*, 23(2), 023001. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/2/023001>
- Manabe, K., Nishizawa, S., & Shiratori, S. (2013). Porous Surface Structure Fabricated by Breath Figures that Suppresses *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm Formation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(22), 11900-11905. <https://doi.org/10.1021/am4035762>
- Manavitehrani, I., Nasiri, N., & Parviz, M. (2019). Nanomaterials in 3D bioprinting. *Harnessing Nanoscale Surface Interactions*, 149-172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813892-2.00006-9>
- Meng, H., & Li, G. (2013). A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Polymer*, 54(9), 2199-2221. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.023>
- Muzaffar, A., Ahamed, M., Deshmukh, K., Faisal, M., & Pasha, S. (2018). Enhanced electromagnetic absorption in NiO and BaTiO₃ based polyvinylidene fluoride nanocomposites. *Materials Letters*, 218, 217-220. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.029>
- Ozbolat, I., Peng, W., & Ozbolat, V. (2016). Application areas of 3D bioprinting. *Drug Discovery Today*, 21(8), 1257-1271. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2016.04.006>
- Park, S., Lih, E., Park, K., Joung, Y., & Han, D. (2017). Biopolymer-based functional composites for medical applications. *Progress in Polymer Science*, 68, 77-105. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.003>

- Ponce Cahuasqui D. S. (2011). Obtención de materiales compuestos de matriz polimérica biodegradable reforzada con fibra natural, Tesis, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Ponnamma, D., Chamakh, M., Deshmukh, K., Basheer Ahamed, M., Erturk, A., Sharma, P. et al. (2017). Ceramic-Based Polymer Nanocomposites as Piezoelectric Materials. *Smart Polymer Nanocomposites*, 77-93. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-50424-7>
- Ramya, A., & Vanapalli, S. L. (2016). 3D printing technologies in various applications, *Int. J. Mech. Eng. Technol.*, 7(3), 396-409.
- Satyanarayana, K. G., Guilmaraes, J. L., & Wypych, F. (2007) Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(7), 1694-1709. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.02.006>
- Singh, M., Haverinen, H., Dhagat, P., & Jabbour, G. (2010). Inkjet Printing-Process and Its Applications. *Advanced Materials*, 22(6), 673-685. <https://doi.org/10.1002/adma.200901141>
- Tibbits, S. (2014). 4D Printing: Multi-Material Shape Change. *Architectural Design*, 84(1), 116-121. <https://doi.org/10.1002/ad.1710>
- Torstensen, J. O., Helberg, R. M. L., Deng, L., Gregersen, O. W., & Syverud, K. (2019) PVA/nanocellulose nanocomposite membranes for CO₂ separation from flue gas. *Int J Greenh Gas Con.*, 81, 93-102. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.10.007>
- Wang, Q., Yao, Q., Liu, J., Sun, J., Zhu, Q., & Chen, H. (2019) Processing nanocellulose to bulk materials: a review. *Cellulose*, 26, 7585-7617. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00420>
- Wijk A., & Wijk I. (2015). 3D printing with biomaterials-towards a sustainable and circular economy. Amsterdam: IOS Press, 23-55. ISBN 978-1-61499-486-2. <https://doi.org/10.3233/978-1-61499-486-2-i>

Wu, J., Yuan, C., Ding, Z., Isakov, M., Mao, Y., Wang, T. et al. (2016). Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep24224>

Yang, W., Lu, H., Huang, W., Qi, H., Wu, X., & Sun, K. (2014). Advanced Shape Memory Technology to Reshape Product Design, Manufacturing and Recycling. *Polymers*, 6(8), 2287-2308. <https://doi.org/10.3390/polym6082287>

Zhang, X., Yang, P., Dai, Y., Ma, P., Li, X., Cheng, Z. et al. (2013). Multifunctional Up-Converting Nanocomposites with Smart Polymer Brushes Gated Mesopores for Cell Imaging and Thermo/pH Dual-Responsive Drug Controlled Release. *Advanced Functional Materials*, 23(33), 4067-4078. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300136>

FIBRAS NATURALES Y LA RADIACIÓN GAMMA EN LA ELABORACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS

**Héctor Omar Camacho Gutiérrez¹, Gonzalo Martínez Barrera^{2*},
Liliana Ivette Ávila Córdoba³, Patricia Montes de Oca Valdés¹**

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esquina Paseo Tollocan S/N, 50180 Toluca, México.

²Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atacomulco, San Cayetano 50200, México.

³Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Av. Universidad S/N, Cerro de Coatepec, Ciudad Universitaria; Toluca, México.

hocg6toe@hotmail.com, gonzomartinez02@yahoo.com.mx, liac07@gmail.com,
pathii.fis13@gmail.com

<https://doi.org/10.3926/oms.409.04>

Camacho Gutiérrez, H. O., Martínez Barrera, G., Ávila Córdoba, L. I., & Montes de Oca Valdés, P. (2022). Fibras naturales y la radiación gamma en la elaboración de materiales compuestos. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 95-120). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

En la actualidad se ha puesto de manifiesto la necesidad de producir materiales con propiedades mejoradas, incluidas altas resistencias mecánicas, disminución de peso, tamaños y espesores, además de la durabilidad ante ambientes agresivos. Propiedades que se han logrado con la incorporación de fibras sintéticas a materiales compuestos. Se han podido mejorar la resistencia a la tensión, compresión, fatiga, impacto y abrasión, así como la estabilidad térmica y resistencia al fuego. Sin embargo, muy pocas investigaciones han abordado el efecto de fibras naturales en materiales compuestos, en particular el uso de fibras de luffa (Esponja). Otra de las necesidades actuales radica en el mejoramiento de las interfaces entre las fibras y las matrices poliméricas, para lo cual se han empleado tratamientos térmicos o bien procesos con ataques químicos, los cuales han dado resultados satisfactorios, sin embargo, poco se ha estudiado sobre el uso de la radiación ionizante, como los rayos gamma, para tal mejoramiento. Por estas razones en este capítulo se estudian los efectos de la radiación gamma y la incorporación de fibras naturales, entre ellas las de luffa, para el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de materiales compuestos.

Palabras clave

Fibras naturales, fibras de luffa, radiación gamma, materiales compuestos, propiedades mecánicas.

1. Fibras naturales

Las fibras naturales son materiales con forma de filamentos o hebras que pueden ser de origen animal o vegetal. El conocimiento y uso de las fibras naturales ha sido de gran importancia para el desarrollo humano, ya que han satisfecho necesidades básicas, como vestimenta, calzado y alimentación, así como en la elaboración de diversos objetos, como los mostrados en la Figura 1.

Las fibras de origen vegetal son extraídas de diferentes secciones de las plantas, como se muestra en la Tabla 1. Por ejemplo, las obtenidas de las hojas de agave o las de coco (Figura 2).

Las fibras de origen vegetal están compuestas principalmente de celulosa, hemicelulosa, las cuales aportan la resistencia mecánica, así como lignina, que favorece la durabilidad. Las propiedades físicas de cada fibra dependerán del porcentaje de



Figura 1. Objetos elaborados con fibras naturales

Parte de Extracción	Fibra
Semillas	Algodón, Kapok
Frutos	Luffa, Bonote (Mesocarpio de coco)
Tallo	Yute, Kenaf, Lino, Cañaño, Ramio
Hojas	Sisal, Agave, Henequén

Tabla 1. Fibras naturales de acuerdo a la sección de la planta utilizada



Figura 2. Planta de agave y fruto de coco

celulosa, hemicelulosa y lignina que contenga cada fibra. Las ventajas de estos materiales celulósicos son su biocompatibilidad, biodegradabilidad, durabilidad y bajo costo. En la Tabla 2 se presentan las características de fibras de origen vegetal (Mochane, Mokhena, Mokhothu, Mtibe, Sadiku, Ray et al., 2019; Adekomaya, Jamiru, Sadiku & Huan, 2017; FAO, 2020; Quiñones-Bolaños, Gómez-Oviedo, Mouthon-Bello, Sierra-Vitol, Berardi & Bustillo-Lecompte, 2021; Pereira, Wisky-Silva & Eugênio, 2020; Sánchez-Olivares, Rabe, Pérez-Chávez, Calderas & Bernhard, 2019).

En el caso del Agave y Bonote, la producción depende de la generación de residuos de materia prima, pues estos son subproductos de la planta y el fruto respectivamente. El avance tecnológico y científico ha permitido el desarrollo de nuevas e innovadoras aplicaciones de las fibras vegetales en diferentes industrias tales como: industria textil, papelera, de construcción y automotriz.

Las ventajas técnicas, económicas, ambientales y socioculturales posicionan a las fibras naturales de origen vegetal como sustitutos favorables de las fibras sintéticas. De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) en colaboración con la *Discover Natural Fibers Initiative* (DNFI) en el año 2018, de los 110 millones de toneladas métricas (Tm) de fibras producidas, un 35 % correspondió a fibras de origen vegetal (38 millones). El algodón ocupa el primer lugar, con el 81.1 %; el segundo lugar yute y kenaf, con el 7.8 %, como se observa en la Figura 3 (Townsend, 2019).

Los cultivos para la producción de fibras naturales vegetales se desarrollan en regiones cálidas con temperaturas cerca de 30 °C y tropicales con humedad promedio entre 60 % - 90 %. En la Tabla 3 se muestran los principales países productores de fibras naturales (Adekomaya et al., 2017; FAO, 2020).

Fibras	Composición	Características	Principales aplicaciones
Algodón (<i>Gossypium hirsutum</i>)	Celulosa: 90-99 %	Longitud: 10-65 mm Diámetro: 11-22 μm Alta resistencia a la tracción Alta retención de humedad Textura suave	Industria textil, industria farmacéutica
Yute (<i>Corchorus capsularis</i>)	Celulosa: 57-64 % Hemicelulosa: 21-25 % Lignina: 11-16 %	Longitud: 1-4 m Diámetro: 17-20 μm Alta resistencia a la tracción Baja conductividad térmica Aislante Moderada retención de humedad	Industria textil, arpillera, materiales compuestos
Hemp o Cáñamo (<i>Cannabis sativa</i>)	Celulosa: 70 % Lignina: 13 %	Longitud: 2-4 m Diámetro: 3-50 μm Alta resistencia a la tracción Buena conducción térmica Propiedades antibacterianas	Industria farmacéutica, industria textil, materiales de construcción
Kenaf (<i>Hibiscus cannabinus</i>)	Celulosa y Lignina	Longitud: 0.6-2.5 mm Diámetro: 3-12 μm Módulo de Young: 21-60 GPa	Industria textil, industria papelera, embalaje, forraje, revestimiento
Bonote (Mesocarpio de coco)	Celulosa: 32.3 % Lignina: 42.5 % Pentosa: 14.7 %	Longitud: 30-60 mm Diámetro: 1-15 μm Módulo de Young: 189.24 MPa Porcentaje de elongación: 29.04%	Construcción, geotextiles, embalajes, materiales compuestos
Agave	Celulosa: 41 % Lignina: 9 % Hemicelulosa: 14 %	Longitud (fibra corta): 44-105 μm Longitud (fibra larga): 300-425 μm Módulo de Young: 2.6-2.9 GPa	Industria tequilera, materiales compuestos.

Tabla 2. Características de las fibras vegetales

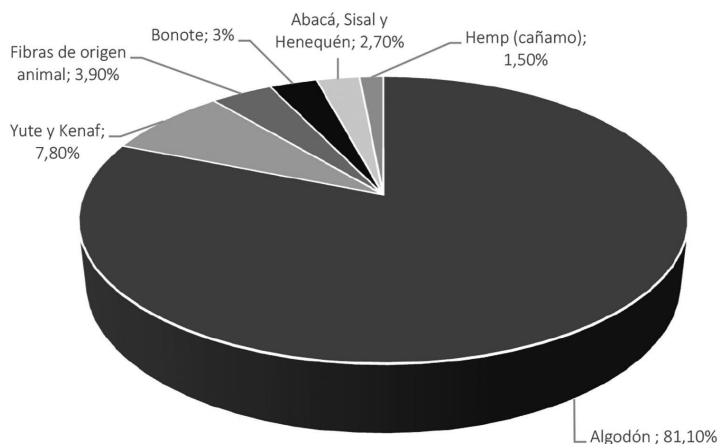


Figura 3. Porcentaje de producción mundial de fibras naturales de origen vegetal y animal

Países productores	Principales fibras producidas
China	Yute, Sisal, Algodón, Kenaf, Hemp
India	Yute, Bonote, Algodón, Kenaf
México	Agave, Henequén, Algodón, Sisal
Brasil	Yute, Sisal, Algodón
Tailandia	Yute, Bonote
Indonesia	Abacá, Yute
Bangladesh	Yute
Estados Unidos, Perú	Algodón
Bélgica, Francia	Lino
Ecuador, Filipinas	Abacá
Colombia, Sri Lanka	Bonote
Angola, Haití, Kenia, Madagascar, Mozambique, Tanzania	Sisal

Tabla 3. Principales países productores de fibras naturales

1.1. Fibras de luffa (Esponja)

Las fibras naturales son un recurso ambientalmente limpio, renovable y biodegradable. Día con día más industrias se interesan por su uso. Uno de los tipos de fibra natural que ha captado la atención de científicos son las fibras de luffa, debido a sus propiedades fisicoquímicas. Proviene de una planta subtropical de la familia de las cucurbitáceas, que produce un fruto con un sistema vascular fibroso (luffa). El fruto de luffa crece en condiciones idóneas sobre sustratos con pH de 6 a 6.8 y altos porcentajes de potasio y fósforo. Para obtener esponja de luffa con propiedades óptimas, se requiere que sea plantada en lodo arenoso a temperatura promedio de 25 °C; además se recomienda utilizar un sistema de crecimiento vertical, que ayuda la irrigación y dispersión de los frutos, los cuales se logran entre 4 y 5 meses (Oboh & Aluyor, 2009).

Las fibras de luffa están compuestas principalmente por celulosa (55 %), hemicelulosa (30 %) y lignina (15 %). El contenido de celulosa en luffa es mayor que el existente en la madera, bonote o agave; es similar al de las fibras de sisal y ramio, pero mucho menor que el existente en el algodón. Mientras que el porcentaje de lignina y hemicelulosa es mayor que el que contiene el algodón, sisal y ramio, pero menor que la madera (Siqueira, Bras & Dufrense, 2010).

Dependiendo de la región de procedencia, el fruto de luffa presenta diferentes especies: acutangla, echinata, sepium, operculata y cilíndrica. Los cuales, son abundantes en países con clima subtropical y con altas temperaturas en verano como China, Japón y otros países de Asia, Centroamérica y Sudamérica (Oboh & Aluyor, 2009; Siqueira et al., 2010; Tanobe, Sydenstricker, Murano & Amico, 2005; Bal, Bal & Lallam, 2004; Shen, Xie, Huang, Zhou & Ruan, 2012).

Las propiedades de las fibras de luffa se resumen en la Tabla 4.

La estructura del sistema fibroso de las fibras de luffa, a nivel macroscópico presenta estructuras parecidas a un nido de abejas, con tamaños de hasta 100 cm; y a nivel micrométrico, presenta fibrillas con diferentes orientaciones, como se muestra en la Figura 4. Las fibras tienen diámetros entre 0.2 mm - 1 mm (Tanobe et al., 2005).

Debido a su estructura y su disponibilidad en diversas zonas del mundo, las esponjas de luffa han tenido diversas aplicaciones. Cuando se encuentra en su

Propiedad	Valores
Densidad (g/cm ³)	0.35
Densidad de pared celular (g/cm ³)	0.82
Área superficial (m ² /g)	123.0
Capacidad de absorción de agua (g/g)	13.6
Resistencia a la tensión (MPa)	21.3 ± 6.6
Resistencia a la flexión (MPa)	80-90
Módulo de elasticidad (GPa)	0.86 ± 0.34
Porcentaje de elongación (%)	4.55 ± 0.47

Tabla 4. Propiedades de las fibras de luffa

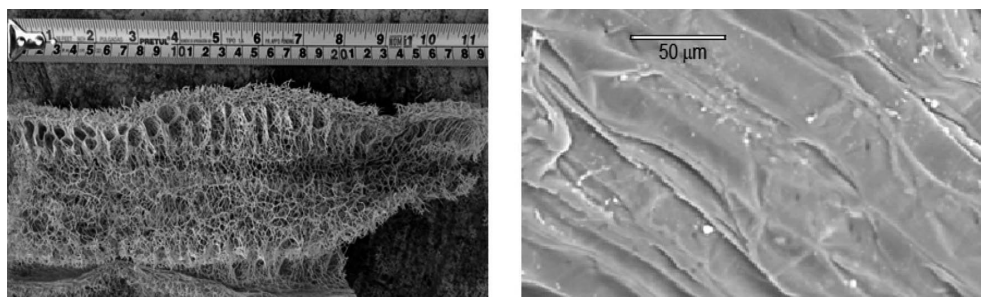


Figura 4. Fibras de luffa a diferentes dimensiones de tamaño

estado rígido se utiliza como estropajo para la higiene personal y la limpieza de utensilios de cocina; pero cuando se desgasta, es cortada en pequeños pedazos para producir tapetes o relleno de almohadas. También se han utilizado en la absorción de humedad, el tratamiento de aguas residuales, reforzamiento en materiales compuestos, como inmovilizador de células, así como en la alimentación. En un estudio sobre luffa cilíndrica, se encontraron en su composición minerales (magnesio, calcio, sodio, potasio, hierro, cobre, cinc, y manganeso), taninos, oxalatos, fósforo y ácido fítico. La luffa puede ser una fuente de proteína vegetal para la alimentación de humanos y animales. Más aun, las semillas de

luffa tienen en promedio 40 % de aceites, los cuales son útiles en la alimentación y como fertilizante. Estos aceites se utilizan para la producción de biodiesel, lo cual ha tenido gran aceptación en la industria debido a su baja emisión de CO_2 . En la medicina antigua oriental, la luffa cilíndrica se receta en el tratamiento de la fiebre, enteritis e hinchazones en general. También se preparan extractos con la enredadera donde crece el fruto, los cuales son aplicados como ungüentos para remover toxinas y regenerar la piel o estimular circulación de sangre en venas varicosas y celulitis. Mientras que los frutos que no han llegado a la madurez se consumen como suplemento alimenticio para la diabetes (Oboh & Aluyor, 2009).

Los estudios de las propiedades mecánicas de la luffa muestran que, en pruebas de compresión, los valores del esfuerzo son casi constantes en un amplio intervalo de deformación. La deformación total se determina mediante la suma de las deformaciones obtenidas en una dirección de las fibras, cuando son probadas en compresión, tensión y flexión. Se han aplicado esfuerzos de compresión a columnas de fibras de luffa molidas hasta un valor nominal del 95 %. Después de retirar el esfuerzo, las columnas recuperan su forma original hasta en un 98 %, si se sumergen en agua y se dejan secar. Esto hace de la luffa un material ideal para usos donde sea requerida alta absorción de energía, como el embalaje. Las fibras de luffa tienen valores comparables a los de materiales celulares, como las fibras de aluminio. Más aun, las esponjas de luffa son más resistentes y ligeras que algunos materiales, como las micro-redes de níquel o el poliestireno expandido (EPS) (Bal et al., 2004; Shen et al., 2012).

Respecto al comportamiento ante la temperatura, las fibras de luffa disminuyen su masa 7 % a 100 °C, la cual está asociada con la pérdida de agua; 11 % entre 200 °C y 260 °C, correspondiente a la degradación de hemicelulosa; 20 % entre 240 °C y 350 °C asociada a la degradación de celulosa, y finalmente 65 % de disminución entre 280 °C y 500 °C, correspondiente a la degradación de la lignina. Entre 100 °C y 500 °C, las fibras cambian de color claro a tonos más oscuros. Después de los 500 °C el material restante se carboniza (Shen et al., 2012).

Existen tratamientos que se usan comercialmente para mejorar el aspecto o uso de la esponja de luffa, dentro de los cuales destacan: i) el blanqueamiento con cloro que proporciona un aspecto estético. Sin embargo, el cloro produce pérdida de masa, reduciendo el contenido de celulosa y lignina, además de disminuir su resistencia mecánica; ii) tratamientos con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a temperatura de 80 °C con agitación constante, durante un tiempo

determinado, con el fin de purificar la celulosa o eliminar componentes en las fibras; iii) métodos para generar monocristales muy delgados (whiskers) o celulosa micro fibrilada (Siqueira et al., 2010; Shen et al., 2012).

2. Radiación Gamma

En comparación con los procesos térmicos o los llevados a cabo con ataques químicos, para las modificaciones fisicoquímicas de materiales, la radiación gamma tiene ciertas ventajas, como: a) gastar menos tiempo y dinero; b) la radiación de inicio no requiere energía de activación; c) no requiere catalizadores o aditivos para iniciar la reacción; d) la iniciación es homogénea en todo el sistema; d) el proceso se puede realizar a cualquier temperatura y se puede interrumpir en un tiempo de reacción específico; e) la reacción de terminación está prácticamente controlada, el material puede analizarse en una etapa de reacción específica, y f) durante la temperatura de inicialización se mantiene la reacción, a diferencia de la que se presenta en un curado exotérmico convencional (Dobo, 1985; Clough, 2001) .

La radiación ionizante directa consta de partículas cargadas, como los electrones energéticos, positrones, protones, partículas alfa, mesones cargados, muones y iones pesados. Este tipo de radiación interactúa con la materia, principalmente a través de la fuerza de Coulomb, que hace repeler o atraer electrones de átomos y moléculas en función de sus cargas. El límite energético inferior para la radiación ionizante suele situarse en 10 keV. En el caso de la radiación ionizante indirecta, esta es producida por partículas sin carga. Los tipos más comunes son las generadas por fotones con energía superior a 10 keV (rayos X y rayos gamma) y los neutrones.

La radiación gamma es radiación electromagnética emitida por un núcleo cuando experimenta una transición de un estado de energía más alta a un estado energético más bajo. El número de protones y neutrones del núcleo no varía en estas transiciones. Los rayos gamma se emiten a menudo inmediatamente después de una desintegración alfa o beta. Por ejemplo, la desintegración beta del cobalto 60 (^{60}Co) presenta una cascada de dos rayos gamma con energías de 1,17 MeV y 1,33 MeV, para transformarse en níquel 60 (^{60}Ni).

Los fotones de los rayos X y gamma interactúan con la materia y causan ionización de tres maneras diferentes: i) Los fotones de energía más baja interactúan

sobre todo el material mediante el efecto fotoeléctrico, es decir el fotón cede toda su energía a un electrón, el cual abandona el átomo o molécula; ii) Los fotones de energía intermedia interactúan fundamentalmente mediante el efecto Compton, en el cual el fotón y un electrón colisionan esencialmente como partículas. El fotón continúa su trayectoria en una nueva dirección con su energía disminuida, mientras que el electrón liberado parte con el resto de la energía entrante (menos la energía de unión del electrón al átomo o a la molécula); iii) La producción de pares: el fotón desaparece, y en su lugar aparece una pareja electrón-positrón (este fenómeno sólo ocurre en la proximidad de un núcleo, por consideraciones de conservación del momento cinético y de la energía). Estos electrones y positrones energéticos se comportan como radiación ionizante directa. A medida que pierde energía cinética, un positrón puede llegar a encontrarse con un electrón, y las partículas se aniquilarán entre sí. Entonces se emiten dos fotones de 0,51 MeV desde el punto de aniquilación, a 180 grados uno de otro. Con un fotón dado puede ocurrir cualquiera de estos supuestos, salvo que la producción de pares sólo es posible con fotones de energía superior a 1,022 MeV. En resumen, la energía cinética total del par electrón-positrón es igual a la energía del fotón menos la suma de las energías de la masa residual de electrón y positrón (1,02 MeV).

2.1. Efectos de la radiación gamma en fibras naturales

Cuando se somete un polímero a la acción de radiaciones ionizantes, como los rayos gamma, se producen efectos físicos y químicos. Los efectos producen desprendimiento de radicales que integran las unidades monoméricas, así como modificaciones en las cadenas poliméricas, mediante tres procesos diferentes: formación de enlaces entre cadenas (*cross-linking*), rompimiento de cadenas (*chain scission*), e injertos (*grafting*). La permanencia de cualquiera de estos procesos depende de la naturaleza de la radiación, la estructura química del polímero y la dosis aplicada. También se produce oxidación, daño en regiones cristalinas, modificación del peso molecular de algunos polímeros. Además de cambios en densidad, coeficiente de expansión térmica, permeabilidad, así como la resistencia a la corrosión, a la abrasión y a disolventes.

En general, todos estos cambios contribuyen, en mayor o en menor medida, a modificar el comportamiento mecánico de los polímeros. Los efectos de la radiación dependen no sólo de la estructura química y la dosis absorbida, sino

también de la tasa de dosis, de la atmósfera y la temperatura a la cual se realiza la irradiación (Curling & Winandy, 2008; Divos & Bejo, 2005).

Los efectos de la irradiación en polímeros se evalúan a través de la estructura química (mediante el análisis de la distribución de pesos moleculares, el aumento de las ramificaciones de las cadenas, del mayor reticulado de la muestra, etc.), y de su comportamiento mecánico. Las propiedades mecánicas de tensión, deformación máxima y a la ruptura, se toman como parámetros característicos de las modificaciones micro-estructurales debidas a la irradiación. Estas propiedades mecánicas se pueden explicar en función de la rigidez de las cadenas, las cuales tiende a evitar que estas se deslicen sobre otras como consecuencia de la orientación de las cadenas laterales, induciendo un cierto grado de cristalinidad (Loos, 1992).

Las fibras de algodón consisten de 90 a 99 % de celulosa, la cual es modificada cuando es sometida a los rayos gamma; los cambios en su estructura, morfología y propiedades mecánicas dependen de la dosis. Cuando las dosis de radiación son menores a 25 kGy, las fibras de algodón no presentan cambios drásticos en sus propiedades. Pero a dosis de 40 kGy, la resistencia disminuye, lo cual se debe a la disminución en el grado de polimerización, de hasta el 86 %. Para dosis a 100 kGy, la resistencia a la tracción disminuye un 28 % y la deformación a la rotura 16 %. Ambos cambios se deben al rompimiento de las cadenas poliméricas producidas por los rayos gamma; lo cual se agudiza cuando las fibras van envejeciendo (Machnowski, Gutarowska, Perkowski & Wrzosek, 2013). En la Figura 5 se observan regiones homogéneas para las fibras no irradiadas de algodón, sin

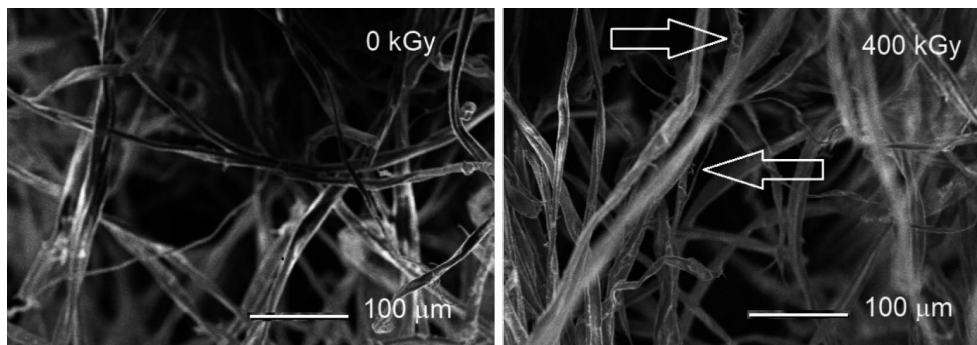


Figura 5. Imágenes de fibras de algodón sin irradiar e irradiadas, obtenidas de pantalones (Denim)

embargo, cuando se aplica una dosis de 400 kGy, se forman pequeñas fibrillas y grietas en la superficie de las fibras (señaladas por las flechas).

La copolimerización por injerto para la celulosa se puede realizar utilizando radiación gamma; dicha copolimerización presenta ventajas como no usar aditivos, presentar homogeneidad y tener el control de los parámetros de injerto. Se utiliza la celulosa (polímero base), un monómero y un disolvente. La radiación gamma produce la formación de radicales libres de la cadena principal, lo que significa tener más sitios de inicio disponibles para el injerto. El número de radicales libres creados depende de la dosis de radiación. Durante la copolimerización, se adicionan grupos funcionales a la cadena principal de la celulosa, lo que va determinando el grado de injerto (Dg). El proceso de injerto no tiene un efecto negativo en la estructura cristalina de la celulosa.

La aplicación de rayos gamma disminuye el proceso de degradación de la celulosa. La máxima degradación de los microcristales de celulosa sin irradiar se presentó a los 345 °C, mientras que celulosa con 18 % de injerto, producido por la irradiación, presentaron un incremento en la temperatura de degradación, 380 °C (Madrid & Abad, 2015). Los rayos gamma producen en la celulosa disminución del grado de polimerización (DP) a dosis de 10 kGy; degradación del 6 al 12 % en su estructura a 31 kGy, así como un cambio total del grado de cristalinidad a 300 kGy. En la Figura 6, se muestran fibras de celulosa obtenidas de envase de Tetra Pak, las cuales se modifican cuando son irradiadas con rayos gamma a dosis de 400 kGy, presentando pequeñas fibrillas sobre la superficie de las fibras.

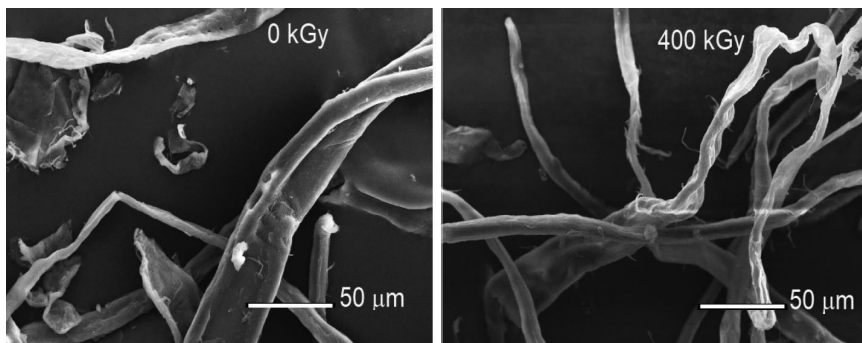


Figura 6. Imágenes de fibras de celulosa sin irradiar e irradiadas, obtenidas de envase de Tetra Pak

2.2. Efectos de la radiación gamma en fibras de luffa

En la Figura 7 se muestran los difractogramas de las fibras de luffa sin irradiar e irradiadas a dosis de 50 y 100 kGy. Se observan tres picos principales a $2\theta = 15^\circ$, 22° y 34° , los cuales se relacionan con los planos cristalográficos (1-10), (002) y (023), respectivamente.

El cálculo del porcentaje del índice de cristalinidad (ICR), de las fibras se realizó con la ecuación (Tserki, Zafeiropoulos, Simon & Panayiotou, 2005):

$$ICR \% = \frac{I_m - I_1}{I_m} \times 100$$

donde I_m es la intensidad máxima de difracción del pico en un ángulo de 2θ entre 22° y 23° , mientras que I_1 es la intensidad de la difracción del material amorfo, que se toma en un ángulo de 2θ entre 18° y 19° cuando la intensidad es mínima. Las fibras sin irradiar tuvieron un ICR de 73 %, el cual tuvo una variación mínima para fibras irradiadas a 50 kGy (72 %), y se mantuvo para dosis de 100 kGy (73 %). Es decir, la radiación gamma no modifica la cristalinidad de las fibras.

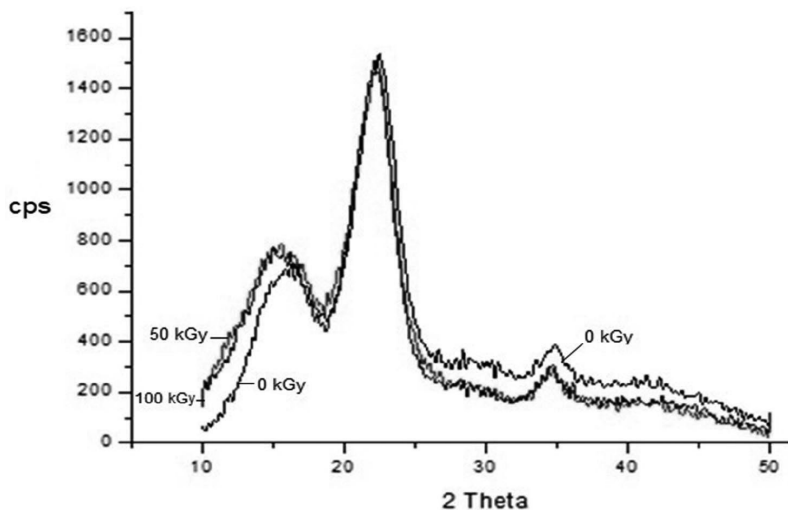


Figura 7. Difractograma de fibras de luffa no irradiadas e irradiadas

Más aún, las distancias interplanares (calculadas utilizando la ley de Bragg), varían muy poco con la radiación, como se muestra en la Figura 8. La máxima variación fue de 6.9 %, la presentó el pico 2θ (22°) a una dosis de 50 kGy.

Mientras que las intensidades de los picos presentan muy poca variación conforme se incrementa la dosis de radiación, como se muestra en la Figura 9.

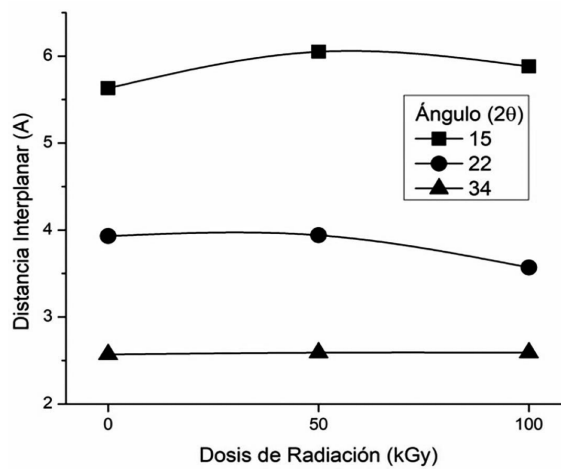


Figura 8. Distancia interplanar de fibras de luffa no irradiadas e irradiadas

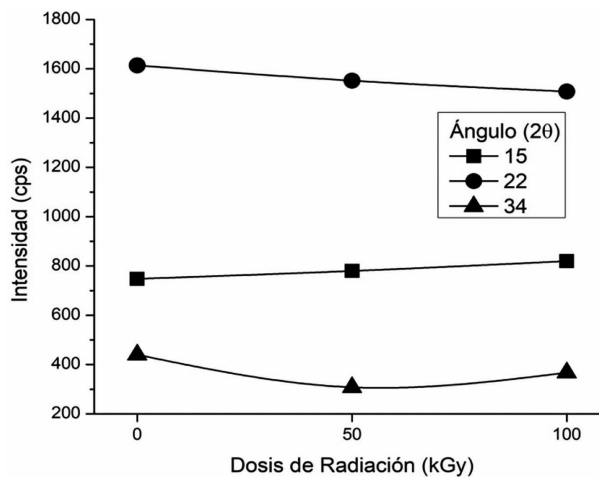


Figura 9. Intensidad de picos de difracción de fibras de luffa no irradiadas e irradiadas

En la Figura 10 se muestran los espectros de infrarrojo (FT-IR) de las fibras de luffa sin irradiar e irradiadas a 50 y 100 kGy. Se observan cuatro bandas características: a) 3370 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace OH; b) 1640 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de grupos hidroxilo; c) 1370 cm^{-1} atribuida a la flexión del grupo hidroxilo de la celulosa; y d) 1050 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace C-OH de la celulosa (Akerholm, Hinterstoisser & Salmén, 2004). No existen cambios en los grupos funcionales, sin embargo, los valores de transmitancia para dosis de 50 kGy son menores que los del espectro sin irradiar; pero los de 100 kGy son mayores a estos.

Las fibras de luffa sin irradiar tienen una superficie rugosa; partículas de lignina con diferentes formas y la grietas de 4 a $12\text{ }\mu\text{m}$. Así mismo, se observa la presencia de una fina capa de lignina que cubre las fibrillas celulósicas. Para fibras de luffa irradiadas, a dosis de 50 kGy no se observan cambios notables en la superficie.

3. Materiales compuestos con fibras naturales

Debido a la demanda cada vez más frecuente en la tecnología del concreto, se han propuesto nuevas formulaciones que incorporan materiales poliméricos. Los

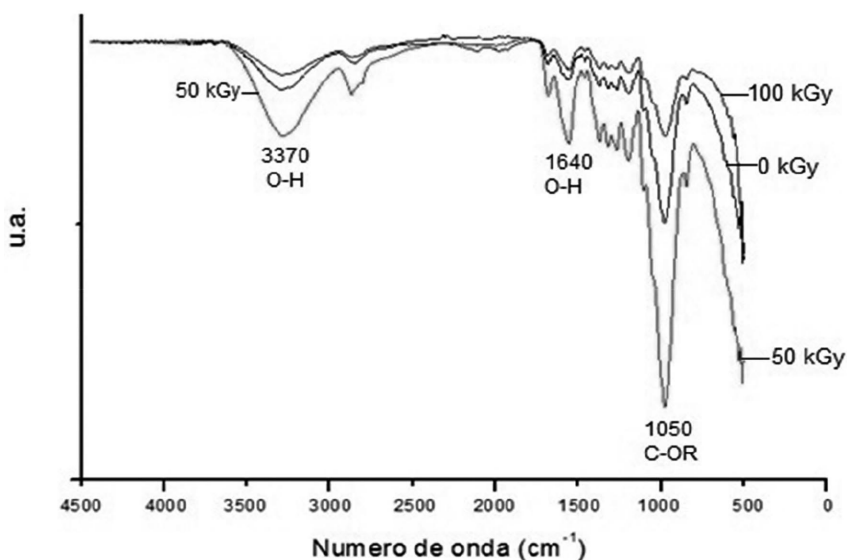


Figura 10. Espectro infrarrojo de fibras de luffa sin irradiar e irradiada a diferentes dosis

concretos que utilizan polímeros se clasifican en: i) Concreto modificado con polímeros (CMP), que consiste en utilizar polímeros y cemento; ii) Concreto impregnado con polímeros (CIP), en el cual se introduce un monómero o polímero en la red de poros del concreto ya endurecido, y posteriormente polimerizar in situ; y iii) el Concreto polimérico (CP), en el cual el aglutinante es un polímero, el cual sustituye a la pasta de cemento. En estos tipos de concretos se han logrado mejoramientos cuando son sometidos a esfuerzos mecánicos, obteniéndose altas resistencias a la compresión, tensión y flexión.

En los pocos trabajos de investigación sobre concretos poliméricos reforzados con fibras sintéticas se señala mejoramiento en las propiedades mecánicas, por ejemplo, se han obtenido mayores resistencias a la compresión (16 %) al adicionar fibras de carbón (2 % en peso), así como 9 % cuando se adiciona 1 % de fibras de vidrio. Agregar fibras sintéticas a los concretos poliméricos mejora la propiedad de flexión. Por ejemplo, concretos elaborados con resina epoxi y reforzados con fibras de vidrio, tuvieron un incremento del 5 % en la resistencia a la flexión para concentraciones del 1 % en peso de fibra. Mientras que concretos poliméricos reforzados con 1 % de fibras de madera sintética, lograron una mejora del 6 % en resistencia a la flexión (Reis, 2006).

El efecto de fibras naturales como materiales de refuerzo en las propiedades mecánicas de materiales compuestos, es estudiado cada día más por la ciencia e ingeniería de materiales. Esto debido a la sustitución de fibras sintéticas, como las de vidrio. Las fibras por su origen natural son un recurso ambientalmente limpio, renovable y biodegradable. Razón por la cual muchas industrias se están interesando en su uso.

El uso de fibras naturales como relleno en materiales compuestos debe contemplar en primera instancia las propiedades fisicoquímicas de las fibras, incluidas la estructura química y la polaridad. Las interfaces entre las fibras y la matriz polimérica, por lo general son débiles; ocasionando transferencia de carga deficiente a las fibras. Lo cual se puede comprobar por los valores de resistencia a la tensión por debajo de lo esperado teóricamente.

Son escasos los estudios de los efectos de las fibras naturales en las propiedades físicas y mecánicas de materiales compuestos elaborados con resinas poliméricas. Uno de los objetivos es estudiar el comportamiento frente a la intemperie, ya que las fibras naturales absorben fácilmente humedad. Por ejemplo, las fibras de luffa

tienen la capacidad de absorber humedad fácilmente y de actuar como material de refuerzo en materiales compuestos híbridos. Se han utilizado fibras de luffa con diámetros promedio entre 150-200 μm , en la elaboración de concretos poliméricos (Boynard & D'Almeida, 2000; Satyanarayana, Arizaga & Wypych, 2009).

4. Efectos de la radiación gamma en materiales compuestos a base de resina poliéster y fibras naturales

Una estrategia viable para producir excelente adhesión en la interface entre las fibras poliméricas y la matriz polimérica está basada en las modificaciones fisicoquímicas de las fibras, por ejemplo, se pueden mejorar las superficies de las fibras. Algunas opciones de modificación pueden ser poco atractivas, en base a los costos que estas implican. Principalmente por el gasto de la compra de productos químicos para dichas modificaciones. Una de los tratamientos para la modificación se basa en el uso de energía ionizante, como la radiación gamma.

Existe poca información de estudios que abordan el uso de fibras naturales y rayos gamma como herramientas para mejorar las características físicas y mecánicas de los compuestos poliméricos, principalmente aquellos que utilizan resina de poliéster como matriz polimérica. De este tipo de materiales se mencionan a continuación, algunos ejemplos: 1) Se modificaron tejidos de yute (algodón) con silicato de sodio (Na_2SiO_3) (1-4 %) y se mezclaron con resina de poliéster insaturada. Los resultados muestran que con añadir 2 % de Na_2SiO_3 , se mejoran la resistencia a la tensión (48 %), la resistencia al impacto (20 %) y el módulo de tensión (10 %), pero se disminuye la deformación a la rotura (40 %). Sin embargo, cuando se irradiaron estos materiales compuestos a dosis de 5 kGy, se obtuvieron mayores valores, ya que la resistencia a la tensión se incrementó 85 %, la resistencia al impacto 35 % y módulo de tensión 15 % (Hossain, Hossain, Uddin, Khan & Chowdhury, 2020). 2) En otro estudio, se agregaron dos tipos de fibras de yute como refuerzos del poliéster: yute natural y yute modificado químicamente (con polietilenglicol, PEG). Los materiales compuestos se polimerizaron con temperatura y posteriormente se irradiaron con rayos gamma. Los mayores valores de la resistencia a la tensión y a la flexión de los materiales compuestos se obtuvieron con fibras de yute natural e irradiado a 10 kGy. Dichos mejoramientos se deben a la alta reticulación entre las moléculas y fibras de poliéster debidas a la radiación. Sin embargo, se obtuvo mayor deformación del material compuesto cuando se agregaron fibras de yute modificadas, ya que

dichas fibras mostraron rápida degradación fotoquímica y por lo tanto disminuyó su contenido en lignina (Hoque, Bhuiya, Saiduzzaman, Islam, Khan & Shauddin, 2015). 3) Se añadieron fibras de yute no tejidas (40-65 % en peso) a resina de poliéster insaturado. Los valores más altos de propiedades mecánicas para los materiales compuestos sin irradiar se obtuvieron con 55 % de yute. Mientras que los irradiados (2,5-12,5 kGy), presentaron los mayores valores a dosis de 7,5 kGy, es decir 29,86 % más de resistencia a la tensión y 14,6 % más de resistencia a la flexión; esto debido a la alta compatibilidad entre las fibras de yute y la matriz poliéster (Khan, Shauddin, Dhar & Khan, 2014). 4) Se irradiaron tejidos de yute de tela de yute de arpillera (2-9 kGy), luego se mezclaron con resina de poliéster. Se obtuvieron mejoras en la resistencia a la tensión y a la flexión, así como en la resistencia a la humedad, a 5 kGy, debido a la alta entrecruzamiento entre las moléculas de celulosa vecinas. Sin embargo, a dosis más altas (> 5 kGy), los valores de absorción de agua, tensión y flexión disminuyen significativamente debido a la fotorreticulación y la fotodegradación producidas por los rayos gamma (Ayma, 2017). V) Materiales compuestos de resina de poliéster y tejido de yute fueron irradiados con rayos gamma (1-5 kGy). Los mayores valores se obtuvieron al aplicar dosis de 2 kGy, en particular se obtuvieron incrementos del 52 % en la resistencia al impacto, 49% en el módulo de Young, 47 % en la resistencia a la tensión, 45% en resistencia a la flexión y 42 % en la deformación a la rotura (Motaleb, Islam & Milasius, 2019). VI) se produjeron compuestos de resina de poliéster insaturado y 40 % en peso de telas de yute; los cuales posteriormente fueron irradiados (2.5-7.5 kGy) y sometidos a diferentes temperaturas (-18 °C, 30 °C y 50 °C). Los resultados muestran mayor resistencia a la tensión y módulo de tensión, para los materiales compuestos irradiados a 5 kGy y sometidos a -18 °C. Este mejoramiento se debió a la alta adherencia entre las fibras de yute y la matriz poliéster (Hossain, Chowdhury & Khan, 2017).

4.1. Materiales compuestos de resina poliéster y fibras de luffa irradiados

Concretos a base de resina poliéster, arena sílice y fibras de luffa (0.3 y 0.9 %), fueron irradiados con rayos gamma a dosis de 50 y 100 kGy. En la Figura 11 se muestran la resistencia mecánica a la compresión de los concretos. Para el concreto tomado como control (sin fibras y sin irradiación), la resistencia a la compresión fue de 27 MPa, la cual se disminuyó ligeramente cuando se añadieron las fibras. Sin embargo, después de ser irradiados, los valores dismi-

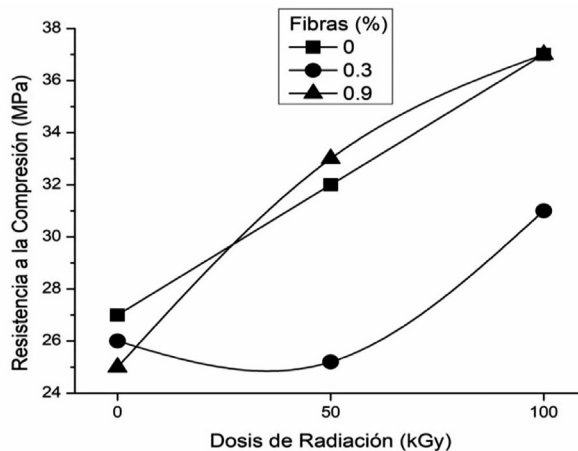


Figura 11. Resistencia a la compresión de concretos con fibras

nuyeron para concretos con 0.3 % de fibras, pero fueron muy similares para 0.9 % de fibras. El máximo valor de compresión fue para concentraciones de fibras de 0.9 % y dosis de radiación de 100 kGy. El cual fue 27 % mayor que el del concreto control. Este incremento puede atribuirse a las modificaciones provocadas por los rayos gamma sobre la resina, los cuales promueven la formación de enlaces entre cadenas poliméricas (*cross-linking*), e incrementan el grado de polimerización.

En el caso de la resistencia a la flexión de los concretos poliméricos. El concreto control presenta un valor de 10 MPa. Cuando se agrega 0.3 % de fibras, los valores aumentan, y lo hacen en mayor medida después de la irradiación. Es decir, los rayos gamma mejoran la unión física entre las fibras y la matriz, ya que las fibras poseen adecuadas propiedades de absorción y de porosidad. Sin embargo, cuando se agrega 0.9 % de fibras, los valores disminuyen, y son más notables estas disminuciones conforme se incrementa la dosis de radiación (Figura 12).

En el caso de la deformación en compresión, los concreto control tienen un valor de 0.019 mm/mm, el cual se incrementa cuando se agregan las fibras y se irradia (Figura 13). Los máximos valores se obtienen para concretos con 0.9 % de fibras e irradiados a una dosis de 100 kGy, los cuales son 48 % mayores que los valores del concreto control. Las fibras añadidas y la aplicación de rayos gamma producen un material compuesto con mayor deformación plástica.

