

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS
MAGNÉTICOS DE FIERRO”***

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE
MASTER EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA:

I. Q. LUIS EMILIO TREJO GARMENDÍA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR

CO-DIRECTORA DE TESIS:

DRA. ANA LAURA MARTÍNEZ HERNÁNDEZ

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

Cd. Madero, Tam. a 26 de Agosto de 2009

OFICIO No.: U1.706/09
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. LUIS EMILIO TREJO GARMENDIA
PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

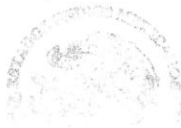
“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS MAGNÉTICOS DE FIERRO”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

“Por mi patria y por mi bien”


M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.p. Archivo

MYCHC:HPAS 'aygc'

“2009, Año de la Reforma Liberal”

Ave. 10. De Mayo y Sor Juana I. De la Cruz, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tels. (833) 3 57 48 24, Fax: (833) 3 57 48 20, Ext. 1002, email: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx

A MIS PADRES

A DULCE E.

A MI HERMANO Y SU FAMILIA

Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente a Dios nuestro Señor por todas las bendiciones que derramó para permitirme terminar mis estudios de Maestría. Le agradezco su iluminación y sabiduría brindada durante esta etapa de mi vida.

De igual manera, a mis maestros Doctores por el conocimiento y apoyo en mis estudios de maestro en ciencias. Especialmente quiero darle las gracias al Dr. Hugo E. de Alva Salazar por haber aceptado ser el director de esta tesis y creído en mí, en mi capacidad para llevarla a cabo. Gracias Doctor por su amable y apreciable confianza. A la Doctora Ana Laura Martínez Hernández, por confiar en el proyecto y brindar conocimientos exactos y puntuales al trabajo. Sé que hay más Doctores involucrados directa o indirectamente y que probablemente no los tenga en mente, pero a todos ellos un abrazo y un saludo cordial de mi parte.

Quiero agradecer de una manera en particular, al Dr. Humberto Vázquez Torres, de la Universidad Autónoma Metropolitana, que de manera desinteresada prestó sus servicios para la caracterización de DSC de los nanocompositos.

A todas aquellas personas que se vieron involucradas en el proyecto desde el principio hasta el final, a todas aquellas que contribuyeron en el desarrollo y avance del mismo, reciban de mi parte un fuerte saludo y un gran abrazo.

Y para terminar, no por ser menos importantes, quiero agradecer a mis padres, a mi hermano y su familia, y a Dulce. Gracias a todos ellos por darme su apoyo, su cariño y llenar mis días de alegría en todo momento. Por soportar mi carácter y aguantar los ratos de frustración con los que llegaba en ciertas ocasiones. Es por ustedes que pude hacer esto realidad, es por ustedes que concluyo este trabajo felizmente, y con la frente en alto les puedo decir: He cumplido con mi prometido.

Muchas Gracias a todos!!!

Resumen

En la trayectoria de vida de un ser humano, éste sufre diversas enfermedades que son erradicadas con el suministro de jarabes, pastillas, inyecciones o cualquier otro medio excipiente para tratar la enfermedad. La eficacia del tratamiento radica principalmente en la correcta elección del excipiente, y con ello, el tiempo del tratamiento.

En las últimas décadas, los polímeros han jugado un rol importante dentro del área de la medicina. Con ellos ha sido posible mejorar y desarrollar diferentes medios para combatir a los microorganismos. Además, nuevas investigaciones han guiado a utilizar materiales sólidos inorgánicos de tamaño micro y nanométrico dentro de ellos, con el fin de mejorar sus propiedades físicas, químicas y biológicas, para crear nuevos sistemas capaces de tratar enfermedades localizadamente bajo un control adecuado del fármaco y cuya eficacia aumentaría de manera exponencial.

En esta investigación se sintetizó un material polimérico biodegradable con cargas nanométricas de material magnético cuyo objetivo final es la obtención de un vehículo no tóxico con el fin de controlar el almacenamiento y liberación de fármacos utilizando un electroimán.

Con el uso de reacciones de esterificación fue posible sintetizar copolímeros de ácido poliláctico (PLA) con polietilenglicol (PEG). La 4-(dimetilamino) piridina (DMAP) y la N, N'-diciclohexil carbodiimida (DCC) fungieron como catalizador y agente de acoplamiento respectivamente. De forma separada se obtuvieron nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) por el método coloidal, donde se adicionó una solución básica a una solución de sales de hierro para que se llevara a cabo la oxidación del hierro. Una vez obtenidas las nanopartículas y después de haber formado el ferrofluido correspondiente, se incorporaron a la matriz polimérica para obtener películas delgadas del nanocomposito.

El resultado que se tuvo fue la obtención de películas de nanocompositos magnéticos con un espesor de 0.58mm y una resistencia a la ruptura máxima de 3708 MPa a 30 °C usando la técnica de DMA. El valor de la temperatura de transición vítrea del copolímero aumentó hasta 60 °C y se demostró que esta propiedad no se ve afectada por las nanopartículas. Mediante la difracción de rayo X (DRX) se encontró la presencia de una sola fase cristalina del material nanométrico, y se explicó el procedimiento para encontrar el tamaño del cristal. De igual manera, se describió la razón por la cual fue necesario el empleo de ácido oleico en la síntesis del ferrofluido. Por último, con el uso de un software estadístico se encontró una ecuación que predice el comportamiento del módulo elástico de los nanocompositos.

Abstract

In the human lifetime, he has different illnesses which are eradicated using syrups, tablets, injections, or any other excipient for treating illness. The treatment efficiency falls on the corrected choice principally, thus, the treatment time.

In a past few decades, polymers have played a very important role inside of medicine. That's why it has been possible to improve and develop different ways to fight against microorganisms. Also, new researches have led to use inorganic solid materials smaller than micrometer inside of them, with propose of improving their physical, chemical and biological properties, and to create new systems able to heal illness under a drug adequate control and its efficiency will improve exponentially.

In this investigation, a biodegradable polymeric material was synthesized adding nanometric magnetic materials which its final goal is to get a not toxic vehicle to control, storage and deliver drugs employing an electromagnet.

Using esterification reactions was able to synthesize copolymers of polylactic acid (PLA) with polyethyleneglycol (PEG). 4-(dimethyl aminopyridine (DMAP) and N, N' – dicyclohexyl carbodiimide (DCC) were used as catalyst and coupling agent respectively. On the other hand, magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) were obtained by colloidal method, where a basic solution was added into an iron salt solution. When the nanoparticles were obtained and after the ferrofluid was gotten, they were incorporated in a polymeric matrix in order to get thin film.

As results, thin magnetic nanocomposite films were gotten with thickness of 0.58 mm and their maximum deformation elastic response was 3707 MPa to 30 °C measured with DMA. The glass temperature values of copolymers increased until achieve 60 °C and it was demonstrated that this property is not affected by nanoparticles. Using X-ray diffraction (DRX) was found only one crystalline phase on the nanometric material, and it was explained

the method to measure their crystals. At the same way, it was explained the reasons for using oleic acid to synthesizer the ferrofluid. Finally, an equation which predicates the nanocomposite elastic module behavior was found using statistical software.

Índice

	pp.
Resumen	
Abstract	
Índice de figuras.....	vii
Índice de tablas.....	ix
Lista de abreviaciones.....	x
Introducción	1
I. Marco teórico	6
I. 1. Nanotecnología.....	6
I. 1. 1. Tipos de nanotecnología.....	8
I. 1. 2. Tipos de nanopartículas.....	10
I. 1. 3. Métodos de obtención de nanopartículas.....	13
I. 1. 4. Propiedades de los nanomateriales.....	16
I. 2. Magnetismo.....	17
I. 2. 1. Comportamiento magnético de los materiales.....	18
I. 2. 2. Curva de histéresis.....	20
I. 2. 3. Superparamagnetismo.....	22
I. 3. Magnetita.....	23
I. 4. Ácido poliláctico, PLA.....	26
I. 4. 1. Síntesis del ácido poliláctico isotáctico.....	27
I. 4. 2. Síntesis del ácido poliláctico racémico para la formación de estereobloques isotácticos.....	29
II. Metodología	30
II. 1. Materiales y reactivos.....	30
II. 2. Síntesis.....	32
II. 2. 1. Síntesis del copolímero PLA-PEG.....	32
II. 2. 2. Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro, NIO.....	33
II. 2. 3. Formación del nanocomposito.....	34
II. 3. Diseño de experimentos.....	34