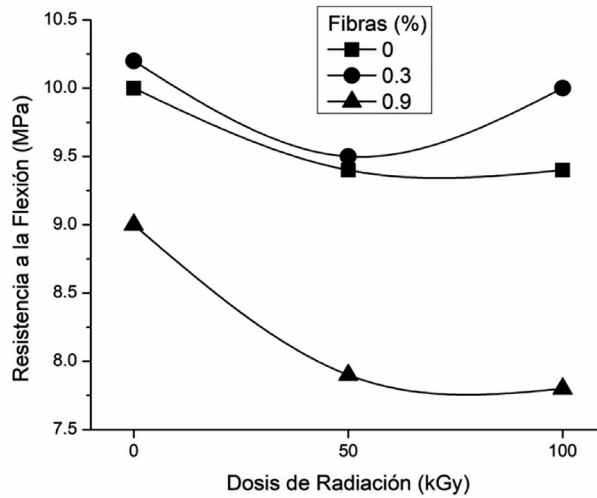


Figura 12. Resistencia a la flexión de concretos poliméricos con fibras de luffa

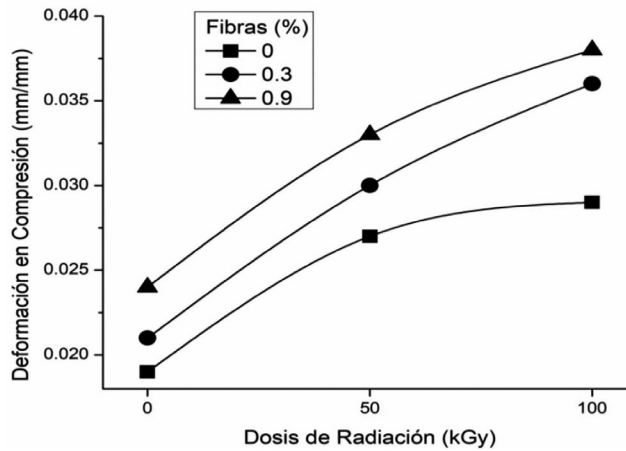


Figura 13. Deformación en compresión de concretos poliméricos con fibras de luffa

Para la deformación debida al esfuerzo de flexión se tiene un valor de 0.41 mm/mm para el concreto control (Figura 14). Los valores se incrementan gradualmente conforme se incrementa la concentración de fibra y la dosis de radiación. Los máximos valores se obtienen para 0.9 % de fibra y 100 kGy, los cuales representan un 37 % de mejoramiento.

El módulo de elasticidad del concreto control fue de 2.85 GPa. Los valores fueron disminuyendo gradualmente al añadir fibras y ser irradiados; siendo los menores valores para concretos con 0.9 % de fibras e irradiados a 50 kG. Los cuales fueron 61 % menores que los del concreto control. Es decir, añadir fibras e irradiar con rayos gamma produce un material compuesto más dúctil.

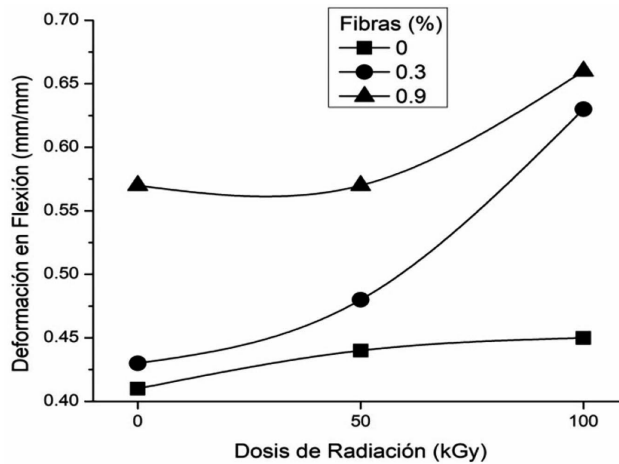


Figura 14. Deformación en flexión de concretos poliméricos con fibras de luffa

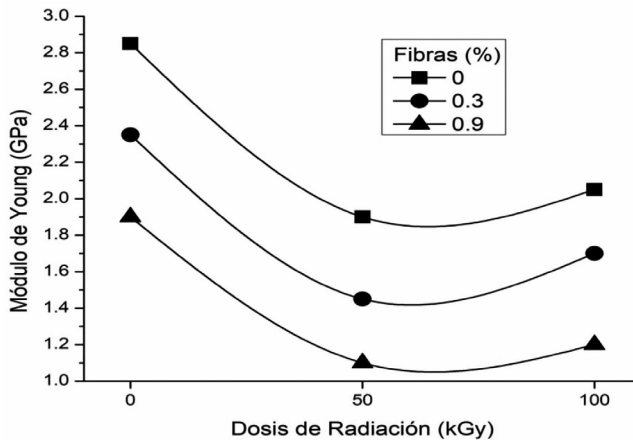


Figura 15. Módulo de elasticidad de concretos poliméricos con fibras de luffa

5. Conclusiones

Con la adición de fibras naturales vegetales, entre ellas las de luffa, y la aplicación de rayos gamma, es posible mejorar las propiedades fisicoquímicas de materiales compuestos elaborados con resinas poliméricas. Las ventajas de utilizar fibras naturales vegetales radican en su biocompatibilidad, biodegradabilidad, durabilidad y bajo costo. Aunado a su baja densidad, con lo cual producir materiales más ligeros. Mientras que el uso de rayos gamma, permite mejorar las interfaces entre las fibras y las matrices poliméricas, lo cual produce incrementos en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca de estudios de Maestría otorgada a uno de los autores (H.O. Camacho Gutiérrez). A la Universidad Autónoma del Estado de México, por el financiamiento del proyecto UAEM 6228/2020CIB.

Referencias

- Adekomaya, O., Jamiru, T., Sadiku, R., & Huan, Z. (2017). Negative impact from the application of natural fibers, *J. Clean. Prod.*, 143, 843-846. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.037>
- Akerholm, M., Hinterstoisser, B., & Salmén, L. (2004). Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy, *Carbohydr. Res.*, 339(3), 569-578. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.11.012>
- Ayma, A. (2017). Effect of Gamma radiation on the properties of jute reinforced polyester matrix composites, *J. Textile Sci. Eng.*, 7(2), 1-3. <https://doi.org/10.4172/2165-8064.1000294>
- Bal, K.E., Bal, Y., & Lallam, A. (2004). Gross morphology and absorption capacity of cell-fibers from the fibrous vascular system of Loofah (*Luffa cylindrica*), *Textile Res. J.*, 74, 241-247. <https://doi.org/10.1177/004051750407400310>

- Boynard, C. A., & D'Almeida, J. R. M. (2000). Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*luffa cylindrica*)–polyester composite materials, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 39(3), 489-499. <https://doi.org/10.1081/PPT-100100042>
- Clough, R.L. (2001). High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 185, 8-33. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00966-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00966-1)
- Curling, S., & Winandy, J. E. (2008). Comparison of the effects of gamma irradiation and steam sterilization on southern pine sapwood, *For. Prod. J.*, 58, 87-90.
- Divos, F., & Bejo, L. (2005). The effect of gamma irradiation on the MOE of various species, *Wood Sci. Technol.*, 40(2), 87-93. <https://doi.org/10.1007/s00226-005-0024-y>
- Dobo, J. (1985). Some features of radiation processing in the plastics industry, *Radiat. Phys. Chem.*, 26, 555-558. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(85\)90208-0](https://doi.org/10.1016/0146-5724(85)90208-0)
- Hoque, A., Bhuiya, A. K., Saiduzzaman; Islam A., Khan M. A., & Shauddin S. M. (2015). Preparation of raw jute fabric reinforced and low lignin content modified jute fabric reinforced polyester composites-Effects of Gamma radiation on their properties, *Proceedings of the International Conference on Materials, Electronics & Information Engineering, ICMEIE-2015*, Bangladesh.
- Hossain, S., Chowdhury, A. M. S., & Khan, R. A. (2017). Effect of disaccharide, gamma radiation and temperature on the physic-mechanical properties of jute fabrics reinforced unsaturated polyester resin-based composite, *Radiat. Eff. Defect S.*, 172(5-6), 517-530.
- Hossain, T., Hossain, S., Uddin, M. B., Khan, R. A., & Chowdhury, A. M. S. (2020). Preparation and characterization of sodium silicate-treated jute-cotton blended polymer-reinforced UPR-based composite: effect of γ -radiation, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* <https://doi.org/10.1007/s42114-020-00162-4>
- Khan, R. K., Shauddin, S. M., Dhar, S. S., & Khan, M. A. (2014). Comparative experimental studies on the physico-mechanical properties of jute caddies reinforced polyester and polypropylene composites, *J. Polym. Biopolym. Phys. Chem.*, 2(3), 55-61. <https://doi.org/10.12691/jpbpc-2-3-3>

- Loos, W. E. (1992). Effect of Gamma Radiation on the Toughness of Wood. *For. Prod. J.*, 12(5), 261-264.
- Machnowski, W., Gutarowska, B., Perkowski, J., & Wrzosek, H. (2013). Effect of gamma radiation on the mechanical properties of and susceptibility to biodegradation of natural fibers, *Textile Res. J.*, 83(1), 44-55. <https://doi.org/10.1177/0040517512449045>
- Madrid, J. F., & Abad, L. V. (2015). Modification of microcrystalline cellulose by gamma radiation - induced grafting, *Radiat. Phys. Chem.*, 115, 143-147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.06.025>
- Mochane, M. J., Mokhena, T. C., Mokhothu, T. H., Mtibe, A., Sadiku, E. R., Ray, S. S. et al. (2019). Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review, *Express Polym. Lett.*, 13(2), 159-198. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.15>
- Motaleb, K. Z. M. A., Islam, S., & Milasius, R. (2019). Effect of gamma radiation on the mechanical properties of natural fabric reinforced polyester composites, *Fibers Text. East. Eur.*, 27(4), 88-93. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.1824>
- Oboh, I. O., & Aluyor, E. O. (2009). *Luffa cylindrica* - an emerging cash crop, *Afr. J. Agric. Res.*, 4(8), 684-688.
- FAO Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (2020). *Fibras del Futuro*. <http://www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/es/>
- Pereira, T. G. T., Wiskey-Silva, D., & Eugênio, T. M. C. (2020). Coconut fibers and quartzite wastes for fiber-cement production by extrusion. *Materials Today: Proceedings*, 31(2), 309-314. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.394>
- Quiñones-Bolaños, E., Gómez-Oviedo, M., Mouthon-Bello, J., Sierra-Vitol, L., Berardi, U., & Bustillo-Lecompte, C. (2021). Potential use of coconut fibre modified mortars to enhance thermal comfort in low-income housing. *J. Environ. Manag.*, 277(1), 111503. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111503>
- Reis, J. M. L. (2006). Fracture and flexural characterization of polymer concrete reinforced with wood waste. *Congreso Brasileño de Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 2871-2882. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.02.008>

- Sanchez-Olivares, G., Rabe, S., Pérez-Chávez, R., Calderas, F., & Bernhard, S. (2019). Industrial-waste agave fibres in flame-retarded thermoplastic starch biocomposites, *Compos. B Eng.*, 177, 107370. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107370>
- Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C., & Wypych, F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview, *Prog. Polym. Sci.*, 34, 982-1021. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>
- Shen, J., Xie, Y.M., Huang, X., Zhou, S., & Ruan, D. (2012). Mechanical properties of luffa sponge, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 15, 141-152. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.07.004>
- Siqueira, G., Bras, J., & Dufrense, A. (2010). Luffa Cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals, *BioResources*, 5(2), 727-740. <https://doi.org/10.15376/biores.5.2.727-740>
- Tanobe, V. O. A., Sydenstricker, T. H. D., Murano, M., & Amico, S. C. (2005). A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*), *Polym. Test.*, 24(4), 474-482. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.12.004>
- Townsend, T. (2019). Natural Fibres and the World Economy. *Discover Natural Fibers Initiative*. https://dnfi.org/coir/natural-fibres-and-the-world-economy-july-2019_18043/
- Tserki, V., Zafeiropoulos, N. E., Simon, F., & Panayiotou, C. (2005). A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Compos. Part A Appl Sci Manuf.*, 36(8), 1110-1118. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.01.004>

RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS A BASE DE ACEITE DE LINAZA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN

**Jorge Armando Tello González¹, Gonzalo Martínez Barrera^{2*},
Enrique Viguera Santiago², Víctor Varela Guerrero³**

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esquina Paseo Tollocan S/N, 50180 Toluca, México.

²Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano 50200, México.

³Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, km 14.5, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México.

jorgearmando_tello31@hotmail.com, gonzomartinez02@yahoo.com.mx,
enriqueviguera@yahoo.com.mx, vvgvic@hotmail.com

<https://doi.org/10.3926/oms.409.05>

Tello González, J. A., Martínez Barrera, G., Viguera Santiago, E., & Varela Guerrero, V. (2022). Recubrimientos orgánicos a base de aceite de linaza como inhibidor de la corrosión. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 121-140). Barcelona, España: OmniaScience

Resumen

Los metales en dispositivos, máquinas y herramientas, reaccionan con el medio ambiente causando en ellos corrosión; un proceso considerado natural y espontáneo, en el cual van disminuyendo los valores de las propiedades físicas, químicas y mecánicas, manifestado por el envejecimiento. La corrosión es difícil de controlar y sus efectos son cada día más graves. Más aún, los costos causados por la corrosión y su prevención tienen un impacto económico significativo. Sin embargo, la aplicación de recubrimientos orgánicos para la protección de metales contra el proceso de corrosión, ha ido en aumento en la última década, teniendo resultados muy satisfactorios. Tales recubrimientos, deben cumplir con ser durables, adheribles al sustrato, ser flexibles, resistentes al impacto y al agrietamiento, así como mantener su apariencia cuando está sujeto a tensión, desgaste mecánico y erosión. Por estas razones, en la primera sección de este capítulo se describe el fenómeno de corrosión y los factores que la provocan; en la segunda se describe la clasificación de los procesos de corrosión. Mientras que, en la siguiente sección, se mencionan las características de los recubrimientos orgánicos, en particular las del aceite de linaza. Finalmente, en la última sección se muestran avances de la investigación sobre recubrimientos de acero con aceite de linaza, llevada a cabo por el grupo de Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM).

Palabras clave

Acero, corrosión, recubrimientos, aceite de linaza, propiedades mecánicas.

1. Introducción

La corrosión es una interacción fisicoquímica entre un material y su ambiente. El proceso electroquímico llevado a cabo, puede ser medido, repetido y predicho, en condiciones controladas. En el caso de un metal, se produce deterioro a causa de las reacciones químicas, provocando disminución en sus propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Existen diferentes factores que contribuyen para que la corrosión se presente, como es el tipo de material en contacto, la temperatura y tiempo de exposición, medio que lo rodea, superficie, entre otros. Al incrementar la temperatura, la velocidad de corrosión se incrementa debido a que se acelera la reacción cinética. Por ejemplo, un incremento de 2 °C incrementa el doble la tasa de corrosión (Charng & Lansing, 1982). Si se incrementa el tiempo de exposición de un material, el incremento de la tasa de corrosión es linealmente (NACE, 1984). En la mayoría de los casos de corrosión la presencia de sustancias en la superficie y en el ambiente influyen en el inicio de la corrosión, por ejemplo, en las zonas cercanas al mar existe un ambiente salino, el cual induce a condiciones adecuadas para el inicio de la corrosión. La humedad relativamente alta tiene bastante influencia en la propagación de la corrosión, ya que a mayor porcentaje (>50 HR %) la velocidad de corrosión se incrementa.

2. Clasificación de los procesos de corrosión

Hay diferentes procesos de corrosión, los cuales pueden ser divididos de acuerdo: i) con el medio en el cual se desarrolla, ii) con su morfología de ataque, iii) según su mecanismo, y iv) a efectos combinados.

2.1. Clasificación de acuerdo con el medio

Este tipo de corrosión ocurre cuando se encuentra el metal en contacto con un medio húmedo y un electrolito. La electricidad es capaz de transportarse a través del electrolito, en consecuencia, se genera corrosión. El agua de mar y las soluciones salinas son ejemplos claros de este tipo de corrosión. En otros casos, la corrosión se presenta cuando el material es sometido a temperaturas altas, el metal reacciona con un medio no iónico, y se produce ataque en la superficie de zona metálica (EPN).

2.2. Clasificación de acuerdo con su morfología de ataque

Este tipo de corrosión se caracteriza por mostrar un ataque homogéneo sobre la superficie del material, deteriorando y removiendo por completo la superficie. Es la forma más simple y común. Se presenta gran pérdida de material. La penetración es la misma en casi toda la superficie atacada. Debido a que la corrosión es uniforme (Figura 1), la velocidad de corrosión para materiales es expresado en términos de pérdida de espesor del metal por unidad de tiempo. La velocidad de corrosión usualmente este dada en micrómetros por año, con lo cual es relativamente fácil hacer una estimación de la vida útil del material. La corrosión uniforme se presente en los aceros al carbono sin recubrimiento que están expuestos a condiciones atmosféricas (Revie, 2011).

El ataque se puede concentrar solo en algunas zonas de la superficie del metal, es decir es puntual (Figura 2). La mayoría de las veces, este tipo de corrosión causa problemas en los metales que afectan su desempeño.

La corrosión se puede presentarse en la frontera de los límites de grano de la estructura metálica (Figura 3). Este ataque provoca ductilidad y pérdida o degradación mecánica. El ataque suele ser rápido, penetra profundamente dentro del metal y puede causar la falla. En el caso del acero inoxidable austenítico, el ataque es debido a la formación de precipitados de carburo durante el proceso de soldadura. Normalmente esta forma de corrosión puede ser prevenida usando el material y proceso de producción adecuados.

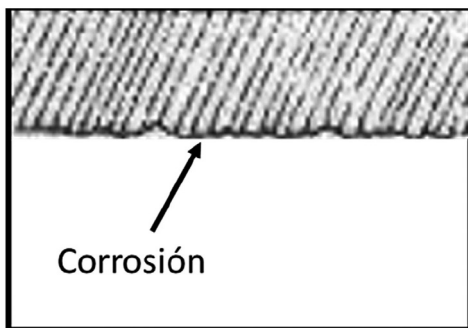


Figura 1. Corrosión uniforme

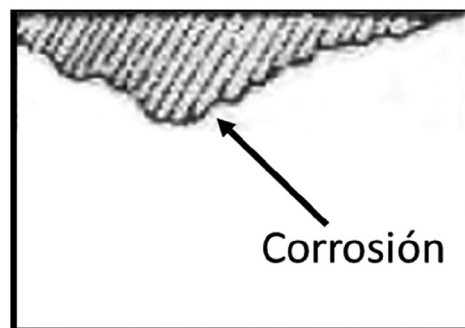


Figura 2. Corrosión localizada

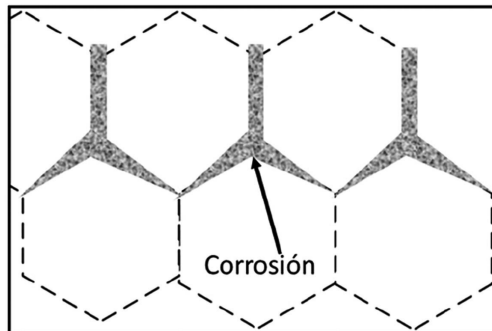


Figura 3. Corrosión intergranular

La pérdida de metal en ciertas zonas de la superficie, crean pequeños orificios o picaduras en el metal (Figura 4), Se presenta en metales y aleaciones pasivos como el aluminio y aceros inoxidable. La corrosión inicia en una zona de la capa pasiva, principalmente por iones de cloruro. La cantidad de material removido debajo de los orificios generalmente es desconocido. Ciertas cavidades pueden formarse, haciendo más difícil de detectar y predecir la corrosión.

2.3. Clasificación según su mecanismo

Este tipo de corrosión se presenta entre dos materiales que están en contacto en un ambiente húmedo (electrolito), en donde se detecta una diferencia de poten-

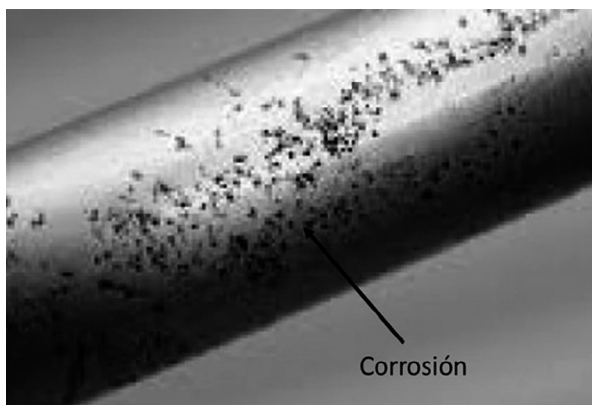


Figura 4. Corrosión por picadura

cial (Figura 5). Cuando se produce la corrosión galvánica, el metal menos noble (ánodo) se corroe, mientras que el metal más noble (cátodo) no es atacado por la corrosión, sino que al contrario es protegido generando ánodos de sacrificio que evitan la corrosión.

Para evitar la corrosión galvánica la mejor recomendación es hacer una selección de materiales metálicos adecuada. Sin embargo, esto no siempre es posible y en ocasiones se deben tomar otras consideraciones, entre ellas la separación galvánica, como se muestra en la Figura 6.

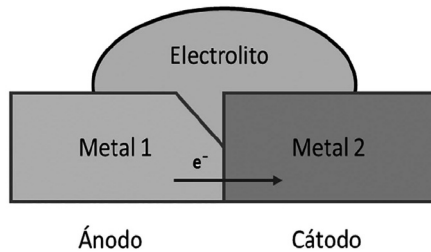


Figura 5. Corrosión galvánica entre dos metales

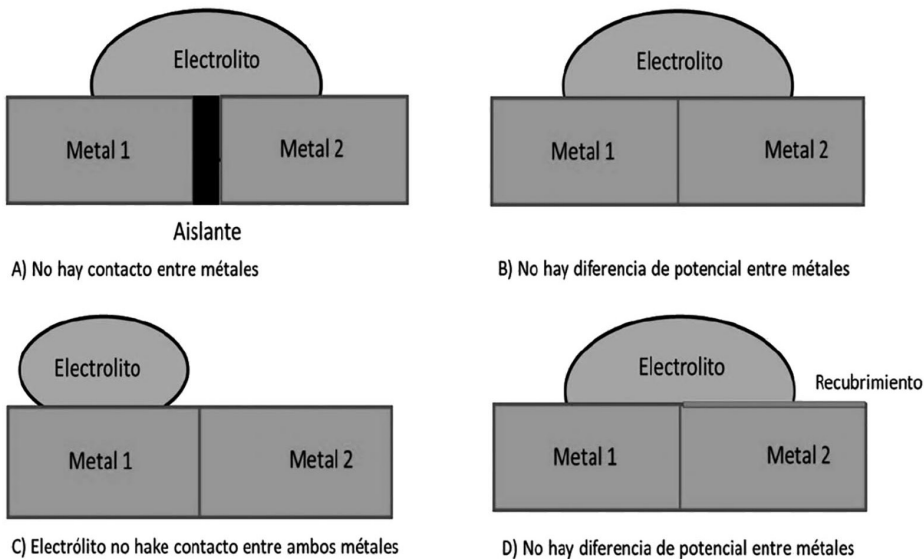


Figura 6. Consideraciones en la corrosión galvánica entre dos metales

De acuerdo a la teoría, para minimizar la corrosión galvánica se debe tener una diferencia de potencial mínima entre ambos metales. La diferencia de potencial para varios materiales sumergidos en agua de mar, varían desde valores positivos (de +0.05 a +0.38 para el platino), valores positivos y negativos a la vez (de -0.17 a 0.32 para el oro), así como valores negativos para la mayoría de ellos (Plata, Níquel, Molibdeno, acero inoxidable, cobre, acero al carbono, aleaciones de aluminio y zinc), que van de -1.12 hasta -0.4.

2.4. Clasificación por efectos combinados

En la corrosión por fisuras se contemplan la combinación de los procesos de corrosión electroquímico y mecánico, lo cual propicia agrietamiento en ciertos materiales. Se puede llevar a falla frágil en materiales dúctiles sujetos a niveles de esfuerzos por debajo del esfuerzo de cedencia. Se generan esfuerzos internos en el material, estos suelen ser suficientes para iniciar un ataque de corrosión por fisura. Una simple picadura es formada y desarrollada sobre la grieta debido a esfuerzos residuales en el material. Dependiendo de la aleación y el medio corrosivo, la grieta puede ser intergranular o transgranular. La velocidad de propagación de la grieta puede variar y ser afectada dependiendo de los niveles de esfuerzos, temperatura y concentración del medio corrosivo. Para este tipo de corrosión se consideran: los esfuerzos en tensión, los materiales (aleación susceptible), y el ambiente (altamente corrosivo) (Figura 7).

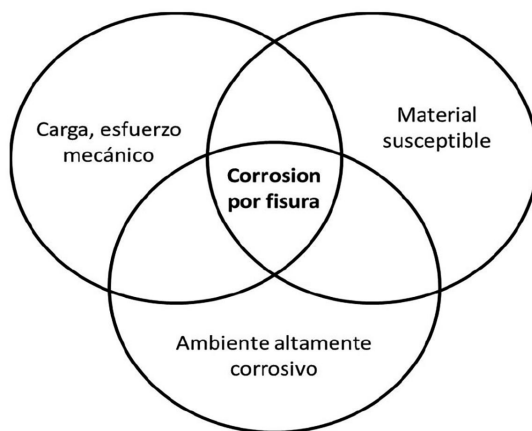


Figura 7. Factores que intervienen en la corrosión por fisura

La corrosión por fatiga, es similar a la corrosión por fisura, la diferencia radica en tener esfuerzos cíclicos y fluctuantes. Cuando los esfuerzos aumentan, el material se empieza a degradar, reduciendo el número de ciclos requeridos para que el material presente una falla que no se tenía contemplada. Se debe tener en mente que cualquier esfuerzo que haya sido inducido al material durante su fabricación, deberá ser removido mediante un apropiado proceso de liberación de esfuerzos.

La corrosión atmosférica es un proceso electroquímico que se presente en presencia de un metal, un electrolito, un medio corrosivo y la atmósfera. Ciertos factores como la humedad relativa, temperatura, contenido de cloruro, sulfuro de hidrógeno, polvo, lluvia, posición de exposición del metal y geografía influyen en el proceso de corrosión (Schweitzer, 2007). En ausencia de humedad (electrolito), la corrosión del metal ocurre a un ritmo insignificante. Por ejemplo, un acero al carbono expuesto en el desierto permanecerá brillante por un periodo de tiempo largo.

2.4.1. Tipos de atmósferas corrosivas

La velocidad de corrosión es afectada por las condiciones locales. Las atmósferas son divididas en: Atmósfera rural, atmósfera industrial y atmósfera marina. En zonas rurales o con muy poca actividad manufacturera, el problema de la corrosión es bastante bajo, ya que existen contaminantes químicos que puedan afectar o acelerar la corrosión. En la atmósfera industrial los tipos de contaminantes por el azufre (dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno) toman gran importancia. La combustión de grandes cantidades de combustibles derivados del petróleo genera dióxido de azufre, el cual en presencia de humedad se convierte en ácido sulfúrico. Estos contaminantes se depositan sobre la superficie metálica expuesta y en conjunto con el rocío y la niebla generan una capa húmeda, ácida y corrosiva.

En ambientes marinos existe ataque debido a los cloruros (finas gotas de cristal), formados por evaporación y transportadas por el viento hasta ser depositados en la superficie metálica expuesta. Derivado de estas condiciones atmosféricas, un material que es resistente a una cierta atmósfera no será resistente en otra atmósfera diferente. Por ejemplo, un acero galvanizado es adecuado para aplicaciones en atmósferas rurales, pero en una atmósfera industrial la aplicación no será adecuada.

3. Recubrimientos orgánicos

El retraso del proceso de corrosión se puede realizar con inhibidores y tratamientos de conversión química, los cuales pueden aplicarse después de una preparación superficial, regularmente mediante un ataque químico. El objetivo es crear un perfil de rugosidad que funcione como anclaje para los recubrimientos, para aumentar la adherencia y proporcionar una protección anticorrosiva extra, que permita alargar el tiempo de vida útil del sistema metal-recubrimiento (Kuznetsov, 2001; Oleinik & Kuznetsov, 2007).

Uno de los procesos más efectivos para la protección de los diversos metales contra el proceso de corrosión, es la aplicación de los recubrimientos orgánicos. Un recubrimiento anticorrosivo debe ser durable, con buena adherencia al sustrato, adecuada flexibilidad y resistente al impacto y al agrietamiento, así como mantener su apariencia cuando está sujeto a tensión, desgaste mecánico y erosión (González, 1989).

Los recubrimientos orgánicos pueden ser materiales a base de polímeros, los cuales forman una capa delgada sobre la superficie del sustrato metálico, la cual es resistente a la degradación y evita que el material cubierto sea expuesto al medio corrosivo. Es el mecanismo de protección más utilizado contra los procesos de corrosión (Schweitzer, 2006).

Los recubrimientos orgánicos constituyen una barrera relativamente delgada entre el material del sustrato y el medio corrosivo. Aunque por lo general actúan como una barrera física entre el medio corrosivo y el metal a proteger, también pueden servir como sustrato para posteriormente agregar inhibidores.

Los mecanismos con los que el recubrimiento protege al material de la corrosión, se basan en:

1. Crear una barrera ante los agentes corrosivos como el oxígeno y el agua.
2. Generar una protección catódica.
3. El uso de pigmento para que la superficie se neutraliza químicamente.

El recubrimiento se conforma de tres elementos principales; la resina o ligante, el solvente, y el pigmento. La resina o ligante es considerado como un elemento primordial durante la formulación, ya que ayuda a obtener la mayor parte de las pro-

propiedades fisicoquímicas del recubrimiento. Es un polímero que genera una capa o película delgada que se adhiere al sustrato. Adicionalmente tiene como función aglutinar el pigmento después de ser secado (Knudsen & Forsgren, 2017).

El solvente es de suma importancia, ya que es parte de la composición durante el proceso de formación de la capa delgada. Es el responsable de adherir el recubrimiento a la superficie del material y adicionalmente mantiene unidas las partículas del pigmento. Una vez que el recubrimiento ha curado, se dice que el solvente ya se ha evaporado por completo e inicia la etapa de protección química contra la corrosión.

El pigmento genera apariencia, color, brillo, opacidad, aumenta la adhesión, ayuda a proteger el recubrimiento de la degradación provocada por la radiación ultravioleta. Si el recubrimiento no lleva pigmento (laca o barniz), se reduce la protección contra la corrosión.

Para una adecuada elección del recubrimiento se deben tomar en cuenta ciertos factores, como las condiciones químicas y ambientales donde será expuesto, superficie del metal, apariencia, costo, entre otros. Para que exista una adecuada adherencia entre el recubrimiento y el sustrato se debe tomar en cuenta, la preparación de la superficie metálica donde será aplicado y las condiciones de operación durante el uso.

Existen diferentes tipos de recubrimientos orgánicos, entre estas resinas, polímeros de tipo alquídico, acrílico, vinílico, uretanos, entre otros. La estructura química de la resina poliéster presenta enlaces no saturados, los cuales pueden ser unidos a un monómero. El poliéster es formado por la mezcla de alcoholes polihídricos con ácidos grasos monobásicos y dibásicos. En ocasiones se agregan ácidos grasos no saturados con el propósito de modificar las propiedades como la dureza y resistencia química (Sánchez & Eduardo, 2010).

La resina alquídica se caracteriza por ser compatible con otras resinas, tiene excelente brillo, presenta buena adhesión, resisten el calor y la humedad. Debido a su bajo costo, en comparación con otras resinas, son bastante utilizadas. Entre las resinas alquídicas más utilizadas se encuentran el aceite de linaza, de soya, de coco, de castor, entre otros.

3.1. Recubrimiento orgánico de aceite de linaza

Algunos compuestos sintéticos usados como inhibidores de la corrosión son tóxicos para el ambiente. Sin embargo, investigaciones actuales se han enfocado en el uso de resinas naturales como inhibidores de la corrosión debido sus características, como ser materia prima abundante, biodegradable, contar con alto potencial y ser amigables con el medio ambiente. Estos inhibidores de la corrosión son considerados “inhibidores verdes”, ya que son extractos de plantas como el aceite, los cuales son biocompatibles y de origen biológico.

En el caso del aceite de linaza, se ha aplicado en recubrimientos, lubricantes, pinturas y barnices. Como recubrimientos presentan alta eficiencia en la inhibición de la corrosión de aceros al carbono, lo cual tiende a disminuir la contaminación ambiental. En un estudio se demostró que el aceite de linaza mezclado con una solución de ácido clorhídrico comercial (HCl) diluido en agua destilada es un excelente inhibidor de la corrosión. Se utilizó una pieza metálica como muestra, la cual fue colocada en la solución de HCl por 4 horas. Al mismo tiempo otra muestra sin aceite de linaza fue sometida en solución de HCl. Los resultados muestran que las piezas sometidas a la solución de HCl y aceite de linaza disminuyeron su peso hasta 80 % menos que la muestra sin aceite de linaza (Gharda & Galai, 2018; Afia, Salghi, Benali, Jodeh, Warad, Ebenso et al., 2015).

Estudios realizados por Mahmoudian y Nozad (2016), demuestran que el acero recubierto con resina epoxi y aceite de linaza, incrementa su resistencia a la corrosión cuando es sometido en solución salina (5 % en peso de NaCl) durante 30 días. En otro estudio, se sintetizaron amidas mediante aceite de linaza, las cuales se utilizaron como recubrimiento para inhibir la corrosión en aceros al carbono (Chen, Yang & Liu, 2017). Los aceros recubiertos fueron sometidos en una solución corrosiva de HCl a 40 °C durante 4 horas. Los resultados muestran que, en 8 horas, la eficiencia es de un máximo de 97 %, pero a mayores tiempos de inmersión la eficiencia va disminuyendo, manteniéndose al 90 % después de 90 horas de inmersión.

4. Avances de investigación: Caso de estudio

En el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), de la Universidad Autónoma del Estado de México, el grupo de investigación

en Materiales Compuestos, está llevando a cabo investigaciones del efecto de diversos recubrimientos en láminas de acero galvanizado comercial, las cuales son expuestas a pruebas de corrosión, denominadas de intemperismo acelerado.

Se elaboraron láminas galvanizadas calibre 22 con tamaños de 5 x 10 cm (Figura 9). Las características de tipo de recubrimiento, temperatura y tiempo de curado se muestran en la Figura 8.

Tipo de recubrimiento	Temperatura (°C)	Tiempo de curado (min)
ALE + TFA	50, 60, 70, 80	30
ALE + TFA + BA	50, 60, 70, 80	30
ALE + TFA + NC	50, 60, 70, 80	30
ALE + TFA + BA + NC	50, 60, 70, 80	30

ALE = Aceite de Linaza Epoxidado; TFA = Triflato de Aluminio; BA = Bisfenol A; NC = Negro de Carbono

Tabla 1. Condiciones de polimerización para los recubrimientos



Figura 8. Probeta de lámina galvanizada (5x10 cm)

El aceite de linaza epoxidado (ALE), se obtiene de la planta y semilla del lino. Se compone primordialmente de ácido linoleico, ácido linolénico y ácido oleico; y es considerado como el aceite más insaturado. Esto debido a que cuenta con dobles enlaces, los cuales pueden ser modificados por otros grupos funcionales mediante el proceso de epoxidación y producir lo que se conoce como aceite de linaza epoxidado. La modificación de la estructura molecular, también se puede llevar a cabo mediante reacciones con grupo ester. El aceite es tan versátil, que puede ser polimerizado por métodos convencionales y tener un rango amplio de aplicaciones.

El triflato de aluminio $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (TFA), es un catalizador del tipo ácido de Lewis, el cual se utiliza para la apertura de anillos epóxidos. En coordinación con el oxígeno epóxido provoca que los carbonos sean más nucleofílicos, siendo más propensos a ser atacados por otros grupos funcionales (Dehonor Márquez, Viguera Santiago & Hernández López, 2019).

El bisfenol A ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$) (BA), es un compuesto químico orgánico sintético, de apariencia blanca ante la luz y de color café en forma de polvo; ampliamente utilizado para el procesamiento de diferentes tipos de polímeros, como el policarbonato o las resinas epóxicas fenólicas, las cuales se utilizan como recubrimientos. También es utilizado como antioxidante en algunos plastificantes; los cuales mejoran ciertas propiedades en los polímeros, como la flexibilidad.

El negro de carbono (NC), está constituido de partículas coloidales producidas por la combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos en condiciones controladas. Es considerado como carbón elemental puro, ya sea en forma de polvo o de gránulos sólido, con tamaños entre 10 y 500 nanómetros. Es utilizado en elastómeros, polímeros, pinturas y tintas de impresión. Al añadirlo, se pueden modificar las propiedades físicas y químicas del material, lo cual depende de las características del negro de carbono (morfología, tamaño de partícula, etc.) (AINC, 2016).

Los elastómeros o materiales vulcanizados utilizan el negro de carbón para modificar sus propiedades mecánicas, como son la resistencia a la tensión, resistencia al desgarre, y la resistencia a la fatiga. Mientras que, en los plásticos, se utiliza como estabilizador de rayos ultravioleta, limitando la actividad de los radicales libres que producen degradación y en consecuencia protegiendo la superficie. Finalmente, en los recubrimientos el negro de carbón es utilizado para incre-

mentar la resistencia a solventes y a la luz, así como pigmento para dar una mejor apariencia al acabado final.

Continuando con la parte experimental, se llevo a cabo la adhesión del recubrimiento sobre las láminas galvanizadas de acuerdo a lo indicado en la Tabla 1. Las probetas con recubrimiento fueron sometidas a la prueba de corrosión de acuerdo a la norma ASTM B117, la cual considera una solución salina con 5 % de concentración en peso de NaCl a una temperatura de operación de 35 °C y un tiempo de exposición de 240 horas.

Adicionalmente, con el propósito de tener una comparación, se sometieron bajo las mismas condiciones probetas sin recubrimientos, denominadas láminas testigo. La Figura 9 muestra la lámina testigo después de la prueba de corrosión con un tiempo de exposición de 240 horas. Se puede apreciar que la capa galvanizada que cubre al substrato metálico empieza a reaccionar con la solución salina, generando lo que se conoce como la corrosión blanca, la cual a tiempos de exposición mayores se convierte en corrosión roja.

La Figura 10 muestra probetas con recubrimiento de Aceite de Linaza Epoxidado y Triflato de Aluminio (ALE + TFA), después de prueba de corrosión con un tiempo de exposición de 240 horas. Se puede apreciar que no hay evidencia de corrosión sobre la superficie. Es decir, la capa superficial generada por el

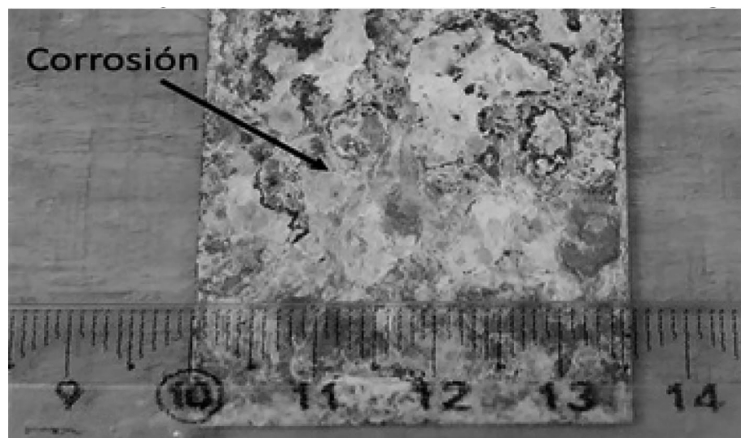


Figura 9. Probeta de lámina galvanizada sin recubrimiento

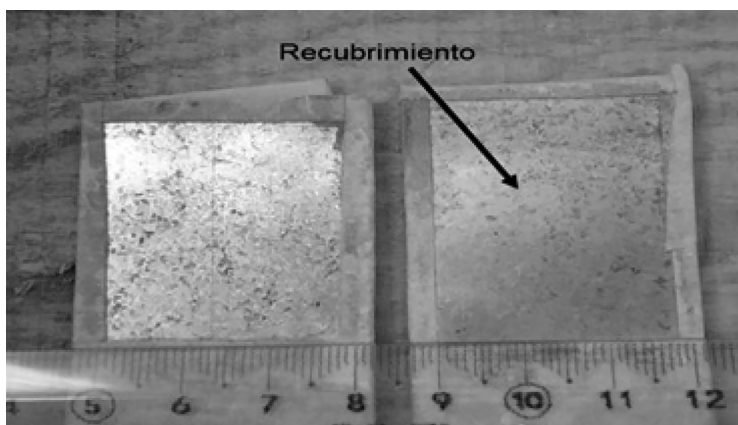


Figura 10. Probetas de lámina galvanizada con recubrimiento ALE + TFA

recubrimiento ayuda como inhibidor de la corrosión, evitando que la solución salina penetre y reaccione con la capa galvanizada de la probeta. El color ámbar del recubrimiento permanece igual, sin evidencia de alguna degradación.

La Figura 11 muestra las probetas con recubrimiento de Aceite de Linaza Epoxidado, Triflato de Aluminio y Bisfenol A (ALE + TFA + BA), después de prueba de corrosión con un tiempo de exposición de 240 horas. Se puede apreciar que no hay evidencia de corrosión sobre la superficie, ya que el recubrimiento ayuda como inhibidor de la corrosión.

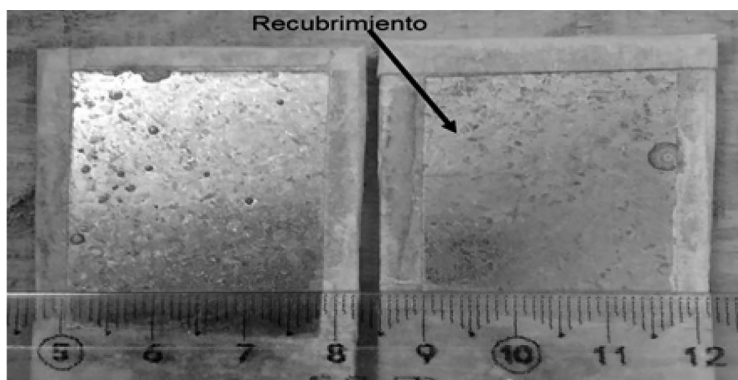


Figura 11. Probeta de lámina galvanizada con recubrimiento ALE + TFA + BA

La Figura 12 muestra a las probetas con recubrimiento de Aceite de Linaza Epoxidado, Triflato de Aluminio y Negro de Carbono (ALE + TFA + NC), después de prueba de corrosión con un tiempo de exposición de 240 horas. Se puede apreciar que no hay evidencia de corrosión sobre la superficie, debido a que el recubrimiento impide que la solución salina penetre y reaccione con la capa galvanizada. La adición del negro de carbono ayuda a darle a una buena apariencia a las probetas y también a evitar que la solución salina penetre.

La Figura 13 muestra probetas con recubrimiento de Aceite de Linaza Epoxidado, Triflato de Aluminio, Bisfenol A y Negro de Carbono (ALE + TFA + BA + NC),

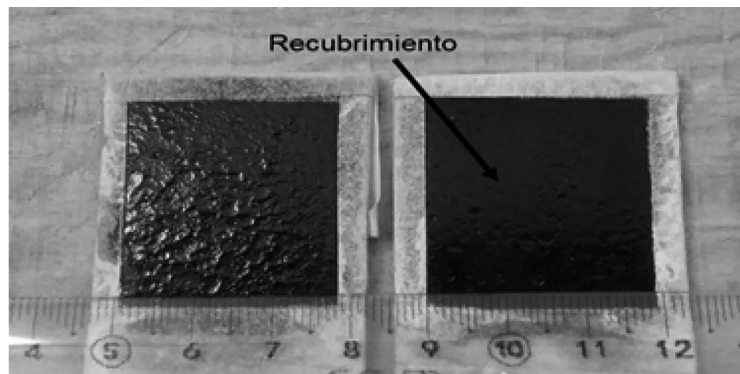


Figura 12. Probeta de lámina galvanizada con recubrimiento ALE + TFA + NC

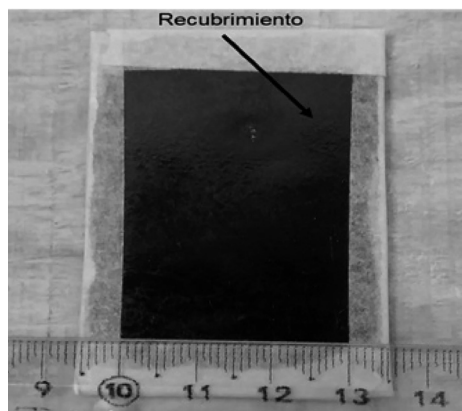


Figura 13. Probeta de lámina galvanizada con recubrimiento ALE + TFA + BA + NC

después de prueba de corrosión con un tiempo de exposición de 240 horas. Se puede apreciar que no hay evidencia de corrosión sobre la superficie.

5. Conclusiones

El uso de materiales orgánicos como recubrimiento ayuda a prevenir o reducir la corrosión, formado una barrera protectora entre el metal y el medio corrosivo. El aceite de linaza como recubrimiento es inhibidor de la corrosión, ya que produce una barrera que evita que la solución salina penetre la superficie metálica. Todos los recubrimientos después de haber estado expuestos 240 horas en prueba salina, no mostraron alguna evidencia de corrosión. Finalmente, la incorporación de negro de carbono al recubrimiento, además de ayudar a evitar la corrosión, aporta color y apariencia sobre la superficie.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Mexico por las facilidades prestadas para la realización de este capítulo.

Referencias

- Afia, L., Salghi, R., Benali, O., Jodeh, S., Warad, I., Ebenso, E. et al. (2015). Electrochemical evaluation of linseed oil as environment-friendly inhibitor for corrosion of steel in HCl solution, *Port. Electrochim. Acta*, 33(3), 137-153. <https://doi.org/10.4152/pea.pea.20150313>
- AINC (Asociación Internacional de negro de carbón) (2016). *Guía del usuario de Negro de Carbón*. www.carbon-black.org.
- Charng, T., & Lansing, F. (1982). *Review of corrosion causes and corrosion control in a technical facility*. NASA. Reference Number RN 14767252, Report Number N-823052, INIS Volume 14, INIS Issue 14.

- Chen, Y., Yang, Z. N., & Liu, Y. W. (2017). Linseed oil based amide as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid electrochemical science. *Internat. J. Electrochem. Sci.*, 13, 2018. <https://doi.org/10.20964/2018.01.94>
- Dehonor Márquez, E., Viguera Santiago, E., & Hernández López, S. (2019). Thermal study of aluminum trifluoromethyl sulfonate as effective catalyst for the polymerization of epoxidized linseed oil, *Physical Chemistry*, 9(1), 1-7.
- EPN (Escuela Politécnica Nacional). *Corrosión y Degradación de los Metales*.
- Gharda, N., & Galai, M. (2018). Linseed oil as a novel eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in 1M HCl. *Surf. Rev. Lett.*, 26(02) 1-11. <https://doi.org/10.1142/S0218625X18501482>
- González, J. A. (1989). *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Consejo Superior de Investigación Científica, Centro Nacional de Investigación metalúrgica. España.
- Knudsen, O., & Forsgren, A. (2017). *Corrosion control through organic coatings*, 2nd edition. ISBN 9780367877118. <https://doi.org/10.1201/9781315153186>
- Kuznetsov, Y.I. (2001). Corrosion inhibitors in conversion coating. III. Protection of metals. *Zashchita Metallom*, 37(2), 101-107. <https://doi.org/10.1023/A:1010309718379>
- Mahmoudian, M., & Nozad, E. (2016). Self-healing epoxy coating containing linseed oil loaded micro capsules for steel. *Int. J. Adv. Biotechnol. Res.*, 7(5), 841-846.
- NACE (National Association of Corrosion Engineers) (1984). *Corrosion Basics*.
- Oleinik, S. V., & Kuznetsov, Y. I. (2007). Corrosion inhibitors in conversion coating. IV, *Prot. Met.*, 43(4), 391-397. <https://doi.org/10.1134/S0033173207040133>
- Revie, R. W. (2011). *Uhlig's corrosion handbook*. Wiley & Sons, Inc: USA. ISBN 978-0-470-87285-7. <https://doi.org/10.1002/9780470872864>

Sánchez, E., & Eduardo, C. (2010). *Evaluación de recubrimientos orgánicos por método potencioestático en ensayos de corrosión.*

Schweitzer, P. A. (2006). *Paints and coatings – applications and corrosion resistance.* Taylor & Francis Group, LLC: USA. ISBN 1-57444-702-5.

Schweitzer, P. A. (2007). *Corrosion engineering handbook. Fundamentals of metallic corrosion atmospheric and media corrosion of metals.* 2nd edition. ISBN 978-1-62870-548-5.

PELÍCULAS METÁLICAS GRANULARES OBTENIDAS POR EVAPORACIÓN TÉRMICA

**Gabriel Nute Castañeda^{1,2}, Susana Hernández López¹,
Oswaldo Sánchez Dena^{1,2}, Enrique Viguera Santiago^{1*}**

¹Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Campus Rosedal, km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano de Morelos, Toluca, CP 50295, Edo. de México, México.

²Programa de Maestría en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca, México, CP 50120, México.

gaboxnc@gmail.com, shernandezlopez@yahoo.com, ossdena@gmail.com,
eviguerass@uaemex.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.06>

Nute Castañeda, G., Hernández López, S., Sánchez Dena, O., & Vigue-
ras Santiago, E. (2022). Películas metálicas granulares obtenidas por eva-
poración térmica. En E. Vigue-
ras Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.),
*Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus
beneficios al medio ambiente* (pp. 141-168). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

El desarrollo de nuevos materiales plasmónicos y el control de los ya existentes es un tema actual y de importancia debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas. En las películas granulares metálicas, la reproducibilidad de las características plasmónicas está relacionada con varios factores como son, el tamaño y la separación entre nanopartículas o nanoislas. Es por ello, que el control de estos factores durante la síntesis es fundamental para el desarrollo de este tipo de materiales. Dentro de las distintas técnicas especializadas utilizadas para la formación de materiales plasmónicos se encuentra la evaporación térmica al alto vacío. Como se muestra más adelante, ésta puede ser apropiada para la síntesis de películas granulares metálicas. En esta contribución se muestra la formación de películas granulares de oro y cobre por evaporación térmica a través del control de los parámetros de evaporación, que incluyen el tiempo, la presión de vacío y el tiempo de depósito. Se observa que oro y cobre crecen de manera diferente. La evaporación de oro puede dar lugar tanto a la formación de nanopartículas en unos cuantos segundos, y a la formación de nanoislas en pocos minutos; las islas de oro con morfología similar se pueden obtener utilizando diferentes condiciones de evaporación. Mientras que en la evaporación de cobre se observa que la nucleación es mucho más lenta, teniéndose la formación de nanopartículas alrededor de los 14 minutos, las cuales son casi esféricas y uniformemente distribuidas. Ambos materiales presentan un mecanismo de crecimiento del tipo de Volmer-Weber.

Palabras clave

Películas granulares metálicas, evaporación térmica, materiales plasmónicos, nanopartículas.

1. Introducción

La formación de materiales al alto vacío ha tenido un gran impacto en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Muchos de los dispositivos optoelectrónicos se fabrican en forma de películas delgadas al alto vacío y han tenido un impacto social con múltiples aplicaciones en diferentes sectores: en el control de procesos industriales (Benelmekki & Erbe, 2019), las telecomunicaciones (Eng, Song & Ping, 2015; Sauvage, Laffitte, Périnet, Berthier & Goudard, 2000), la comunicación inalámbrica (Rao & Shekhawat, 2013), y un gran número de aplicaciones prácticas basadas en esta tecnología se han desarrollado, como lo son la capa activa de los CD's (Rao & Shekhawat, 2013; Herrick & Guo, 2021), que revolucionaron la capacidad de almacenamiento de información. Actualmente los metamateriales formados por el crecimiento periódico de multicapas delgadas de diferentes materiales son de interés científico y tecnológico por su índice de refracción negativo (Smith, Pendry & Wiltshire, 2004).

Varias técnicas se han desarrollado para la generación de películas delgadas tanto por medios físicos como por medios químicos a escala industrial y de laboratorio. La deposición en fase vapor y la deposición en fase líquida demostraron ser dos alternativas muy convenientes para la formación de diversos materiales en forma de película delgada. Generando así películas homogéneas en grosor y composición, y con la posibilidad de adaptarlas para la fabricación a escala industrial. Por ejemplo, la síntesis de películas delgadas de semiconductores por reacción química en fase vapor ha sido exitosa para la formación de uniones n-p (Kunjomana, Bibin, Varadharajaperumal & Teena, 2021; Rossnagel, 2003).

Para el desarrollo de nuevos materiales a escala de laboratorio se tiene una gran variedad de posibilidades, desde métodos simples como lo es el arrastre de vapor en un horno tubular, hasta técnicas sumamente sofisticadas, en donde se puede depositar una monocapa de átomos o moléculas del material deseado (Repp, Steurer, Scivetti, Persson, Gross & Meyer, 2016; Villagomez, Guillermet, Goudeau, Ample, Xu, Coudret et al., 2010). Dentro de las técnicas físicas de deposición en fase vapor destacan la evaporación catódica o sputtering, la ablación láser, la evaporación térmica, el arrastre por vapor acoplada de filamento caliente, entre otras. La evaporación térmica tiene gran impacto en la formación de contactos eléctricos, principalmente para la caracterización eléctrica de diferentes muestras. Debido que es una técnica relativamente simple de implementar, normalmente se pueden recubrir grandes áreas y, bajo ciertas condiciones experimentales, la

taza de evaporación puede ser muy alta. Sobre todo, la evaporación térmica es una técnica de bajo costo con respecto a otras alternativas de síntesis de materiales. Puede ser de utilidad para el control de crecimiento de nanoislas metálicas con posibles aplicaciones en plasmónica (McPeak, Jayanti, Kress, Meyer, Lotti, Rossinelli et al., 2015; Tesler, Maoz, Feldman, Vasevich & Rubinstein, 2013). No obstante, cabe mencionar que también presenta algunos inconvenientes: si no se cuenta con la tecnología para el control del espesor, se dificulta la reproducibilidad de las películas obtenidas, además de que los materiales metálicos tienen baja adherencia en sustratos dieléctricos (Doron-Mor, Barkay, Filip-Granit, Vaskevich & Rubinstein, 2004).

Actualmente las técnicas de deposición en fase vapor como pulverización catódica y evaporación térmica, acopladas con la litografía de nanoesfera, permiten la síntesis de estructuras periódicas con propiedades ópticas controladas dentro de un amplio intervalo en la región espectral, que abarca desde la región visible hasta el cercano infrarrojo (Rahaman, Moras, He, Madeira & Zahn, 2020; Cesca, Michieli, Kalinic, Balasa, Rangel-Rojo, Reyes-Esqueda et al., 2019). Sin ahondar detalladamente en el tema, la plasmónica es un campo amplio de oportunidades que, para su pleno desarrollo, requiere de un control en la formación de nuevos materiales a la nanoescala (Takeuchi, 2009; Ozbay, 2006). Asimismo, es necesario hoy en día, promover el uso de tecnologías que permitan la reproducibilidad de las propiedades al mismo tiempo que coadyuven al cuidado del medio ambiente.

El cobre y sus óxidos han sido un pilar en el desarrollo de la humanidad (Radetzki, 2009). A la nanoescala presentan propiedades fascinantes, y actualmente tiene varias aplicaciones dentro de la Óptica, Electrónica, Medicina, y en la manufactura de algunos lubricantes, entre otros (Din & Rehan, 2017). Su potencial impacto en el desarrollo de la espintrónica también se ha documentado (Sha, Liu, Wang, Liu, Peng, Zhang et al., 2021; Kaur, Tovstolytkin & Lotey, 2018). Por su parte el oro nanométrico es un material extraordinario con variadas aplicaciones prácticas, las cuales se han venido implementando por no menos ya de cincuenta años (Quin, Zeng, Lai, Huang, Xu, Zhang, et al., 2018; Loebich, 1972). En el presente capítulo se plasman algunos resultados obtenidos por evaporación térmica en cuanto a la formación de nanoislas y nanopartículas con base en ambos elementos, y que se encuentran homogéneamente distribuidas sobre la superficie del sustrato.

2. Evaporación Térmica

La Deposición Física de Vapor (DFV, o PVD por sus siglas en inglés), es un proceso limpio que no requiere del uso de contaminantes tóxicos (Deng, Chen, Li, Wang, Kuang, & Li, 2020). Se realiza a partir de la evaporación del material fuente, el cual se transporta hasta el sustrato en fase gaseosa o en estado de plasma, y finaliza con la condensación del vapor en el sustrato. Dentro de la DFV está la técnica de evaporación térmica, en la cual el material se evapora a altas temperaturas y baja presión. Para este fin, se utilizan calentadores por efecto Joule, como son charolas de Tungsteno, Molibdeno, Tántalo o algún otro metal que tenga un punto de fusión muy por arriba del material a evaporar. Se aplican flujos de altas corrientes eléctricas. Luego, el material en fase vapor se mueve radialmente en línea recta con dirección al sustrato, tal y como se esquematiza en la Figura 1.

Debido a que el proceso se realiza, por lo general, en condiciones de alto vacío o a bajas presiones de trabajo, con valores entre 10^{-5} y 10^{-9} Torr, normalmente se establecen condiciones físicas idóneas dentro de las cuales se tiene que el material a depositar se mueve con muy pocas o ninguna colisión con las moléculas del gas entre la fuente y el sustrato. Es por ello que la trayectoria de los átomos que forma el vapor es lineal. La condición de alto vacío asegura la distancia de recorrido libre medio entre la fuente y el sustrato, garantizándose de esta manera

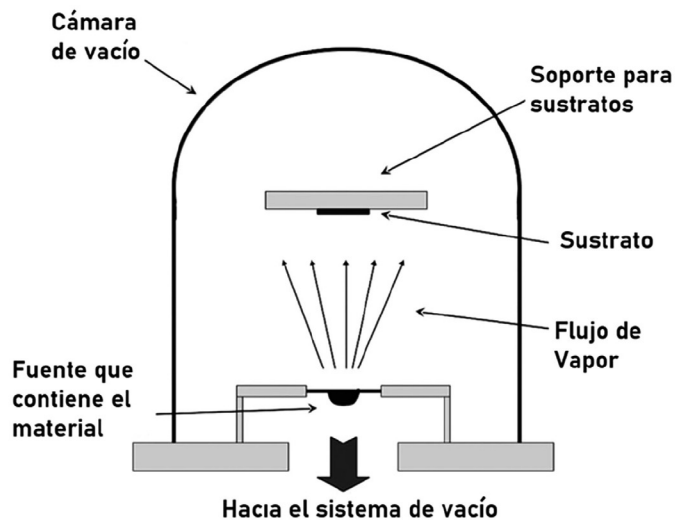


Figura 1. Esquema de un sistema típico de evaporación térmica

la calidad de la capa metálica depositada. Finalmente, si el sustrato se encuentra a temperatura ambiente, el material en fase vapor se condensa en los sustratos para la generación de materiales nanoestructurados, los cuales con el tiempo pueden fusionarse formando capas delgadas, con grosores desde los nanómetros hasta decenas de micrómetros. Es importante mencionar que para que el gradiente de temperatura entre el sustrato y la fuente se minimice, se debe disminuir el calentamiento por radiación térmica provocado por la última. El uso de la evaporación térmica tiene algunas ventajas como son la obtención de altas tasas de deposición y un monitoreo sencillo. El material de origen puede utilizarse y conseguir de alta pureza, y conservarse durante el proceso; algunos materiales son económicos y pueden utilizarse desde polvos, trozos, alambres o virutas.

2.1. Mecanismo de crecimiento

Los mecanismos de crecimiento durante la evaporación física en fase vapor son bien conocidos, y dependen del par sustrato-depósito, así como de la temperatura del sustrato. Generalmente, los metales depositados sobre sustratos dieléctricos presentan un crecimiento por islas conocido como Volmer-Weber (Floro, Chason, Cammarata & Srolovitz, 2002; Vook, 1982). Los materiales del mismo tipo, como metal-metal, presentan un mecanismo de crecimiento bidimensional o por capas, conocido como Frank- Van der Merwe (Van Der Merwe, 1993; Vook, 1982). Algunos materiales, sobre todo capas gruesas, presentan un mecanismo combinado entre los dos anteriores, conocido como Stranski-Krastanov (Van Der Merwe, 1993; Vook, 1982). Estos mecanismos han sido ampliamente estudiados, y desde mediados del siglo pasado forman la base teórica en depósitos de películas delgadas continuas (Kaiser, 2002).

Es bien conocido que el mecanismo de crecimiento de metales por evaporación térmica sobre un sustrato dieléctrico se acopla muy bien al mecanismo propuesto por Volmer-Weber. En este modo de crecimiento, las interacciones metal-metal y metal-dieléctrico determinan la segregación del material. Los átomos incidentes sobre el sustrato se atraen fuertemente entre sí, mientras que presentan una baja atracción por los átomos del sustrato (Adachi & Wasa, 2012). Es por ello que, cuando los átomos de la fase vapor interactúan con la superficie, estos se difunden fácilmente a lo largo del sustrato, y al interactuar con otros átomos se reduce su movilidad, dando origen a centros de nucleación formando nanopartículas que al crecer forman islas. Estas últimas, arbitrarias en lo que respecta a

su tamaño y forma. En este tipo de crecimiento se favorece el crecimiento lateral con respecto al crecimiento unidireccional que define el espesor de la película: las islas pueden coalescer con otras islas cercanas, formando islas de varias decenas de nanómetros. Dentro de este mecanismo de crecimiento es común la aparición de huecos, debido precisamente a la débil interacción entre el sustrato y el metal. Los huecos sirven como centros de nucleación secundarios, por lo que eventualmente se rellenarán dando origen a una película granular continua (Greene, 1994).

El mecanismo de crecimiento de metales sobre sustratos dieléctricos, aunado con los conceptos de percolación eléctrica que describen el cambio de resistividad como función de la fracción de llenado del material conductor (Kirkpatrick, 1973; Shante & Kirkpatrick, 1971), puede ser utilizado para depositar películas granulares. Con estos dos elementos hemos observado que se puede monitorear *in situ* el depósito de metales, con la posibilidad de obtener diferentes morfologías, que incluyen el depósito de nanopartículas aisladas. También es posible obtener depósitos en condición de percolación, en donde las islas se encuentren formando rutas de conducción, e inclusive la generación de películas delgadas. Los depósitos de nanopartículas de oro y plata son de interés debido a que nanopartículas aisladas dan lugar a efectos de plasmón localizado (Serrano, Rodríguez de la Fuente & García, 2010), y posiblemente a conducción por tunelamiento cuántico (Balberg, 1987). Por otro lado, la formación de depósitos en la condición de percolación puede ser importante en la formación de sustratos para uso en sentido por Espectroscopía Raman Amplificada debida a efectos de Superficie, o SERS por sus siglas en inglés (Risovic, Gebavi, & Ivanda, 2021; Tatarkin, Yakubovsky, Ermolaev, Stebunov, Voronov, Arsenin et al., 2020). Los detalles del control de la formación de nanoislas y nanopartículas por evaporación térmica en base a los conceptos de percolación se discutirá con detalle en otro lugar.

2.2. Materiales

Para realizar los depósitos se utilizó una Evaporadora Intercovamex T12 para metales con bajo punto de fusión en alto vacío. El equipo está conformado por los siguientes elementos:

- *Campaña de vacío*: hecha de vidrio, la cual cubre las muestras para que se genere la condición de vacío.

- *Sistema de vacío*: consta de una bomba mecánica y una bomba turbo molecular.
- *Base*: donde se colocan los sustratos.
- *Sistema de evaporación*: consta de dos electrodos y una charola de Molibdeno en donde se coloca el metal que, mediante el paso de una corriente eléctrica, se calienta hasta que comienza a evaporarse.
- *Shutter*: una placa movable que permite que el material evaporado llegue a los sustratos o no.

Los depósitos se realizaron en diferentes tipos de sustratos como silicio, vidrio, cobre e incluso se pueden realizar directamente sobre las rejillas para Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). La mayoría de los sustratos, previa utilización, pasaron por un proceso de lavado utilizando distintas metodologías, por ejemplo:

- Para vidrio y silicio, se realizaron lavados en un equipo de ultrasonido, primero con acetona por 5 minutos, y luego dos lavados más con etanol por 10 minutos. Entre cada lavado se secaron con aire caliente.
- A los sustratos de cobre se les realizó una preparación de tipo metalográfico en una de las superficies, es decir, un pulido mecánico. Luego se lavaron tres veces por 10 minutos en el ultrasonido con etanol. Finalmente, con el objetivo de eliminar restos de óxido u otros elementos en la superficie, se les dio un tratamiento ácido con H_2SO_4 .
- Las Rejillas para TEM (de Níquel de la marca SPI Supplies #3520C-FA, recubiertas de carbón, malla 200, PK/50, 3mm), se utilizaron sin ningún tratamiento adicional.

2.3. Procedimiento (o Condiciones de Depósito)

Los sustratos limpios se colocan en la base de la evaporadora, e incluso a un sustrato de vidrio se le colocaron dos contactos, esto con el objetivo de tener un sustrato de referencia, y así poder controlar el depósito del material. El control en el depósito reside en el monitoreo de los cambios en resistencia eléctrica durante el proceso de depósito. Después se colocaron sobre la charola 100 mg de Cu electrolítico en virutas, o bien, 100 mg de oro. Finalmente, se colocó la campana de vidrio para dar inicio con el proceso de vacío usando una bomba mecánica, la cual permite alcanzar una presión de trabajo de 7×10^{-3} Torr en aproximadamente 20 minutos. Si se requiere alcanzar la condición de alto vacío se hace uso de la

bomba turbo-molecular, alcanzando una presión de trabajo de 10^{-6} Torr en un tiempo aproximado de 2-3 horas.

Durante el proceso de evaporación y deposición del material existen parámetros que varían afectando la reproducibilidad del experimento, por ejemplo: la cantidad de material en la charola, la potencia necesaria para calentar el metal para su evaporación (puede variar por factores externos), la presión de trabajo y el tiempo de deposición del metal. La caracterización morfológica se realizó con un equipo JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope y con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEM2010.

3. Efecto de las condiciones de evaporación sobre la formación de películas de oro

En la presente sección se analiza la formación de películas granulares de oro por evaporación térmica. Se muestran los efectos del tiempo de evaporación y de la potencia eléctrica con la que se calienta el material a evaporar (relacionada con la tasa de evaporación). Se comparan también los depósitos obtenidos de manera continua con los depósitos obtenidos de manera secuencial, en un mismo tiempo efectivo de evaporación.

3.1. Tiempo de depósito

Para estudiar el efecto del tiempo de evaporación sobre la morfología de los depósitos, se mantuvo constante la presión dentro de la cámara de vacío (10^{-6} Torr), la charola de molibdeno se calentó con una corriente de 140 Amperes a 1 Volt, y la masa inicial de material evaporado se fijó en 100 mg. El sustrato se mantuvo a temperatura de la cámara, la cual alcanza 60 grados centígrados. Las micrografías obtenidas para los depósitos de unos cuantos segundos de evaporación se muestran en la Figura 2. Al utilizar tiempos de evaporación suficientemente cortos se obtienen nanopartículas aisladas (o suficientemente separadas unas de otras) con diámetros de apenas unos cuantos nanómetros. En los tiempos analizados se pueden notar dos características importantes. Tanto para la muestra de 10 s como para la de 50 s, las nanopartículas mantienen una distribución homogénea sobre todo el sustrato. Esto, desde el punto de vista práctico, es una ventaja dado que como se ha mencionado, una distri-

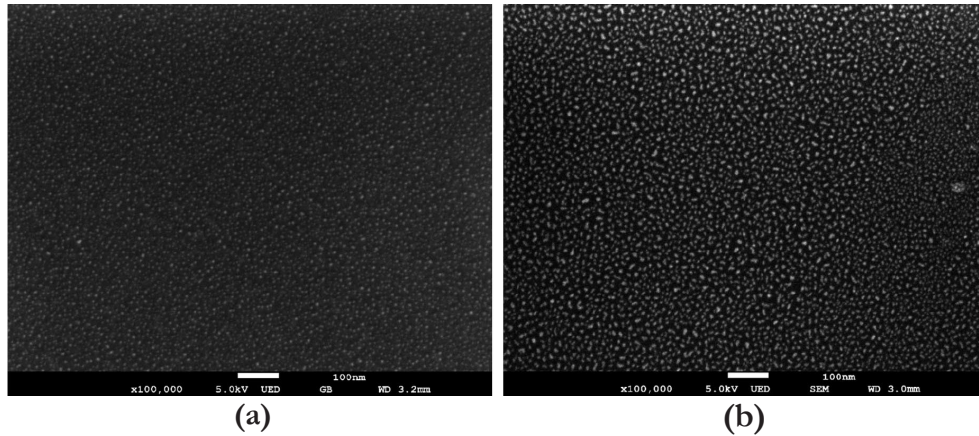


Figura 2. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido depositadas sobre silicio a diferentes tiempos. (a) 10s. (b) 50 s

bución homogénea de las partículas es medular para un desempeño óptimo de las aplicaciones tecnológicas.

Se puede notar también que a tiempos menores de depósito la forma de las partículas es más regular. Para las películas depositadas en un tiempo de 10 s, se obtienen nanopartículas mayoritariamente con forma esférica, mientras que al incrementar en 5 veces el tiempo de depósito la forma esférica comienza a distorsionarse dando lugar estructuras más alargadas, pero que mantienen un tamaño promedio. Este hecho se puede visualizar con ayuda de la Figura 3, lado izquierdo, donde se muestran las distribuciones de tamaños obtenidas para cada caso, después del análisis estadístico realizado (conteo de al menos 300 partículas). Se empleó el software de dominio público *Image J* (versión 1.51j8, Wayne Rasband, National Institutes of Health, EUA), y todas las nanopartículas contadas se aproximan a círculos concéntricos con sus respectivos centros. Es evidente que la formación de película para el caso de 50 s conlleva una dinámica de fronteras de grano, hecho que se manifiesta con la presencia de una distribución bimodal en lo que respecta a los tamaños promedio de las nanopartículas (Figura 3c).

Bajo una observación más minuciosa de la Figura 2b, se puede apreciar la etapa temprana de formación de algunas nanoislas, mucho menor en número si se comparan con las nanopartículas individuales y aisladas. El hecho de que los centros de la distribución bimodal estén tan cercanos uno del otro es un indica-

tivo de movilidad e intercambio de masa entre las partículas aisladas observadas para el caso de 10 s (Figura 2a). En el lado derecho de la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos del mismo ejercicio hecho, pero en este caso, con respecto a la separación promedio entre las nanopartículas. Nótese que independientemente del tiempo de deposición, la separación promedio entre partículas es aproximadamente el doble de la dimensión que les caracteriza globalmente. El color gris en los histogramas denota que las mediciones fueron hechas sobre la superficie del sustrato, mientras que el amarillo sobre la superficie metálica de oro. Esta convención cromática se seguirá utilizando a lo largo de este capítulo.

Otro parámetro de interés, en relación con las propiedades ópticas y eléctricas de este tipo de materiales, son los llenados fraccionarios de superficie del compuesto

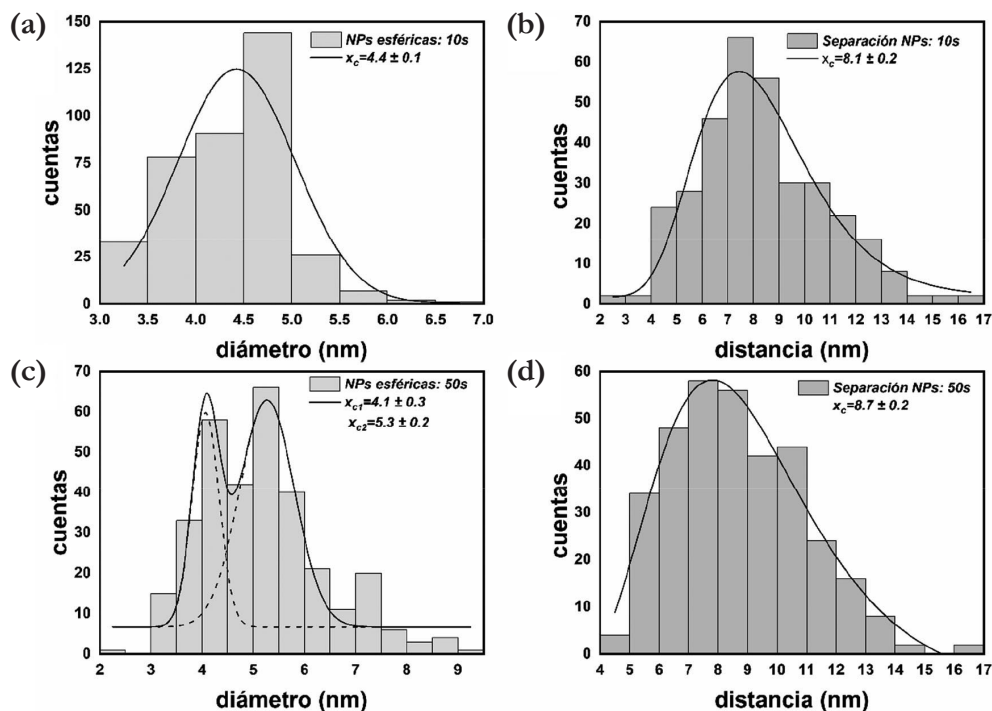


Figura 3. Estadística para las películas formadas con tiempos de deposición de 10 y 50 s, mostrando dos tipos de distribuciones. (a) 10 s: tamaño promedio de las nanopartículas (NPs). (b) 10 s: separación promedio entre las NPs. (c) 50 s: tamaño promedio de las NPs. (d) 50 s: separación promedio entre las NPs

metálico (x_{metal}) y del compuesto dieléctrico o sustrato (x_{diel}). La extinción de una onda de luz blanca incidente sobre la superficie de una película granular de oro, se describe analíticamente por medio de teorías de medio efectivo en donde se modela la función dieléctrica del medio compuesto por las dos fases distintas (metal más dieléctrico), a partir de introducir las funciones dieléctricas que describen a cada fase por separado (Abeles & Gittleman, 1976; Cohen, Cody, Coutts & Abeles, 1973). Las propiedades ópticas de películas ultradelgadas de Au (grosos entre 10 y 40 nm) son sensibles a los llenados fraccionarios de superficie (donde se satisface $x_{metal} + x_{diel} = 1$), así como a la separación entre componentes metálicas y de la morfología de ambas fases: nanopartículas ($x_{metal} \rightarrow 0$) o nanoislas (x_{metal} 0.40, aproximadamente) para el caso del metal, y huecos para el caso del sustrato o medio dieléctrico. Estos parámetros se pueden determinar también por el análisis de micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica, tal y como se ejemplifica en la Figura 4. Los valores obtenidos x_{metal} para tiempos de deposición de 10 y 50 s, son 0.18 y 0.30, respectivamente.

La morfología de una película formada por un tiempo de evaporación de 11 minutos se presenta en la Figura 5. Se puede notar un cambio radical en la mor-

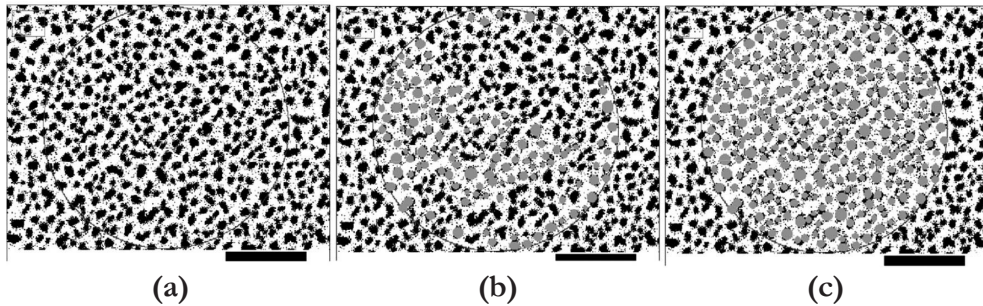


Figura 4. Metodología empleada para determinar el llenado fraccionario de superficie metálico. Se presentan las micrografías procesadas obtenidas para el caso de tiempo de deposición de 50 s: la barra densa color negro define la escala a 100 nm. (a) Se procesa la imagen con un filtro binario bajo el cual, el color negro representa la componente o fase metálica, oro en este caso. Se utiliza una ampliación de imagen adecuada y se elige un área de estudio. (b) Llenado parcial: partícula por partícula, se registra el valor del área enmarcada por el círculo que le delimita e inmediatamente después se rellena el círculo para evitar múltiples conteos de una misma partícula. (c) Llenado total: x_{metal} se calcula a partir del cociente entre el área enmarcada por el círculo grande y la suma de las áreas los círculos contenidos en la misma. Los pasos se repiten (otras zonas de la micrografía) hasta contabilizar el número de partículas deseado

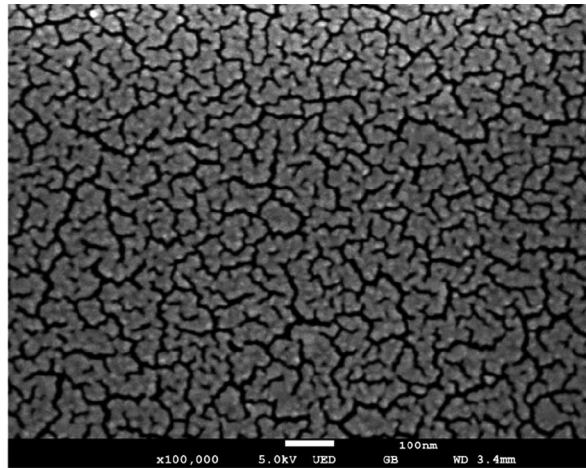


Figura 5. Micrografía SEM de un depósito de oro realizado en un tiempo de 11 minutos

fología de la muestra, toma lugar la formación de islas de varios cientos de nanómetros formadas por la aglomeración de nanopartículas, las islas están separadas por huecos lineales de pocos nanómetros de ancho. La secuencia de la morfología de los depósitos ejemplificados con esta figura, y la Figura 2, muestran que el mecanismo de crecimiento de este metal se realiza acorde al mecanismo del tipo Volmer-Weber (Adachi & Wasa, 2012): la formación inicia con la nucleación, dando origen a nanopartículas individuales, las cuales van creciendo lateralmente hasta su fusión, generando la formación de islas.

En el caso de obtención de islas, aparte de los llenados fraccionarios de superficie y de la separación entre componentes metálicas, es conveniente también determinar los anchos promedios de las islas, así como su extensión o longitud característica. Aquí, el llenado fraccionario metálico (o densidad de llenado metálico) se puede aproximar estimando las áreas de las islas cubriéndolas por completo utilizando círculos de diferentes tamaños, tal y como se ejemplifica en la Figura 6a: se estimó un $\alpha_{metal} = 0.64$. En cambio, las extensiones o longitudes promedio se pueden aproximar con un cubrimiento parcial utilizando círculos contiguos de un diámetro fijo correspondiente (o menor) al ancho promedio de las islas. No obstante, en el presente caso (película formada con un tiempo de deposición de 11 minutos), el concepto de *extensión* o *longitud* de las islas carece de sentido debido a que éstas coalescen formando un sistema

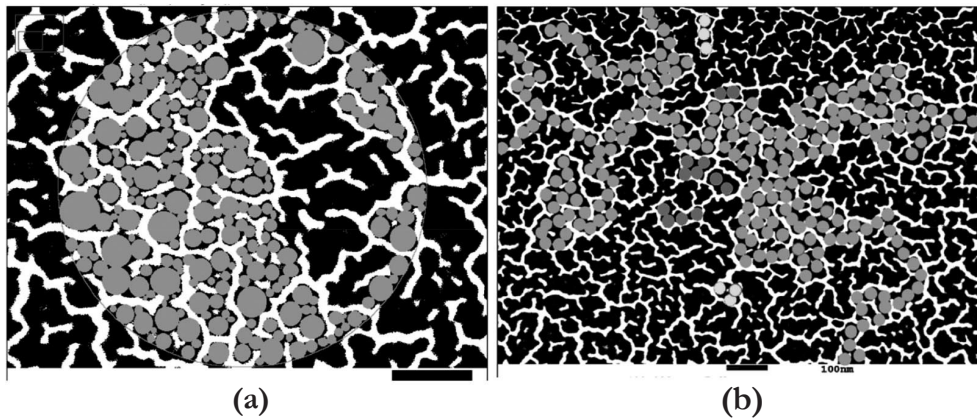


Figura 6. Oro depositado en silicio por un tiempo de 11 minutos. En ambas figuras, la barra densa color negro define la escala a 100 nm. (a) Esquematzación del procedimiento usado para determinar la fracción de llenado superficial metálica, se muestra un llenado parcial del área seleccionada. (b) Esquematzación de caminos de conducción eléctrica. La trayectoria trazada en color gris es no cerrada, con poco más de 200 círculos contiguos y de diámetro igual a 30 nm: la extensión total de la trayectoria bien podría ser cercana a los diez micrómetros. Con distintos colores se muestran los pocos casos presentes de trayectorias cerradas, y con extensiones aproximadas de 60 y 100 nm

de islas interconectadas formando regiones metálicas continuas. Dicha cualidad se puede inferir con ayuda de la Figura 6b. Los gráficos derivados del correspondiente análisis estadístico se presentan en la Figura 7.

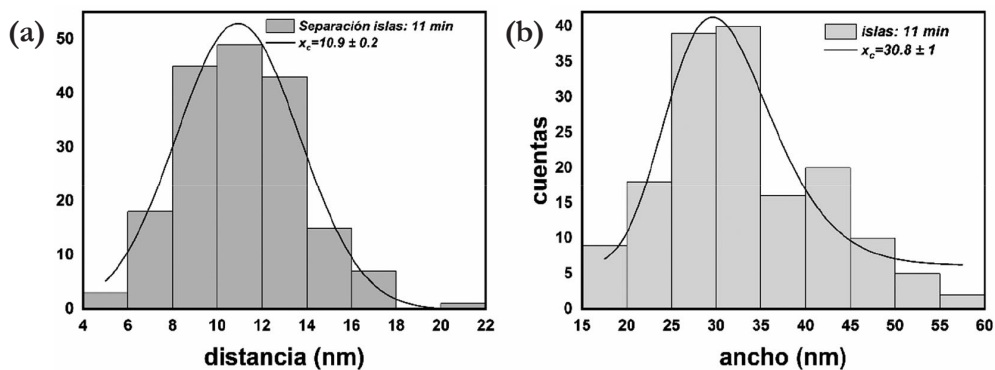
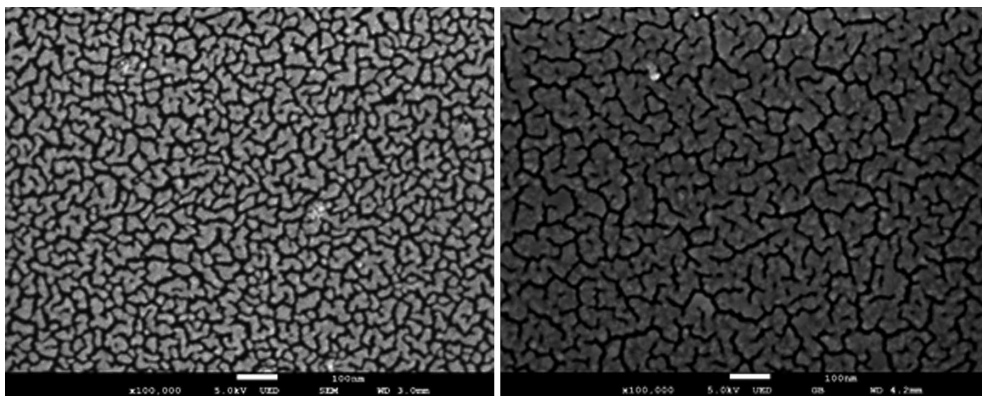


Figura 7. Estadística para la película formada con un tiempo de deposición de 11 minutos, mostrando dos tipos de distribuciones. (a) Separación entre islas. (b) Ancho de las islas

3.2. Rapidez del depósito

La tasa de evaporación se controla variando la corriente y el voltaje de alimentación, mientras se mantienen constantes: la presión, la masa inicial de material y el tiempo de evaporación. En la Figura 8 se muestran las morfologías obtenidas para un tiempo de depósito fijo de 10 min, pero con distintas tasas de evaporación, definidas por los siguientes pares corriente-voltaje (x Amperes, y Volts): (a) (140, 1) y (b) (160, 1.5). A simple vista se pueden notar significativas diferencias entre una muestra y otra. La película formada a una menor tasa de evaporación (inciso a) presenta un gran número de islas aisladas, con anchos y extensiones bien definidas. En cambio, la de mayor tasa de deposición (inciso b) es similar a la mostrada en la Figura 5. Cualitativamente, la primera tiene un llenado fraccionario superficial metálico menor en comparación con el de la segunda, y las separaciones entre islas es del mismo orden para ambas. Tras el análisis estadístico efectuado para ambas micrográficas, se obtiene $x_{metal} = 0.58$ para la muestra de menor tasa de evaporación, y $x_{metal} = 0.68$ para la otra.

Las distribuciones obtenidas para los anchos de las islas y la separación promedio entre las islas, se presentan en la Figura 9. La separación entre componentes metálicas se mantiene constante para todos los sistemas discutidos, alrededor de 9-11 nm, indistintamente de si se tienen partículas aisladas, islas aisladas o islas interconectadas. Para el caso del material formado a menor tasa de evaporación (140 A, 1 V; Figura 8a), el ancho de isla que caracteriza globalmente a la muestra



(a) corriente 140 A, voltaje 1 V

(b) corriente 160 A, voltaje 1.5 V

Figura 8. Morfología de depósitos de oro con 10 minutos de depósito a diferentes tasas de evaporación

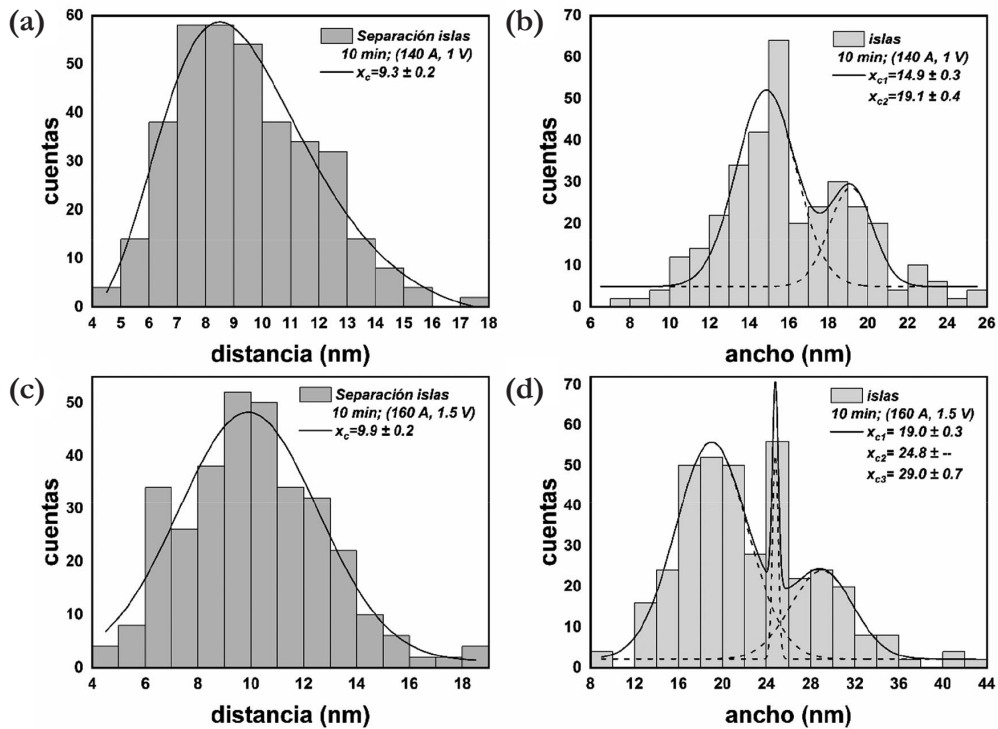


Figura 9. Estadística para las películas formadas con distintas tasas de evaporación, y un tiempo de depósito fijo de 10 minutos. (a) Baja (140 A, 1V): separación entre islas. (b) Baja (140 A, 1V): ancho de las islas no conectadas. (c) Alta (160 A, 1.5V): separación entre islas. (d) Alta (160 A, 1.5 V): ancho de las islas conectadas

presenta una distribución bimodal. Esto, en conjunto con el resultado mostrado en la Figura 3c, que corresponde a la película formada a bajo la misma tasa de evaporación, pero con un tiempo de deposición de 50 s (Figura 2b), permite sugerir que la existencia de distribuciones bimodales en los anchos de las islas/partículas es la manifestación de un mecanismo inherente de temprana formación (o intermedia) de nanoislas aisladas. Nótese que, para el caso de la película depositada a una misma tasa de evaporación, pero con un tiempo de deposición de 11 minutos (140 A, 1 V; Figura 5), se forman islas de gran extensión (zonas del material interconectadas); la distribución de anchos tiende a ser unimodal (Figura 7b).

Por otro lado, una distribución multimodal con al menos tres centros resultó para el depósito a una mayor tasa de evaporación (Figura 9d). La presencia de

múltiples modos que caracterizan globalmente a los anchos medios de las islas formadas implica una estructura de huecos dieléctricos más compleja, más aleatoria tanto en tamaño y forma. También es menester establecer que, para su uso en sensado por acoplamiento plasmónico, es preferible lograr películas no tan delgadas, del orden de 50-100 nm: se reducen de esta manera las pérdidas ópticas (o la parte imaginaria de la función dieléctrica efectiva) debido a que la rugosidad de la película disminuye al incrementar su grosor (Yakubovsky, Arsenin, Stebunov, Fedyanin & Volkov, 2017). La rugosidad de películas delgadas fabricadas con base en un metal noble normalmente se evalúa por medio de la herramienta de Microscopia de Fuerza Atómica. Ahora bien, puesto que valores en x_{metal} cada vez más grandes necesariamente implica un engrosamiento de la película, entonces se tiene que el uso de tasas de evaporación altas es más conveniente para la producción de materiales plasmónicos de buena calidad, es decir, con altas figuras de mérito en lo que respecta al sensado por la vía óptica. Este resultado ya ha sido establecido con antelación en la literatura (McPeak et al., 2015).

Es posible hacer un análisis estadístico de las extensiones que definen la longitud mayor de las islas para el caso de la película formada a menor tasa de deposición. La distribución obtenida es unimodal, tal y como se puede observar en la Figura 10. Es preciso tomar en cuenta que las extensiones se aproximan haciendo uso del valor medio o centro obtenido a partir del ajuste de la distribución de anchos de las islas. Puesto que para la muestra aquí analizada se obtuvo una distribución

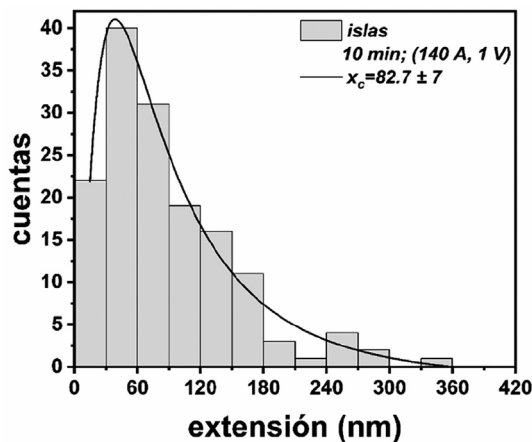


Figura 10. Extensiones o longitud característica de las islas para la película de oro en silicio depositada por 10 minutos, tasa de evaporación definida por (140 A, 1 V)

bimodal en los anchos, se utilizó el valor más pequeño de los centros obtenidos a partir del ajuste. Dicho de otra manera, se cubrieron un gran número de islas con círculos contiguos y de diámetro fijo igual a 15 nm. Que las mediciones realizadas se ajusten a una distribución *log-normal* con centro de 82.7 nm, significa que en la mayoría de las islas que conforman a la película delgada, se pueden acomodar de 5 a 6 círculos con un diámetro de 15 nm (sin traslape).

3.3. Depósito en un solo paso y en varios

Se pueden fijar todas las variables de depósito, y elegir si éste se hace de manera continua o discontinua, es decir, en pasos intermitentes por un tiempo fijo tal que sumen un tiempo efectivo de deposición igual al del caso continuo. En la Figura 11 se muestran las morfologías resultantes tras hacer el depósito de dos maneras distintas (la tasa de evaporación se define por el par corriente-voltaje (160 A, 1.5 V)): a) 10 minutos continuos, y b) 10 minutos discontinuos, usando 4 intervalos de tiempo con duración 2.5 minutos cada uno. En estos casos se omite el análisis estadístico, tal y como se ha venido ejerciendo arriba, pero es claro que la película formada por pasos o de manera discontinua tiende más hacia el límite del metal continuo o material en bulto. Se deben de tener pues valores más grandes de x_{metal} y películas de mayor grosor si se hace el depósito

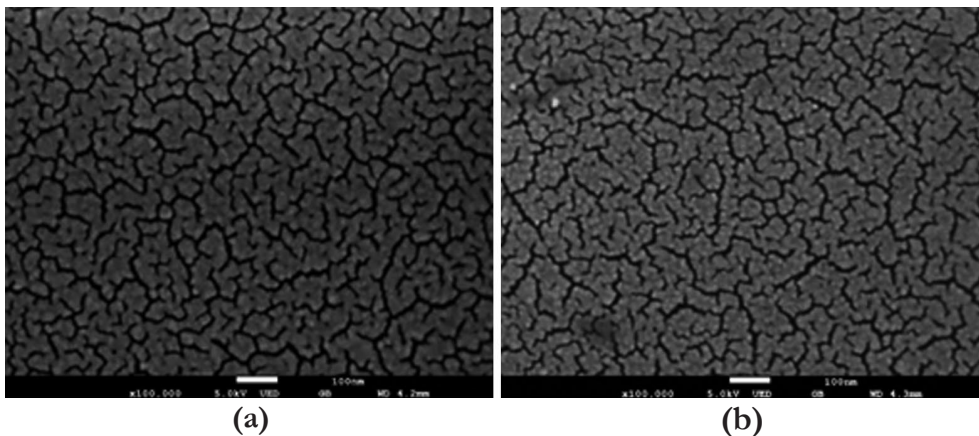


Figura 11. Morfología de dos muestras de oro. (a) 10 minutos continuos. (b) 10 minutos de tiempo efectivo, con 4 depósitos consecutivos de 2.5 minutos cada uno

en modo discontinuo. Según lo discutido anteriormente, entonces dichas películas deben representar una mejor opción dentro del campo de las aplicaciones por acoplamiento plasmónico, en comparación con aquellas fabricadas de manera continua.

3.4. Decorado de semiconductores con nanopartículas de oro

El estudio de las propiedades de óxidos metálicos acoplados con propiedades plasmónicas es un tema actual y con potenciales aplicaciones en varios campos (Zanella, Sandoval, Santiago, Basiuk & Saniger, 2006). Dado que a tiempos cortos de evaporación se pueden obtener nanopartículas de diferente tamaño, e inclusive con una distribución bimodal (como se mostró anteriormente), es por ello que una de las posibles aplicaciones de la evaporación térmica controlada radique en el decorado de óxidos metálicos. En el caso mostrado en la Figura 12, se depositó Zn metálico por evaporación térmica sobre sustrato de vidrio y posteriormente éste se oxidó a 500 C en atmósfera de aire. Los detalles experimentales se muestran en el trabajo de Acuña-Avila, López, Viguera-Santiago, Hernández-López, Camacho-López, Ornelas-Gutierrez et al. (2015). Sobre la capa nanoestructurada de ZnO se realizó un depósito de oro con las siguientes condiciones: 10 segundos, 10^{-6} Torr, (165 A, 1.3 V). En la parte

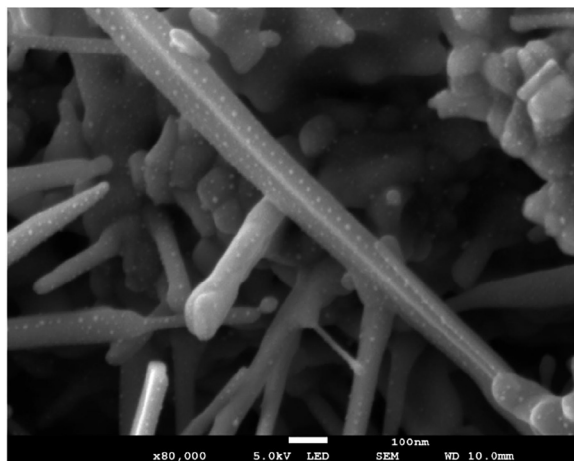


Figura 12. Decorado sobre ZnO con oro: $I=165$ A, $V= 1.3$ Volts, $t=10$ s

central de micrografía se puede ver una estructura alargada de ZnO de cientos de nanómetros, en la cual a lo largo de ésta tiene depositada incluso de forma ordenada las nanopartículas de Au con dimensiones de apenas unos cuantos nanómetros. La densidad de llenado, ya sea en el caso nanopartículas aisladas o en el de estructuras más complejas, depende de varios factores, como se ha mencionado con anterioridad a lo largo del capítulo.

4. Evaporación térmica de cobre

El cobre muestra algunas diferencias con respecto al oro, tanto en su formación por evaporación como en su caracterización por diferentes técnicas. Este elemento reacciona fuertemente con el medio y, dentro de una atmosfera de aire, se forma una capa de óxido nativo que crece monótonamente con el transcurso del tiempo. Los depósitos mantienen su carácter metálico por algunas semanas. En comparación con el oro, el cobre muestra una tasa de crecimiento mucho menor, observándose la formación de islas aproximadamente a los 40 minutos de depósito, mientras que el oro a los 11 minutos muestra ya una tendencia hacia la formación del metal continuo (ver Figura 5). En el presente estudio los depósitos de cobre mostraron dificultades para observarse por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), por lo que para su observación se propusieron diferentes sustratos; los que dieron mejor resultado fueron los sustratos de cobre y las rejillas de níquel recubiertas con grafito.

Con la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), se obtuvieron micrografías de los depósitos sobre las rejillas TEM en condición de percolación, como se puede observar en la Figura 13. Nótese que las nanoestructuras aisladas forman caminos de conducción (Figura 13a), y que adquieren una forma esférica (Figura 13b). Haciendo una estadística de conteo de partículas se encontró que el tamaño promedio de las nanopartículas depositadas es de 3.5 nm (Figura 7c). En cambio, al aumentar el tiempo de deposición de 14 minutos a 40 minutos, se logra la formación de estructuras más complejas con tendencia al metal continuo, en donde la rugosidad de la película formada deja de ser despreciable, tal y como se muestra en la Figura 14. La diferencia, pues, en los crecimientos de películas delgadas de oro y cobre por evaporación térmica es evidente, sin importar que ambos procesos sean descritos por un mecanismo de crecimiento común, denotado arriba por el modo de crecimiento de tipo Volmer-Weber.

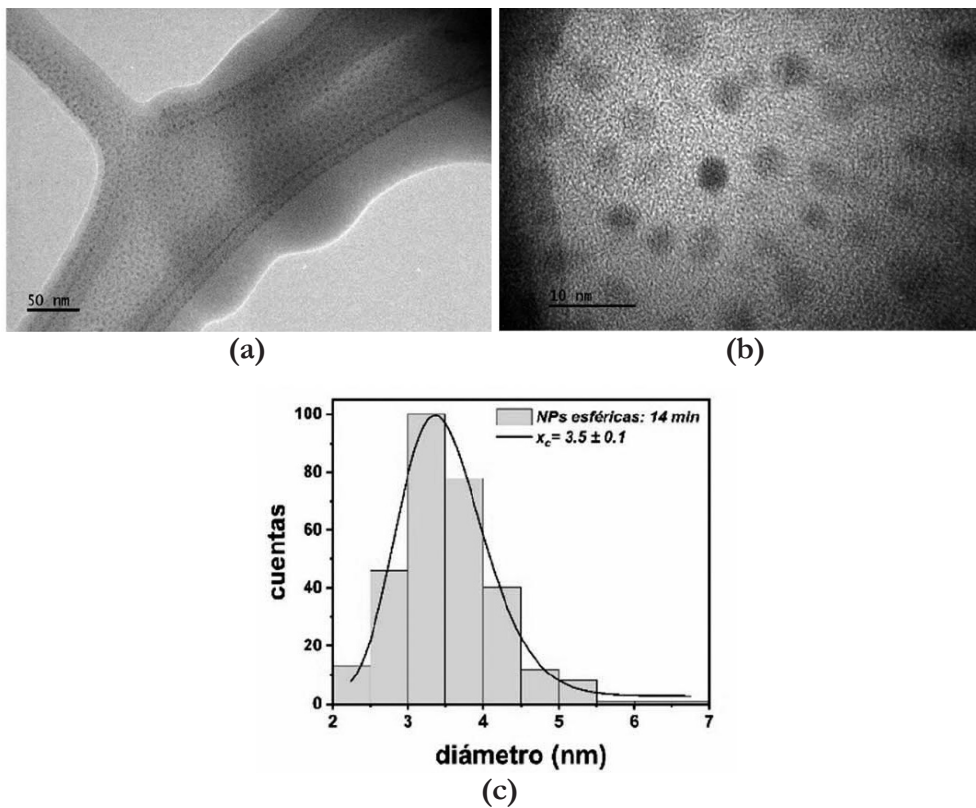


Figura 13. Morfología del cobre depositado de manera continua por un tiempo de 14 minutos, y condiciones de depósito definidas por (176 A, 1.3 V). (a, b) Micrografías del depósito, bajo distintas magnificaciones. (c) Distribución de tamaños de las nanopartículas obtenidas con forma esférica

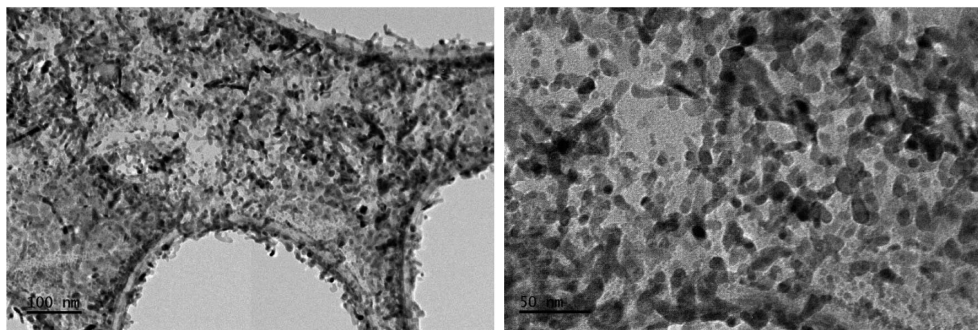


Figura 14. Película delgada de cobre, 176 A, 1.3 V, 40 minutos. Se muestran dos micrografías obtenidas bajo distintas magnificaciones. El depósito se efectuó de manera continua

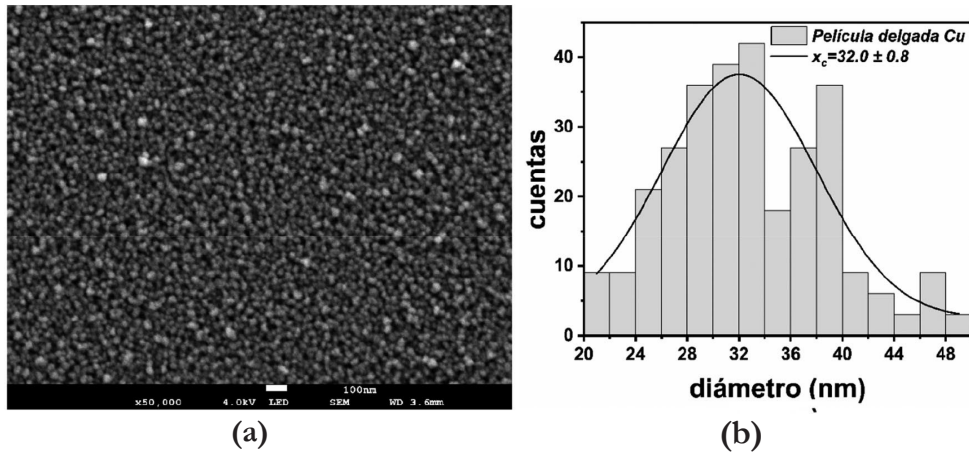


Figura 15. Película delgada de cobre, (176 A, 1.1 V): 5 depósitos realizados de 1 hora cada uno. (a) Micrografía obtenida. (b) Distribución de tamaño de partícula

Finalmente, en la Figura 15a, se puede observar una micrografía de una muestra con 5 depósitos continuos bajo las mismas condiciones de trabajo, sobre silicio. Se procedió de esta manera debido a que las muestras de un solo depósito contaban con espesores menores a los 20 nm, dificultándose así la caracterización morfológica por presencia de efectos de carga eléctrica (se visualizan zonas oscuras en las micrografías). Después de los 5 depósitos continuos, se lograron observar nanopartículas con forma esférica y tamaños entre 25 a 40 nm, de acuerdo con la gráfica de distribuciones obtenida (Figura 15b). La existencia de huecos entre partículas, con tamaños aproximados menores a 20 nm, indica que el depósito se realizó en forma de capas, es decir, primero se depositó una capa, sobre la que se depositó otra, y así sucesivamente hasta lograrse las cinco capas.

5. Conclusiones

La evaporación térmica es una ruta de síntesis viable para la obtención de películas metálicas granulares de calidad y con morfología controlada. Si bien es hoy en día un método bien establecido, una ciencia madura que confluye en la realización de una cetera de aplicaciones tecnológicas, es todavía un tema de investigación científica novedoso, especialmente en el caso de la fabricación de materiales para su uso dentro del campo de conocimiento de la plasmónica. En específico, recientemente se ha prestado mayor atención al proceso de 'dewetting' en películas

metálicas delgadas con estado de segregación cercano al límite del metal continuo, o por lo menos en la condición de percolación (Oh, Pyatenko & Lee, 2021; Liu, Chu, Yao, Mao, Zhu, Lee, et al., 2020; Tesler et al., 2013). Dicha palabra no tiene una traducción literal al español, describe la metaestabilidad energética de una película delgada continua que tiende a volverse discontinua o granular al formarse (espontáneamente) nanoislas o nanopartículas aisladas: el proceso es favorecido con tratamientos térmicos bajo atmosfera controlada a temperaturas moderadas, pero se requiere de una superficie metal-dieléctrica con ciertas características iniciales, que es fácilmente obtenible con evaporación térmica.

Desde sus inicios, la fabricación de películas metálicas delgadas ha estado estrechamente relacionada con los tópicos en relación con sus propiedades eléctricas y ópticas. La cantidad de luz reflejada y/o transmitida por una película metálica con las características discutidas en esta monografía, se puede controlar excepcionalmente, y casi a modo de capricho, si se tiene un control fino en el grosor de la película. Asimismo, para un rango determinado de grosores de película, el detalle a nivel superficial —es decir la morfología de la película: distribuciones de forma y tamaño tanto del metal como del medio dieléctrico— resulta ser sumamente relevante para el desempeño de sensores de última generación. El control del grosor en una película metálica es un hecho trivial cuando ésta es sintetizada por medio de la técnica de evaporación térmica. Con los resultados mostrados aquí, que son más bien preliminares, se puede inferir que el detalle en la superficie de la película delgada también se puede manipular por medio de la evaporación térmica del metal. Un gran número de experimentos y calibraciones pertinentes quedan por realizarse para una manipulación efectiva de la morfología, pero los resultados aquí discutidos son prometedores.

Agradecimientos

Gabriel Nute Castaneda agradece al CONACyT por la Beca otorgada durante el periodo de estudios de maestría. Oswaldo Sánchez Dena agradece al COMECyT por el apoyo otorgado a través del programa de estancia académica “CÁTEDRAS COMECYT EDOMÉX,” Folio CAT2021-0096. Este trabajo fue posible a través del proyecto de Ciencia Básica A1-S33899. Se agradece al Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM, por el apoyo en la caracterización por Microscopía Electrónica, en especial al Arq. Diego Quiterio Vargas por la preparación de las muestras, al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa y al Dr. Carlos

Raúl Magaña Zavala por su ayuda en la obtención de micrografías SEM, así como al Fís. Roberto Hernández Reyes por la obtención de las imágenes TEM.

Referencias

- Abeles, B., & Gittleman, J. I. (1976). Composite material films: optical properties and applications. *Applied Optics*, 15(10), 2328-2332. <https://doi.org/10.1364/AO.15.002328>
- Acuña-Avila, P. E., López, R., Viguera-Santiago, E., Hernández-López, S., Camacho-López, M., Ornelas-Gutierrez, C. et al. (2015). Effect of thermal treatment on Zn nanodisks. *AIP Advances*, 5(6), 067109. <https://doi.org/10.1063/1.4922214>
- Adachi, H., & Wasa, K. (2012). Chapter 1-Thin Films and Nanomaterials. En K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera (Eds.). *Handbook of Sputter Deposition Technology*, 3-39. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-67037-4>
- Balberg, I. (1987). Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. *Physical Review Letters*, 59(12), 1305-1308. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1305>
- Benelmekki, M., & Erbe, A. (2019). Chapter 1. Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21 st century. En M. Bemelmekki, A. Erbe (Eds.), *Nanostructured Thin Films* (pp. 1-34). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102572-7.00001-5>
- Ceska, T., Michieli, N., Kalinic, B., Balasa, I. G., Rangel-Rojo, R., Reyes-Esqueda, J. A. et al. (2019). Bidimensional ordered plasmonic nanoarrays for nonlinear optics, nanophotonics and biosensing applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 92, 2-9. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.025>
- Cohen, R. W., Cody, G. D., Coutts, M. D., & Abeles, B. (1973). Optical Properties of Granular Silver and Gold Films. *Physical Review B*, 8(8), 3689-3701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.3689>

- Deng, Y., Chen, W., Li, B., Wang, C., Kuang, T., & Li, Y. (2020). Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. *Ceramics International*, 46(11), 18373-18390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.168>
- Din, M. I., & Rehan, R. (2017). Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles. *Analytical Letters*, 50(1), 50-62. <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1172081>
- Doron-Mor, I., Barkay, Z., Filip-Granit, N., Vaskevich, A., & Rubinstein, I. (2004). Ultrathin Gold Islands Films on Silanized Glass. Morphology and Optical Properties. *Chemistry of Materials*, 16(18), 3476-3483. <https://doi.org/10.1021/cm049605a>
- Eng, P. C., Song, S., & Ping, B. (2015). State-of-the-art photodetectors for optoelectronic integration at telecommunication wavelength. *Nanophotonics*, 4(3), 277-302. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2015-0012>
- Floro, J. A., Chason, E., Cammarata, R. C., & Srolovitz, D. J. (2002). Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer-Weber Thin Films. *MRS Bulletin*, 27, 19-25. <https://doi.org/10.1557/mrs2002.15>
- Greene, J. E. (1994). Nucleation, Film Growth, and Microstructural Evolution. En R. F. Bunshah (Ed.). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications* (2nd Ed.), 707-765. Noyes Publications.
- Herrick, R. W., & Guo, Q. (2021). Chapter 1-Introduction to optoelectronic devices. En R. W. Herrick, O. Ueda (Eds.), *Reliability of Semiconductor Lasers and Optoelectronic Devices*, 1-45. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-03264-8>
- Kaiser, N. (2002). Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied Optics*, 41(16), 3053-3060. <https://doi.org/10.1364/AO.41.003053>
- Kaur, M., Tovstolytkin, A., & Lotey G. S. (2018). Magnetoelectric Coupling in CuO Nanoparticles for Spintronics Applications. *Electronic Materials Letters*, 14, 370-375. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0026-1>
- Kirkpatrick, S. (1973). Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics*, 45(4), 574-588. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>

- Kunjomana, A. G., Bibin, J., Varadharajaperumal, S., & Teena, M. (2021). Control of physical vapor deposition and architecture of stoichiometric SnSe heterojunction structures for solar cells. *Vacuum*, 191, 110372. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110372>
- Liu, J., Chu, L., Yao, Z., Mao, S., Zhu, Z., Lee, J. et al. (2020). Fabrication of Au network by low-degree solid state dewetting: Continuous plasmon resonance over visible to infrared region. *Acta Materialia*, 188, 599-608. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.050>
- Loebich, O. (1972). The optical properties of gold. *Gold Bulletin*, 5, 2-10. <https://doi.org/10.1007/BF03215148>
- McPeak, K. M., Jayanti, S. V., Kress, S. J. P., Meyer, S., Lotti, S., Rossinelli, A. et al. (2015). Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes. *ACS Photonics*, 2(3), 326-333.
- Oh, H., Pyatenko, A., & Lee, M. (2021). A hybrid dewetting approach to generate highly sensitive plasmonic silver nanoparticles with a narrow size distribution. *Applied Surface Science*, 542, 148613. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148613>
- Ozbay, E. (2006). Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science*, 311(5758), 189-193. <https://doi.org/10.1126/science.1114849>
- Quin, L., Zeng, G., Lai, C., Huang, D., Xu, P., Zhang, C. (2018). “Gold Rush” in modern science: Fabrication strategies and typical advanced applications of gold nanoparticles in sensing. *Coordination Chemistry Reviews*, 359, 1-31. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.006>
- Radetzki, M. (2009). Seven thousand years in the service of humanity—the history of copper, the red metal. *Resources Policy*, 34(4), 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2009.03.003>
- Rahaman, M., Moras, S., He, L., Madeira, T. I., & Zahn, D. R. T. (2020). Fine-tuning of localized surface plasmon resonance of metal nanostructures from near-Infrared to blue prepared by nanosphere lithography. *Journal of Applied Physics*, 128(23), 233104. <https://doi.org/10.1063/5.0027139>

- Rao, M. C., & Shekhawat, M. S. (2013). A Brief Survey on Basic Properties of Thin Films for Device Application. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 22, 576-582. <https://doi.org/10.1142/S2010194513010696>
- Repp, J., Steurer, W., Scivetti, I., Persson, M., Gross, L., & Meyer, G. (2016). Charge-State-Dependent Diffusion of Individual Gold Adatoms on Ionic Thin NaCl Films. *Physical Review Letters*, 117(14), 146102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.146102>
- Risovic, D., Gebavi, H., & Ivanda, M. (2020). Influence of fractal and lacunar characteristic of a nanostructured substrate on SERS enhancement. *Applied Surface Science*, 537, 147915. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147915>
- Rosnagel, S. M. (2003). Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 21(5), S74-S87. <https://doi.org/10.1116/1.1600450>
- Sauvage, D., Laffitte, D., Périnet, J., Berthier, Ph., Goudard, J. L. (2000). Reliability of optoelectronic components for telecommunications. *Microelectronics Reliability*, 40(8-10), 1701-1708. [https://doi.org/10.1016/S0026-2714\(00\)00162-1](https://doi.org/10.1016/S0026-2714(00)00162-1)
- Serrano, A., Rodríguez de la Fuente, O., & García, M. A. (2015). Extended and localized surface plasmons in annealed Au films on glass substrates. *Journal of Applied Physics*, 108(7), 074303. <https://doi.org/10.1063/1.3485825>
- Sha, R., Liu, Q., Wang, M., Liu, M., Peng, Y., Zhang, Z. et al. (2021). Spin transport in different oxide phases of copper. *Physical Review B*, 103(2), 024432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.024432>
- Shante, V. K. S., & Kirkpatrick, S. (1971). An introduction to percolation theory. *Advances in Physics*, 20(85), 325-257. <https://doi.org/10.1080/00018737100101261>
- Smith D. R., Pendry, J. B., & Wiltshire, M. C. K. (2004). Metamaterials and Negative Refractive Index. *Science*, 305(5685), 788-792. <https://doi.org/10.1126/science.1096796>
- Takeuchi, N. (2009). *Nanociencia y nanotecnología, la creación de un mejor mundo átomo por átomo*. Fondo de Cultura Económica, México.

- Tatarikin, D. E., Yakubovsky, D. I., Ermolaev, G. A., Stebunov, Y. V., Voronov, A. A., Arsenin, A. V. et al. (2020). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Hybrid Graphene/Gold Substrates near the Percolation Threshold. *Nanomaterials*, 10(1), 164. <https://doi.org/10.3390/nano10010164>
- Tesler, A. B., Maoz, B. M., Feldman, Y., Vaskevich, A., & Rubinstein, I. (2013). Solid-State Thermal Dewetting of Just-Percolated Gold Films Evaporated on Glass: Development of the Morphology and Optical Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(21), 11337-11346. <https://doi.org/10.1021/jp400895z>
- Van Der Merwe, J. H. (1993). Theoretical considerations in growing uniform epilayers. *Interface Science*, 1, 77-86. <https://doi.org/10.1007/BF00203267>
- Villagomez, C. J., Guillermet, O., Goudeau, S., Ample, F., Xu, H., Coudret, C. et al. (2010). Self-assembly of enantiopure domains: The case of indigo on Cu (111). *Journal of Chemical Physics*, 132(7), 074705. <https://doi.org/10.1063/1.3314725>
- Vook, R. W. (1982). Theories of nucleation and growth of thin films. *Thin Film Technologies and Special Applications: Proceedings Volume 0346*. <https://doi.org/10.1117/12.933784>
- Yakubovsky, D. I., Arsenin, A. V., Stebunov, Y. V., Fedyanin, D. Y., & Volkov, V. S. (2017). Optical constants and structural properties of thin gold films. *Optics Express*, 25(21), 25574-25587. <https://doi.org/10.1364/OE.25.025574>
- Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, V. A., & Saniger, J. M. (2006). New Preparation Method of Gold Nanoparticles on SiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8559-8565. <https://doi.org/10.1021/jp060601y>

NANOMATERIALES CON APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS

**Claudia Estefany Rodríguez-Nava¹, Dora Alicia Solis-Casados²,
Tatiana Klimova³, Luis Escobar-Alarcón⁴**

¹Doctorado en Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.

²Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

³Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

⁴Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

estefany_rodriguez@hotmai.com, solis_casados@yahoo.com.mx,
escobar-l@hotmail.com, klimova@unam.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.07>

Rodríguez-Nava, C. E., Solís-Casados, D. A., Klimova, T., & Escobar-Alarcón, L. (2022). Nanomateriales con aplicaciones en fotocatalisis. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 169-200). Barcelona, España: OmniaScience.

1. Nanomateriales

A lo largo de la historia, los seres humanos se han diferenciado de otras especies por la capacidad de fabricar herramientas con forma determinada para funciones específicas (Cela-Conde & Ayala, 2018). Dicha capacidad requirió de la manipulación de materiales que, a su vez, trajo consigo la necesidad de establecer propiedades y características para identificarlos y usarlos en necesidades concretas. Bajo este contexto, es comprensible el seguimiento al uso de metales, cerámicos y pieles en edades tempranas de la humanidad, pero ¿y los nanomateriales?

Contrario a lo que se pudiera pensar, los nanomateriales han sido empleados por los seres humanos ya desde tiempos antiguos. Los romanos usaron nanopartículas de oro, por ejemplo, en la copa de Licurgo. Más adelante en la historia, los nanomateriales se usaron para darles color a los vitrales de las catedrales europeas incluidas la de Notre Dame; también las espadas de Damasco debían sus singulares características mecánicas al hecho de que contenían nanotubos de carbono y nanocables de cementita que les proporcionaba una gran resistencia en la batalla, entre muchas otras aplicaciones a lo largo de la historia. Si bien, la tecnología antigua y medieval no era capaz de controlar las propiedades de los materiales a escala nanométrica, los métodos de producción de nanomateriales fueron factibles para ser aplicados (Vajtai, 2013; National Nanotechnology Initiative, 2001).

Un nanomaterial tiene como característica principal que contiene al menos una de sus dimensiones espaciales menor a 100 nm. Si bien, órdenes de magnitud de nanómetros son difíciles de dimensionar de manera cotidiana, podríamos señalar que, si partimos un grano de sal en un millón de partes, una de esas partes sería de un nanómetro. Teniendo esto en consideración, es comprensible entender el por qué la nanotecnología ha encontrado su auge en los últimos años, ya que el desarrollo de métodos de síntesis y microscopios más potentes han contribuido a estudiar los sistemas y fenómenos que suceden en ésta particular escala.

En este sentido, podemos encontrar materiales con todas sus dimensiones en escala nanométrica (y ninguna en escala macro) conocidos como 0D, entre las que se encuentran las nanopartículas; la Figura 1a muestra gráficamente la idea anteriormente expuesta y una imagen de microscopía electrónica de transmisión que muestra un ejemplo de nanopartículas de Au, con tamaños entre 5 y 50 nm aproximadamente, preparadas por ablación láser en agua destilada (Candal & Bilmes, 2001). Entre los materiales con únicamente una dimensión de escala

macro y dos dimensiones en la escala nanométrica, denominados nanomateriales 1D, podemos mencionar a los nanotubos, nanocables, nanobarras, entre otros, la Figura 1b muestra nuevamente la idea de esta definición, así como una imagen de microscopia electrónica de barrido en que se observan nanobarras de óxido de vanadio preparadas por ablación láser en alto vacío (University of Cambridge, 2021). Finalmente, los nanomateriales 2D se caracterizan por tener dos dimen-

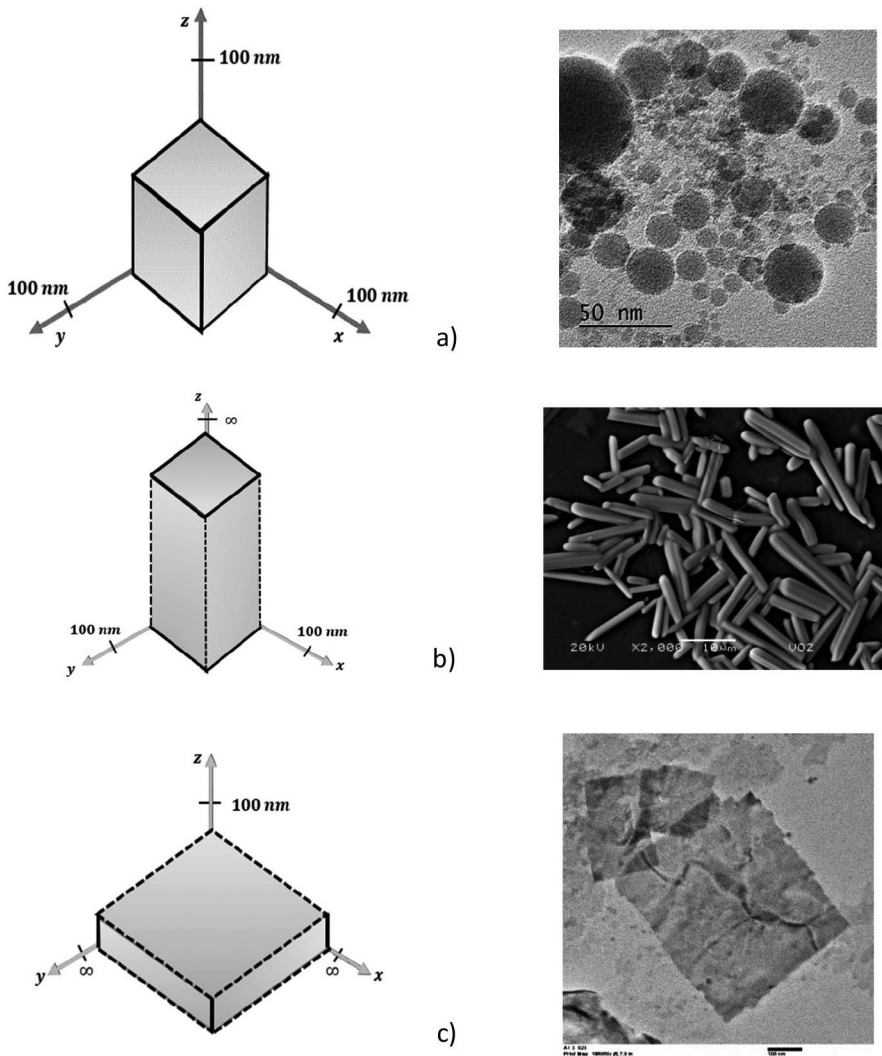


Figura 1. Clasificación de los nanomateriales en función del número dimensiones espaciales macro que presentan, a) 0D, b) 1D y c) 2D

siones macro y una nano como se muestra en la Figura 1c, dentro de este tipo de nanomateriales destacan las películas delgadas que han demostrado ser fundamentales en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología, así como nanomateriales que tienen el espesor de solo un átomo como el grafeno, la Figura 1c muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanoplanos de óxido de bismuto obtenidos por ablación láser en medio líquido en presencia de un campo ultrasónico (Gopinath, Madhav, Krishnan, Malolan & Rangarajan, 2020).

La diferencia de los materiales en escala nano respecto a los materiales en bulto o macro, es que las propiedades son afectadas con el cambio a dimensiones en que los efectos cuánticos empiezan a ser importantes dando lugar a propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas en algunos casos radicalmente diferentes; adicionalmente, se manifiesta un aumento considerable en la relación de área superficial-volumen lo que resulta en incremento excesivo del área superficial específica, que resulta ser muy útil para aplicaciones catalíticas, en donde una mayor superficie de reacción se traduce en un aumento en el número de sitios activos y consecuentemente en un mejor desempeño de los catalizadores con tamaños nanométricos, que ha dado origen a la denominada nanocatálisis.

Por otro lado, el tamaño nanométrico genera efectos plasmónicos en partículas metálicas (oro, plata, platino, bismuto, cobre, selenio, etc.) generando cambios importantes en sus propiedades respecto al material en bulto. Un ejemplo es el oro, que es amarillo, inerte químicamente y conductor cuando se encuentra con tamaños de partícula en la escala macro, sin embargo, las nanopartículas de oro en solución coloidal presentan diferentes colores dependiendo de su tamaño, que van desde el violeta, para tamaños de hasta 70 nm, hasta el rosa, para las más pequeñas de hasta 5 nm, adicionalmente, se vuelve no-conductor para tamaños de $\sim 1-3$ nm y magnético cuando su diámetro es de ~ 3 nm; adicionalmente, estas nanopartículas pueden ser usadas como catalizador.

Debido a los cambios observados en las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales la nanotecnología ha tenido un auge en los últimos años extendiendo su uso a diversos campos que van desde la electrónica, la medicina, la industria alimenticia, química, aeronáutica, entre otras. En la vida cotidiana, podemos ver su impacto en el avance de electrodomésticos cada vez más “inteligentes”, teléfonos móviles que tienen una gran capacidad de procesamiento y televisores que cada vez tienen mayor resolución y mejor sonido, estos son algunos de los ejemplos que podemos mencionar.

Por otro lado, a partir de la segunda mitad del siglo xx, el rápido incremento en la industrialización ha causado problemas de contaminación ambiental de manera importante, se ha incrementado el interés de la comunidad científica y tecnológica por investigar y desarrollar tecnologías que reduzcan el impacto ambiental, que afectan además de la salud humana la flora y fauna, provocado por actividades antropogénicas. Entre la amplia variedad de contaminantes existentes, destacan los contaminantes orgánicos por su persistencia, estabilidad química y en muchos casos por los efectos negativos que tienen en la salud humana. Particularmente, los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales han quedado rebasados en su capacidad de eliminar compuestos orgánicos como fármacos y colorantes, siendo los procesos de oxidación avanzada, como la fotocatálisis, una opción efectiva para eliminar contaminantes orgánicos que puede contribuir de manera importante en la remediación de aguas contaminadas. En este sentido, la nanotecnología es útil en el desarrollo y/o optimización de nanomateriales fotocatalíticos, los cuales idealmente deben ser baratos, seguros, estables químicamente y tener propiedades ópticas que permitan su activación con luz solar, lo que evitaría el uso de lámparas UV que consumen electricidad.

2. Semiconductores usados como fotocatalizadores

La fotocatálisis se basa en la generación de radicales altamente reactivos, como los radicales hidroxilo y los aniones superóxido, resultado de la interacción de fotones con un material semiconductor en presencia de una solución acuosa o de oxígeno. Los semiconductores pueden ser usados como fotocatalizadores gracias a la estructura electrónica que poseen, la cual puede describirse en términos generales como formada por dos bandas, la banda de valencia, que es el último orbital o nivel energético de los átomos ocupado por electrones, la otra, es la banda de conducción que está formada por orbitales vacíos.

La brecha energética que separa a la banda de valencia de la banda de conducción es conocida como el ancho de banda prohibido o band gap (E_g). La Figura 2 muestra que cuando incide luz (fotones) de igual o mayor energía que la del ancho de banda prohibido del material, se absorbe el fotón y un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un exceso de carga positiva en la banda de valencia del material que se denomina “hueco”. Estas cargas fotogeneradas, electrón en la banda de conducción y hueco en la banda de

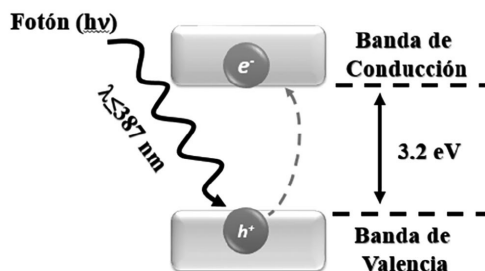


Figura 2. Absorción de fotones en un semiconductor y posterior generación del par electrón-hueco

valencia, denominadas par electrón-hueco, son las especies que posteriormente, si migran a la superficie del semiconductor, generarán radicales altamente reactivos para fotocatalisis.

El ancho de banda prohibido de los semiconductores puede ser clasificado a su vez como band gap directo o indirecto, dependiendo de la forma en que están alineadas las bandas de valencia y de conducción, si la energía mínima entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción coinciden como se ilustra en la Figura 3a, los electrones solo necesitan una energía igual a E_g para pasar de la banda de valencia a la de conducción; mientras que si el mínimo y máximo de las bandas no coinciden, como se muestra en la Figura 3b, se requiere adicionalmente a la energía E_g cambiar el vector de onda del electrón, por lo que si la banda es de tipo directo, la transición de electrones será más eficiente, contrario a transiciones indirectas que requerirán de más energía.

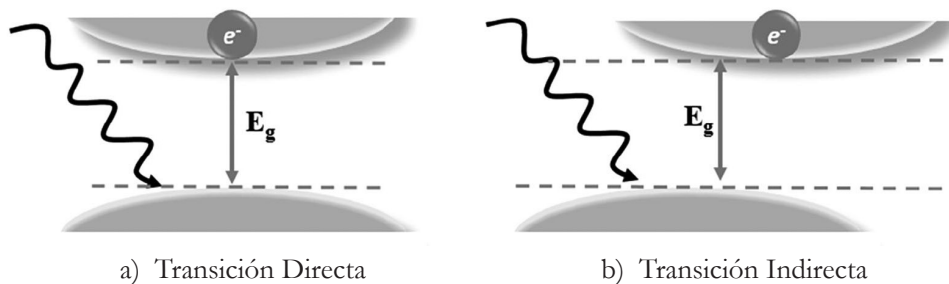


Figura 3. Representación esquemática de un semiconductor con band gap directo(a) e indirecto (b)

La energía requerida para generar el par electrón-hueco dependerá del band gap del semiconductor usado como fotocatalizador, por ejemplo, para dióxido de titanio (TiO_2) con un band gap de 3.2 eV la radiación electromagnética con longitudes de onda iguales o menores a 387 nm (región UV del espectro electromagnético) producirán el par electrón-hueco, mientras que el V_2O_5 que tiene un band gap de 2.6 eV requerirá luz de 477 nm, esto es, se activara con luz UV y parte de la región visible del espectro electromagnético. En la Tabla 1 se presentan algunos de los materiales semiconductores con aplicaciones potenciales en fotocatálisis, así como sus anchos de banda prohibida y la longitud de onda máxima correspondiente para generar el par electrón-hueco.

Es importante mencionar que no todos los materiales semiconductores son aptos para usarse en fotocatálisis. En el proceso de fotocatálisis, radiación electromagnética con la longitud de onda adecuada generará pares electrón-hueco, los cuales al interactuar con moléculas de agua y oxígeno respectivamente producirán reacciones de oxidación y reducción generando a su vez especies reactivas, radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y superóxido (O_2^-), lo cual requiere que las bandas de conducción y de valencia se encuentren en un intervalo adecuado respecto del potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Siendo más específicos, en un semiconductor, si la banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 es termodinámicamente capaz de reducir al agua, más aún, si la banda de valencia se ubica por debajo de la línea $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ puede oxidarla (Figura 4).

Fotocatalizador	Ancho de Banda Prohibida (eV)	Longitud de Onda (nm)
TiO_2	3.2	387
ZnO	3.4	387
Bi_2O_3	2.9	427
V_2O_5	2.6	477
CdSe	1.7	730
Fe_2O_3	2.2	565

Tabla 1. Semiconductores y anchos de banda

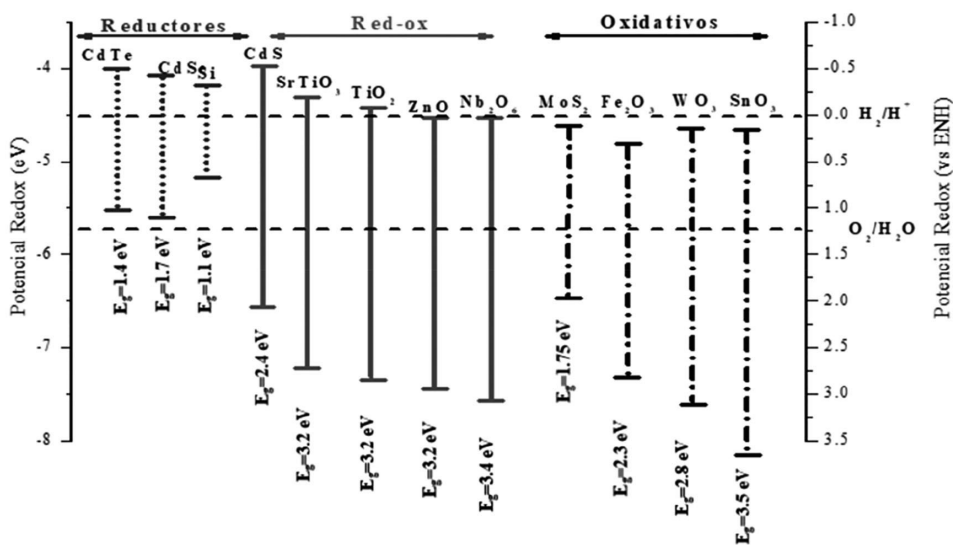


Figura 4. Diagrama energético para las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores y sus correspondientes energías de band gap

Lo anterior indica que existe un número limitado de semiconductores que se pueden utilizar para fotocatalisis, ya que, adicionalmente a las propiedades mencionadas anteriormente, deberían ser químicamente estables, presentar resistencia a la fotocorrosión, tener baja toxicidad, ser baratos, además de ser potencialmente escalables para su aplicación, e idealmente, ser fotoactivos con luz visible y del UV cercano, lo que significa que tengan un band gap menor a 3.0 eV para poder utilizar la luz solar. A continuación, se describen algunos de los materiales más usados en fotocatalisis.

2.1. Dióxido de Titanio (TiO₂)

Este óxido es un semiconductor ampliamente usado en fotocatalisis por sus propiedades, tales como alta estabilidad química, resistencia a la corrosión, no toxicidad y bajo costo (Gaya, 2014). Se encuentra en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, siendo las dos primeras las más usadas para fotocatalisis.

Debido a su ancho de banda de 3.2 y 3.0 eV respectivamente, el TiO₂ se activa con luz UV (≤ 387 nm), lo que implica el uso de lámparas especiales con el con-

secuente consumo de energía eléctrica, lo que ha motivado que distintos grupos de investigación se han enfocado en modificar el TiO_2 para ampliar la región espectral en la cual el material absorbe luz, con el fin que poder usar la luz solar para su foto-activación.

Se ha reportado el uso de TiO_2 para degradar colorantes, fármacos y compuestos de productos de higiene personal en solución acuosa, con buenos resultados (Gaya, 2014). Se ha mostrado que las nanoestructuras de TiO_2 han resultado particularmente útiles, ya que su superficie es significativamente aumentada, además de exhibir propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas diferentes en comparación con el material en bulto, lo que ha permitido el desarrollo de fotocatalizadores con mejores rendimientos. Asimismo, variaciones en el método y las condiciones de síntesis de los nanomateriales, han permitido sintetizar nanoestructuras como nanotubos, nanohojas y nanopartículas, que también se han logrado modificar con otros óxidos metálicos, no metálicos e incluso con carbono en diferentes proporciones.

2.2. Óxido de Zinc (ZnO)

Este óxido semiconductor posee propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas adecuadas para fotocatalisis. Tiene un ancho de banda directo de 3.37 eV por lo que absorbe longitudes de onda ≤ 368 nm que corresponden al ultravioleta (UV), es estable químicamente, es relativamente fácil de sintetizar, su costo de producción es más bajo que el del TiO_2 hasta en un 75% (Ong, Ng & Mohammad, 2018). Sin embargo, el inconveniente principal de este material es la rapidez con la que se da la recombinación del par electrón-hueco.

Los nanomateriales basados en ZnO se han empleado en procesos fotovoltaicos, electrónicos y fotocatalíticos debido a su alta estabilidad, buena resistencia mecánica y gran volumen de movilidad de electrones. Los nanomateriales basados en zinc se han preparado con distintas técnicas tanto físicas como químicas, entre las que se incluyen la ablación láser, evaporación química, electroquímica, sol-gel, entre otros; a partir de los cuales se ha logrado sintetizar nanomateriales con diferentes morfologías: partículas esféricas y cilíndricas, nanoagujas, nanotubos y nanohojas (Ong, Ng & Mohammad, 2018; Pedanekar, Shaikh & Rajpure, 2020; Jiang, Liu, Cheng, Sun & Lin, 2013; Velasco & Ania, 2011; Litter, 2005).

Dopante	Método de síntesis	Molécula a degradar	Resultado	Ref.
Pd	Sol-Gel	Naranja de metilo	La remoción de NM mejora más de 18% que el del ZnO puro con un 3% at de dopante	Litter, 2005
Fe	Sol-Gel	2-clorofenol	El dopar las nanopartículas de ZnO con iones de Fe produce una fotodegradación más eficaz del 2-clorofenol en solución acuosa bajo luz visible del espectro solar.	Kanakaraju, Glass & Oelgemöller, 2018
C	Hidrotermal	Bisfenol A	El ZnO dopado con C al 4% exhibió una mayor actividad fotocatalítica que el fotocatalizador sin dopar	Martin, 2005
Al	Plasma spraying	Azul de metileno	La concentración de degradación del azul de metileno se redujo en un 4% con dopaje de Al	Seshan, 2002

Tabla 2. Aplicaciones de algunos fotocatalizadores de ZnO

En fotocatalisis, materiales basados en Zn se han estudiado en la degradación de diferentes moléculas, desde colorantes (verde de malaquita, amarillo 27, rodamina B, naranja de metilo, etc.), compuestos orgánicos (clorofenoles, etc.) y ciertos fármacos. Los resultados han variado en función del elemento con el que el óxido de Zn fue dopado y la morfología del material, en la Tabla 2, se muestran algunos ejemplos.

2.3. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3)

Otro material semiconductor de banda prohibida directa, es el óxido de bismuto (Bi_2O_3), el cual tiene aplicaciones potenciales en fotocatalisis debido a que no es

tóxico y posee una energía de banda prohibida con valores entre 2.1 y 2.8 eV, lo cual lo hace fotoactivo con luz visible de hasta 590 nm, además de poseer un potencial de oxidación adecuado para generar radicales $\bullet\text{OH}$. Debido a su bajo valor de banda gap el problema que presenta el Bi_2O_3 para su aplicación en fotocatalisis es la rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados (Brinker & Scherer, 1990).

Dopante	Método de síntesis	Molécula a degradar	Resultado	Ref.
Cu	Sol-Gel	Rodamina B	Cuando la relación molar de Cu / Bi es 5/500, la degradación de rodamina B alcanza el 96% , lo que supone un aumento del 15% con respecto a la de una película de Bi_2O_3 sin dopar.	Escobar-Alarcón & Camps-Carbajal, 2010
Fe	Hidrotermal	Naranja de Metilo	Los fotocatalizadores de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopados con Fe con un contenido de 4% en moles mostraron la mayor actividad fotocatalítica para la fotodegradación de naranja de metilo (MO).	Granada, Cruz, Medina, Riascos, Perez, Lopera et al., 2009
Co	Hidrotermal	Azul de Metileno	El Bi_2O_3 dopado con cobalto exhibe una degradación del 97% después de 135 min en comparación con el 76,15% del Bi_2O_3 puro	Mattox, 2009
Au	Hidrotermal/ pulverización Catódica	Rodamina 6G	El Bi_2O_3 dopado con oro logra degradación del 86.58% en comparación con el 68.13% del Bi_2O_3 puro	Halbleiter

Tabla 3. Fotocatalizadores de Bi_2O_3 modificados

El Bi_2O_3 para aplicación en fotocatalisis se ha preparado con distintas técnicas, y se ha logrado obtener tanto Bi_2O_3 en nanopartículas o modificado con nanopartículas. Algunos de las aplicaciones que ha tenido el Bi_2O_3 para fotocatalisis se numeran en la Tabla 3, en donde se ha utilizado en la fotodegradación de distintos compuestos.

De forma general, estos óxidos metálicos han sido usados para diversas aplicaciones, sin embargo, una de las más relevantes es la fotocatalisis, ya que la necesidad de generar procesos limpios para la remediación de efluentes acuíferos es de gran importancia. A continuación, se bosquejará el proceso de degradación de contaminantes orgánicos en solución acuosa mediante fotocatalisis y como es que los semiconductores y sus diversas modificaciones son materiales que contribuirían a lograr el avance de tecnologías limpias.

3. Fotocatalisis

La fotocatalisis es el proceso en el cual un catalizador acelera una reacción química al ser irradiado con fotones con longitudes de onda correspondientes al menos a la energía de la brecha prohibida del semiconductor utilizado como fotocatalizador (Nevárez-Martínez, Espinoza-Montero, Quiroz-Chávez & Ohtani, 2017). La fotocatalisis forma parte de un conjunto de procesos conocidos como *Procesos de Oxidación Avanzada (POA)* que se basan en el uso de especies altamente reactivas, los radicales hidroxilo, que reaccionan con moléculas orgánicas contaminantes en una solución acuosa transformándolas en CO_2 y H_2O que son compuestos inofensivos al medio ambiente.

El proceso que se sigue para llevar a cabo la fotocatalisis se describe a continuación:

- a) **Absorción de fotones por el fotocatalizador:** Recordemos que un semiconductor posee una estructura electrónica de bandas por lo que la absorción de fotones por un semiconductor usado como fotocatalizador depende del ancho de banda prohibida (E_g) del material. La luz con energía mayor o igual al band gap del material proveerá energía al electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción dejando una carga positiva de la misma magnitud que la del electrón en la banda de valencia, a este par de cargas fotogeneradas se le conoce como par electrón-hueco (Figura 5A).

- b) **Migración del par electrón-hueco:** Una vez generado el par electrón-hueco, éstos se podrán mover en la banda de conducción y de valencia respectivamente y migrarán en el sólido semiconductor, si un hueco y un electrón se encuentran ya sea dentro del material (Figura 5B) o en la superficie (Figura 5C), al ser cargas de signo contrario, se recombinarán disipando su energía en forma de calor. Sin embargo, si son capaces de llegar a la superficie del material y este se encuentra inmerso en una fase acuosa, podrán interactuar con moléculas como el H_2O y el O_2 .
- c) **Formación de Radicales ($\bullet OH$ y $O_2\bullet$):** Cuando el hueco interactúa con la molécula de agua (H_2O) la oxida generando el radical hidroxilo ($\bullet OH$) (Figura 5D), mientras que, si el electrón interactúa con moléculas de O_2 adsorbido en la superficie del semiconductor se reduce formando el radical superóxido ($O_2\bullet$) (Figura 5E). El radical hidroxilo es altamente reactivo con la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas, mientras que el radical superóxido puede reaccionar con diversas especies o generar radicales hidroxilo.

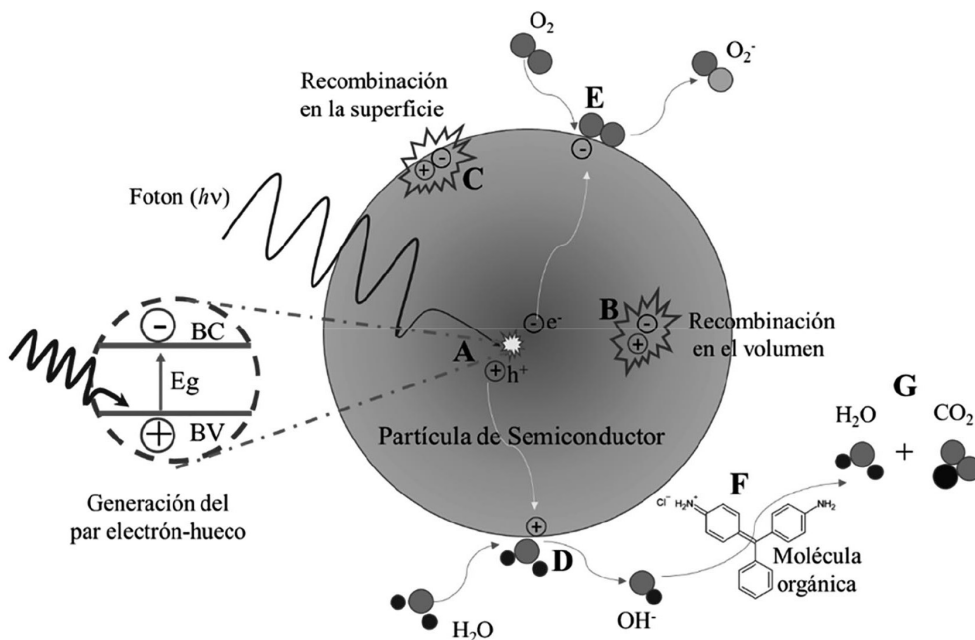


Figura 5. Diferentes procesos involucrados en la Fotocatalisis que llevan a la degradación de contaminantes orgánicos

- d) **Mineralización de contaminantes orgánicos:** El radical hidroxilo posee una naturaleza no selectiva y una alta reactividad por su gran potencial oxidante ($E^0 = +2.80$ V) sólo superado por el flúor ($E^0 = +3.30$ V), que reacciona con las moléculas orgánicas (Figura 5F) hasta convertirlas en CO_2 y H_2O , proceso conocido como mineralización completa (Figura 5G) (Nevárez-Martínez, Espinoza-Montero, Quiroz-Chávez & Ohtani, 2017; Ameta, Solanki, Benjamin & Ameta, 2018; Escobar-Alarcón, Escobar-Alarcón, L., Pérez-Álvarez, J., Solís-Casados, Camps, E., Romero, S., & Jiménez-Becerril, 2013).

Considerando que la fotocatalisis degrada a las moléculas hasta mineralizarlas, es decir hasta convertirlas en CO_2 y H_2O los cuales son compuestos inocuos, es un proceso prometedor para el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de moléculas de fármacos, colorantes, pesticidas entre otros. Sin embargo, entre los obstáculos que impiden la aplicación de esta técnica se pueden mencionar los siguientes:

- **Ancho de banda prohibida del semiconductor:** Lo ideal es que la activación del fotocatalizador se lleve a cabo con luz solar, en caso contrario se requerirían lámparas de luz UV que consumen energía eléctrica. Para lograr que la activación se lleve a cabo con luz solar, es necesario disminuir el ancho de banda de los semiconductores para que absorban fotones de la región visible del espectro electromagnético, lo que se puede lograr a través de su modificación con metales, no metales, acoplamiento de semiconductores, efectos plasmónicos entre otros.
- **Uso del semiconductor en el sistema de reacción:** En general, los fotocatalizadores se incorporan a los sistemas de reacción en forma de polvos, sin embargo, esto tiene diversos inconvenientes que afectan el rendimiento del catalizador, entre ellos se pueden mencionar: a) La dificultad de separación del material del efluente tratado, b) La aglomeración de las partículas que disminuye el área superficial del fotocatalizador, y c) La dispersión de la luz en todo el volumen de reacción. Es por esto que, con el fin de evitar estas dificultades, se ha optado por trabajar con películas delgadas, ya que, al contrario de los polvos, es muy fácil su extracción del medio acuoso tratado, se puede reusar de manera simple, el material inmovilizado imposibilita la aglomeración, se mantiene el área superficial expuesta y no se presenta el problema de la dispersión de la luz.

Ambos tópicos se explicarán en los siguientes apartados, en los cuales podremos observar como los nanomateriales, en particular las películas delgadas, han permitido la optimización de materiales para fotocatalisis.

4. Películas delgadas

Las películas delgadas son aquellos nanomateriales que se extienden a lo largo de dos direcciones (x e y) con dimensiones espaciales macroscópicas, pero su espesor (z) se encuentra en la escala nanométrica, se trata de una capa delgada de material soportada sobre un sustrato que tiene dimensiones mucho mayores al espesor de la capa como se ilustra en la Figura 6. En términos generales, pero sin ser específico, el espesor puede variar desde algunos nanómetros hasta algunas centenas de nanómetro, aunque en algunos casos puede ser de hasta algunas micras (Pérez-Alvarez, Solís-Casados, Romero & Escobar-Alarcón, 2014).

Las películas delgadas se utilizan para modificar las propiedades superficiales de un material, con el fin de mejorar la funcionalidad de un sistema, recientemente las aplicaciones nanotecnológicas han encontrado un nicho importante de desarrollo con las películas delgadas (Solís-Casados, Escobar-Alarcón, Arrieta-Castañeda & Haro-Poniatowski, 2016).

Los desarrollos tecnológicos que involucran películas delgadas se han incrementado exponencialmente en los últimos años gracias a la facilidad de modificar las propiedades microestructurales, morfológicas, ópticas, eléctricas, entre otras, del material a partir del método de depósito de las películas. Es por ello que es importante establecer adecuadamente el método de síntesis para la aplicación específica.

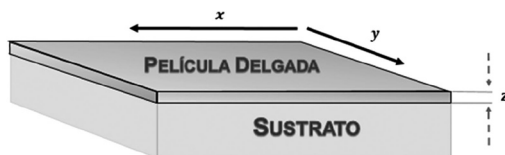


Figura 6. Se ilustra el concepto de película delgada

4.1. Métodos de Preparación de Películas Delgadas

Los métodos para preparar películas delgadas se clasifican en dos grupos; métodos químicos, que se caracterizan porque un precursor es depositado sobre el sustrato y mediante una reacción química el recubrimiento queda adherido químicamente a él; y por otro lado, están los métodos físicos en las que el material se libera de una fuente y se deposita sobre el sustrato por medio de procesos mecánicos, termodinámicos o electromecánicos (Pérez-Alvarez, Solís-Casados, Romero & Escobar-Alarcón, 2014). Todos los procesos tienen ventajas y desventajas, y como se mencionó anteriormente, la aplicación va a establecer cuál es el mejor método para emplear. A continuación, se describirán algunas técnicas utilizadas para la obtención de películas delgadas.

4.1.1. Métodos químicos

Los métodos químicos han sido ampliamente utilizados para depositar películas delgadas debido a algunas ventajas intrínsecas que ofrecen, como bajo costo, áreas de depósito grandes, depósitos uniformes, entre otras. Entre estas, podemos mencionar a la técnica de sol-gel, el depósito por baño químico, el depósito de capas atómicas y el depósito químico en fase vapor. A continuación, describiremos someramente la técnica de sol-gel para preparar películas delgadas. Esta técnica se basa en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y la condensación, las cuales se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y en algunos casos se utiliza un catalizador; La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, la cual puede ser catalizada utilizando un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles, que son suspensiones que contienen partículas de tamaño inferior a 100 nm; estos soles serán la solución precursora para depositar las películas delgadas, lo que se puede hacer de dos maneras:

- a) Depósito por giro, en este caso la solución precursora se deposita sobre el sustrato que se desea recubrir, por ejemplo vidrio, el cual se coloca sobre un disco horizontal que al girar a alta velocidad, típicamente miles de revoluciones por minuto, produce la película delgada. El proceso consta de cuatro etapas: depósito del sol sobre el sustrato, giro, eliminación de exceso y evaporación. En la etapa de giro, el líquido fluye radialmente hacia afuera por la fuerza centrífuga, mientras que en la etapa de frenado el exceso de líquido sale

del sustrato en forma de gotas. El espesor de las películas se controla mediante la velocidad angular, la viscosidad del sol, el número de capas depositadas y la cantidad de sol, principalmente, la Figura 7 muestra esquemáticamente el proceso descrito. Como un paso adicional, la película depositada se somete a un tratamiento térmico para eliminar los restos de material orgánico y para favorecer y controlar la estructura cristalina del material depositado.

- b) Depósito por inmersión, como su nombre lo indica, consiste en introducir el sustrato en el sol, obtenido como la primera fase del proceso de sol-gel, posteriormente, se extrae de la solución precursora. Durante el proceso la capa límite se divide en dos: la capa interior se adhiere al sustrato, mientras que la capa exterior regresa al líquido como se ilustra en la Figura 8. Los parámetros principales que afectan el espesor de la película son la viscosidad de la solución, el tiempo de inmersión y el número de ciclos, de manera similar al caso de depósito por giro, una vez obtenida la película se somete a un tratamiento térmico para eliminar los restos de material orgánico y para favorecer y controlar la estructura cristalina del material depositado. Algunas ventajas de este método son su simplicidad experimental, buen control del espesor, baja incorporación de impurezas y, sobre todo, es una técnica amigable con el medio ambiente y no requiere equipos sofisticados.

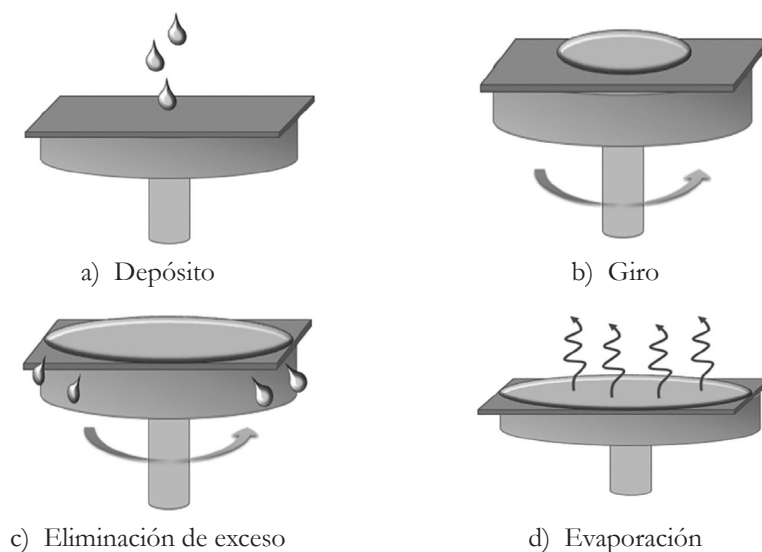


Figura 7. Diferentes etapas del proceso de depósito por giro para preparar películas delgadas

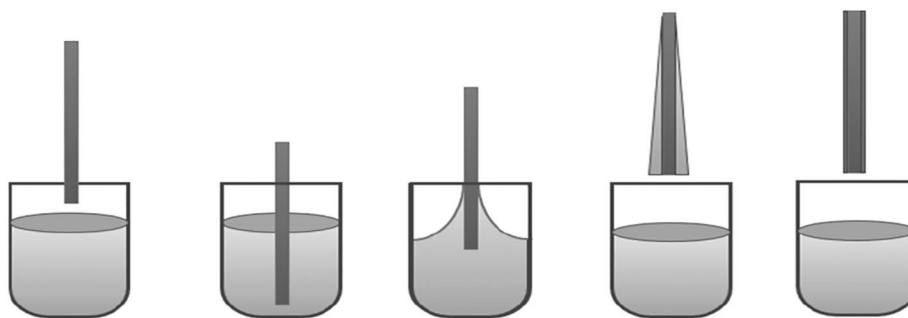


Figura 8. Etapas del proceso de depósito por inmersión

4.1.2. Métodos físicos

Estos métodos han sido ampliamente utilizados durante varias décadas para preparar películas delgadas, teniendo como ventaja importante que en algunos casos los precursores son atómicos, iónicos o moleculares, lo que tiene repercusiones importantes en el material depositado. Entre los métodos físicos, podemos mencionar a la ablación láser, la pulverización catódica o sputtering y la evaporación, que puede ser térmica iónica o electrónica. A continuación, se describirán brevemente la ablación láser y la pulverización catódica.

4.1.2.1. Ablación láser

La técnica de ablación con láser se ha empleado ampliamente en los últimos años, resultando muy útil para el depósito de óxidos en forma de película delgada, incluso con una composición compleja. Está basada en la remoción de una porción de material de la superficie de un sólido utilizando pulsos láser de alta potencia que se enfocan sobre la superficie del sólido alcanzando densidades de potencia del orden de MW e incluso mayores. Como resultado de la interacción de la radiación láser con la materia, inicialmente el material se funde, luego se evapora y forma un plasma que se expande en dirección perpendicular a la superficie del blanco, para posteriormente condensarse sobre un substrato formando una película delgada. Este proceso típicamente se lleva a cabo en alto vacío a presiones del orden de 10^{-5} Torr, aunque se puede trabajar en atmósferas inertes o reactivas a alta presión. Como blanco se puede usar prácticamente cualquier sólido, metales, semiconductores, aislantes y polímeros. Entre las ventajas de esta

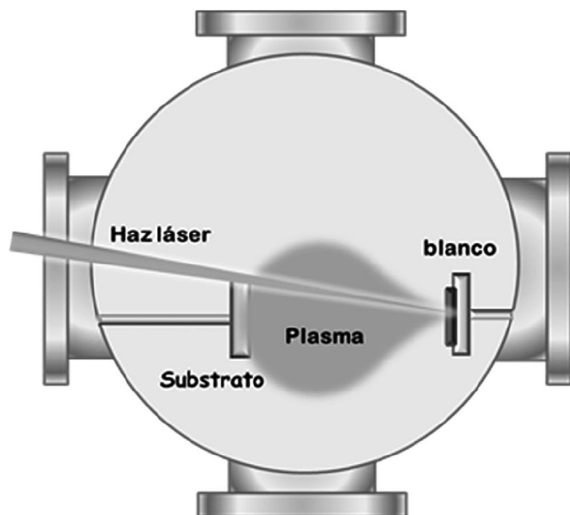


Figura 9. Arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por ablación láser

técnica, cabe destacar la presencia de iones y otras especies excitadas con alta energía cinética, típicamente de decenas a cientos de eV, así como su alta densidad de plasma que da como resultado materiales con propiedades superiores en comparación con las películas depositadas utilizando otras técnicas. Además, su versatilidad para combinarse con otras técnicas de depósito, así como utilizar configuraciones combinando varios plasmas de ablación la hacen adecuada para la síntesis de nuevos nanocompuestos que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones potenciales. Las variables a considerar en el proceso de depósito de películas a partir de ablación láser son la fluencia (energía por unidad de área), la duración y repetición del pulso y la longitud de onda; respecto a la configuración del sistema se incluye la distancia blanco-sustrato, la temperatura del sustrato y la presión de la cámara, ya que variaciones de éstas generan diferencias de morfología, tamaño de grano, especies formadas, entre otros. La Figura 9 muestra un esquema del arreglo experimental para producir películas delgadas por ablación láser en que es evidente su simplicidad conceptual.

4.1.2.2. Pulverización Catódica (sputtering)

Otro método para preparar películas delgadas de varias composiciones es la técnica de pulverización catódica o sputtering. El proceso de pulverización consiste

en usar iones energéticos con carga positiva, típicamente de argón, para bombardear el blanco que se usa como fuente de material para formar la película delgada. De manera más específica, el material a depositar, el blanco, actúa como cátodo y los iones del plasma que se produce, por ejemplo, mediante un campo eléctrico erosionarán el material catódico a través de procesos colisionales de transferencia de energía. La Figura 10 muestra un plasma de titanio producido mediante sputtering erosionando un blanco de Ti de alta pureza con iones argón. Las partículas expulsadas después del bombardeo se depositan sobre un sustrato colocado frente al cátodo en la cámara de vacío. Sus principales ventajas son una alta tasa de depósito, buena uniformidad y control de las propiedades de las películas a través de una fácil variación de los parámetros de depósito como potencia de la descarga, presión de trabajo, distancia blanco-sustrato y tiempo de depósito. Esto permite fabricar películas con mejores propiedades en comparación con otros procesos de depósito físico en fase vapor. La pulverización catódica se considera una técnica muy poderosa que se puede utilizar en una amplia gama de aplicaciones, incluso a escala industrial.

Finalmente es importante mencionar que la preparación de películas delgadas utilizando sistemas de depósito basados en plasma representa una ruta innovado-

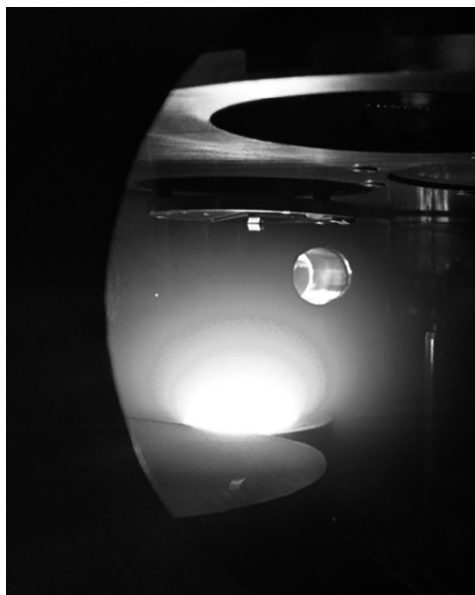


Figura 10. Plasma de titanio producido por pulverización catódica

ra para preparar materiales a escala nanométrica, nanomateriales, con aplicaciones potenciales en diferentes campos de investigación científica, como energías renovables, fotocatalisis y tratamiento de aguas por mencionar algunas.

5. Modificaciones al TiO_2 para mejorar su respuesta fotocatalítica

Como se mencionó anteriormente, entre los principales obstáculos para mejorar el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 están la energía con la que se activa el fotocatalizador y la tasa de recombinación del par electrón-hueco. Esto ha motivado la investigación sobre como modificar los semiconductores para obtener fotocatalizadores más eficientes. Para este propósito se ha propuesto principalmente el dopaje (con metales y no metales), el acoplamiento de semiconductores, el uso de efectos plasmónicos, entre otros.

5.1. Dopado con metales y no metales

El dopaje se define como la introducción de impurezas en un material para la modificación de propiedades específicas como las propiedades eléctricas y ópticas, la estructura y la morfología.

En fotocatalisis, el agregar impurezas a un semiconductor puro puede resultar en la reducción de la banda prohibida al introducir estados cerca de la banda de valencia o la de conducción. De forma general, el añadir dopantes metálicos dan lugar a nuevos niveles energéticos por debajo de la banda de conducción que promueve la fotoexcitación con luz de mayor longitud de onda. Por otro lado, los no metales crean niveles energéticos por encima de la banda de valencia, ya sea por hibridación de orbitales entre el no metal y el oxígeno del TiO_2 o por la sustitución de sitios de oxígeno por el no metal, los cuales disminuirán el ancho de banda del material.

También se ha reportado que incorporar nanopartículas metálicas en una matriz semiconductor hara que actúen como trampas de electrones, evitando la recombinación del par e^-/h^+ , lo que promovera un aumento en la actividad fotocatalítica.

5.2. Acoplamiento de semiconductores

El acoplamiento de semiconductores es otro método para mejorar las propiedades del TiO_2 para aplicaciones en fotocatalisis, el cual consiste en acoplar generalmente dos semiconductores con anchos de bandas diferentes. Específicamente, se busca que los electrones de la banda de conducción del primer semiconductor con E_g pequeña que se activa con longitudes de onda largas, migren a la banda de conducción del segundo semiconductor con E_g mayor; es decir, la eficiencia mejora al darse una transferencia vectorial de electrones y huecos de un semiconductor a otro.

6. Ejemplos de fotocatalizadores usados en la degradación de moléculas orgánicas

En esta sección abarcaremos algunos ejemplos de nanomateriales basados en TiO_2 desarrollados por el grupo de investigación UAEM-ININ con aplicaciones potenciales en fotocatalisis para la degradación de moléculas orgánicas presentes en solución acuosa. Las formulaciones mencionadas en este apartado fueron evaluadas en la degradación fotocatalítica del colorante verde de malaquita y de fármacos como el naproxeno y el paracetamol.

6.1. Películas delgadas de TiO_2 modificado con Molibdeno

En el grupo de investigación se ha dopado y modificado TiO_2 con metales de transición como Co, Fe, Zn, Ag, Ni y Pd, logrando la reducción de la energía de banda prohibida a valores tan bajos como 2.3 eV. Otros estudios se han llevado a cabo modificando TiO_2 con otros metales, lantánidos, no metales, metaloides como Bi, Eu, N, B respectivamente, logrando que algunos de estos tengan respuesta fotocatalítica con luz visible.

A manera de ejemplo, se muestra el caso de películas delgadas de TiO_2 modificadas con diferentes concentraciones de nanopartículas de trióxido de molibdeno en solución, desde 86 hasta 1092 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Las nanopartículas de MoO_3 se obtuvieron mediante ablación láser en medio líquido, ablacionando polvo de MoO_3 suspendido en isopropanol. La mezcla de polvo y alcohol se irradió con el haz desenfocado de un láser de Nd: YAG que emite en la línea fundamental

(1064 nm). El tiempo de irradiación fue de 5 min y la energía por pulso láser fue de 80 mJ. Mediante este proceso se produce la fragmentación de las partículas de MoO_3 reduciéndolas de tamaño hasta escala nanométrica obteniéndose soluciones coloidales con un color azul. Estas soluciones fueron incorporadas en soles preparados por el método de sol-gel usando isopropóxido de titanio, ácido nítrico e isopropanol, que fueron usados como soluciones precursoras para depositar películas delgadas mediante la técnica de depósito por giro. Las películas obtenidas se trataron térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$, para obtener TiO_2 cristalino y eliminar los residuos orgánicos en las mismas. Las películas delgadas obtenidas después del tratamiento térmico se caracterizaron utilizando diferentes técnicas como la microscopía electrónica de barrido para observar la morfología superficial; espectroscopía Raman, para determinar la microestructura de los materiales depositados; espectroscopías Ultravioleta-Visible y fotoluminiscente para determinar sus propiedades ópticas; la evaluación de la actividad fotocatalítica se llevó a cabo utilizándolas como fotocatalizador para la degradación del colorante verde de malaquita.

Como primer paso se caracterizaron las nanoestructuras en los coloides obtenidos; los resultados de espectroscopía Raman, mostraron las características vibracionales correspondientes al MoO_3 policristalino, por lo tanto, las nanoestructuras incorporadas al TiO_2 serán nanoestructuras de MoO_3 .

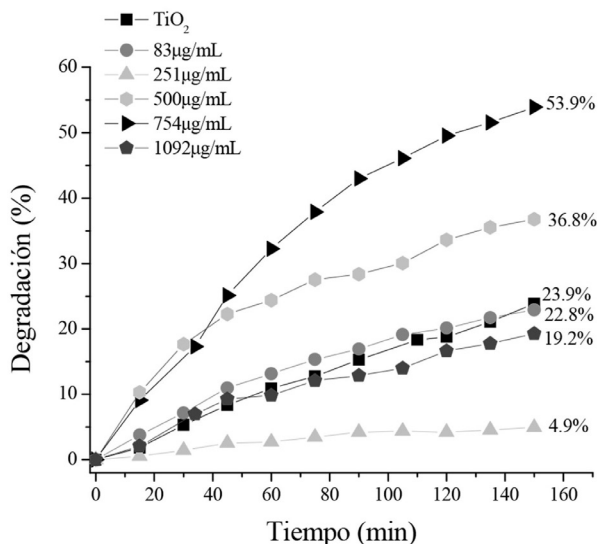


Figura 11. Porcentaje de Degradación de películas de TiO_2 modificadas con molibdeno

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que las películas obtenidas tienen una morfología superficial homogénea la cual a medida que se incrementa la concentración de nanopartículas de MoO_3 en la solución precursora, se observa la presencia de estructuras laminares que corresponden a las nanoestructuras de MoO_3 .

Los resultados de la espectroscopía Raman mostraron espectros con bandas en 143, 195, 396, 517, 640 cm^{-1} características de la fase cristalina anatasa del TiO_2 , no se detectaron señales debidas a las nanoestructuras de trióxido de molibdeno debido a la baja cantidad de estas en el depósito.

Los resultados de espectroscopía de fotoluminiscencia, indican que la incorporación de nanoestructuras de trióxido de molibdeno a las películas delgadas disminuye notablemente la intensidad de la señal fotoluminiscente al aumentar la concentración de tales nanoestructuras, lo cual se asocia a la disminución en la rapidez de recombinación de los pares electrón-hueco. La energía de banda prohibida, determinada a partir de los espectros de transmitancia medidos por UV-Vis, muestra una ligera disminución al incrementarse la concentración de nanoestructuras de trióxido de molibdeno.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas preparadas se estudió en la reacción de degradación del verde de Malaquita. Se trabajó con 25 mL de solución del colorante con una concentración de 10 $\mu\text{mol/L}$, utilizando películas de 1 cm^2 , las cuales se irradiaron con una fuente de luz UV (254 nm). El seguimiento a la reacción se llevó a cabo siguiendo la intensidad de la banda de absorción característica del colorante con máximo en 617 nm. Los resultados se muestran en la Figura 11. Se observa que la muestra con una concentración de nanopartículas correspondiente a 754 $\mu\text{g/mL}$ de nanoestructuras de trióxido de molibdeno alcanzo hasta el 53.9% de degradación después de 150 min de reacción. A pesar de que no se observa una correlación clara entre grado de degradación y carga de nanoestructuras de trióxido de molibdeno, es claro que esta última tiene un efecto en el grado de degradación el cual cambia hasta en 2 veces.

6.2. Películas delgadas de TiO_2 modificado con Zn

Se han preparado películas delgadas de TiO_2 con diferentes contenidos de Zn utilizando una configuración de depósito híbrida en que se combinan un plasma

producido por ablación láser con un plasma generado por pulverización catódica asistida con magnetrón.

El material base, TiO_2 , se depositó usando un plasma producido ablacionando un blanco de TiO_2 de alta pureza utilizando el tercer armónico de un láser de Nd:YAG emitiendo en 355nm a una fluencia de 4.5 J/cm^2 . El Zn se incorporó en la titania usando un plasma producido por sputtering asistido por magnetrón a potencias de 20 W usando gas argón a presiones de trabajo de 3×10^{-3} Torr. Para variar el contenido de Zn en los depósitos, se varió el tiempo total de depósito de Zn desde 6 hasta 30 min, lo que resultó en contenidos de Zinc de 3.6 a 17.4 % at. Se estudió el efecto de la cantidad de Zn incorporado en el TiO_2 sobre la composición química, estructura cristalina, propiedades ópticas y respuesta fotocatalítica.

La caracterización estructural mediante espectroscopía Raman revela la formación de la fase rutilo de TiO_2 que, conforme el contenido de Zn aumenta, cambia a titanatos de Zn como ZnTi_3O_8 y ZnTiO_3 . La energía de banda prohibida de las películas aumentó de 3 a 3.5 eV al incrementarse el contenido de zinc. La emisión fotoluminiscente se corre al azul a medida que el contenido de Zn aumenta. Se observa un desplazamiento al azul en buen acuerdo con el aumento en el valor de la banda prohibida del material.

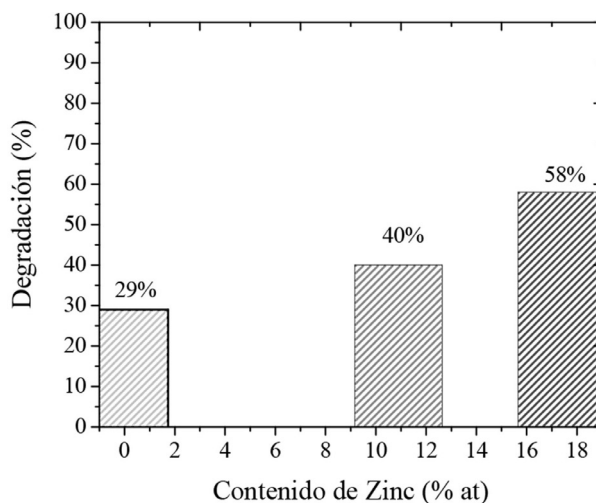


Figura 12. Porcentaje de degradación de Verde de Malaquita con fotocatalizadores de TiO_2 modificados con Zn

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica se eligieron las películas que mostraron una mayor y menor intensidad de fotoluminiscencia, ya que este es un indicador de la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco. En general se observó que las películas con 17.4 y 10.9 % at. de Zn alcanzaron una conversión del 58 y 40 % respectivamente, en comparación con la película de TiO_2 que logró sólo una conversión del 20 %, como se observa en la Figura 12. En general, la modificación del material con Zn generó una mayor respuesta fotocatalítica del orden del 100 % al incorporar Zn lo que resulta en disminuir la tasa de recombinación del par electrón-hueco.

6.3. Películas delgadas de TiO_2 modificado con Co

El último ejemplo presenta el caso de dióxido de titanio modificado con cobalto utilizando dos plasmas de ablación láser en una configuración de haces cruzados con el fin de mejorar su rendimiento catalítico. Específicamente, se ha reportado que la incorporación de Co genera estados adicionales en el band gap, modificando la estructura electrónica del material, lo que lo podría hacer sensible a radiación de mayores longitudes de onda.

En este caso se depositaron películas delgadas con diferentes contenidos de cobalto sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente utilizando la técnica de ablación láser. Se produjeron dos plasmas cruzados mediante la ablación simultánea de blancos de TiO_2 y Co en vacío. Para variar el contenido de cobalto en las películas, la energía cinética promedio de los iones del plasma de cobalto se varió de 36 a 789 eV, manteniendo las mismas condiciones de plasma de TiO_2 .

Las películas fueron caracterizadas con diferentes técnicas: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía UV-Visible. Con XPS se determinó que el contenido de Co en las películas varía entre 1.2 y 5.1 % atómico. Por otro lado, el análisis de los espectros de las regiones de Ti y Co, indican la presencia de enlaces Ti-Co-O y Ti-O, correspondientes a CoTiO_3 y TiO_2 en fase rutilo, que indican que se tiene una mezcla de titania y titanato de cobalto.

La caracterización por espectroscopía Raman confirmó que las películas delgadas están conformadas por TiO_2 en fase cristalina rutilo y por titanato de cobalto, encontrándose que el contenido de éste último se incrementa con el incremento en la cantidad de Co. Respecto a las propiedades ópticas, se determinó el ancho de banda

de los materiales encontrándose una disminución del ancho de banda prohibida, de 2.9 hasta 2.0 eV, lo cual lo hace susceptible de ser excitado con luz de hasta 600 nm.

La evaluación de la actividad fotocatalítica se investigó en la degradación de tres moléculas orgánicas distintas, el colorante verde de malaquita y los fármacos diclofenaco y naproxeno. Los experimentos se llevaron a cabo irradiando con luz de dos longitudes de onda, 254 y 404 nm. Se trabajó con 25 mL de solución y 1 cm² de fotocatalizador.

En los tres casos se dio seguimiento a la reacción a través de la disminución de las correspondientes bandas de absorción de cada molécula orgánica en 619, 275 and 331 nm, para verde de malaquita, diclofenaco y naproxeno respectivamente. En todos los casos se observó que la modificación con Co aumentaba el porcentaje de degradación, siendo el material con 2.8 % atómico de Co el de mejor resultado. Para el verde de malaquita, se logró degradación de hasta 96 % en comparación con 66 % del material sin dopar, con diclofenaco y naproxeno se alcanzaron degradaciones de alrededor del 50 %, 20 % más que el material sin modificar, como se observa en la Figura 13. En general, el resultado del dopaje con cobalto mostró que la modificación del material logró aumentar el porcentaje de degradación de las diferentes moléculas probadas en este estudio.

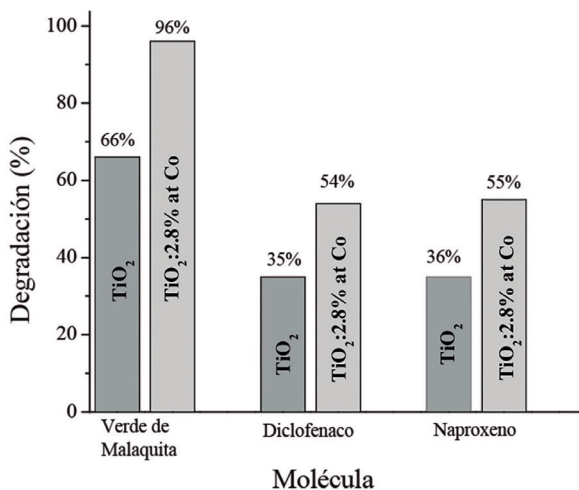


Figura 13. Porcentaje de degradación de verde de malaquita, diclofenaco y naproxeno con fotocatalizadores de TiO₂ modificados con Co

Referencias

- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S. & Ameta, S. C. *Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (2018). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Ed. Academic Press.
- Candal, R. J., & Bilmes, S. A. (2001). Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. En *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Ed. Blesa.
- Cela-Conde, C. J., & Ayala, F. (2018). Tools made us human. The role of technology in the biological and social evolution of the homo genus. *Sociol. y Tecnociencia*, 8, 1-25. <https://doi.org/10.24197/st.2.2018.1-25>
- Escobar-Alarcón, L., & Camps-Carbajal, E. (2010). Películas delgadas de alta dureza preparadas por plasmas producidos por láser. *Boletín la Soc. Mex. Física*, 24, 165-171.
- Escobar-Alarcón, L., Pérez-Álvarez, J., Solís-Casados, Camps, E., Romero, S., & Jiménez-Becerril, J. (2013). Preparation of Co:TiO₂ thin films by crossed-beam pulsed laser deposition. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 110(4), 909-913. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7195-9>
- Gaya, U. I. (2014). *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Ed. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>
- Gopinath, K. P., Madhav, N. V., Krishnan, A., Malolan, R., & Rangarajan, G. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *J. Environ. Manage.*, 270, 110906. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>
- Granada, D. A., Cruz, B., Medina, M. H., Riascos, H., Perez, F. A., Lopera, W. J. et al. C. (2009). Efecto de la fluencia del láser sobre películas delgadas La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃ preparadas por deposición de láser pulsado. *Supl. la Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, S1(3), 999-1005.

- Halbleiter. Semiconductor Technology from A to Z: Fundamentals. [https://www.halbleiter.org/pdf/en/Semiconductor Technology/Semiconductor Technology from A to Z.pdf](https://www.halbleiter.org/pdf/en/Semiconductor%20Technology/Semiconductor%20Technology%20from%20A%20to%20Z.pdf)
- Jiang, H. Y., Liu, J., Cheng, K., Sun, W., & Lin, J. (2013). Enhanced visible light photocatalysis of Bi₂O₃ upon fluorination. *J. Phys. Chem. C*, 117, 20029-20036. <https://doi.org/10.1021/jp406834d>
- Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *J. Environ. Manage.*, 219, 189-207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- Litter, M. I. (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environ. Photochem. Part II*, 2, 325-366. <https://doi.org/10.1007/b138188>
- Martin, P. M. (2005). *Deposition technologies for films and coatings*. Noyes, Park Ridge, NJ.
- Mattox, D. M. (2009). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Ed. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00008-3>
- National Nanotechnology Initiative (2001). *JNCI Journal of the National Cancer Institute*, 93, 1837-1837. <https://doi.org/10.1093/jnci/93.24.1837>
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J. & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *An. en Química*, 12, 45-59.
- Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 81, 536-551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- Pedaneekar, R. S., Shaikh, S. K., & Rajpure, K. Y. (2020). Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Curr. Appl. Phys.*, 20, 931-952. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>
- Pérez-Alvarez, J., Solís-Casados, D. A., Romero, S. & Escobar-Alarcón, L. (2014). Photocatalytic degradation of malachite green dye and pharmaceuticals using

- Co:TiO₂ thin films. *Adv. Mater. Res.*, 976, 212-216. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.976.212>
- Seshan, K. (2002). *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition. Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition.* <https://doi.org/10.1201/9781482269680>
- Solís-Casados, D. A., Escobar-Alarcón, L., Arrieta-Castañeda, A., & Haro-Poniatowski, E. (2016). Bismuth-titanium oxide nanopowders prepared by sol-gel method for photocatalytic applications. *Mater. Chem. Phys.*, 172, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.002>
- University of Cambridge. (2021). Direct and Indirect Band Gap Semiconductors. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php>
- Vajtai, R. (2013). *Springer handbook of nanomaterials. Springer Handbook of Nanomaterials.* <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8>
- Velasco, L. F., & Ania, C. O. (2011). Materiales de Carbono en fotocatalisis. *Bol. Grup. Español Carbón*, 21, 2-6.

SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO POR MOLIENDA MECÁNICA

**J. Martínez-González^{1,4}, A. Flores Gil², D. Reyes-Contreras³,
E. Viguerras-Santiago⁴, I. García-Orozco^{4*}**

¹Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca, México, CP 50120, México.

²Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Ingeniería, Campus III, Av. Central S/N, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche.

³Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias, Campus 'El Cerrillo', Toluca, Estado de México, México.

⁴Laboratorio de investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Km 14.5 Carretera Toluca – Atlacomulco, C.P. 50200, Toluca, Estado de México.

dreyes.fc@gmail.com, eviguerass@uaemex.mx, igarciao@uaemex.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.08>

Martínez-González, J., Flores Gil, A., Reyes-Contreras, D., Viguera-Santiago, E., & García-Orozco, I. (2022). Síntesis de nanoestructuras de carbono por molienda mecánica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 201-238). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

Los nanomateriales de carbono como son los tubos, los puntos cuánticos, el grafeno, los fullerenos, entre otros, tienen gran importancia tecnológica por sus propiedades, eléctricas y ópticas, así como por la formación de materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas. Por mucho tiempo los nanomateriales han sido preparados por diversas rutas, tanto físicas como químicas. En este trabajo se presenta a la molienda mecánica como una técnica adecuada para la generación de nanomateriales de carbono. En este capítulo se describen los fundamentos teóricos y los detalles técnicos de la molienda mecánica involucrados en la obtención de nanomateriales. Adicionalmente se presenta la obtención de nanopartículas de carbono utilizando electrodos de pilas recuperadas, a través de molienda mecánica de alta energía.

Palabras clave

Molienda mecánica, nanopartículas de carbono, propiedades y aplicaciones.

1. Introducción a la molienda mecánica

En las últimas décadas, se ha incrementado el interés en el uso de la molienda mecánica de alta energía (MMAE) para la producción de nanoestructuras diversas, debido a que se considera como un método mecanoquímico libre de disolventes, y por lo tanto una técnica amigable con el medio ambiente (Içli, Christinat, Tönemann, Schüttler, Scopelliti & Severin, 2009). La primera vez que se utilizó el método de molienda mecánica fue en 1970, cuando mezcló accidentalmente una serie de materiales (níquel, hierro y óxido de aluminio) en un molino aprisionador, lo que dio como resultado una nueva aleación (Yadav, Yadav & Singh, 2012; Sui, Zhu, Qi, Li & Yang, 1992). El descubrimiento de las aleaciones por molienda mecánica revolucionó en lo sucesivo a la industria de la metalurgia y los materiales. La formación de nuevos compuestos por este método impulsó el desarrollo tecnológico de los mecanismos de molienda, se mejoró su eficiencia, el control del tamaño y los costos de operación (Fuerstenau & Abouzeid, 2002). Actualmente, se conocen tres tipos de molinos de alta energía: el molino vibratorio, el planetario y el micromolino vibratorio unidireccional. Sea uno u otro, los molinos se han utilizado ampliamente para mezclar, pulverizar y reducir el tamaño de diversos materiales; por ejemplo, en la formación de aleaciones nanocristalinas de Fe-Ni (Hamzaoui & Elkedim, 2013), la oxidación de grafeno (Chang, Choi, Jeon, Seo, Dai & Baek, 2014), la cristalización de aleaciones amorfas ($\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$) (Shkodich, Vadchenko, Nepapushev, Kovalev, Kovalev, Ruvimov et al., 2018), la síntesis de nanocompositos poliméricos (Delogu, Gorrasi & Sorrentino, 2017) entre otros. Un punto importante a resaltar es que en la molienda mecánica existen diversas variables y parámetros a controlar, como el tipo de molino, el tiempo de molienda, la velocidad, la relación en peso bola/muestra, el diámetro de la bola, el medio de molienda (seco o húmedo), la forma de los contenedores, la temperatura, la tipo de atmósfera, etc. (Shin, Lee, Suk Jung & Kim, 2013). Aunque todas estas variables harían parecer complicado el proceso, en realidad lo vuelven una técnica versátil en la síntesis de nanomateriales. Al tener control sobre los parámetros experimentales se pueden combinar para producir aleaciones y nanomateriales con una alta calidad y con características específicas.

En el presente capítulo se describirán los detalles fundamentales de la molienda mecánica, con énfasis en los parámetros de molienda, los tipos de molido y los detalles técnicos que permiten una implementación eficiente de dicha técnica en la producción de nanomateriales.

1.1. Tipos de molinos

En las últimas décadas, la industria ha incrementado la demanda y la producción de nanomateriales, lo que ha llevado a la necesidad de desarrollar e innovar nuevos mecanismos de síntesis. La molienda mecánica ha sido implementada como uno de estos, lo cual ha hecho necesario el diseño de molinos más eficientes para la producción a mayor escala. Hoy en día, se fabrican una gran variedad de molinos con características diversas que atienden a las necesidades tanto de la industria como la de actividades académicas y de investigación. Algunos de éstos molinos son: de rotor, de corte, de cuchillas, de disco, de martillo, la trituradora de mandíbula, planetario, vibratorio, de rodillo, vibratorio uniaxial, de desgaste, entre otros (Concas, Lai, Pisu & Cao, 2006). Cada uno de ellos permite reducir el tamaño de grano de los materiales sólidos, de acuerdo con las necesidades requeridas. Lamentablemente no todos los molinos poseen la capacidad de sintetizar nanomateriales. Por lo tanto, en este apartado se describen las particularidades de los molinos que logran este objetivo, a los cuales se les conoce como molinos mecánicos de alta energía.

1.1.1. Molino vibratorio (spex)

El molino vibratorio se destaca principalmente por la rapidez de producción de partículas finas en pequeños lapsos de molienda. Por ejemplo, Kumar y colaboradores sintetizaron un nanocompuesto de CuO/grafeno un tiempo de molienda de 1 min (Rai, Anh, Gim, Mathew, Kang, Paul et al., 2013) con este tipo de molino. La rapidez del método se relaciona con el movimiento aleatorio de los balines. En la Figura 1 se presenta un esquema clásico de las oscilaciones del molino vibratorio. Cuando se activa el dispositivo vibratorio, el vial con los polvos y las se desplaza hacia adelante y atrás, oscilando de forma lateral al mismo tiempo. Las fluctuaciones del vial describen el símbolo de infinito al moverse. Dicha forma de agitación promueve la libertad de movimiento de los balines de forma aleatoria. Se han realizado estudios para tratar de comprender las trayectorias de los medios de molienda por medio del método de elementos discretos (Concas et al., 2006). Los resultados indican una relación entre el diámetro de los balines y la fuerza del impacto (Prasad & Theuerkauf, 2009). Por otro lado, se estima que en 10 s las bolas chocan con las partículas alrededor de 9 veces y la fuerza de colisión ronda entre los 400 y 3000 N (Hick, Griebel, Restrepo, Truitt, Buker, Bylda et al., 2010). Otra forma de incrementar la intensidad de la colisión

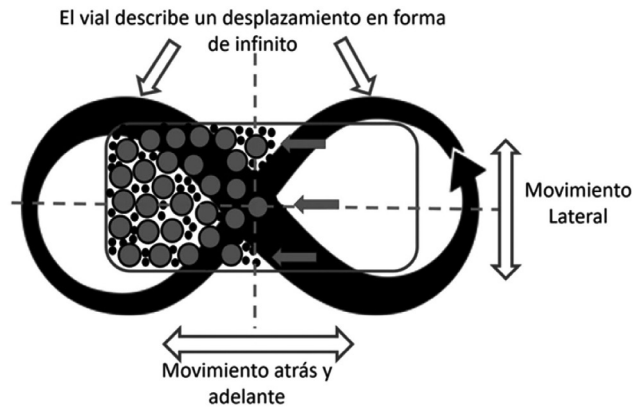


Figura 1. Representación esquemática del movimiento interno del molino vibratorio

es variar el volumen de las tapas semiesféricas de los viales, ya que la concavidad de las tapas aumenta la fuerza de impacto hasta un 75 % (Prasad & Theuerkauf, 2010). Las altas energías que se generan en el molino vibratorio permiten que sea una opción ideal para la formación de nanopartículas.

1.1.2. Molino planetario

El molino planetario cubre con diversas exigencias para la producción de nanomateriales, hecho que versa en sus características como la facilidad de operación, la diversidad de molienda (en medio seco y húmedo), su reproducibilidad, tiempos cortos de pulverización, bajos costos de operación, entre otros (Camargo, Erbereli, Lovo & Fortulan, 2019). Al igual que el molino vibratorio, se han estudiado los efectos de la molienda, destacando la colisión por fricción. Este efecto tiene mayor impacto cuando se incrementa la velocidad del molino: a una velocidad de 1.13 m/s se generan alrededor de 1050 colisiones por segundo (Rosenkranz, Breitung-Faes & Kwade, 2011). La frecuencia de choque permite una rápida reducción de la granulometría del material procesado con este tipo de molino.

En la Figura 2a se muestra un esquema del mecanismo del molino planetario. Generalmente los molinos contienen entre dos o cuatro viales (dependiendo del modelo) adheridos a un disco que rota sobre su propio eje y que se mueven en sentido contrario al disco. La dinámica inusual de los componentes, obliga a los balines a desplazarse de tres maneras: en forma de cascada, de catarata y de

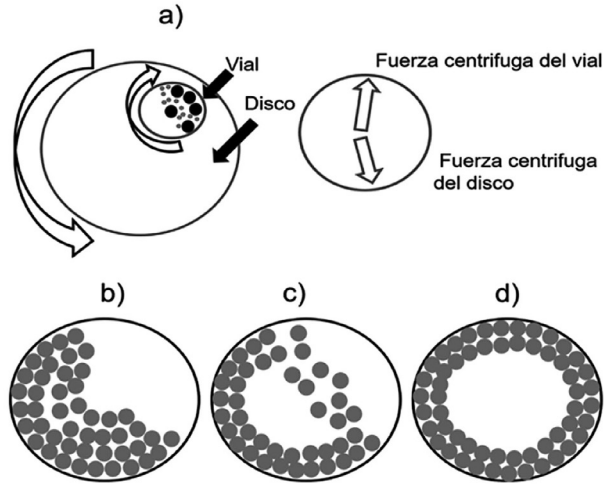


Figura 2. Esquemas del movimiento del a) molino planetario, b) cascada, c) catarata y d) centrifugación

centrifugadora (Burmeister & Kwade, 2013). Aunado a ello, los balines pueden desplazarse dentro del vial de forma laminar o turbulenta, dependiendo de las características del molino. En la Figura 2b se observa un flujo de bolas en un régimen laminar, al girar el vial las bolas de acero se deslizan suavemente sobre la pared del recipiente y el efecto Coriolis cambia la dirección de las bolas generando bajas energías de colisión. El régimen turbulento de las bolas se aprecia en la Figura 2c, donde los perdigones descienden energéticamente en forma de cascada. En la centrifugación (Figura 2d) las esferas se adhieren a las paredes del vial generando altos niveles de fricción sobre las paredes internas del contenedor (Rogachev, Moskovskikh, Mepapushev, Sviridova, Vadchenko, Rogachev et al., 2015), mejorando la molienda del material.

1.1.3. Micromolino vibratorio unidireccional

El micro molino vibratorio (ver Figura 3) es una máquina compacta, pero a la vez energética. Está compuesta por un mortero de ágata que contiene una bola del mismo material de 5 cm de diámetro aproximadamente. Las vibraciones que genera el molino varían entre 3000 y 3500 vibraciones por minuto. Este molino se destaca por tener un movimiento uniaxial en la dirección y. La carrera o desplazamiento de la bola es muy breve (entre 1 y 3 mm) debido al tamaño del

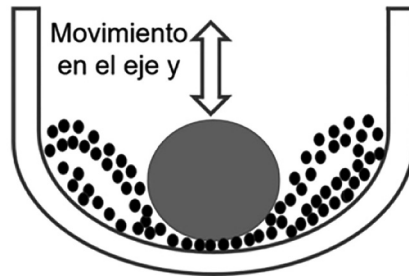


Figura 3. Esquema del revote de las bolas en un molino vibratorio

medio de molienda, pero es compensado por la alta energía de impacto. Al iniciar el proceso de molienda, las oscilaciones de la bola provocan la dispersión de las partículas cuando la impactan. La concavidad del vial y las vibraciones del molino concentran nuevamente las partículas y el proceso repetitivo reduce homogéneamente el tamaño. Se conoce poco sobre el micromolino y sus virtudes en la obtención de materiales en nanoescala. Algunos reportes describen su implementación en la reducción del tamaño de nanotubos de carbono (Pierard, Fonseca, Colomer, Bossuot, Benoit, Van Tendeloo et al., 2004; Pierard, Fonseca, Konya, Willems, Van Tendeloo & Nagy et al., 2001), en la formación de aleaciones de Al-Mg y Ti-B (Eskalen, Yaykaşlı & Gögebakan, 2020) y en la pulverización de óxido de grafeno (Kuk, Hwang, Nam & Kim, 2020).

1.2. Variables del proceso de molienda

La molienda mecánica de alta energía es un proceso complejo, debido a la cantidad de variables a controlar. Las condiciones de operación juegan un rol importante en la producción de nanomateriales, ya que con ello se controla el tamaño de grano, la forma y el tipo de estructura del material. En este apartado se puntualizan cuatro necesarios y útiles parámetros a controlar durante el proceso de molienda: tiempo de molienda, velocidad, relación peso bola/muestra y temperatura.

1.2.1. Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es un parámetro fundamental por tomar en cuenta al momento de triturar un material para llevarlo a una escala nanométrica. Esta

variable depende de factores como el tipo de molino, la relación en peso bola/muestra, el tipo de material, la intensidad de molienda, el tamaño del contenedor, el medio de molienda (seco o húmedo) y la temperatura, entre otros. La optimización de dichos parámetros dará como resultado un tiempo óptimo. Sin embargo, debe considerarse que un tiempo prolongado o innecesario puede contaminar la muestra a niveles indeseables. A mayor tiempo de molienda se incrementan los niveles de contaminación en el material, aunque no siempre se cumple. Can y colaboradores investigaron el tiempo de molienda en la síntesis de nanopartículas de magnetita, observando que en 48 h de exfoliación los polvos de hierro metálico sufrieron una transformación a las fases maghemita y magnetita (Can, Ozcan, Ceylan & Firat, 2010). Las partículas desprendidas del material favorecieron el cambio de fase.

1.2.2. *Velocidad de molienda*

La velocidad de molienda es un factor condicionado por otros parámetros tales como la dureza de los polvos, el diámetro de las bolas, la frecuencia de los impactos y sobre todo, de la capacidad del motor (Tabla 1). Las características del molino son muy relevantes debido a las velocidades máximas de rotación que se pueden alcanzar. Anteriormente no se podía manipular la velocidad de rotación y era una desventaja que se reflejaba en los cambios de fase de los materiales. Esto se debe principalmente al sobrecalentamiento del contenedor, el cual se transfiere a las partículas. Sin embargo hoy en día la mayoría de los molinos inteligentes tienen integrados reguladores para modular las velocidades, pero aun así es recomendable considerar la velocidad óptima a utilizar con base en lo que

Tipo de molino	Velocidad máxima (RPM)	Referencia
Spex	100 -1400	Delogu, Mulas, Schiffini & Cocco, 2004
Planetario	100 - 2000	Rajamani, Songfack & Mishra, 2000
Vibratorio	3000 - 3500	Reyes-Gasga, Koudriavtseva, Herrera-Becerra & Escobosa, 2015

Tabla 1. Velocidad máxima de diferentes tipos de molinos

se desea obtener. La mayoría de los investigadores eligen el molino planetario por su alto nivel de amortiguamiento (variación de la velocidad) y por la energía de impacto, que se encuentra estrechamente relacionada con la masa de las bolas y la velocidad (Broseghini, D’Incau, Gelisio, Pugno & Scardi, 2017; Mio, Kano, Saito & Kaneko, 2002, 2004).

1.2.3. Relación en peso bola/muestra

La primera aleación amorfa de polvos de níquel y niobio se reportó en 1983 por Koch (Koch, Cavin, McKamey & Scarbrough, 1983), utilizando dos relaciones en peso de bola/muestra (RPBM): la primera de 3:1 y la segunda de 5:1, en atmósfera de aire y de helio, respectivamente. Observó la disminución de una hora del tiempo de molienda al aumentar la relación. Este estudio fue la base para modificar la fuerza de colisión de las bolas, mediante la modulación de la relación en peso de bola/muestra (RPBM). Eskandarany analizó el efecto de las RPBM en la formación de $Al_{50}Ta_{50}$, variando las relaciones en 12:1, 36:1, 54:1, 108:1 y 324:1. Demostró que con el aumento de la RPBM se puede contaminar la muestra y transformar de fase (El-Eskandarany, Aoki, Itoh & Suzuki, 1991). También consideró que para toda molienda hay una RPBM óptima, que en este caso particular fue de 36:1 debido a los bajos contenidos de hierro en la muestra. Por otra parte, Zakeri y colaboradores reportaron la transformación de la zirconia de fase monoclinica a tetragonal, con una RPBM de 25:1, durante 80 h de molienda. En dicho reporte se utilizaron viales y medios de molienda de zirconia para no contaminar el material (Zakeri, Razavi, Rahimpour & Jamal Abbasi, 2014). Estos reportes revelan el uso adecuado de una RPBM concluyendo que no se requiere una relación grande para disminuir el tamaño de grano, se pueden variar otros parámetros como el tiempo y velocidad de molienda, para optimizar la síntesis.

1.2.4. Temperatura de molienda

Durante el proceso de molienda, se producen altas temperaturas debido tanto de agentes externos (el motor y la fricción de los mecanismos) como de los internos (reacciones exotérmicas, las energías de colisión y la fricción producida por las bolas) (Takacs, 2002). Se sabe que un 80 % de la energía producida por los agentes externos se disipa en forma de calor (Schmidt, Scholze & Stolle,

2016). Este dato es congruente con lo reportado por Takacs, quien señala que los molinos vibratorios alcanzan una temperatura de 100 °C, mientras que los molinos planetarios 200 °C. Así mismo, la temperatura puede aumentar si se usa un vial con tapa cóncava (Takacs & McHenry, 2006). Es preciso mencionar que debe tenerse sumo cuidado con las temperaturas generadas por agentes internos, principalmente por la fuerza de los impactos de las bolas, debido a que pueden generarse temperaturas puntuales de alrededor de 1000 °C (Xing, Sunarso, Yang, Yin, Glushenkov, Hua Li, 2013). En la Tabla 2 se presentan los efectos de la temperatura en diversas nanopartículas sintetizadas por molienda mecánica.

Nanomaterial	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Efecto	Referencia
Nano-óxido de hierro	5	120	Mejora la dispersión y compatibilidad del óxido de hierro y la resina	Liu, Shao, Zhang, Meng, Zhang & Wang, 2015
Nitruros de hierro	528	200	Mejora la disolución del nitrógeno en el hierro.	Chen, Halstead & Williams, 1996
Aleación de TiFe	1	-195	Reduce el tamaño de partícula en menos de 15 min. evitando la oxidación del hierro.	Ly, Guzik, Sartori & Huot, 2019)
ZnSb	1.5	-195	Reduce la conductividad térmica	Song, Valset, Graff, Thøgersen, Gunnæs, Luxsacumar et al., 2015
Granulos de almidón	0.2	-195	Deteriora el orden cristalino y molecular	Dhital, Shrestha, K., Flanagan, Hasjim & Gidley, 2011

Tabla 2. Efectos de la temperatura en los nanomateriales

Cabe mencionar que se ha reportado un nuevo método llamado molienda criogénica que utiliza bajas temperaturas ($-195\text{ }^{\circ}\text{C}$) para reducir el tamaño de partícula. Para tal efecto existen dos formas de enfriar el contenedor: en la primera se adiciona líquido criogénico al recipiente, lo cual no es muy recomendable debido a la contaminación que podría generarse en la muestra. El segundo método consiste en sumergir el vial en el líquido criogénico, evitando con ello la contaminación. Lamentablemente esta última técnica es menos eficiente porque no permite un enfriamiento adecuado de las partículas, ya que depende de la conductividad térmica del vial. De ambas técnicas se recomienda la segunda por la nula contaminación que se produce (Katiyar, Biswas & Tiwary, 2020).

1.3. Nanomateriales producidos por molienda mecánica

La molienda mecánica de alta energía es un método accesible que ha permitido la producción de gran cantidad de nanomateriales, combinando precursores en diferentes estados de agregación: sólido-sólido, sólido-líquido y sólido gas (Cai, Chen & Chen, 2010). Esto ha permitido obtener nanomateriales, nanocompuestos, materiales metaestables, cristalinos, cuasicristales y amorfos (Salah, Habib, Khan, Memic, Azam, Alarfaj, 2011; Chen, Chen, Yan & Chen, 2007). Mediante molienda mecánica se ha reportado recientemente la síntesis de nanomateriales que contribuyen al entendimiento y mitigación del SARS-COVID, como las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) que actúan como agentes bactericidas (Nguyen, Lemaitre, Kato, Hirota, Tsukagoshi, Yamada et al., 2021). Otros reportes han promovido la síntesis de nanoestructuras que favorecen al reciclado de residuos peligrosos, la remoción de metales pesados del agua, y la aplicación de los desechos naturales, entre otros. En la Tabla 3 se presentan algunas nanoestructuras materiales importantes para el medio ambiente y que han sido obtenidas mediante molienda mecánica.

2. Principios de molienda mecánica

2.1. Medio de molienda (seca y húmeda)

La mayoría de los reportes se enfocan en describir las características del medio de molienda (la dureza y el tipo de material), sin profundizar en el medio de la molienda, es decir, si se trata de una molienda húmeda o seca. Como su

Nanopartículas	Origen	Referencia
Nanoeggshell	Cascara de huevo	Fathy, Mansour, El-Hashash, Mazrouaa & Mohamed, 2020
Nanopartículas de óxido de cadmio	Baterías de Ni-Cd	Reza Khayati, Dalvand, Darezereshki & Irannejad, 2014
Nano-PCB	Residuos electrónicos	Tiwary, Kishore, Vasireddi, Mahapatra, Ajayan & Chattopadhyay, 2017
Nanocelulosa	Fibra de yute	Piras, Fernández-Prieto & Borggraeve, 2019
Nanocelulosa	Ajo y agave	Hernández-Varela, Chanona-Pérez, Calderón Benavides, Cervantes Sodi & Vicente-Flores, 2021

Tabla 3. Materiales fabricados por molienda mecánica

nombre lo dice, el método de molienda en seco no requiere de un disolvente para poder mezclar y pulverizar el material. Esta técnica ha sido utilizada en la formación de aleaciones, nanoestructuras de carbono, ferritas y celulosa, entre otros. La ventaja de la molienda en seco es la obtención de partículas finas en periodos cortos. En la síntesis de bio-carbón derivado del aserrín la molienda en seco durante tiempos cortos es eficiente, sin embargo a tiempos prolongados el material se aglomera, se deforma y amorfiza (Yuan, Zhang & Hu, 2020). Por otra parte, la molienda mecánica en un medio húmedo permite la distribución homogénea de las partículas durante la molienda (Hussain, Oku, Nakahira & Niihara, 1996). Existen algunos trabajos donde se ha podido comparar la eficiencia de ambos medios en la molienda. Nam obtuvo grafeno a partir de grafito y comparó el efecto del medio de molienda húmeda y seca, observando que los aditivos (metanol y ácido sulfúrico diluido en agua oxigenada) evitaron la aglomeración y favorecieron la formación de capas finas de grafeno, mientras que la molienda en seco modificó la estructura del grafito, llevándolo a un estado amorfo (Nam, Kim, Yang & Ahn, 2014). También se comparó el efecto de disolventes en la molienda, utilizando etanol, hexano, heptano, agua y acetona para aumentar el área superficial del bio-carbón. Los resultados

fueron favorables al utilizar disolventes, obteniendo nanopartículas con áreas superficiales mayores a $60 \text{ m}^2/\text{g}$ (Peterson, Jackson, Kim & Palmquist, 2012). La ventaja de la molienda en húmedo es esencialmente la dispersión de las partículas durante el proceso de molienda inhibiendo las interacciones tipo Van der Waals y formando partículas ultrafinas y homogéneas. Una desventaja importante es la formación de grupos funcionales en el material, que depende del disolvente utilizado.

2.2. Tipos de viales

Ya previamente se ha comentado que el tipo de vial afecta los parámetros de molienda como la temperatura y el grado de contaminación. Por lo tanto es importante considerar el tipo y la dureza del material con el que están hechos, así como el medio de molienda (bolas), ya que esto ayudará a prevenir la contaminación de la muestra. Regularmente los materiales de los contenedores y las bolas son ágata, carburo de tungsteno, acero inoxidable, óxido de circonio, acero templado, acero cromado y nitruro de silicio. Ashwath obtuvo por molienda mecánica una matriz de aluminio reforzada con carburo de silicio y grafeno durante 20 min de agitación, con una dureza de 40 brinell (Ashwath & Xavier, 2014). Una ventaja de utilizar carburo de tungsteno en la molienda es la aceleración del proceso de molienda. Raihanuzzaman y colaboradores mezclaron carburo de tungsteno con nanocobalto, formando una aleación en lapsos de 1 y 10 min (Raihanuzzaman, Jeong, Ghomashchi, Xie & Hong, 2014). También se han reportado combinaciones del vial y los balines. Utilizando un vial de acero inoxidable y balines de acero cromado se preparó sulfuro de cobre, zinc y estaño ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$). La mezcla de aceros contaminó el material con óxido de Fe en una proporción mínima (0.5 relación atómica) (Azanza Ricardo, Su'ait, Müller & Scardi, 2013). Usando perdigones y un vial de ágata se evitó la contaminación de la muestra por la molienda (Zhou, Wang, Xu & Zhang, 2010).

2.3. Diseño y capacidad de los viales

En cualquier proceso de molienda, el volumen interno del vial es una pieza clave para una adecuada molienda, aunque en ocasiones no se toma en cuenta con tal de producir una mayor cantidad del producto. La pulverización requiere de un 50 % de espacio vacío, para que las partículas y las bolas se muevan

libremente, produciendo fuertes colisiones. Si el espacio vacío es menos al 50 % la energía producida por los impactos tenderá a disminuir (Ullah, Ali & Hamid, 2014).

El diámetro de la bola es otra variable que se encuentra relacionada con la velocidad, e indirectamente con la energía de colisión y la capacidad del vial. Shin reportó el efecto del tamaño de bola en la producción de partículas finas de Al_2O_3 . Observó una disminución considerable en el tamaño de grano al incrementar las dimensiones de las bolas y la velocidad del molino (Shin et al., 2013). Es posible combinar diferentes tamaños de balines con el objetivo de acelerar el proceso de síntesis de nanomateriales, pero no aplica para obtener aleaciones ya que la colisión de una bola grande con una pequeña disipa la energía (Suryanarayana, 2001; Zhang, Zhu & Wang, 2008).

El diseño del vial se ha convertido en una nueva variable de molienda. Se han diseñado viales de diversas geometrías: de media luna, triangular, o de tres postes (Broseghini, D’Incau, Gelisio, Pugno & Scardi, 2020). La configuración de los viales reduce la velocidad angular y transforma el régimen del movimiento de los balines, favoreciendo la frecuencia de los impactos (Broseghini, D’Incau, Gelisio, Pugno & Scardi, 2016).

2.4. Tipo de atmosfera

Los mecanismos de molienda actuales tienen la capacidad de controlar el entorno de molienda, para evitar la contaminación de las partículas durante el proceso. La incorporación de una atmosfera diferente al aire se logra al removerlo mediante una bomba de vacío para posteriormente sustituirlo por gases como argón, hidrogeno o nitrógeno (Ong & Yang, 2000). En la Tabla 4 se presentan algunos materiales sintetizados por molienda mecánica bajo diferentes atmósferas. La mayoría de los gases benefician a la formación de nanomateriales, solo es necesario determinar si no es perjudicial para el material.

2.5. Mecanismo de la molienda mecánica

La molienda mecánica es un método que permite mezclar, transformar y reducir el tamaño de grano (incluso a escala nanométrica) de diversos materiales. Las

Atmósfera	Material	Efecto	Referencia
Argón	Nanopolvos de cobre	Reduce la oxidación del cobre durante la molienda	Madavali, Lee, Lee, Cho, Challapalli & Hong, 2014
Aire	Óxido de grafeno	El tamaño de partícula decrece conforme aumentan los niveles de oxígeno en el vial	Dash, Dash & Rout, 2020
Hidrógeno y argón	Nanotubos de carbono	Evita la aglomeración y oxidación de las nanoestructuras de carbono	Francke, Hermann, Wenzel, Seifert & Wetzig, 2005
Hidrógeno	Aleación de Mg ₂ Ni	Produce una aleación deformada. Además, se adhiere el hidrógeno en la muestra.	Tessier, Enoki, Bououdina & Akiba, 1998
Nitrógeno	Nitruro de titanio	Durante la molienda el gas nitrógeno se adhirió al material de partida	Bolokang & Phasha, 2010

Tabla 4. Efecto de la atmósfera en nanomateriales

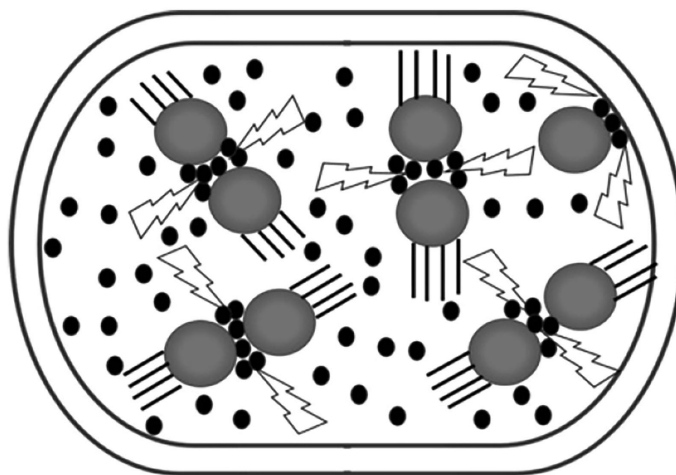


Figura 4. Representación esquemática del proceso de exfoliación mecánica del grafito reciclado

modificaciones del material se llevan a cabo dentro en un vial que contiene los polvos y medios de molienda (bolas). El movimiento generado por el molino induce el desplazamiento de las bolas y al chocar atrapan una porción de los polvos transfiriéndoles energía cinética de las bolas, generando fuerzas normales y de corte en la superficie (Colombo, Grassi & Grassi, 2009). Esto ocasiona fracturas y desgajamientos del material, donde los fragmentos producidos suelen ser más reactivos superficialmente (Imamura, Kitazawa, Tanabe & Sakata, 2007). Como se ha comentado, hay diferentes tipos de molinos (vibratorios, planetarios, etc.) que describen movimientos particulares y que ayudan a producir reacciones químicas no producidas a temperatura ambiente (Kuziora, Wyszynska, Polanski & Bystrzycki, 2014).

3. Clasificación y rutas de síntesis de nanomateriales

El interés por entender y producir materiales a nanoescala se ha incrementado a la par con el avance tecnológico, debido al amplio campo de aplicaciones (medicina, ingeniería, agricultura, textil, etc) por sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y mecánicas. Actualmente, los nanomateriales, que podrían clasificarse de diversas formas: por su riesgo ecológico (Tervonen, Linkov, Figueira, Steevens, Chappell & Merad, 2009), por su dimensionalidad (Mageswari, Srinivasan, Subramanian, Ramesh & Gothandam, 2016), por su estructura (Glezer, 2011), por su morfología (Buzea & Pacheco, 2017), por su estado de aglomeración, por su composición (Rizwan, Shoukat, Ayub, Razzaq & Tahir, 2021). A pesar de dichas clasificaciones, la dimensionalidad es la división más utilizada y completa, ya que depende de la forma y el tamaño de partícula (Saleh, 2020). En la Figura 5a se observa un esquema de la clasificación por dimensionalidad. Esta se puede dividir en cuatro clases: cero dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D). La clasificación 0D señala que todas las dimensiones de la nanoestructura se encuentran entre 1 y 100 nm. En este caso se podrían incluir puntos cuánticos, nanoesferas y nanocubos (Dolez, 2015). La clasificación 1D indica que dos de sus dimensiones se encuentran en el orden nanométrico y uno no, por ejemplo nanofibras, nanotubos, nanoalambres y nanorrollos (Garnett, Mai & Yang, 2019). Los nanomateriales 2D tienen solo una dimensión menor a 100 nm, como el grafeno y materiales inorgánicos como el nitruro de boro hexagonal, el disulfuro de tungsteno, y el seleniuro de molibdeno (Kannan, Late, Morgan & Rout, 2015). Finalmente, los materiales 3D presentan en todas sus dimensiones una escala superior a 100 nm, sin embargo su compo-

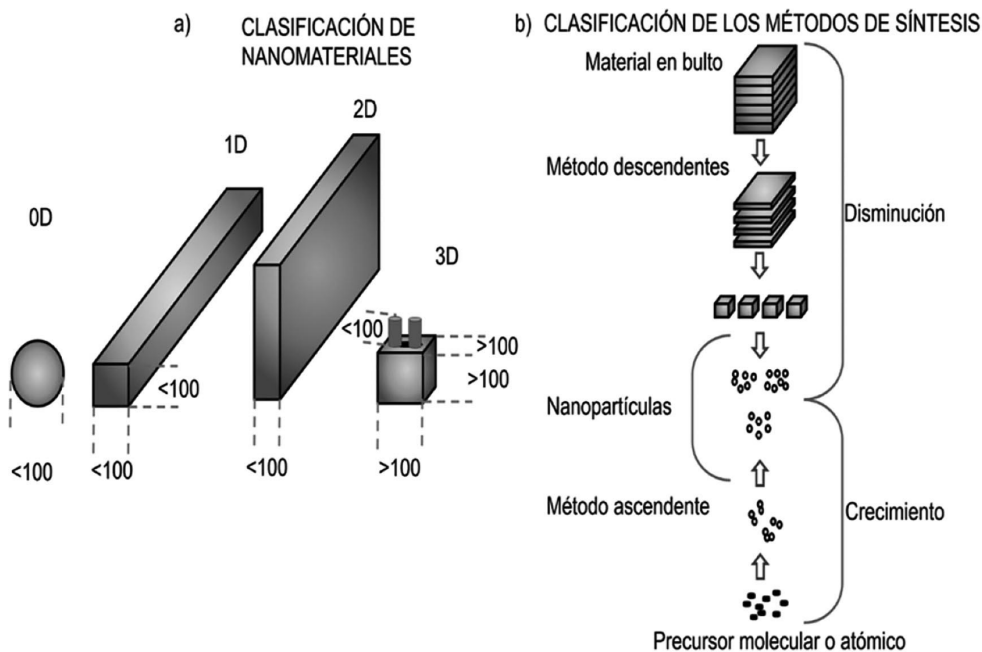


Figura 5. Clasificación de nanomateriales a) por dimensión y b) por método

sición interna se encuentra en el rango nanométrico (Pokropivny & Skorokhod, 2007) como en los nanocompuestos (Zhai & Zhou, 2019). La dimensionalidad de los nanomateriales depende en gran medida del método de síntesis, los cuales generalmente se clasifican en 2 grupos: el método descendente (top down) y el ascendente (bottom up), (Su & Chang, 2018). A continuación, se describirán algunos detalles de cada método.

3.1. Método descendente

En la Figura 5b se muestran los procesos involucrados en el método descendente. En éste método se parte de un material en bulto (generalmente el tamaño de grano es a nivel macro) que se reduce de tamaño mediante métodos físicos o combinados (entre físicos, químicos, eléctricos y térmicos), hasta alcanzar tamaños en escala nanométrica (Yaya, Agyei-Tuffour, Doodoo-Arhin, Nyankson, Annan, Konadu et al., 2012). En la Tabla 5 se presentan las técnicas más utilizadas en el método descendente.

Técnica	Nanopartículas (ejemplo)	Aplicación (referencia)
Ablación láser	Au	Administración de fármacos (Giorgetti, Muniz-Miranda, Marsili, Scarpellini & Giammanco, 2012)
Molienda mecánica	Tierras raras PrCo ₅ y SmCo ₅	Imanes laminados con buena resistividad eléctrica (Gabay, Akdogan, Marinescu, Liu & Hadjipanayis, 2010)
Pulverización (sputtering)	Óxido de cobre	Sensores de gas (Verma, Kumar & Katoch, 2018)
Pirólisis	SiC, TiO ₂ y SiO ₂	Terapia de cáncer mediante hipertemia y bioimagen (D'Amato, Falconieri, Gagliardi, Popovici, Serra, Terranova et al., 2013)
Litografía	FePt tetragonales	Sistemas de almacenamiento de alta densidad (Liu, Ho, Aouba, Zhao, Lu, Petrov et al., 2008)

Tabla 5. Métodos descendentes en la preparación de nanopartículas

3.2. Método ascendente

El método de abajo hacia arriba o ascendente es una técnica de precisión, que radica en ensamblar átomo por átomo y molécula por molécula para formar cúmulos y nanopartículas (Vaseghi & Nematollahzadeh, 2020). La unión de los átomos y las moléculas conduce a la formación de nanomateriales de alta calidad mediante métodos químicos y físicos (Ealia & Saravanakumar, 2017). En la Tabla 6 se muestran los métodos más conocidos bajo esta aproximación.

3.3. Fuentes de carbono para la producción de nanoestructuras

Generalmente, en la síntesis de nanomateriales de carbono, se emplea carbono cristalino de alta pureza (99.99 % de pureza) como materia prima, ya que de esa forma se pueden controlar mejor las propiedades del material (Flygare & Svensson, 2019). Sin embargo, esto no garantiza la formación de nanoestructuras con una alta cristalinidad, debido al método y las condiciones de prepara-

Técnica	Nanopartículas (ejemplo)	Aplicación (referencia)
Deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés)	TiO ₂	Purificación del aire y el agua contaminada (Xie, Gao, Tian, Bing & Wang, 2009)
Deposición física de vapor (FVD, por sus siglas en inglés)	ZnO	Optoelectrónica de longitud de onda corta (Kong, Yu, Zhang, Fang & Feng, 2001)
Descomposición térmica	Óxido de hierro	Terapia de cáncer térmico a nanoescala (Unni, Uhl, Savliwala, Savitzky, Dhavalikar, Garraud et al., 2017)
Sol-gel	CoFe ₂ O ₄	Cerámica magnética avanzada, evita el uso de tierras raras (Venturini, Tonelli, Wermuth, Zampiva, Arcaro, Da Cas Viegas et al., 2019)
Co-precipitación	Zn-Mn	Terapia de hipertermia magnética localizada (de Mello, Varanda, Sigoli & Mazali, 2019)

Tabla 6. Métodos ascendentes

ción. Se ha reportado la síntesis de nanomateriales de carbono por descarga de arco eléctrico utilizando grafito cristalino, utilizando diferentes tipos de atmósfera (argón, nitrógeno o helio), formándose nanopartículas esféricas amorfas, nanocuernos y grafeno (Zhang, Ye, Yao, Liang, Qu, Ma et al., 2019). Se ha reportado la síntesis de óxido de grafeno utilizando grafito amorfo, que tiene la capacidad de adsorber Zn debido a los grupos funcionales en la superficie de las hojas (Yang, Yang, Peng & Song, 2017). Otra fuente es el carbón lignito, pero no se utiliza con frecuencia por su baja calidad, aunque ha permitido al formación de puntos cuánticos de lignita. Estas nanoestructuras poseen propiedades fluorescentes debido a su tamaño y a los grupos funcionales oxigenados (B, Raj & Chirayil, 2017). Así mismo, se han utilizado también bituminosa y antracita para la síntesis de nanomateriales de carbono (Hoang, Hassan & Gomes, 2018). Todos estos materiales son abundantes y pueden reemplazar los materiales cristalinos por su bajo costo.

3.4. Aplicaciones de los nanomateriales de carbono

Los nanomateriales de carbono poseen excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, las cuales pueden diferir considerablemente de aquellas observadas en bulto, como el transporte electrónico, por mencionar una de ellas (Mi, Triet & Tien, 2020; Li, Deng, Zheng, Zhang, Liao & Zhou, 2019). El control de dichas características a partir del método de síntesis es de suma importancia para su aplicación. Por citar un ejemplo, nanomateriales como nanotubos de carbono, fullerenos, carbón activado nanoporoso y láminas de grafeno han sido utilizados en el tratamiento de aguas residuales por sus propiedades de adsorción (Thines, Mubarak, Nizamuddin, Sahu, Abdullah & Ganesan, 2017). Es preciso destacar que el rendimiento de la adsorción se ve afectada por los defectos existentes en la nanoestructura, el tipo de morfología y los grupos funcionales. Sin embargo, la eficiencia aumenta al funcionalizar las nanoestructuras de carbono. (Wang, Pan, Chu, Vipin & Sun, 2019). Otra aplicación que se le ha dado al grafeno es la adsorción del azul de metileno utilizando óxido de grafeno magnético (Le, Cao, Lee, Hong & Lim, 2017). Algunas de estas aplicaciones se resumen en la Tabla 7.

Nanomaterial	Área	Aplicación	Referencia
Nanotubos de carbono	Medicina	Fomentan la adhesión y expansión de mioblastos, neuronas y osteoblastos	(Khan, Mubarak, Khalid, Walvekar, Abdullah, Ahmad et al., 2021)
Nano-onions de carbono	Medicina	Administrador de fármaco dirigidos a una zona específica	(Bartkowski & Giordani, 2021)
Puntos cuánticos de carbono	Industria	Celdas de combustible	(Shaari, Kamarudin & Bahru, 2021)
Nano-onions	Electroquímica	Almacenamiento de hidrógeno	(Zhang, Li, Liu, He, Shi, Du et al., 2012)

Tabla 7. Aplicación de nanoestructuras de carbono

3.5. Grafito recuperado como fuente de carbono en la preparación de nanoestructuras

La síntesis verde inicia con la aplicación de materiales renovables y sostenibles para la formación de nanomateriales. Un ejemplo de ello es la obtención de nanocarbón mediante la combustión de metanol/ CO_2 en un reactor de plasma de biogás (Hof, Kampioti, Huang, Jailet, Derré, Poulin et al., 2017). De igual forma se han reportado casos donde se emplea el bagazo de la caña de azúcar para sintetizar puntos cuánticos altamente fluorescentes (Thambiraj & Ravi Shankaran, 2016). Un aspecto importante al buscar carbón de alguna fuente y utilizarlo en la producción de nanoestructuras de carbono es la pureza o el contenido de material adicional en la materia prima, debido a que pueden impactarse las propiedades de las nanoestructuras. Al recuperar grafito de las pilas gastadas, ciertos metales como el zinc, manganeso, cobre, níquel, o cadmio (Ferella, De Michelis & Vegliò, 2008) estarán intrínsecamente presentes. Aun cuando existe un número considerable de pilas desechadas día con día en todo el mundo, se han utilizado hasta el momento de forma escasa como una fuente de grafito para preparar nanomateriales. A partir de electrodos de grafito de pilas se han obtenido nanomateriales de carbono (Moradi & Botte, 2016). Zaho recicló los ánodos de grafito de baterías de litio para formar óxido de grafeno soluble en agua (Zhao, Liu, Wan, Ye & Wu et al., 2018). Zhang reportó la exfoliación y oxidación de barras de grafito en una solución de ácido clorhídrico mediante ultrasonido (Zhang, Liu, Xia, Li, He, Li et al., 2017). Como se puede observar, la recuperación de materiales renovables es un área de oportunidad para sintetizar nanomateriales con propiedades únicas. Con base en ello, nuestro grupo de investigación ha utilizado barras de carbón recuperadas de las pilas gastadas en la formación de nanoestructuras de carbón.

3.6. Nanoestructuras obtenidas de electrodos de pilas gastadas

Electrodos de pilas gastadas fueron usados como materia prima para la obtención de nanoestructuras de carbono mediante molienda mecánica (Figura 6). Para ello, las pilas fueron desarmadas de forma manual para obtener los electrodos de grafito, los cuales una vez limpios y secos fueron molidos en un molino de bolas durante un tiempo de 18 horas.

El tamaño de partícula de los polvos disminuyó por la exfoliación prolongada (18 h) formando nanopartículas de carbón. Mediante microscopía electrónica de

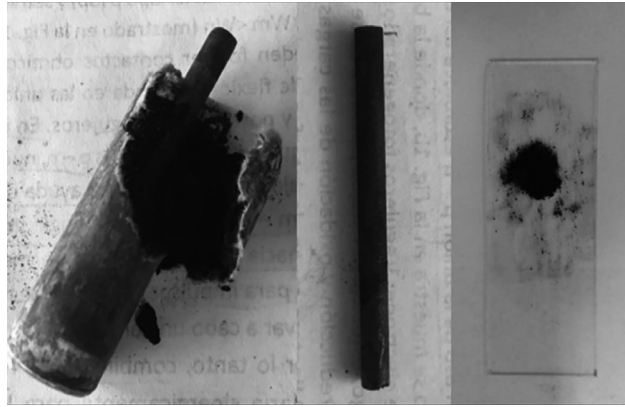


Figura 6. Recuperación de barras de carbón de pilas alcalinas

transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, Figura 7a-b) se observa la aglomeración de láminas de carbón traslapadas entre sí. La transparencia de estas láminas confirma la exfoliación de las capas de grafito e indica la presencia de algunas láminas superpuestas. Las láminas más oscuras sugieren la presencia de múltiples capas (Palei, Dash & Biswal, 2020). Es importante destacar que se observaron nanocintas de grafeno bien definidas y con bordes suaves (Figura 7b). El ancho promedio de las nanocintas obtenidas es de 12 nm, lo que las lleva a ser consideradas como nanocinta de grafeno estrecho (Jiao, Zhang, Wang, Diankov & Dai, 2009). La distancia interplanar de las capas en las nanocintas es de 0.36 nm, lo cual coincide con lo reportado en la literatura para nanocintas de grafeno (Jaison, Narayanan, Kumar & Pillai, 2015).

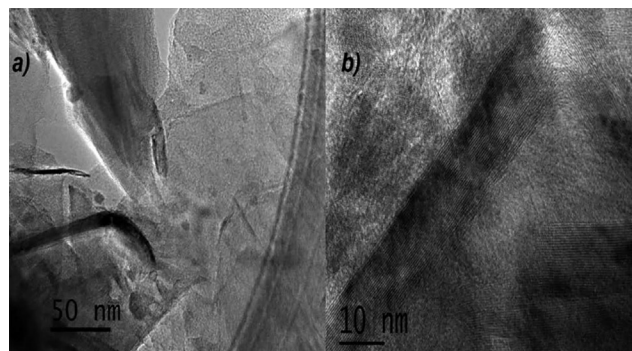


Figura 7. Imágenes de TEM, a) láminas de grafeno y b) nanocintas de grafeno

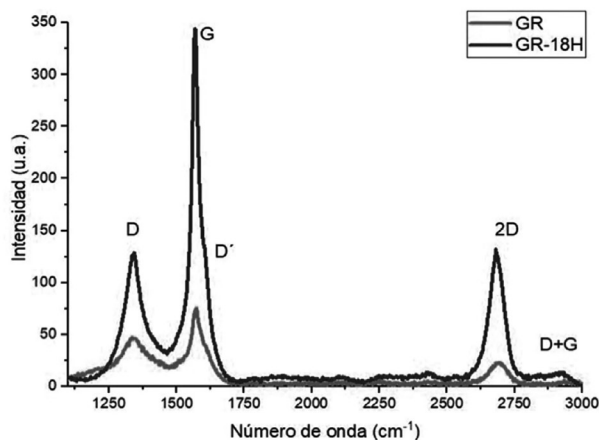


Figura 8. Espectros Raman del grafito recuperado y la muestra exfoliada a 18 h

La Figura 8 muestra las bandas Raman características de materiales basados en carbono. La línea gris corresponde al espectro del grafito recuperado (GR), mientras que la línea negra pertenece a la muestra obtenida después de 18 h de molienda mecánica (GR-18H). Ambos espectros presentan las bandas típicas de materiales de carbón, las bandas D, G, D', 2D y D+D' (Dresselhaus, Jorio, Hofmann, Dresselhaus & Saito, 2010).

En el espectro de la muestra GR-18H disminuyó la intensidad de la banda D, por lo que se asume que la molienda reordenó la estructura de los átomos de carbono debido a las colisiones durante el proceso. Adicionalmente, aumentó la intensidad de la banda G que se asocia a la cristalinidad de las estructuras de carbono. Aun cuando se puede observar que el proceso de molienda mecánica genera nanocintas de grafeno, queda la duda si la exfoliación de los electrodos se pueda haber generado por la reacción electroquímica de las pilas. Este hecho se está trabajando para futuros reportes.

4. Conclusiones

En resumen, las variaciones y parámetros de molienda contribuyen en la calidad y en las propiedades de los nanomateriales. El tiempo y la velocidad son factores delicados e importantes durante el proceso: un tiempo de molienda prolongado puede amorfizar el material, mientras que la energía de colisión se encuentra es-

trechamente relacionada con la velocidad y la relación en peso de bola/muestra. Ambas variables influyen directamente en la reducción del tamaño de partícula. El cambio de fase de los materiales se vincula con la frecuencia de impactos y la temperatura, así como el diseño del vial. Las altas frecuencias de rotación combinadas con tiempos cortos contribuyen a la producción de nanomateriales de alta calidad con bajos niveles de contaminación. También, se han obtenido nanomateriales con pocos defectos mediante una molienda en húmedo y largos tiempos de molienda. Nuestro grupo de investigación obtuvo con éxito láminas de carbón de pocas capas (nanocintas de grafeno) a partir de polvos de carbón recuperado de pilas por el método de molienda mecánica. Los resultados de TEM demostraron que las nanoestructuras de carbón presentan escasas deformaciones y defectos. La exfoliación prolongada reordenó la estructura cristalina del carbón. Es importante mencionar que la síntesis se llevó a cabo sin ningún aditivo adicional.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al Dr. Cristobal Patiño Carachure y al Ing. Agustín Vázquez Escudero por su apoyo en la síntesis por molienda mecánica en el Laboratorio de corrosión de materiales, de la Universidad Autónoma del Carmen. También, agradecemos al Dr. Víctor Hugo Castrejón Sánchez del Instituto Tecnológico de Jocotitlán, por su invaluable ayuda en la caracterización por espectroscopia Raman. Este trabajo fue posible a través del proyecto de Ciencia Básica A1-S-33899.

Referencias

- Ashwath, P., & Xavior, M. A. (2014). The effect of ball milling & reinforcement percentage on sintered samples of aluminium alloy metal matrix composites. *Procedia Engineering*, 97, 1027-1032. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.380>
- Azanza Ricardo, C. L., Su'ait, M. S., Müller, M., & Scardi, P. (2013). Production of Cu₂(Zn,Fe)SnS₄ powders for thin film solar cell by high energy ball milling. *Journal of Power Sources*, 230, 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.045>

- B, M., Raj, A. M., & Chirayil, G. T. (2017). Tunable direct band gap photoluminescent organic semiconducting nanoparticles from lignite. *Scientific Reports*, 7(1), 18012. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18338-2>
- Bartkowski, M., & Giordani, S. (2021). Carbon nano-onions as potential nano-carriers for drug delivery. *Dalton Transactions*, 50(7), 2300-2309. <https://doi.org/10.1039/D0DT04093B>
- Bolokang, A. S., & Phasha, M. J. (2010). Formation of titanium nitride produced from nanocrystalline titanium powder under nitrogen atmosphere. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(5), 610-615. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.05.008>
- Broseghini, M., D’Incau, M., Gelisio, L., Pugno, N. M., & Scardi, P. (2016). Effect of jar shape on high-energy planetary ball milling efficiency: Simulations and experiments. *Materials & Design*, 110, 365-374. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.118>
- Broseghini, M., D’Incau, M., Gelisio, L., Pugno, N. M., & Scardi, P. (2017). Homogeneity of ball milled ceramic powders: Effect of jar shape and milling conditions. *Data in Brief*, 10, 186-191. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2016.11.070>
- Broseghini, M., D’Incau, M., Gelisio, L., Pugno, N. M., & Scardi, P. (2020). Numerical and experimental investigations on new jar designs for high efficiency planetary ball milling. *Advanced Powder Technology*, 31(7), 2641-2649. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.04.027>
- Burmeister, C. F., & Kwade, A. (2013). Process engineering with planetary ball mills. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7660-7667. <https://doi.org/10.1039/C3CS35455E>
- Buzea, C., & Pacheco, I. (2017). Nanomaterials and their Classification. En A. K. Shukla (Ed.), *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials* (pp. 3-45). Springer India. https://doi.org/10.1007/978-81-322-3655-9_1
- Cai, J., Chen, Z., & Chen, D. (2010). Producing ternary intermetallic compounds powders by solid-liquid reaction ball milling. *Journal of Materials Science*, 45(13), 3438-3441. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4370-2>

- Camargo, I. L. de, Erbereli, R., Lovo, J. F. P., & Fortulan, C. A. (2019). Planetary Mill with Friction Wheels Transmission Aided by an Additional Degree of Freedom. *Machines*, 7(2), 33. <https://doi.org/10.3390/machines7020033>
- Can, M. M., Ozcan, S., Ceylan, A., & Firat, T. (2010). Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling. *Materials Science and Engineering: B*, 172(1), 72-75. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.04.019>
- Chang, D. W., Choi, H.-J., Jeon, I.-Y., Seo, J.-M., Dai, L., & Baek, J.-B. (2014). Solvent-free mechanochemical reduction of graphene oxide. *Carbon*, 77, 501-507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.055>
- Chen, D., Chen, J., Yan, H., & Chen, Z. (2007). Synthesis of binary and ternary intermetallic powders via a novel reaction ball milling technique. *Materials Science and Engineering: A*, 444(1), 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.121>
- Chen, Y., Halstead, T., & Williams, J. S. (1996). Influence of milling temperature and atmosphere on the synthesis of iron nitrides by ball milling. *Materials Science and Engineering: A*, 206(1), 24-29. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09977-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09977-8)
- Colombo, I., Grassi, G., & Grassi, M. (2009). Drug mechanochemical activation. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98(11), 3961-3986. <https://doi.org/10.1002/jps.21733>
- Concas, A., Lai, N., Pisu, M., & Cao, G. (2006). Modelling of comminution processes in Spex Mixer/Mill. *Chemical Engineering Science*, 61(11), 3746-3760. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.01.007>
- D'Amato, R., Falconieri, M., Gagliardi, S., Popovici, E., Serra, E., Terranova, G. et al. (2013). Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 461-469. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.026>
- Dash, S., Dash, T., & Rout, T. K. (2020). Preparation of graphene oxide by dry planetary ball milling technique under oxygen atmosphere. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 872, 012180. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/872/1/012180>

- de Mello, L. B., Varanda, L. C., Sigoli, F. A., & Mazali, I. O. (2019). Co-precipitation synthesis of (Zn-Mn)-co-doped magnetite nanoparticles and their application in magnetic hyperthermia. *Journal of Alloys and Compounds*, 779, 698-705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.280>
- Delogu, F., Mulas, G., Schiffrini, L., & Cocco, G. (2004). Mechanical work and conversion degree in mechanically induced processes. *Materials Science and Engineering: A*, 382(1), 280-287. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.05.047>
- Delogu, F., Gorrasi, G., & Sorrentino, A. (2017). Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. *Progress in Materials Science*, 86, 75-126. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.003>
- Dhital, S., Shrestha, A. K., Flanagan, B. M., Hasjim, J., & Gidley, M. J. (2011). Cryo-milling of starch granules leads to differential effects on molecular size and conformation. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 1133-1140. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.002>
- Dolez, P. I. (2015). Chapter 1.1—Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. En P. I. Dolez (Ed.), *Nanoengineering* (pp. 3-40). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62747-6.00001-4>
- Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., & Saito, R. (2010). Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3), 751-758.
- Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263, 032019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019>
- El-Eskandarany, M. S., Aoki, K., Itoh, H., & Suzuki, K. (1991). Effect of ball-to-powder weight ratio on the amorphization reaction of Al₅₀Ta₅₀ by ball milling. *Journal of the Less Common Metals*, 169(2), 235-244. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90072-C](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90072-C)
- Eskalen, H., Yaykaşlı, H., & Gögebakan, M. (2020). Synthesis and Characterization of Al-Mg-Ti-B Alloy. En *Alloy Materials and Their Allied Applications* (pp. 61-72). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119654919.ch4>

- Fathy, D. S., Mansour, N. A., El-Hashash, M. A., Mazrouaa, A. M., & Mohamed, M. G. (2020). Impact of environmentally friendly nanoparticles on physical properties of poly p-phenylenediamine. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29(2), 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.12.006>
- Ferella, F., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2008). Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 183(2), 805-811. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.043>
- Flygare, M., & Svensson, K. (2019). Quantifying crystallinity in carbon nanotubes and its influence on mechanical behaviour. *Materials Today Communications*, 18, 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.11.003>
- Francke, M., Hermann, H., Wenzel, R., Seifert, G., & Wetzig, K. (2005). Modification of carbon nanostructures by high energy ball-milling under argon and hydrogen atmosphere. *Carbon*, 43(6), 1204-1212. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.013>
- Fuerstenau, D. W., & Abouzeid, A.-Z. M. (2002). The energy efficiency of ball milling in comminution. *International Journal of Mineral Processing*, 67(1), 161-185. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00039-X)
- Gabay, A. M., Akdogan, N. G., Marinescu, M., Liu, J. F., & Hadjipanayis, G. C. (2010). Rare earth-cobalt hard magnetic nanoparticles and nanoflakes by high-energy milling. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(16), 164213. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/16/164213>
- Garnett, E., Mai, L., & Yang, P. (2019). Introduction: 1D Nanomaterials/Nanowires. *Chemical Reviews*, 119(15), 8955-8957. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00423>
- Giorgetti, E., Muniz-Miranda, M., Marsili, P., Scarpellini, D., & Giammanco, F. (2012). Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(1), 648. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0648-9>
- Glezer, A. M. (2011). Structural Classification of Nanomaterials. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2011(4), 263. <https://doi.org/10.1134/S0036029511040057>

- Hamzaoui, R., & Elkedim, O. (2013). Magnetic properties of nanocrystalline Fe–10%Ni alloy obtained by planetary ball mills. *Journal of Alloys and Compounds*, 573, 157-162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.183>
- Hernández-Varela, J. D., Chanona-Pérez, J. J., Calderón Benavides, H. A., Cervantes Sodi, F., & Vicente-Flores, M. (2021). Effect of ball milling on cellulose nanoparticles structure obtained from garlic and agave waste. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117347. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117347>
- Hick, S. M., Griebel, C., Restrepo, D. T., Truitt, J. H., Buker, E. J., Bylda, C. et al. (2010). Mechano catalysis for biomass-derived chemicals and fuels. *Green Chemistry*, 12(3), 468-474. <https://doi.org/10.1039/B923079C>
- Hoang, V. C., Hassan, M., & Gomes, V. G. (2018). Coal derived carbon nanomaterials – Recent advances in synthesis and applications. *Applied Materials Today*, 12, 342-358. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.06.007>
- Hof, F., Kampioti, K., Huang, K., Jaillet, C., Derré, A., Poulin, P. et al. (2017). Conductive inks of graphitic nanoparticles from a sustainable carbon feedstock. *Carbon*, 111, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.052>
- Hussain, M., Oku, Y., Nakahira, A., & Niihara, K. (1996). Effects of wet ball-milling on particle dispersion and mechanical properties of particulate epoxy composites. *Materials Letters*, 26(3), 177-184. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00223-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00223-5)
- Içli, B., Christinat, N., Tönnemann, J., Schüttler, C., Scopelliti, R., & Severin, K. (2009). Synthesis of Molecular Nanostructures by Multicomponent Condensation Reactions in a Ball Mill. *Journal of the American Chemical Society*, 131(9), 3154-3155.
- Imamura, H., Kitazawa, I., Tanabe, Y., & Sakata, Y. (2007). Hydrogen storage in carbon/Mg nanocomposites synthesized by ball milling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13), 2408-2411. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.058>
- Jaison, M. J., Narayanan, T. N., Kumar, T. P., & Pillai, V. K. (2015). A single-step room-temperature electrochemical synthesis of nitrogen-doped graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(35), 18222-18228. <https://doi.org/10.1039/C5TA03869C>

- Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G., & Dai, H. (2009). Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 458(7240), 877-880. <https://doi.org/10.1038/nature07919>
- Kannan, P. K., Late, D. J., Morgan, H., & Rout, C. S. (2015). Recent developments in 2D layered inorganic nanomaterials for sensing. *Nanoscale*, 7(32), 13293-13312. <https://doi.org/10.1039/C5NR03633J>
- Katiyar, N. K., Biswas, K., & Tiwary, C. S. (2020). Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials. *International Materials Reviews*, 0(0), 1-40. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1825175>
- Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Khalid, M., Walvekar, R., Abdullah, E. C., Ahmad, A. et al. (2021). Functionalized multi-walled carbon nanotubes and hydroxyapatite nanorods reinforced with polypropylene for biomedical application. *Scientific Reports*, 11(1), 843. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80767-3>
- Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., & Scarbrough, J. O. (1983). Preparation of "amorphous" Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, 43(11), 1017-1019. <https://doi.org/10.1063/1.94213>
- Kong, Y. C., Yu, D. P., Zhang, B., Fang, W., & Feng, S. Q. (2001). Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Applied Physics Letters*, 78(4), 407-409. <https://doi.org/10.1063/1.1342050>
- Kuk, Y., Hwang, J., Nam, D., & Kim, J. (2020). Facile synthesis of high-performance LiFePO₄-reduced graphene oxide composites using ball milling. *Ionics*, 26(6), 2803-2812. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03395-6>
- Kuziora, P., Wyszynska, M., Polanski, M., & Bystrzycki, J. (2014). Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(18), 9883-9887. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.009>
- Le, M.-Q. C., Cao, X. T., Lee, W. K., Hong, S.-S., & Lim, K. T. (2017). Fabrication and adsorption properties of novel magnetic graphene oxide composites for removal of methylene blue. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 644(1), 160-167. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1277467>

- Li, M., Deng, T., Zheng, B., Zhang, Y., Liao, Y., & Zhou, H. (2019). Effect of Defects on the Mechanical and Thermal Properties of Graphene. *Nanomaterials*, 9(3), 347. <https://doi.org/10.3390/nano9030347>
- Liu, K., Ho, C.-L., Aouba, S., Zhao, Y.-Q., Lu, Z.-H., Petrov, S. et al. (2008). Synthesis and Lithographic Patterning of FePt Nanoparticles Using a Bimetallic Metallopolyyne Precursor. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(7), 1255-1259. <https://doi.org/10.1002/anie.200703199>
- Liu, X., Shao, Y., Zhang, Y., Meng, G., Zhang, T., & Wang, F. (2015). Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating – I. High-temperature ball milling treatment. *Corrosion Science*, 90, 451-462. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.015>
- Ly, P., Guzik, M. N., Sartori, S., & Huot, J. (2019). Effect of ball milling and cryomilling on the microstructure and first hydrogenation properties of TiFe+4wt.% Zr alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 1828-1834. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.013>
- Madavali, B., Lee, J.-H., Lee, J. K., Cho, K. Y., Challapalli, S., & Hong, S.-J. (2014). Effects of atmosphere and milling time on the coarsening of copper powders during mechanical milling. *Powder Technology*, 256, 251-256. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.019>
- Mageswari, A., Srinivasan, R., Subramanian, P., Ramesh, N., & Gothandam, K. M. (2016). Nanomaterials: Classification, Biological Synthesis and Characterization. En S. Ranjan, N. Dasgupta, & E. Lichtfouse (Eds.), *Nanoscience in Food and Agriculture* 3., 31-71. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48009-1_2
- Mi, T. Y., Triet, D. M., & Tien, N. T. (2020). Adsorption of gas molecules on penta-graphene nanoribbon and its implication for nanoscale gas sensor. *Physics Open*, 2, 100014. <https://doi.org/10.1016/j.physo.2020.100014>
- Mio, H., Kano, J., Saito, F., & Kaneko, K. (2002). Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. *Materials Science and Engineering: A*, 332(1), 75-80. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01718-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01718-X)

- Mio, H., Kano, J., Saito, F., & Kaneko, K. (2004). Optimum revolution and rotational directions and their speeds in planetary ball milling. *International Journal of Mineral Processing*, 74, S85-S92. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.07.002>
- Moradi, B., & Botte, G. G. (2016). Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(2), 123-148. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0914-0>
- Nam, H. R., Kim, Y. J., Yang, S. S., & Ahn, J.-H. (2014). Ball-Milling of Graphite and Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(12), 9103-9107. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.10096>
- Nguyen, T. M. P., Lemaitre, P., Kato, M., Hirota, K., Tsukagoshi, K., Yamada, H. et al. (2021). Preparation of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticle Powders Submitting Reactive Oxygen Species (ROS) under Dark Conditions. *Materials Sciences and Applications*, 12(2), 89-110. <https://doi.org/10.4236/msa.2021.122006>
- Ong, T. S., & Yang, H. (2000). Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite. *Carbon*, 38(15), 2077-2085. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00064-6)
- Palei, B. B., Dash, T., & Biswal, S. K. (2020). Reduced graphene oxide synthesis by dry planetary ball milling technique under hydrogen atmosphere. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 872, 012158. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/872/1/012158>
- Peterson, S. C., Jackson, M. A., Kim, S., & Palmquist, D. E. (2012). Increasing biochar surface area: Optimization of ball milling parameters. *Powder Technology*, 228, 115-120. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.005>
- Pierard, N., Fonseca, A., Colomer, J.-F., Bossuot, C., Benoit, J.-M., Van Tendeloo, G., et al. (2004). Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 42(8), 1691-1697. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.031>
- Pierard, N., Fonseca, A., Konya, Z., Willems, I., Van Tendeloo, G., & Nagy, J. (2001). Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling. *Chemical Physics Letters*, 335(1), 1-8. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00004-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00004-5)

- Piras, C. C., Fernández-Prieto, S., & Borggraeve, W. M. D. (2019). Ball milling: A green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. *Nanoscale Advances*, 1(3), 937-947. <https://doi.org/10.1039/C8NA00238J>
- Pokropivny, V. V., & Skorokhod, V. V. (2007). Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C*, 27(5), 990-993. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>
- Prasad, D. V. N., & Theuerkauf, J. (2009). Effect of Grinding Media Size And Chamber Length on Grinding in a Spex Mixer Mill. *Chemical Engineering & Technology*, 32(7), 1102-1106. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900035>
- Prasad, D. V. N., & Theuerkauf, J. (2010). Improvement in the Collision Intensity of Grinding Media in High Energy Impact Mills. *Chemical Engineering & Technology*, 33(9), 1433-1437. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900392>
- Rai, A. K., Anh, L. T., Gim, J., Mathew, V., Kang, J., Paul, B. J. et al. (2013). Facile approach to synthesize CuO/reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 244, 435-441. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.112>
- Raihanuzzaman, R. M., Jeong, T. S., Ghomashchi, R., Xie, Z., & Hong, S.-J. (2014). Characterization of short-duration high-energy ball milled WC-Co powders and subsequent consolidations. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, S564-S568. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.104>
- Rajamani, R. K., Songfack, P., & Mishra, B. K. (2000). Impact energy spectra of tumbling mills. *Powder Technology*, 108(2), 116-121. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00208-9)
- Reyes-Gasga, J., Koudriavtseva, O., Herrera-Becerra, R., & Escobosa, A. (2015). XRD Characterization of Crystallinity of Human Tooth Enamel under Influence of Mechanical Grinding. *Materials Sciences and Applications*, 06(06), 464. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.66050>
- Reza Khayati, G., Dalvand, H., Darezereshki, E., & Irannejad, A. (2014). A facile method to synthesis of CdO nanoparticles from spent Ni-Cd batteries. *Materials Letters*, 115, 272-274. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.078>

- Rizwan, M., Shoukat, A., Ayub, A., Razzaq, B., & Tahir, M. B. (2021). Chapter 3—Types and classification of nanomaterials. En M. B. Tahir, M. Sagir, & A. M. Asiri (Eds.), *Nanomaterials: Synthesis, Characterization, Hazards and Safety* (pp. 31-54). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823823-3.00001-X>
- Rogachev, A. S., Moskovskikh, D. O., Nepapushev, A. A., Sviridova, T. A., Vadchenko, S. G., Rogachev, S. A. et al. (2015). Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures. *Powder Technology*, 274, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.009>
- Rosenkranz, S., Breitung-Faes, S., & Kwade, A. (2011). Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills. *Powder Technology*, 212(1), 224-230. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.05.021>
- Salah, N., Habib, S. S., Khan, Z. H., Memic, A., Azam, A., Alarfaj, E. et al. (2011). High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 863-869. <https://doi.org/10.2147/IJN.S18267>
- Saleh, T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101067. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>
- Schmidt, R., Scholze, H. M., & Stolle, A. (2016). Temperature progression in a mixer ball mill. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7(2), 181-186. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0078-8>
- Shaari, N., Kamarudin, S. K., & Bahru, R. (2021). Carbon and graphene quantum dots in fuel cell application: An overview. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 1396-1424. <https://doi.org/10.1002/er.5889>
- Shin, H., Lee, S., Suk Jung, H., & Kim, J.-B. (2013). Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill. *Ceramics International*, 39(8), 8963-8968. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.093>

- Shkodich, N. F., Vadchenko, S. G., Nepapushev, A. A., Kovalev, D. Y., Kovalev, I. D., Ruvimov, S. et al. (2018). Crystallization of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy prepared by high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 575-579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.062>
- Song, X., Valset, K., Graff, J. S., Thøgersen, A., Gunnæs, A. E., Luxsacumar, S. et al. (2015). Nanostructuring of Undoped ZnSb by Cryo-Milling. *Journal of Electronic Materials*, 44(8), 2578-2584. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3708-6>
- Su, S. S., & Chang, I. (2018). Review of Production Routes of Nanomaterials. En D. Brabazon, E. Pellicer, F. Zivic, J. Sort, M. Dolors Baró, N. Grujovic, & K.-L. Choy (Eds.), *Commercialization of Nanotechnologies—A Case Study Approach* (pp. 15-29). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-56979-6-2>
- Sui, H. X., Zhu, M., Qi, M., Li, G. B., & Yang, D. Z. (1992). The enhancement of solid solubility limits of AlCo intermetallic compound by high-energy ball milling. *Journal of Applied Physics*, 71(6), 2945-2949. <https://doi.org/10.1063/1.351028>
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1), 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Takacs, L., & McHenry, J. S. (2006). Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills. *Journal of Materials Science*, 41(16), 5246-5249. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0312-4>
- Takacs, L. (2002). Self-sustaining reactions induced by ball milling. *Progress in Materials Science*, 47(4), 355-414. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00002-0)
- Tervonen, T., Linkov, I., Figueira, J. R., Steevens, J., Chappell, M., & Merad, M. (2009). Risk-based classification system of nanomaterials. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(4), 757-766. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9546-1>
- Tessier, P., Enoki, H., Bououdina, M., & Akiba, E. (1998). Ball-milling of Mg₂Ni under hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, 268(1), 285-289. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00585-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00585-9)

- Thambiraj, S., & Ravi Shankaran, D. (2016). Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. *Applied Surface Science*, 390, 435-443. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.106>
- Thines, R. K., Mubarak, N. M., Nizamuddin, S., Sahu, J. N., Abdullah, E. C., & Ganesan, P. (2017). Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72, 116-133. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.018>
- Tiwary, C. S., Kishore, S., Vasireddi, R., Mahapatra, D. R., Ajayan, P. M., & Chattopadhyay, K. (2017). Electronic waste recycling via cryo-milling and nanoparticle beneficiation. *Materials Today*, 20(2), 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.01.015>
- Ullah, M., Ali, M., & Hamid, S. B. A. (2014). Surfactant-assisted ball milling: A novel route to novel materials with controlled nanosstructure: A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 37.
- Unni, M., Uhl, A. M., Savliwala, S., Savitzky, B. H., Dhavalikar, R., Garraud, N. et al. (2017). Thermal Decomposition Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Diminished Magnetic Dead Layer by Controlled Addition of Oxygen. *ACS Nano*, 11(2), 2284-2303. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00609>
- Vaseghi, Z., & Nematollahzadeh, A. (2020). Nanomaterials. En *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications* (pp. 23-82). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119576785.ch2>
- Venturini, J., Tonelli, A. M., Wermuth, T. B., Zampiva, R. Y. S., Arcaro, S., Da Cas Viegas, A. et al. (2019). Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄): A pathway to switching the inversion degree of spinels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 482, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.057>
- Verma, M., Kumar, V., & Katoch, A. (2018). Sputtering based synthesis of CuO nanoparticles and their structural, thermal and optical studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 76, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.12.018>

- Wang, Y., Pan, C., Chu, W., Vipin, A. K., & Sun, L. (2019). Environmental Remediation Applications of Carbon Nanotubes and Graphene Oxide: Adsorption and Catalysis. *Nanomaterials*, 9(3), 439. <https://doi.org/10.3390/nano9030439>
- Xie, H., Gao, G., Tian, Z., Bing, N., & Wang, L. (2009). Synthesis of TiO₂ nanoparticles by propane/air turbulent flame CVD process. *Particuology*, 7(3), 204-210. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2009.03.003>
- Xing, T., Sunarso, J., Yang, W., Yin, Y., Glushenkov, A. M., Hua Li, L. et al. (2013). Ball milling: A green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles. *Nanoscale*, 5(17), 7970-7976. <https://doi.org/10.1039/C3NR02328A>
- Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical milling: A top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48. <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120203.01>
- Yang, Q., Yang, G., Peng, W., & Song, S. (2017). Adsorption of Zn(II) on graphene oxide prepared from low-purity of amorphous graphite. *Surface and Interface Analysis*, 49(5), 398-404. <https://doi.org/10.1002/sia.6171>
- Yaya, A., Agyei-Tuffour, B., Doodoo-Arhin, D., Nyankson, E., Annan, E., Konadu, D. et al. (2012). Layered nanomaterials-a review. *Global Journal of Engineering design and technology*, 2, 32-41.
- Yuan, Y., Zhang, N., & Hu, X. (2020). Effects of wet and dry ball milling on the physicochemical properties of sawdust derived-biochar. *Instrumentation Science & Technology*, 48(3), 287-300. <https://doi.org/10.1080/10739149.2019.1708751>
- Zakeri, M., Razavi, M., Rahimpour, M. R., & Jamal Abbasi, B. (2014). Effect of ball to powder ratio on the ZrO₂ phase transformations during milling. *Physica B: Condensed Matter*, 444, 49-53. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.010>
- Zhai, W., & Zhou, K. (2019). Nanomaterials in Superlubricity. *Advanced Functional Materials*, 29(28), 1806395. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806395>
- Zhang, C., Li, J., Liu, E., He, C., Shi, C., Du, X. et al. (2012). Synthesis of hollow carbon nano-onions and their use for electrochemical hydrogen storage. *Carbon*, 50(10), 3513-3521. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.019>

- Zhang, D., Ye, K., Yao, Y., Liang, F., Qu, T., Ma, W. et al. (2019). Controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber. *Carbon*, 142, 278-284. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.062>
- Zhang, F. L., Zhu, M., & Wang, C. Y. (2008). Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26(4), 329-333. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.08.005>
- Zhang, W., Liu, Z., Xia, J., Li, F., He, W., Li, G. et al. (2017). Preparing graphene from anode graphite of spent lithium-ion batteries. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11(5), 6. <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0993-8>
- Zhao, L., Liu, X., Wan, C., Ye, X., & Wu, F. (2018). Soluble Graphene Nanosheets from Recycled Graphite of Spent Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(2), 875-880. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3156-6>
- Zhou, Z., Wang, Y., Xu, D., & Zhang, Y. (2010). Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ screen printed layers for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12), 2042-2045. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.06.010>

SÍNTESIS HIDROTERMAL DE NANOMATERIALES

**Claudia Jazmín Bahena Martínez^{1,2}, Nayely Torres Gómez³,
Domingo Ixcóatl García Gutiérrez⁴, Alfredo Rafael Vilchis Néstor²**

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Paseo Colón y Tollocan, Toluca, 50110, México.

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, CCIQS UAEM-UNAM, San Cayetano, Toluca - Atlacomulco, 50200, Toluca de Lerdo, México.

³Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Toluca, 52149, México.

⁴Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 66455, México.

bahenamcj@outlook.com, nash.togoz@gmail.com, domingo.garciagt@uanl.edu.mx,
arvilchisn@uaemex.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.409.09>

Bahena Martínez, C. J., Torres Gómez, N., García Gutiérrez, D. I., & Vilchis Néstor, A. R. (2022). Síntesis hidrotermal de nanomateriales. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (pp. 239-280). Barcelona, España: OmniaScience.

Resumen

El término “hidrotermal” tiene su origen en la geología, hace alusión a la formación de determinadas rocas y minerales por acción del agua en condiciones de alta presión y temperatura, así la síntesis hidrotermal de nanomateriales se refiere a la formación de una enorme cantidad de compuestos con una gran variedad de morfologías y tamaños en condiciones de temperatura y presión elevadas (Sōmiya & Roy, 2000).

Este método consiste en colocar los precursores en agua dentro de un sistema cerrado, para posteriormente ser llevado a temperaturas superiores a 100°C y mantenerlo así durante un periodo de tiempo determinado (Suchanek & Riman, 2006). Existen variantes de este método en donde se utiliza algún otro solvente diferente del agua (síntesis solvotermal), y algunas otras en donde la síntesis hidrotermal se combina con otros métodos, como microondas, para mejorar las condiciones de reacción (Suchanek & Riman, 2006).

La síntesis hidrotermal ha sido uno de los métodos más empleados en la obtención de nanomateriales debido a la versatilidad de compuestos que se pueden formar, a la diversidad de morfologías y tamaños, la dependencia del producto final con las condiciones empleadas, así como la facilidad para variarlas y la simplicidad del proceso en sí; otra gran ventaja es que se pueden obtener materiales cristalinos, lo que evita la necesidad de tratamientos adicionales. Lo anterior es posible debido a las elevadas condiciones de presión y temperatura que favorecen la reactividad y solubilidad entre reactantes que en condiciones normales no son suficientes para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, para poder controlar adecuadamente las características del material, es de suma importancia comprender las variables más influyentes en la síntesis para ajustar las condiciones para propiciar la formación del material deseado (Sōmiya & Roy, 2000).

En este capítulo se presentan las bases del método hidrotermal y/o solvotermal, su aplicación en la síntesis de materiales y la influencia de las variables de síntesis (temperatura, tiempo de reacción, precursor, disolvente, entre otros) en la formación de nanomateriales; de manera extensa se muestran estudios del efecto de la temperatura en la formación de nanoestructuras de ZnS y Fe₃O₄. En dichos estudios se muestra de manera clara la gran dependencia de las estructuras obtenidas con los parámetros mencionados, los cambios observados son evidencia de la gran variedad de materiales que es posible obtener con este método a partir de la fácil variación de condiciones empleadas, así como de la posibilidad de diseñar materiales optimizados, esto gracias a que, de conocer el efecto de cada parámetro en la síntesis, es posible adecuar las condiciones para propiciar la formación de materiales con características específicas.

Palabras clave

Síntesis hidrotermal, nanomateriales, síntesis solvotermal, reactividad, solubilidad, reactantes.

1. Definición

El término “hidrotermal” fue empleado por primera vez por el geólogo Sir Roderick M Urchison para referirse a las condiciones de alta presión y temperatura en zonas con agua, que condujeron a la formación natural de minerales (Sōmiya & Roy, 2000).

En ciencia de materiales, la síntesis hidro-solvotermal se refiere a la inducción de reacciones químicas en presencia de un disolvente dentro de un sistema cerrado, esta inducción se realiza mediante el calentamiento del sistema hasta temperaturas que sobrepasan el punto de ebullición del disolvente y se mantiene así durante un periodo de tiempo determinado, esto genera condiciones de alta presión y temperatura que promueven la reacción (Li, Wu & Wu, 2016). Así los productos de la síntesis hidro-solvotermal se forman directamente en la solución para después obtenerse como precipitado, con este método se pueden producir materiales que presenten características muy variadas en composición, estequiometría, cristalinidad, morfología y tamaño. La gran ventaja de este método es que los parámetros de la síntesis (como temperatura, pH, aditivos, tiempo de reacción o grado de llenado) se pueden variar fácilmente para adecuar las condiciones de reacción y con ello tener control sobre las características finales del material (Sōmiya & Roy, 2000).

La síntesis se denomina “hidrotermal” cuando el disolvente empleado es agua, por el contrario se denomina “solvotermal” cuando se usa un medio no acuoso. Hablando específicamente de la síntesis hidrotermal, ésta se lleva a cabo a temperaturas superiores a 100 °C y a más de 1 bar de presión, sin embargo, se hace distinción entre la síntesis realizada entre $100\text{ °C} < T < 200\text{ °C}$, denominada síntesis hidrotermal suave, y la síntesis hidrotermal se verá realizada a $T > 200\text{ °C}$, ambas bajo presiones autógenas (Rabenau, 1985; Whittingham, 1996; Suchanek & Riman, 2006). En cuanto a la síntesis solvotermal los disolventes empleados pueden ser muy variados, los más comunes son solventes orgánicos como alcoholes, glicoles, tolueno y oleilamina (Li et al., 2016; Suvaci & Özel, 2020). Debido a que estas sustancias suelen poseer puntos de ebullición más bajos que el agua, la temperatura para llevar a cabo la síntesis puede ser más baja que por el método hidrotermal. Generalmente se recurre a este método de síntesis cuando los precursores no alcanzan la solubilidad requerida en el medio acuoso, cuando el agua afecta o reacciona con el producto o cuando el propio disolvente participa en la reacción (Rabenau, 1985; Li et al., 2016).

Otra ventaja de la técnica hidro-solvothermal es que se puede hibridar con otras técnicas para mejorar el control de las condiciones inducidas y con ello la fabricación de materiales nuevos y de mayor calidad; especialmente se ha recurrido a la hibridación de la técnica hidrotermal con microondas ya que esto permite, principalmente, controlar con mayor precisión la temperatura de reacción e inducir el calentamiento con mayor homogeneidad. Sin embargo, también se ha combinado con otras técnicas como electroquímica, ultrasonido, mecanoquímica, radiación óptica y prensado en caliente (Suchanek & Riman, 2006).

2. Historia

El método hidrotermal surgió del deseo de los geólogos por diseñar un método reproducible y con condiciones controlables que se aproximaran a las condiciones en que los minerales se habían formado en la naturaleza (Morey, 1953; Rabenau, 1985). Así en 1839, el químico alemán Robert Wilhelm Bunsen realizó la primera síntesis hidrotermal de cristales de carbonato de bario y carbonato de estroncio (Rabenau, 1985; Feigelson, 2004); luego, en 1845, Schafhault obtuvo cristales de cuarzo tras la transformación de ácido silícico recién precipitado en un digestor de Papin (Rabenau, 1985; Sahin, 2004). Años más tarde, Senarmont investigó la síntesis de varios sólidos cristalinos en el agua sobrecalentada sellados en ampollas de vidrio dentro de cañones de pistola soldados que eran calentados hasta irradiar (Morey, 1953). Posteriormente la introducción de aleaciones termoestables y resistentes a la corrosión permitieron el desarrollo de un nuevo prototipo de “sistema cerrado” por George W. Morey, que consistía en un autoclave revestido de un metal inerte como plata, oro o platino, resistente a presiones de hasta 800 bar; más tarde Percy W. Bridgman diseñó un sello para contener soluciones a presiones de hasta 7 Kbar, ambos aportes condujeron al diseño de autoclaves para alta presión que se usan hoy en día (Rabenau, 1985; Feigelson, 2004).

Aunque al principio el interés era la preparación artificial de minerales (Morey, 1953), después de la segunda guerra mundial, la síntesis hidrotermal tomó un nuevo rumbo en la preparación, principalmente, de cristales con alto grado de pureza y propiedades físicas interesantes de tamaño suficientemente grande para su estudio y aplicación (Rabenau, 1985; Cundy & Cox, 2005; Li et al., 2016). No fue sino hasta principios de la década de 1990, que este método comenzó a emplearse para el estudio de materiales a nanoescala, esto debido al gran avance en

los estudios de la síntesis hidrotermal para controlar el tamaño de los cristales y por la disposición de técnicas para caracterizar nanomateriales como la aparición de los microscopios de alta resolución. Fue en esta misma década que surgieron los sistemas solvotermales y comenzaron a usarse variantes de reactores diseñados para requisitos específicos (Li, et al., 2016). Desde entonces el método hidrotermal ha tomado gran relevancia en la síntesis de nanomateriales gracias a las grandes ventajas que posee como bajo costo, fácil variación de los parámetros no necesita pasos adicionales, emplea agua, opera a baja temperatura, es posible la producción industrial a gran escala, entre otros (Suvaci & Özel, 2020).

3. Instrumentación

Actualmente, la síntesis hidrotermal se lleva a cabo dentro de recipientes de reacción cerrados denominados “autoclaves” o “reactores”, estos contenedores deben ser capaces de soportar las altas presiones y temperaturas que involucra la síntesis, así como las condiciones corrosivas de la solución en reacción, además de minimizar el riesgo de contaminación en el producto de reacción. Para soportar las condiciones corrosivas en la síntesis se puede recurrir a revestimientos en el interior del reactor que suelen ser de teflón, platino, oro o plata, aunque es más usual el uso de un recipiente adicional (comúnmente de teflón) que alberga la disolución y se coloca dentro del reactor con la finalidad de protegerlo (Rabenau, 1985; Li et al., 2016).

Debido a las condiciones extremas en que se desarrolla la síntesis hidrotermal, es de suma importancia considerar las propiedades de la reacción para la elección del material del reactor y revestimiento. El teflón es el contenedor más adecuado para la síntesis hidrotermal ya que es estable en medios ácidos, neutros y alcalinos, incluyendo al ácido fluorhídrico, estos se pueden usar hasta los 200 °C y 200 bar, además, con el aumento de la temperatura el teflón se expande por lo que se crea un sellado hermético al estar contenido dentro del reactor; sin embargo, es un material que tiende a ser poroso, por lo que por encima de 150 °C se debe considerar el comportamiento de fluencia (Suvaci & Özel, 2020). En el caso de los reactores, se suelen usar metales dúctiles, por lo que es importante considerar la fragilización del reactor por hidrogeno, esto sucede debido a la migración del hidrogeno a través del revestimiento hasta llegar a la red del autoclave donde reside intersticialmente entre los átomos metálicos, esto provoca disminución en la ductilidad y resistencia a la tracción por lo que se puede agrietar (Rabenau, 1985).

También se deben estimar las presiones generadas por la síntesis y deben ser controladas por debajo de la resistencia de los materiales del autoclave. Actualmente existen reactores diseñados para requisitos específicos como reactores discontinuos o de flujo (Li et al., 2016).

4. Variables de la Síntesis Hidrotermal

En los inicios de la técnica hidrotermal para la obtención de materiales se solía recurrir a ensayos de prueba-error para encontrar las condiciones apropiadas que propiciaran la formación del material deseado, sin embargo, este método requiere de mucho tiempo y gasto en energía y reactivos. Es por ello por lo que es de gran importancia comprender los fenómenos que ocurren dentro de la síntesis hidrotermal y el efecto que conlleva la variación de cada parámetro para así adecuar las condiciones que promuevan la obtención del material deseado e incluso de nuevos materiales (Suchanek & Riman, 2006).

Así, características como la morfología, tamaño, fase cristalina o nivel de agregación por mencionar algunos, se pueden controlar ajustando las variables de la síntesis, estas variables se clasifican en dos tipos, las variables termodinámicas y las variables cinéticas (Suchanek & Riman, 2006).

4.1. Variables Termodinámicas

Las variables termodinámicas como la temperatura, p H, concentración, y aditivos permiten controlar:

- Las tasas generales de nucleación y crecimiento de cristal con lo que a su vez es posible controlar el tamaño (Suchanek & Riman, 2006).
- La tasa de crecimiento competitivo a lo largo de las principales direcciones cristalográficas que permite controlar la morfología (Suchanek & Riman, 2006).
- La participación de aditivos también permite controlar la morfología ya que estos pueden absorberse en determinadas caras cristalográficas inhibiendo su crecimiento o por su afinidad a disolventes específicos que les permitirán regular la solubilidad (Suchanek & Riman, 2006).

4.2. Variables Cinéticas

Por otro lado, las variables cinéticas involucran la presencia o ausencia de agitación y la velocidad, lo que tiene influencia significativa en el tamaño y forma de partícula. Esto es atribuido al cambio en la agitación durante el crecimiento de los cristales que modifica la probabilidad de nucleación espontánea, lo que a su vez tiene impacto en las heterogeneidades de sobresaturación y en la tasa de crecimiento (Suchanek & Riman, 2006). Así mismo la agitación en la reacción hidrotermal permite minimizar el gradiente de concentración en el interior (Li et al., 2016).

5. Consideraciones en las Variables de la Síntesis Hidrotermal

5.1. Precursores

Al elegir las sales de partida se debe considerar el papel de los iones liberados en la reacción ya que pueden influir en la pureza, el tamaño y la morfología; otro punto es que se deben priorizar los productos químicos fáciles de manejar y compuestos que reaccionen fácilmente para formar el producto (Suvaci & Özel, 2020).

5.2. Mineralizadores

Son sustancia de transporte que se usan para ajustar el p H y aumentar la solubilidad de un compuesto formando complejos con el material cristalino, lo que permite acelerar la velocidad de nucleación. Los mineralizadores pueden ser sales, ácidos y bases de bajo punto de fusión, cuya solubilidad aumenta aún con el aumento de la temperatura (Li et al., 2016; Suvaci & Özel, 2020).

5.3. Aditivos

Son sustancias que se agregan en concentraciones relativamente bajas con diferentes fines, principalmente para dirigir la forma y tamaño de nanopartículas, promover su dispersión, prevenir la aglomeración y estabilizar la carga superficial de las nanopartículas (Chen, Jiao & Cheng, 1999; Li et al., 2016; Suvaci & Özel, 2020).

5.4. Agua

El agua es el disolvente más empleado en la síntesis hidrotermal debido a su abundancia, no toxicidad y su capacidad de solubilizar sales polares (Li et al., 2016). Durante la síntesis hidrotermal el agua puede comportarse como un solvente o bien participar en la reacción como un componente químico, las propiedades del agua varían con la presión y la temperatura especialmente por encima del punto crítico, por ejemplo, a presiones y temperaturas altas, si la densidad del agua es lo suficientemente alta, los compuestos apolares pueden ser miscibles en ella, así su polaridad se puede controlar únicamente con la variación de estos parámetros lo que le da ventaja sobre otros solventes (Sahin, 2004; Li et al., 2016).

5.5. Punto Crítico

El punto crítico de una sustancia se refiere a las condiciones en las que las densidades de la fase líquida y de la fase gaseosa se igualan, tales condiciones corresponden a la presión crítica y temperatura crítica. Así, cuando una sustancia sobrepasa su punto crítico, no se encuentra en estado líquido ni gaseoso, sino que existe en el estado de la materia denominado “fluido supercrítico”.

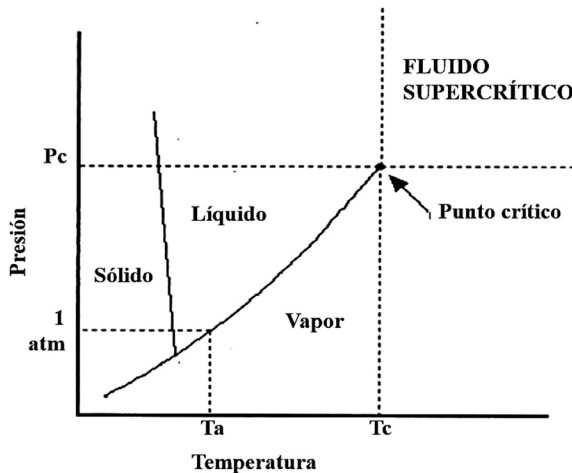


Figura 1. Diagrama del punto crítico del agua (Sahin, 2004)

En la Figura 1 se muestra el diagrama de fases del agua en función de su temperatura y presión, el punto crítico se ubica a 374 °C (temperatura crítica o T_c) y 221 bar (presión crítica o P_c), por encima de estas condiciones se señala el estado de fluido supercrítico, si bien este estado no corresponde a la fase líquida ni gaseosa, puede mostrar simultáneamente propiedades de ambas (Li et al., 2016; Darr, Zhang, Akwana & Weng, 2017).

Las propiedades del agua supercrítica son intermedias entre las de un gas y un líquido, esto debido al equilibrio entre la densidad de ambas fases, es decir, en un sistema cerrado, a medida que la presión y temperatura aumenta, la densidad del líquido disminuye mientras que la densidad del gas aumenta, eso continua así hasta un punto crítico en donde la densidad de ambas fases es la misma y por tanto ya no es posible distinguir una fase de otra, en cambio el estado el líquido supercrítico posee propiedades de ambas fases simultáneamente (Sahin, 2004).

En soluciones acuosas la presión de vapor es menor que en el agua pura, por lo que el punto crítico se desplaza a temperaturas mayores, por lo que no es posible distinguir entre sistemas subcríticos y supercríticos ya que hay una gran cantidad de soluciones en las que la temperatura crítica usualmente no se conoce (Rabenau, 1985).

El estado supercrítico del agua puede variar fácilmente la velocidad y el equilibrio de reacción a partir de cambiar la constante dieléctrica y la densidad del disolvente con presión y temperatura. Adschiri, Hakuta y Arai (2000) concluyen que la síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas conlleva a la obtención de partículas ultrafinas con morfología controlable.

5.6. Disociación

El producto iónico del agua aumenta bruscamente con la presión y la temperatura, a 1000 °C y 150-200 kbar el agua está completamente disociada en iones H_3O^+ y OH^- comportándose como una sal fundida (Rabenau, 1985). La constante de ionización del agua aumenta rápidamente con el aumento de la presión y temperatura promoviendo la hidrólisis y las velocidades de reacción.

5.7. Constante Dieléctrica

El agua ha sido ampliamente usada en la preparación de soluciones debido a su alta constante dieléctrica (78 a temperatura ambiente) que favorece la disolución de sales polares (Li et al., 2016). Sin embargo, este valor se mantiene solo en una pequeña región de temperaturas bajas y altas densidades, ya que tiende a disminuir con la temperatura y aumenta con la presión como se muestra en la Figura 2 (Rabenau, 1985; Li et al., 2016).

Específicamente, por debajo del punto crítico, la constante dieléctrica es fuertemente dependiente de la variación de temperatura disminuyendo conforme esta incrementa, sin embargo, por encima del punto crítico, la dependencia de la constante dieléctrica se inclina hacia la presión del sistema, de manera que a mayor presión la constante dieléctrica aumenta (Darr et al., 2017). Sobre este último punto, es importante mencionar que la variación en la presión produce cambios bruscos en la densidad en la región compresible, por lo que un aumento en la densidad se puede relacionar con aumento en la constante dieléctrica (Sahin, 2004). Los cambios que se generan en esta propiedad son drásticos, la constante dieléctrica puede llegar a disminuir hasta 2 por encima del punto crítico, esta disminución puede atribuirse a que las condiciones extremas

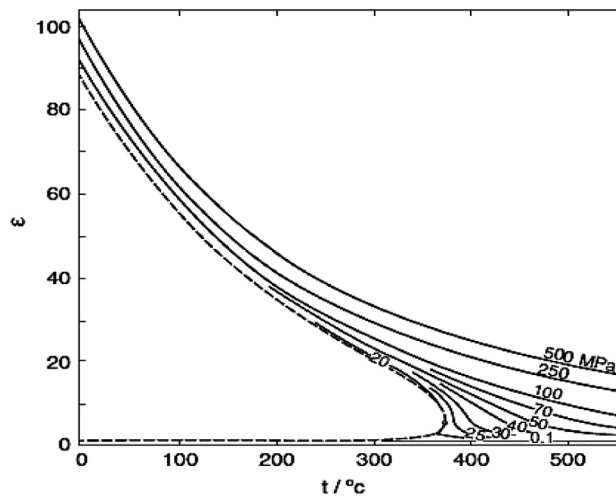


Figura 2. Variación de la constante dieléctrica del agua a diferentes condiciones de temperatura y presión (Li et al., 2016)

de reacción promueven la ruptura de enlaces de hidrogeno (Darr et al., 2017). Así, en condiciones de alta presión y temperatura(pero debajo del punto crítico) la disminución de la constante dieléctrica del agua afecta sus propiedades para actuar como disolvente por lo que los electrolitos que están completamente disociados en condiciones normales tenderán a asociarse con el aumento de temperatura, para un gran número de sustancias esta transición ocurre entre 200 y 500 °C (Rabenau, 1985).

5.8. Densidad

En la Figura 3 se muestra el comportamiento de la densidad del agua a diferentes condiciones de presión y temperatura, se puede observar una tendencia general de aumentar con la presión y disminuir con la temperatura (Rabenau, 1985). Sin embargo, por encima de la temperatura crítica, la disminución de la densidad es particularmente alta y fuertemente dependiente de la presión (Darr et al., 2017).

En un sistema hidrotermal la disminución de la densidad provoca a su vez que disminuya la viscosidad, la constante dieléctrica y por ende la solubilidad del material mientras que al mismo tiempo permite que el coeficiente de difusión aumente.

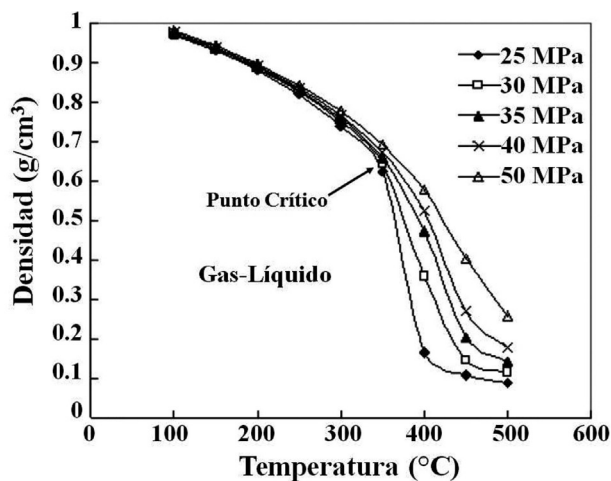


Figura 3. Diagrama temperatura-densidad del agua (Hayashi & Hakuta, 2010)

5.9. Solubilidad

En la síntesis hidrotérmal, las reacciones de los materiales de partida tienen lugar en el medio líquido por lo que es necesario que los precursores sean solubles, así mismo, el grado de solubilidad resulta determinante para llegar al punto de sobresaturación y posteriormente a la nucleación (Rabenau, 1985; Suvaci & Özel, 2020). La solubilidad está determinada en gran medida por las propiedades de los disolventes, principalmente el p H, densidad y constante dieléctrica, aunque también depende de la concentración del soluto (Adschiri et al, 2000; Li et al., 2016). Así, resulta importante considerar los cambios que ocurren en la solubilidad durante todo el proceso de reacción como consecuencia de las variaciones inducidas por el aumento de presión y temperatura en las variables (Suvaci y Özel, 2020). Para llevar a cabo la reacción es necesaria una solubilidad mínima de entre el 2 y 5 % para el componente menos soluble. Sin embargo, se puede recurrir al uso de mineralizantes, como ácidos o bases, que permitan aumentar la solubilidad a través de la formación de complejos (Rabenau, 1985).

5.10. Sobresaturación

La sobresaturación ocurre cuando en una solución se excede el límite de soluto que el medio puede disolver; aunque la síntesis hidrotérmal parte de una disolución insaturada, las condiciones de reacción (alta presión y temperatura) reducen la solubilidad del medio provocando la sobresaturación, lo que resulta en la formación de núcleos del producto cristalino. Es por lo anterior que la maximización de la sobresaturación promueve el incremento en la tasa de nucleación, lo que a su vez conlleva a la formación de nanopartículas más pequeñas (Li et al., 2016; Darr et al., 2017).

5.11. Viscosidad

Otra propiedad que se modifica en la síntesis hidrotérmal es la viscosidad, esta tiende a disminuir con el aumento de la temperatura y, como se mencionó anteriormente, con la disminución de la densidad. Los cambios también son drásticos, en condiciones de 500 °C y 100 bar, la viscosidad del agua es solo el 10 % de su viscosidad a condiciones normales (Rabenau, 1985). El grado de viscosidad influye fuertemente en la tasa de transferencia de masa por lo que a medida que

esta disminuye y permite mayor movilidad de moléculas e iones en la solución, aumentando así la difusividad y acelerando el crecimiento de los cristales (Sahin, 2004).

5.12. Difusividad

El coeficiente de difusividad se ve afectado principalmente por la densidad y la viscosidad, de manera que aumenta con la temperatura y disminuye con la presión (Rabenau, 1985).

Esta propiedad está relacionada con el transporte de masa por lo que un aumento en la difusividad significa que promueve la movilidad de moléculas y iones permitiéndoles migrar más rápido a otras zonas de la solución (Rabenau, 1985). En la síntesis hidrotermal, el aumento en la movilidad de iones y moléculas promueve la formación del producto cristalino, ya que, al momento de la disociación de los precursores, los iones pueden migrar rápidamente en la solución disminuyendo así la probabilidad de asociación y promoviendo la interacción con otros iones o moléculas que conllevan a la formación del compuesto deseado. Una vez iniciado el proceso de nucleación, la rápida movilidad de los iones y moléculas incrementa su posibilidad para reaccionar con los cristales ya formados por lo que la velocidad de crecimiento de los cristales es mayor. En condiciones supercríticas la difusividad aumenta en al menos un orden de magnitud en comparación con las condiciones normales, mientras que por debajo del punto crítico, la velocidad y el transporte de masa depende fuertemente de la temperatura, por lo que las variaciones en la presión no inducen cambios significativos.

5.13. Grado de Llenado

El grado de llenado del autoclave también tiene influencia importante en la síntesis hidrotermal, el cambio más evidente es quizá en la presión ya que esta dependerá, además de la temperatura, del volumen de solución que se agregue al reactor (Figura 4) (Suvaci & Özel, 2020).

Por otro lado, el grado de llenado también determina la fase (líquido o gaseoso) que predomina en el sistema a diferentes temperaturas por debajo del punto crítico. Como se muestra en la Figura 5, cuando el llenado es del 32 %, las dos

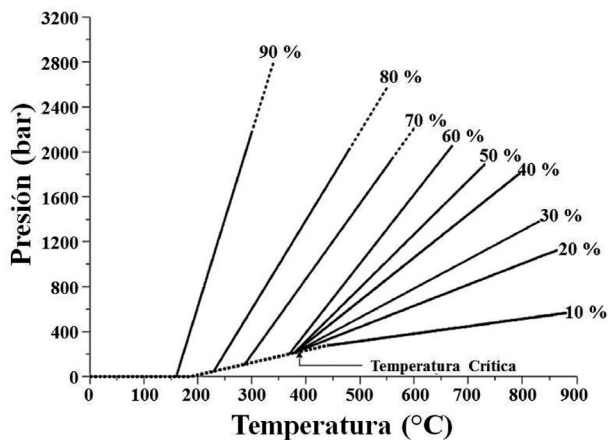


Figura 4. Presión del agua en función de la temperatura, con el factor de llenado (grado de llenado) del autoclave como parámetro (Walton, 2002)

fases se encuentran en equilibrio por lo que ningunapredomina, sin embargo, si el llenado es mayor a este porcentaje, conforme incremente la temperatura la fase líquida será cada vez mayor, mientras que con llenado menor al 32 %, el resultado se invierte por lo que al incrementar la temperatura la fase predominante es la

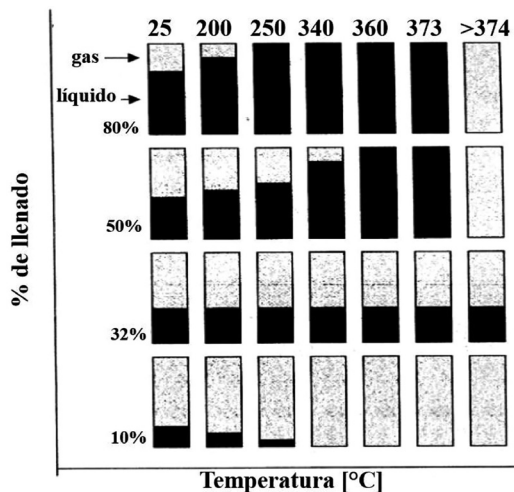


Figura 5. Fase predominante del agua a diferentes temperaturas en función del grado de llenado del autoclave (Sabin, 2004)

gaseosa, es importante hacer hincapié en que esto es válido solo en condiciones por debajo el punto crítico (Rabenau, 1985). En la práctica, el grado de llenado suele ser entre 50 y 80% con lo que se llega a presiones de entre 200 y 300 bar, los grados de llenados bajos se suelen usar en procesos de deshidratación (Rabenau, 1985).

5.14. Tiempo

El tiempo en una reacción puede variarse para controlar el tamaño de partícula, en reacciones hidrotermales a baja temperatura con tasas de crecimiento lentas se promueve la formación de cristales de alta calidad con baja concentración de defectos, por lo que el tiempo puede ser empleado como una variación para distintos tamaños de partícula (Sahin, 2004; Shan, Liu, Chen, Zhang, Cui, Hong et al., 2021).

6. Formación de Cristales

A grandes rasgos, la síntesis hidrotermal consiste en disolver los reactivos en un medio líquido para formar iones o grupos moleculares, luego al ser calentado, dentro del sistema se genera un gradiente de temperatura entre la parte inferior y la superior por lo que los iones o moléculas se transportan a la zona de baja temperatura donde se inicia la nucleación. Posteriormente los iones se absorben, descomponen y desorben en la interfaz de crecimiento para ser nuevamente absorbidos y cristalizar. Cuando los cristales alcanzan el tamaño suficiente, precipitan y continúan creciendo. La Figura 6 muestra un esquema general del proceso de formación de cristales en la síntesis hidrotermal.

La reacción total se puede dividir en tres fases: inducción, nucleación y crecimiento del cristal (Cundy & Cox, 2005).

6.1. Inducción

La fase de inducción se refiere al periodo en que tiene lugar la formación del compuesto, es decir, desde el inicio teórico de la reacción y hasta que aparece por primera vez el producto cristalino (Cundy & Cox, 2005).

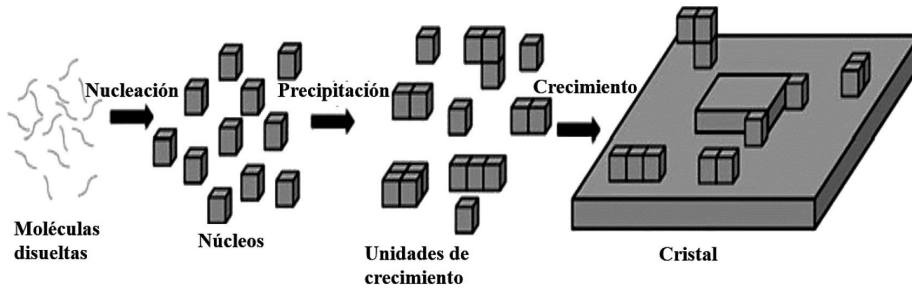


Figura 6. Esquema representativo del proceso de formación de cristales en la síntesis hidrotermal (Li et al., 2016)

6.2. Nucleación

La nucleación ocurre cuando la solubilidad del soluto excede su límite de solución, es decir cuando se llega a la sobresaturación (Li et al., 2016). A medida que aumenta la concentración de iones sin solubilizar aumenta también el número de núcleos y por tanto el tamaño de partículas disminuye (Suvaci & Özel, 2020).

6.3. Crecimiento

Una vez generados los núcleos comienza la etapa de crecimiento, es importante mencionar que, una vez iniciada esta etapa, el crecimiento ocurre sin discontinuidades, lo que sugiere que es en la etapa de inducción en donde se determina la forma en que crecerá el cristal (Cundy & Cox, 2005). Es importante mencionar que la tasa de crecimiento depende de la movilidad de los iones y por ende de la difusividad (Suvaci & Özel, 2020).

El crecimiento puede suceder de tres formas:

- **Deposición de los iones en los centros de nucleación**: Los iones son transportados a través de la solución hasta los centros de crecimiento donde dichas unidades se colocan y mueven a través de la superficie para finalmente fijarse en los sitios de crecimiento (Li et al., 2016; Darr et al., 2017).
- **Maduración de Ostwald (Ostwald Ripening)**: Cuando los núcleos son demasiado pequeños también son demasiado inestables por lo que tienden a disol-

verse aumentando el grado de saturación permitiendo la recristalización sobre unidades más grandes (Darr et al., 2017; Suvaci & Özel, 2020).

- Agregación: Los pequeños núcleos se agregan entre ellos para formar cristales de mayor tamaño (Darr et al., 2017).

Es por lo anterior que comprender los procesos fisicoquímicos que ocurren en la solución acuosa durante la reacción hidrotermal es determinante para poder adecuar las condiciones de síntesis y propiciar la generación de cristales con características específicas (Lencka & Riman, 1993; Suchanek & Riman, 2006). Cabe señalar que en la síntesis hidrotermal suave ($T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) las condiciones de reacción son sensibles a la variación de la temperatura, mientras que los efectos de la presión se hacen importantes solo cuando se superan los 1000 bar y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Li et al., 2016).

Como ejemplos prácticos de los conceptos desarrollados anteriormente, se describen la síntesis de ZnS, y Fe_3O_4 , obtenidos en nuestro grupo de investigación utilizando el método hidrotermal, donde se observa el efecto significativo que tienen parámetros como la temperatura, agente surfactante y tiempo de reacción, sobre las características de los productos obtenidos.

7. Ejemplos de la Aplicación de la Síntesis Hidrotermal para el Estudio de Diferentes Materiales

7.1. Síntesis Hidrotermal de ZnS a Diferentes Temperaturas

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material semiconductor que forma parte de los denominados calcogenuros metálicos, puede cristalizar en fase wurtzita (estructura hexagonal) o en fase blenda (estructura FCC), siendo esta última la fase más estable a condiciones ambientales. La energía de banda prohibida de este material depende de la fase cristalina siendo 3.54 eV para blenda y 3.91 eV para wurtzita (Mehta, 2006; Esakkiammal, Malathi, Ujjal & Balaprasad, 2018; Kaur, Kaur, Singh & Rawat, 2016). Las propiedades semiconductoras del ZnS han sido aprovechadas en diversas áreas, principalmente en optoelectrónica (Yong, Gui, Xiao & Wei, 2006; Subhjit & Soumitra, 2008; Jinyun, Zheng, Yong, Fanli, Tao & Jinhuai, 2009; Tran, Le, Ta & Nguyen, 2009; Qiwen, Dandan, Yi, Zhijun, Guoping & Jianrong, 2013). En años recientes ha surgido especial interés por

controlar las características de las nanoestructuras de ZnS debido a la sensibilidad que presentan sus propiedades con la variación de forma, tamaño, defectos, entre otros. Se han realizado diversos estudios sobre la relación estructura- propiedad de estos materiales con el fin de poder modular sus propiedades para obtener materiales optimizados (Mehta, 2006).

En la Tabla 1 se muestra una revisión de algunas de las investigaciones realizadas del ZnS por métodos hidrotermales, es clara la diversidad de morfologías y tamaños que se pueden obtener cambiando parámetros fácilmente modificables de la síntesis como la elección de precursores, solvente, tiempo y temperatura de reacción, además este método permite obtener la fase wurtzita, la cual se obtiene partir de 1020°C en condiciones no hidrotermales (Yong et al., 2006; Subhajt & Soumitra, 2008). Se puede notar que para obtener esta fase se requieren condiciones de al menos 170 °C y 12 horas (Zhao & Zhang, 2012; Subhajt, Soumitra & Subhadra, 2006), además de que su obtención suele estar acompañada del uso de disolventes no acuosos; mientras que la fase blenda se obtiene en condiciones más suaves como en el trabajo realizado por Kamal, Satyajit & Paresh (2018) quienes obtuvieron nanopartículas en un medio acuoso a 150 °C por solo una hora.

El objetivo de este estudio fue estudiar morfológica y estructuralmente los productos de la síntesis hidrotermal de ZnS a diferentes temperaturas (120, 140, 160 y 180 °C) a fin de conocer el efecto de la variación de la temperatura sobre los productos de la síntesis.

7.1.1. Metodología

La reacción se llevó a cabo usando tioacetamida, acetato de zinc, hidróxido de amonio y agua. En primer lugar se prepararon soluciones de 10 ml de tioacetamida 6 mM y 10 ml de acetato de zinc 6 mM usando agua desionizada; la solución de tioacetamida se agregó a la solución de acetato de zinc mediante goteo y se dejó en agitación magnética por 10 min, luego se agregaron 10 ml de agua desionizada y nuevamente se dejó en agitación 30 min; posteriormente se agregó hidróxido de amonio mediante goteo hasta llegar a un p H de 11, la solución se llevó a 42 ml en agua desionizada y se dejó en agitación por 20 min. Finalmente, la solución resultante se transfirió a un vaso de teflón que fue colocado dentro del reactor, el sistema se calentó durante 24 h a 120, 140, 160 y 180 °C. Transcu-

Precusores	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Fase cristalina	Morfología	Tamaño	Referencia
Cloruro de zinc Azufre	Trietilamina	180	60	B	NP y NE	10nm (NP) 100nm (NE)	Yue, Qing, Xun & Yadong, 2004
Dietilditio- carbamato de zinc	Hidrazina	150	3	B,W	NP y NR	6nm (NP) 30nm (NR)	Yong et al., 2006
Nitrato de zinc Tiourea	Etilenglicol	200	12	W	NP y NR	---	Subhajt, Soumitra & Subhadra, 2006
Nitrato de zinc Tiourea	Etilendiamina	200	12	W	NR	---	
Nitrato de zinc Tiourea	Etilenglicol/ agua	230	12	W	NP	8nm	Kar, Bismas, Chaudhuri & Nambissan, 2007
Nitrato de zinc Tiourea	Etilendiamina/ agua	200	12	W	NR	12-25nm	
Zinc Tiourea	Agua	200	60	B	NT	50-70nm (d) 400-500nm (l)	Yun, Qing & Yaping, 2007
Cloruro de zinc Tiourea	Hidrazina	180	30	W	NC	15nm (d) 10-150nm (a) 5-8µm (l)	Lanlan, Jin, Shenglin, Haibo, Yonchun & Yitai, 2007
Sulfato de zinc Sulfuro de sodio	Agua	220	12	B	NP	13-28 nm	Tran et al., 2009
Cloruro de zinc Tiourea	Trietilentetra- mina	180	16	W	NC	20-30nm (d) 2µm (l)	Jinyun et al., 2009

Precursores	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Fase cristalina	Morfología	Tamaño	Referencia
Nitrato de zinc Tiourea	Etilendiamina/ agua	170	16	W	NC	10nm (d) 500 nm(l) 2µm (M E) (d)	Zhao & Zhang, 2012
Acetato de zinc Tiourea	Trimetilamonio	200	12	W	NC	5-10µm	Zafar, Kimleang, Xianjie & Magnus, 2013
Acetato de zinc Sulfuro de sodio	Agua	220	12	W	Nanocintas	400nm (l) 5-10nm (a)	Arup, Chandra & Pathik, 2014
Zinc Azufre	Agua	230	12	B, W	NE	10-90 nm	Gang, Baibiao, Zhuje, Zaizhu, Zeyan, Ying et al., 2015
Acetato de zinc Sulfuro de sodio	Agua	150	1	B	NP	20nm	Kamal, Li, Satyajit & Paresh, 2018
Acetato de zinc Tioacetamida	Agua	180	22	B	NP	68nm	Chaoyu, Haolong, Maxim, Tengfei, Jiawei, Huamin et al., 2018
Acetato de zinc Sulfuro de Sodio	Agua	150	12	B	NE	20nm	Hong, Yeo, Paik, Cho, Jeong Yun et al. 2018

Nota: N-nano, M-micro, E-esferas, H-hojas, F-flores, P-partículas, R-rodillos, L-láminas, T-tubos, C-cables, B-fase blenda, W-fase wurtzita, d- diámetro, l-largo, a-ancho.

Tabla 1. Comparación de los resultados obtenidos y las condiciones empleadas para distintas síntesis de ZnS por métodos hidrotermales y solvotermales

rrido el tiempo, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, el precipitado sólido obtenido se lavó con agua desionizada y etanol y se dejó secar a 60 °C por 1 día; en la Figura 7 se muestran fotografías de las diferentes etapas de la reacción. El producto obtenido se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM), Difracción de electrones de área selecta (SAED) y Espectroscopías de dispersión de energía de Rayos X (EDS) e infrarroja (IR). Las muestras obtenidas a 120 °C, 140 °C, 160 °C y 180 °C, se etiquetaron como ZnS120, ZnS140, ZnS160 y ZnS180 respectivamente.

7.1.2. *Cristalinidad*

La cristalinidad del material fue estudiada mediante DRX, SAED y HRTEM, los cuales fueron indexados con base a las tarjetas JCPDS No. 80-0020 (Blenda) y JCPDS No. 36-1450 (Wurtzita); Los análisis por DRX demostraron la formación del material en fase blenda con algunas trazas de wurtzita, en los difractogramas es claro notar una tendencia en las señales a hacerse más intensas y definas conforme aumenta la temperatura.

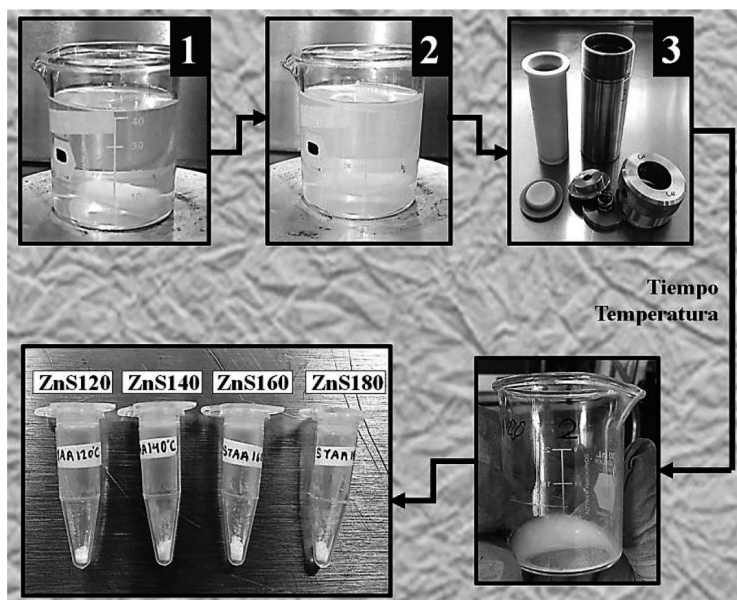


Figura 7. Fotografías de la síntesis hidrotérmica del ZnS

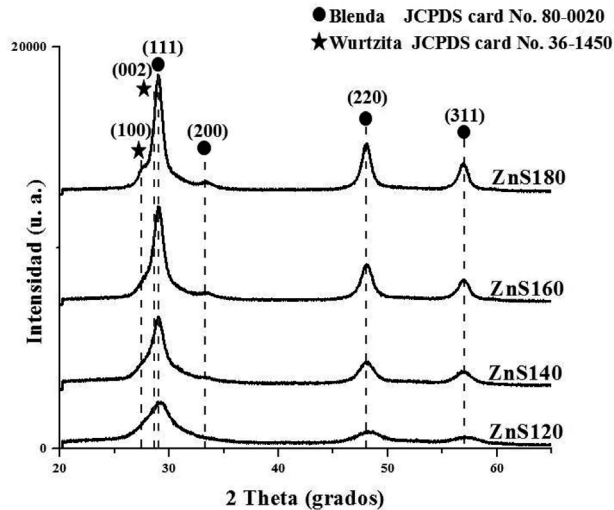


Figura 8. Difractogramas de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

En la Figura 9 se muestran las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de alta resolución (HRTEM) y los patrones SAED de cada muestra.

En las micrografías HRTEM se observa claramente el arreglo cristalino de los átomos, las distancias interplanares observadas corresponden a las de las fases blenda (3.09 y 3.08 Å) y wurtzita (2.98 y 3 Å), mientras que los patrones SAED muestran la formación de anillos por los electrones difractados, estos corresponden a las reflexiones asociadas con los planos (111), (220) y (311) de la fase blenda; un punto destacable es que los anillos se vuelven más definidos conforme la temperatura de síntesis aumenta. Así se puede confirmar la formación del material policristalino en fase blenda con trazas de wurtzita, estas trazas pudieron formarse al principio de la nucleación cuando el sistema alcanzó su punto máximo de saturación y difusividad, posteriormente cuando el estado energético bajó, la formación de la fase blenda fue predominante por ser más estable en condiciones menos energéticas.

Por otro lado el aumento en la intensidad de las señales de DRX y la definición de los anillos de SAED al incrementar la temperatura, están relacionados con un aumento en la cristalinidad del material, esto debido a que un mayor ordenamiento entre los átomos provoca que más electrones se difracten con el mismo ángulo y por tanto la señal observada se ve más definida e intensa, por lo que se puede concluir que la temperatura promueve la cristalinidad, esto podría ser consecuen-

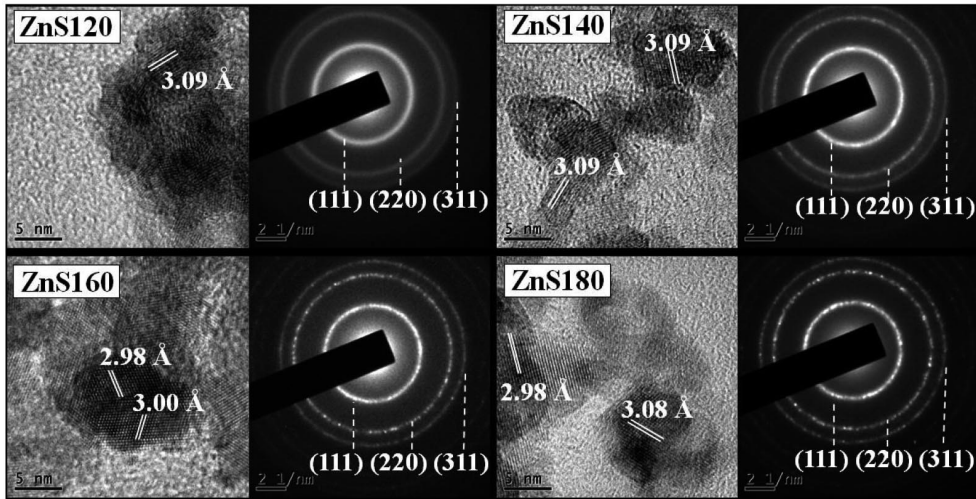


Figura 9. Micrografías HRTEM y patrones SAED de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

ciademayor grado de sobresaturación y difusividad al aumentar la temperatura. Otro punto que considerar en los difractogramas es el cambio en el FWHM de las señales que se ve reducido al incrementar la temperatura, lo que se traduciría en la obtención de cristales más grandes debido a un incremento en la tasa de transporte de masa por la temperatura. Los resultados de la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de cristalita confirmaron el aumento de tamaño con la temperatura (Monshi, Reza & Reza, 2012).

Muestra	FWHM	Tamaño de Cristalina
ZnS120	2.575°	3.18 nm
ZnS140	1.434°	5.71 nm
ZnS160	1.14°	7.19 nm
ZnS180	0.966°	8.48 nm

Tabla 2. Valores del FWHM y tamaño de cristalita de ZnS calculado con la ecuación de Scherrer. Los datos corresponden a la señal del plano (111)

7.1.3. Forma y tamaño

En la Figura 10 se observan las micrografías obtenidas por TEM, en las cuales se observó la presencia de estructuras con forma cuasiesférica parcialmente aglomeradas, en la Tabla 3 se indica el tamaño radial promedio (radio mayor) de las

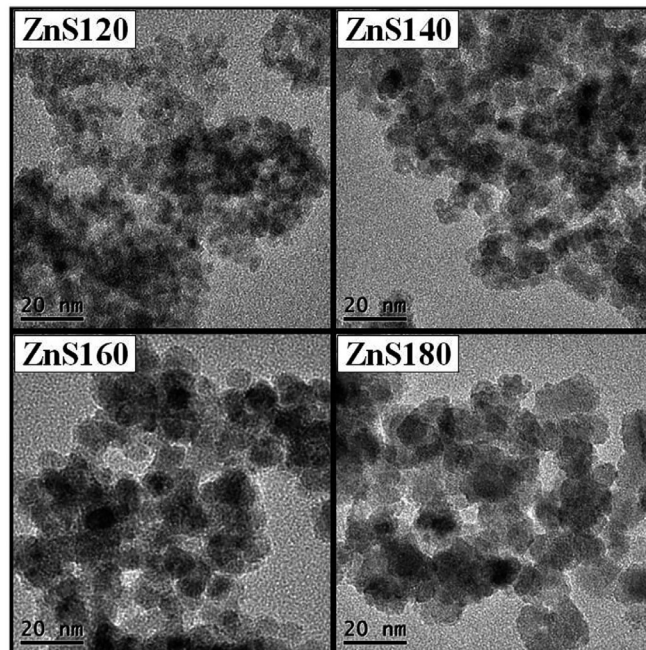


Figura 10. Micrografías TEM de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

Muestra	Tamaño Promedio (nm)	Desviación Estándar (nm)
ZnS120	2.62	1.34
ZnS140	6.42	2.09
ZnS160	9.37	3.43
ZnS180	12.72	3.09

Tabla 3. Tamaño promedio de las nanopartículas de ZnS a diferentes temperaturas

nanopartículas de cada muestra; es claro notar que el tamaño promedio aumenta aproximadamente 3 nm cuando la temperatura de síntesis es 20° mayor.

Es importante notar que los tamaños de partícula obtenidos a partir de las mediciones con TEM en cada sistema son mayores que los tamaños de cristalita calculados a partir de los patrones de DRX, esto sugiere que las nanopartículas son policristalinas. Así se puede deducir que el aumento de la temperatura incrementó la difusividad y con ello la velocidad de crecimiento de las estructuras dando nanopartículas y cristalitas más grandes, y que, por otro lado, el crecimiento se realizó de dos maneras, la formación de cristalita por deposición de iones en la superficie, y la formación de nanopartículas por la agregación de cristales pequeños.

7.1.4. Composición

Los análisis de EDS (Figura 11) confirmaron la presencia de azufre y zinc en las muestras con porcentajes atómicos similares entre sí (Tabla 4), lo que es congruente con la relación atómica 1:1 Zn:S del ZnS.

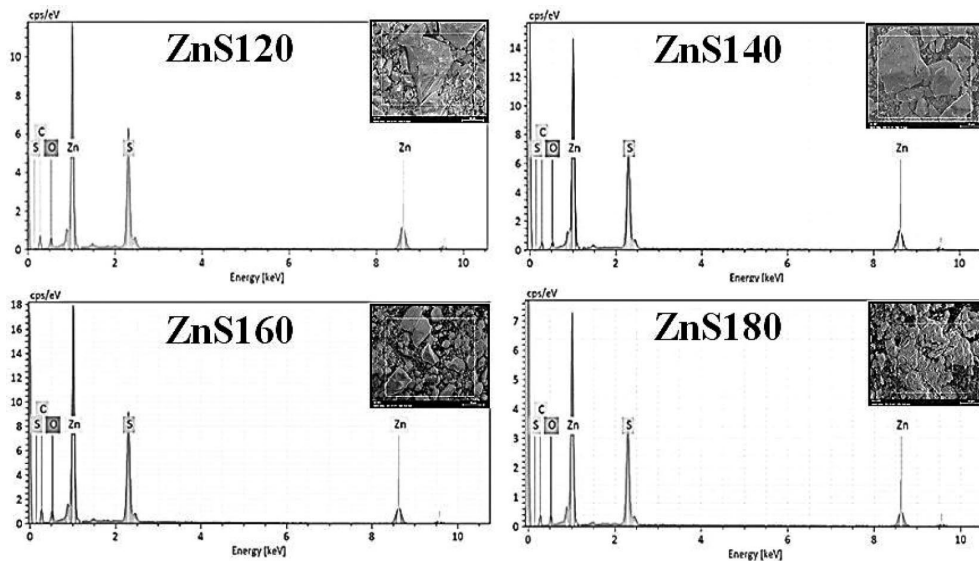


Figura 11. Espectros EDS de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

Muestra	% Atómico		Relación Atómica S:Zn
	S	Zn	
ZnS 120	48.55	51.44	1 : 1.05
ZnS 140	49.13	50.86	1 : 1.03
ZnS 160	47.58	52.41	1 : 1.10
ZnS 180	48.21	51.78	1 : 1.07

Tabla 4. Porcentaje en peso y atómico de zinc y azufre en las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

Por otro lado, en los espectros de IR (Figura 12) se pudo observar la vibración del enlace Zn-S con lo que se confirma la formación del compuesto, además se pudieron observar otras bandas correspondientes a la vibración de los enlaces del subproducto (cetena).

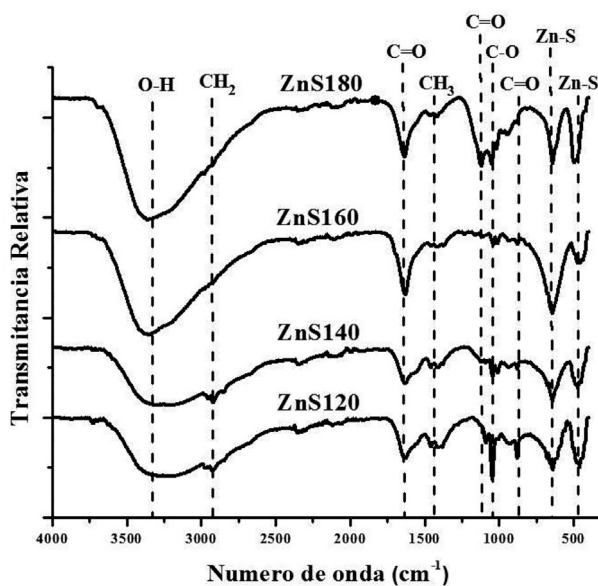


Figura 12. Espectros IR de las muestras de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas

Considerando el posible mecanismo de formación del ZnS, es probable que la descomposición de la tioacetamida condujera a la formación de ácido acético, el cual en las condiciones de alta presión y temperatura se descompuso para formar cetena, luego de la síntesis y con el regreso a las condiciones normales, la cetena podría haber reaccionado con el agua para llegar a la formación de ácido propanoico. En esta síntesis el hidróxido de amonio se usó como mineralizante para promover la hidrólisis de la tioacetamida. En la Figura 12 de los espectros IR se señalan las bandas que corresponden y concuerdan con los diferentes enlaces del ácido propanoico de la Figura 13.

Ya que no se usaron surfactantes para prevenir la aglomeración, en este caso las moléculas de ácido propanoico podrían haber tomado el papel de estabilizadores de superficie siendo su grupo carboxilo atraído por la carga superficial de las nanopartículas como se muestra en la Figura 14.

7.2. Síntesis Hidrotermal de Nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4) variando la Temperatura y el Agente Protector.

El Fe_3O_4 (magnetita) destaca entre los óxidos de hierro por sus propiedades magnéticas, se trata de un sistema cúbico centrado en las caras con una estructura de espinela inversa, uno de los retos al momento de sintetizar este material es evitar su oxidación y con ello su transición a otras fases cristalinas de óxido de hierro, por lo que se suelen usar agentes tensioactivos que cubran la estructura

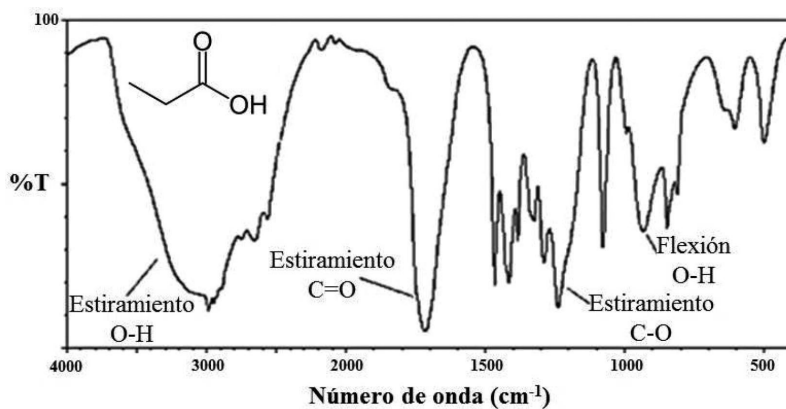


Figura 13. Espectro de infrarrojo del ácido propanoico (Elizalde, 2016)

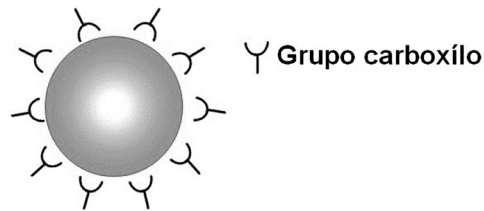


Figura 14. Esquema representativo del estado de las nanopartículas

protegiéndola de la oxidación (Han, Zhao, Deng & Hu, 2012; Byrappa, Vicas, Dhanaraj, Namratha, Keethana, Dey et al, 2016; Attallah, Girgis & Abdel, 2016).

Como se ha mencionado anteriormente, las características de un material como morfología, tamaño o fase cristalina resultan determinantes para sus propiedades, especialmente en el régimen nanométrico, por lo que resulta esencial (Byrappa et al., 2016).

En la Tabla 5 se presenta un compendio de los principales métodos para obtener magnetita con dimensiones en el rango nano- y micrométrico, si bien en general se alcanza una buena distribución de tamaño, las morfologías que se obtienen son diferentes, a pesar de que la temperatura es la única variable durante la síntesis.

Como se puede ver en la Tabla 5 muchos de los estudios se han centrado en el estudio de la variación de la naturaleza y concentración de aditivos como el hidróxido de tetrametilamonio (TM AH) o el ácido nicotínico (AN), manteniendo como parámetros fijos el tiempo de reacción y temperatura. En estos trabajos es común el uso de agentes tensioactivos para orientar la forma y tamaño, el cual puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta decenas de micras, también se suele obtener mezcla de morfologías en una misma muestra.

7.2.1. Metodología

En nuestro grupo de investigación; Torres-Gómez, Nava, Argueta-Figueroa, García-Contreras, Baeza-Barrera y Vilchis-Nestor (2019), se reportó que es posible controlar la morfología (esferas, octaedros y cubos); utilizando polietilenglicol como agente surfactante e hidrazina como agente reductor, variando

Precusores	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Morfología	Tamaño (nm)	Referencia
Cloruro férrico hexahidratado Hidróxido de sodio D-Glucosa	160	16	NP	375	Keerthana, Namratha, Byrappa & Yathirajan, 2015
	1.4 ml TMAH	5 min		2.71	
	1.4 ml TMAH	10 min		3.73	
Sulfato ferroso heptahidratado Dimetilsulfóxido Ácido oléico	140	30 min	NP	5.6	Ahmadi, Masoudi, Madaah Hosseini & Gu, 2013
Hidróxido de tetrametilamonio (TMAH)	1.4 ml TMAH	1		6.34	
	1.4 ml TMAH	2		6.83	
	1 ml TMAH	1		13.88	
	2 ml TMAH	1		4.13	
D-glucosa Hidroxido de sodio	180	4	NP	---	Byrappa et al., 2016
Extracto de neem Hidroxido de sodio	180	4	NP	---	
Cloruro férrico	0 g (AN)	90	NR	270 (l) 20 (d)	
Sulfato ferroso Ácido nicotínico (AN)	1 g (AN)		NR	300 (l) 30 (d)	Attallah et al., 2016
	2.5 g (AN)		NR	350 (l) 40 (d)	

Precursores	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Morfología	Tamaño (nm)	Referencia	
Tetrahidrato de cloruro ferroso Hidróxido de sodio	Ácido picolínico	200	6h	PD	>1 μm	Sato, Kobayashi, Kato, Miyazaki & Kakihana, 2014
	Ácido nicotínico			Cuasi-OC		
	Ácido glicólico			OC, PD		
	Ácido cítrico			OC		
	Piridina			PD		
	Ausencia			Cuasi-OC		
Cloruro férrico hexahidratado citrato trisódico Amoniacó	200	24	ME	2-3 μm	Han et al., 2012	
Ferrocianuro de potasio Hidróxido de sodio 0.1 M	160	48	L de NP	28 (NP)	Hu,	
Ferrocianuro de potasio Hidróxido de sodio 1 M	160	48	PD	>10 μm		

Nota: N-nano, M -micro, P-partículas, L-láminas, OC-octaedros, PD- poliedros, E-esfera, R- Rodillos, d-diámetro y l-largo.

Tabla 5. Comparación de los resultados obtenidos y las condiciones empleadas para distintas síntesis de Fe₃O₄ por métodos hidrotermales

solo la temperatura de reacción (140, 160 y 180 °C). Continuando con esta línea de investigación se realizó la síntesis de nanoestructuras de Fe₃O₄, variando la temperatura (140 y 180 °C) y el agente surfactante analizando los cambios en la morfología obtenida.

Las nanoestructuras de magnetita se prepararon utilizando la metodología reportada por Torres-Gómez et al. (2019), con algunas modificaciones (cambio de surfactante). Se prepara una solución homogénea en etanol:agua (1:1), de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (28 mM) y surfactante (0.3 mM) [polietilencol, PEG; polivinilpirrolidona, PVP; Dioctilsulfosuccinato de sodio, OAT; Dodecilsulfato de sodio, SDS y Bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB], se agrega el agente reductor gota a gota ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), se mantiene con agitación magnética y burbujeo de nitrógeno, posteriormente la disolución se transfiere a un autoclave de teflón con cubierta de acero inoxidable. Una vez sellado el autoclave, el sistema de reacción se somete a calentamiento variando la temperatura de reacción (140 y 180 °C) durante 24 horas, en estufa de calentamiento. Terminada la reacción, se recupera el producto con un imán, se lava y seca a vacío, para su posterior caracterización. La caracterización se lleva a cabo mediante Espectroscopia Raman (Rm), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Dispersiva de Energía de Rayos X (EDS) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

En la Figura 15 se muestran fotografías de manera esquemática la síntesis de las nanopartículas de magnetita, (1) y (2) representan la solución de los precursores, (3) los autoclaves utilizados para la reacción hidrotermal; (A, B y C) como se obtienen los productos después de terminado el tiempo de reacción.

7.2.2. *Composición y Cristalinidad*

La espectroscopia Raman es una herramienta muy eficiente para diferenciar la fase óxido de hierro que se genera de manera rápida y precisa, ya que con otras técnicas de caracterización como DRX resulta complejo diferenciar entre algunas fases, debido a que las reflexiones cristalinas entre la magnetita y la maghemita son parecidas. (Torres-Gómez et al., 2019).

Uno de los aspectos importantes que se debe de considerar al adquirir los espectros de Raman de las nanopartículas de magnetita, es la potencia del láser; la muestra puede calentarse ocasionando la oxidación de la muestra, por lo que pueden aparecer algunos picos correspondientes a la hematita. En la Figura 16 se muestran los espectros de las muestras que se sintetizaron con los diferentes surfactantes a la temperatura de 180 °C.

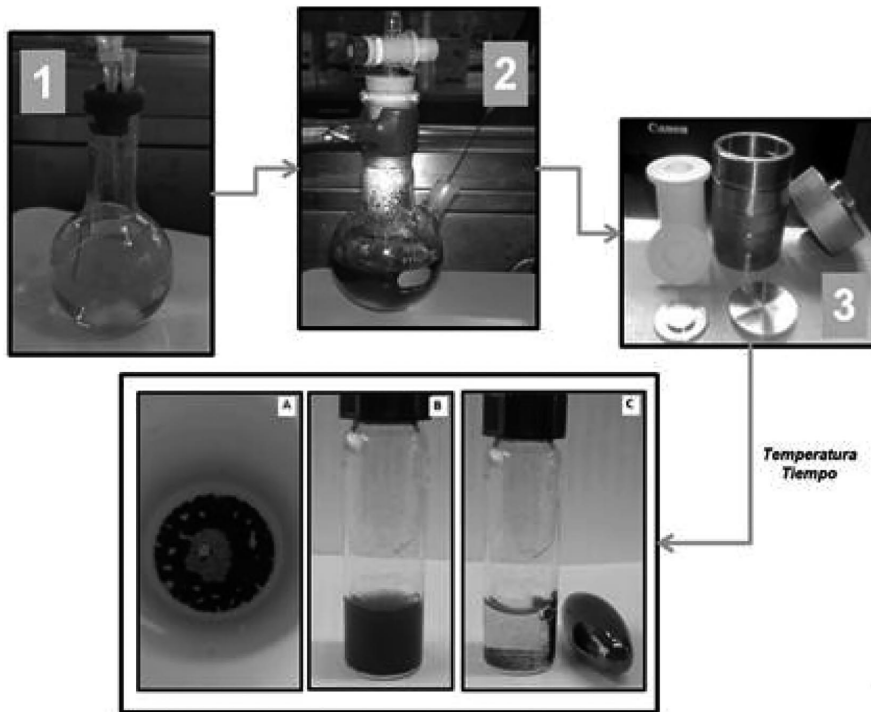


Figura 15. Fotografías de la reacción

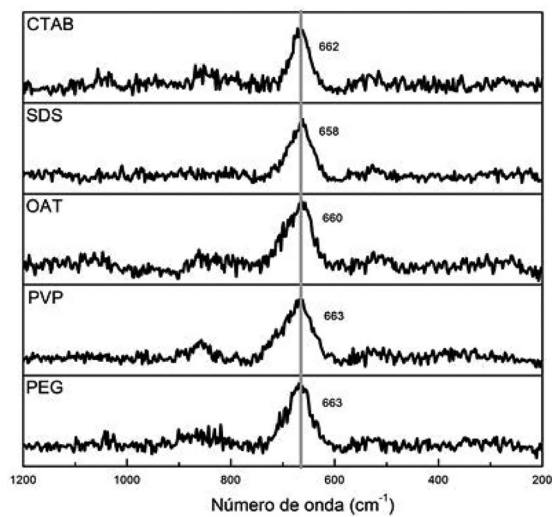


Figura 16. Espectros Raman de las nanoestructuras obtenidas con los diferentes surfactantes a 180 °C

El análisis de los espectros basados en la estructura de espinela de la magnetita, se observa para las muestras que la banda más intensa se encuentra centrada entre 658 y 667 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno a lo largo de los enlaces Fe-O en los sitios tetraédricos de la molécula (A_{1g}); el desplazamiento de esta banda es atribuida al surfactante que protege la superficie de la nanopartícula; adicionalmente, se observó que la banda alrededor de 540 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento asimétrico (T_{2G}), se encuentra poco definida y con intensidad muy baja, fenómenos que están relacionados de igual manera al surfactante presente. (Torres-Gómez et al., 2019).

7.2.3. *Forma y Tamaño*

En la Figura 17, se observan las micrografías de TEM de las muestras obtenidas con las diferentes condiciones de síntesis. Uno de los resultados más significativos que se pueden observar es que conforme se aumenta la temperatura el tamaño de las nanopartículas aumenta, esto es debido a que al aumentar la temperatura el movimiento de las partículas en la solución de los precursores aumenta y favorece la nucleación entre las partículas, generando tamaños mayores.

Relacionando las variables temperatura/surfactante no se observa un cambio significativo, a excepción de cuando se utiliza el PEG, donde se puede observar de manera clara un cambio y homogeneidad en la forma; a 140 °C la morfología predominante es de octaedros y a 180 °C de cubos. Se podría suponer que al utilizar surfactantes con características diferentes favorecerían el crecimiento preferencial de alguna de las caras expuestas de las nanopartículas, pero es necesario realizar estudios más detallados donde se pueda evaluar la interacción de estos agentes protectores y la superficie de las partículas.

8. Conclusiones

A grandes rasgos, el tamaño y pureza del material se pueden controlar variando diferentes parámetros como la temperatura, concentración, el tiempo de reacción y la agitación; de ellos, la temperatura es uno de los parámetros que más se estudia ya que es fácilmente manipulable y permite obtener una gran variedad de resultados. Esta gran ventaja puede atribuirse a que dichas variaciones provocan cambios significativos en otros parámetros de la reacción lo que conduce a la for-

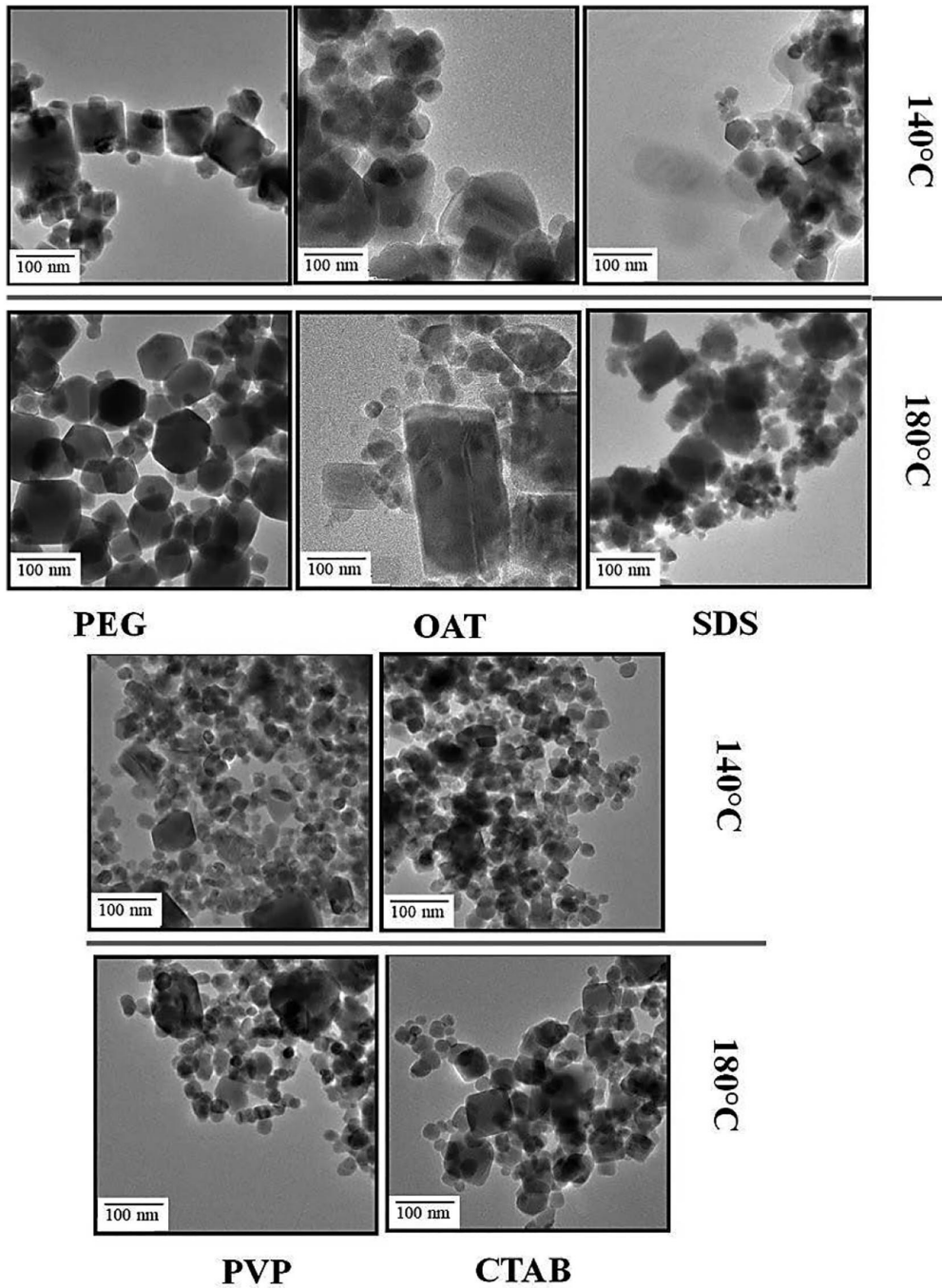


Figura 17. Micrografías de TEM, de las nanopartículas obtenidas a las diferentes temperaturas de reacción (140 y 180 °C) y diferentes surfactantes

mación de distintos materiales; de manera general, entre los cambios observados por la variación de la temperatura en un sistema hidrotermal se ha determinado que el aumento de la temperatura provoca disminución en la constante dieléctrica y en la solubilidad, lo que conduce a condiciones de sobresaturación; ahorabien, entre mayor es el grado de sobresaturación, mayor será la cantidad de centros de nucleación generados y una menor cantidad de iones se usarán para el crecimiento de los cristales, por lo que las partículas serán de tamaño más pequeño, por otro lado el aumento de la temperatura provoca un aumento en la difusividad y disminución en la viscosidad y densidad, lo que conlleva a mayor velocidad de reacción y crecimientos de cristal más rápidos. En cuanto a la morfología, esta puede controlarse con el uso de agentes tensioactivos capaces de absorberse en caras cristalográficas específicas, sin embargo, resulta importante considerar que la función de los aditivos, mineralizantes y disolventes no es específica que estos pueden actuar de distintas maneras, por ejemplo, los aditivos también pueden funcionar como solventes.

Referencias

- Adschiri, T., Hakuta, Y., & Arai, K. (2000). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(12), 4901-4907. <https://doi.org/10.1021/ie0003279>
- Ahmadi, R., asoudi, A., Madaah Hosseini, H. R., & Gu, N. (2013). Kinetics of magnetite nanoparticles Formation in a one-step low temperature hydrothermal process. *Ceramics International*, 39(5), 4999-5005. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.097>
- Arup, K. K., Chandra, S. T., & Pathik, K. (2014). Morphology controlled synthesis of wurtzite ZnS nanostructures through simple hydrothermal method and observation of white light emission from ZnO obtained by annealing the synthesized ZnS nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*, 2(21), 4338-4346. <https://doi.org/10.1039/C4TC00091A>
- Attallah, O. A., Girgis, E., & Abdel, M. M. S. A. (2016). Synthesis of non-aggregated nicotinic acid coated magnetite nanorods via hydrothermal technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 399, 58-63. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.059>

- Byrappa, S., Vicas, C. S., Dhanaraj, N., Namratha, K., Keerthana, S. D., Dey, R. et al. (2016). Hydrothermal growth of fine magnetite and ferrite crystals. *Journal of Crystal Growth*, 452, 111-116. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.10.027>
- Chaoyu, L., Haohong, C., Maxim, I., Tengfei, X., Jiawei, D., Huamin, K. et al. (2018). Large-scale hydrothermal synthesis and optical properties of Cr²⁺:ZnS Nanocrystals. *Ceramics International*, 44(11), 13169-13175. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.141>
- Chen, D., Jiao, X., y Cheng, G. (1999). Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications*, 113(6), 363-366. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00472-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00472-X)
- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1-2), 178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>
- Darr, J. A., Zhang, J., Akwana, N. M., & Weng, X. (2017). Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. *Chemical Reviews*, 117(17), 11125-11238. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00417>
- Elizalde, G. P. (2016). *Manual de experimentos de química orgánica*. Universidad Nacional Autónoma de México (1407), 139.
- Esakkiammal, A., Malathi, A., Ujjal, K. S., & Balaprasad, A. (2018). Honey Mediated Green Synthesis of Photoluminescent ZnS Nano/Micro Particles. *Research in C Medical & Engineering Sciences*, 3(2), 214-219. <https://doi.org/10.31031/RMES.2018.03.000559>
- Feigelson, S. R. (2004). *50 years Progress in Crystal Growth*. Amsterdam: Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.01.042>
- Gang, W., Baibiao, H., Zhujie, L., Zaizhu, L., Zeyan, W., Ying, D. et al. (2015). Synthesis and characterization of ZnS with controlled amount of S vacancies for photocatalytic H₂ production under visible light. *Scientific Reports*, 5(1), 7. <https://doi.org/10.1038/srep08544>

- Han, C., Zhao, D., Deng, C., & Hu, K. (2012). A facile hydrothermal synthesis of porous magnetite microspheres. *Materials Letters*, 70, 70-72. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.115>
- Hayashi, H., & Hakuta, Y. (2010). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials*, 3(7), 3794-3817. <https://doi.org/10.3390/ma3073794>
- Hong, Y., Yeo, S., Paik, J., Cho, J., Jeong, Y., Yun, J. et al. (2018). Effects of heat treatment of ZnS Nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis on microstructure and optical properties in Spark Plasma Sintering (SPS). *Informatics, Electronics and Microsystems: TechConnect Briefs*, 4, 193-196.
- Jinyun, L., Zheng, G., Yong, J., Fanli, M., Tao, L., & Jinhui, L. (2009). Triethylenetetramine(TETA) assisted synthesis, dynamic growth mechanism, and photoluminescence properties of radial single crystalline ZnS nanowire bundles. *Journal of Crystal Growth*, 311(5), 1423-1429. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.12.055>
- Kamal, B., Li, C., Satyajit, S., & Paresh, C. J. (2018). Investigation of Structural and Electrical properties of ZnS and Mn doped ZnS nanoparticle. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 6321-6328. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.241>
- Kar, S., Bismas, S., Chaudhuri, S., & Nambissan, P. M. G. (2007). Substitution-induced structural transformation in Mn-doped ZnS nanorods studied by positron annihilation spectroscopy. *Nanotechnology*, 18(22), 7. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/22/225606>
- Kaur, N., Kaur, S., Singh, J., & Rawat, M. (2016). A Review on Zinc Sulphide Nanoparticles: From Synthesis, Properties to Applications. *Journal of Bioelectronics and Nanotechnology*, 1(1), 5. <https://doi.org/10.13188/2475-224X.1000006>
- Keerthana, D. S., Namratha, K., Byrappa, K., & Yathirajan, H. S. (2015). Facile one-step fabrication of magnetite particles under mild hydrothermal conditions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378, 551-557. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.176>

- Lanlan, C., Jin, D., Shenglin, X., Haibo, L., Yongchun, Z., & Yitai, Q. (2007). Synthesis of Wurtzite ZnS Nanowire Bundles Using a Solvothermal Technique. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(34), 12658-12662. <https://doi.org/10.1021/jp073009x>
- Lencka, M. M., & Riman, R. E. (1993). Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Chemistry of Materials*, 5(1), 61-71. <https://doi.org/10.1021/cm00025a014>
- Li, J., Wu, Q., & Wu, J. (2016). Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. *Handbook of Nanoparticles*. Aliofkhaezrai, M. (Ed.). Springer International Publishing, 1-28. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15338-4_17
- Mehta, N. (2006). Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics: A Review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 65(10), 777-786.
- Morey, W. G. (1953). Hydrothermal Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 36(9), 279-285. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12883.x>
- Monshi, A., Reza F. M., & Reza M. M. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(3), 154-160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
- Qiwen, P., Dandan, Y., Yi, Z., Zhijun, M., Guoping, D., & Jianrong, Q. (2013). Facile hydrothermal synthesis of Mn doped ZnS nanocrystals and luminescence properties investigations. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 300-304. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.061>
- Rabenau, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12), 1026-1040. <https://doi.org/10.1002/anie.198510261>
- Sahin, A. (2004). *Síntesis hidrotérmica y caracterización de óxidos de metales de transición*. Tesis de maestría. Turquía: Institute of Technology İzmir.

- Sato, J., Kobayashi, M., Kato, H., Miyazaki, T., & Kakihana, M. (2014). Hydrothermalsynthesis of magnetite particles with uncommon crystal facets. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(3), 258-262. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.05.008>
- Shan, D., Liu, L., Chen, Z., Zhang, J., Cui, R., Hong, E. et al. (2021). Controlled hydrothermal synthesis of Ag nanowires and their antimicrobial properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102978>
- Sōmiya, S., & Roy, R. (2000). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, 23(6), 453-460. <https://doi.org/10.1007/BF02903883>
- Subhajt, B., & Soumitra, K. (2008). Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: A simple solvothermal approach. *Nanotechnology*, 19(4), 11. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/04/045710>
- Subhajt, B., Soumitra, K., & Subhadra, C. (2006). Synthesis and Characterization of Zinc Sulfide Nanostructures Synthesis and Reactivity in Inorganic. *Metal-Organic and Nano Metal Chemistry*, 36(1), 33-36. <https://doi.org/10.1080/15533170500471417>
- Suchanek, W. L., & Riman, R. E. (2006). Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. *Advances in Science and Technology*, 45, 184-193. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.184>
- Suvaci, E., & Özel, E. (2020). Hydrothermal Synthesis. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Pomeroy, M. (Ed.). Elsevier, 1-10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12096-X>
- Torres-Gómez, N., Nava, O., Argueta-Figueroa, L., García-Contreras, R., Baeza-Barrera, A. & Vilchis-Nestor, A. R. (2019). Shape tuning of magnetite nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis: effect of temperature. *Journal of Nanomaterials*, 2019, Article ID 7921273, 15 pages, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/7921273>

- Tran, T. Q. H., Le, V. V., Ta, D. C., & Nguyen, N. L. (2009). Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series*, 187(1), 6. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/187/1/012081>
- Walton, R. I. (2002). Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *Chemical Society Reviews*, 31(4), 230-238. <https://doi.org/10.1039/b105762f>
- Whittingham, M. S. (1996). Hydrothermal synthesis of transition metal oxides under mild conditions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(2), 227-232. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80089-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80089-1)
- Yong, C. Z., Gui, Y. W., Xiao, Y. H., & Wei, C. (2006). Solvothermal synthesis of uniform hexagonal-phase ZnS nanorods using a single source molecular precursor. *Materials Research Bulletin*, 41(10), 1817-1824. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.03.016>
- Yue, Z., Qing, P., Xun, W., & Yadong, L. (2004). Synthesis and Characterization of Monodisperse ZnS Nanospheres. *Chemistry Letters*, 33(10), 1320-1321. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1320>
- Yun, C., Qing, W., & Yaping, D. (2007). Synthesis and Characterization of ZnS Nanotubes with Crossed channels. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(5), 924-927. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000500008>
- Zafar, H. I., Kimleang, K., Xianjie, L., & Magnus, W. (2013). Hydrothermal Synthesis of Nanoclusters of ZnS Comprised on Nanowires. *Nanomaterials*, 3(3), 564-571. <https://doi.org/10.3390/nano3030564>
- Zhao, J. G., & Zhang, H. H. (2012). Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS hierarchical microspheres. *Superlattices and Microstructures*, 51(5), 663-667. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.02.004>

Este libro abarca temas relacionados con materiales y nanomateriales y su aprovechamiento en el cuidado del medio ambiente. El objetivo de este libro es promover las investigaciones originales llevadas a cabo por investigadores y alumnos de posgrado en Ciencia de Materiales en temas de actualidad. Dichas investigaciones van desde nuevas rutas de síntesis, modificación y mejoramiento de los materiales, así como aplicaciones que contemplan el cuidado del medio ambiente.

En la primera parte del libro se abordan materiales producidos con fuentes renovables (aceites vegetales, azúcar, almidón, madera), con ligantes naturales de fácil adquisición que permite reducir los costos de producción. Se aborda el uso de fibras naturales y de aceites naturales para el mejoramiento y la protección ante la corrosión ambiental.

En la segunda parte del libro se abordan temas sobre nanomateriales, técnicas novedosas de síntesis o procedimientos para el control de propiedades, rendimiento y modificación que permiten mayor versatilidad para la sustentabilidad.

 OmniaScience

ISBN 978-84-123480-3-3



9 788412 348033 >