II. 4. Técnicas de caracterización.....	36
II. 4. 1. Técnicas espectroscópicas.....	36
II. 4. 1. 1. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier, FTIR.....	37
II. 4. 1 2. Espectroscopia de absorción atómica de flama, AA.....	37
II. 4. 2. Análisis térmicos.....	38
II. 4. 2. 1. Calorimetría diferencial de barrido, DSC.....	38
II. 4. 2. 2. Análisis dinámico-mecánico, DMA.....	39
II. 4. 3. Técnica de difracción de rayos X, DRX.....	40
II. 4. 4. Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	41
III. Resultados y discusión.....	43
III. 1. Resultados de la caracterización de las nanopartículas.....	43
III. 1. 1. Difracción de rayos X, DRX.....	45
III. 1. 2. Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	48
III. 1. 3. Absorción atómica de flama, AA.....	50
III. 2. Resultados de la caracterización del copolímero.....	52
III. 2. 1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR.....	53
III. 2. 2. Calorimetría diferencial de barrido, DSC.....	57
III. 2. 3. Análisis dinámico-mecánico, DMA.....	62
III. 3. Resultados de la caracterización de los nanocompositos.....	65
III. 3. 1. Calorimetría diferencial de barrido, DSC.....	65
III. 3. 2. Análisis dinámico-mecánico, DMA.....	67
Conclusiones.....	75
Bibliografía.....	79

Índice de figuras

	pp.
Figura 1.1. Vaso de Lycurgus.....	8
Figura 1. 2. Micrografía de TEM de nanopartículas de plata.....	11
Figura 1. 3. Micrografía de TEM de nanocintos de ZnO.....	12
Figura 1. 4. Arreglos de estructuras de nanotubos de carbono.....	13
Figura 1. 5. Curva de magnetización y permeabilidad relativa del hierro comercial.....	21
Figura 1.6. Curva de histéresis para un material ferromagnético.....	21
Figura 1. 7. Unidad monomérica latíl.....	27
Figura 1. 8. Diferentes conformaciones del PLA.....	27
Figura 1. 9. Mecanismo de coordinación-inserción, del catalizador Sn(Oct) ₂ para polimerizar L-láctido.....	28
Figura 1. 10. Fórmula química del Al(OiPr)[(R)-(SalBinap)] ((R)-9).....	29
Figura 1. 11 Cinética de la mezcla racémica del láctido.....	29
Figura 2. 1. Esquema del sistema de reacción para la síntesis del copolímero.....	32
Figura 2. 2. Montaje del equipo para la síntesis de NIO.....	33
Figura 2. 3. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.....	41
Figura 3. 1. Efecto de atracción sobre las nanopartículas bajo el influjo de un campo Magnético.....	44
Figura 3. 2. Ferrofluído estabilizado con ácido oleico.....	44
Figura 3. 3. Difractograma de la magnetita incluyendo el patrón de difracción en Barras obtenido con la tarjeta de identificación AEG14.RAW.....	45
Figura 3. 4. Difractograma de la magnetita y sus campos correspondientes.....	47
Figura 3. 5. Micrografías de TEM de las nanopartículas de magnetita sin ácido oleico en diferentes magnificaciones.....	49
Figura 3. 6. Micrografías de TEM de la magnetita con ácido oleico en diferentes magnificacioes.....	50
Figura 3. 7. Espectro infrarrojo del ácido poliláctico PLA.....	54
Figura 3. 8. Espectro infrarrojo del copolímero P-31.....	55

Figura 3. 9. Espectro infrarrojo del copolímero P-32.....	56
Figura 3. 10. Espectro infrarrojo del copolímero P-33.....	57
Figura 3. 11. Termograma comparativo de los copolímeros PLA-PEG en el rango de 0 a 60 °C.....	59
Figura 3. 12 Termograma comparativo de los copolímeros en el rango de 0 a 160 °C...	59
Figura 3. 13. Termogramas de los copolímeros variando el agente de acoplamiento en el rango de 0 a 80 °C	61
Figura 3. 14. Termogramas de los copolímeros con diferente concentración de DCC en el rango de 0 a 160 °C	62
Figura 3. 15. Tangente δ de los copolímeros sirviendo de referencia P-000.....	62
Figura 3. 16. Comportamiento dinámico – mecánico de los copolímeros y PLA respecto a E'	63
Figura 3. 17. Termogramas comparativos de los nanocompositos en el rango de 0 a 160 °C	67
Figura 3. 18. Curvas de módulo de almacenamiento de los nanocompositos con 5 ml de ferrofluido contra el PLA	69
Figura 3. 19. Curvas de módulo de almacenamiento de los nanocompositos con 10 ml de ferrofluido contra el PLA	70
Figura 3. 20. Curvas de módulo de almacenamiento de los nanocompositos con 15 ml de ferrofluido contra el PLA	70
Figura 3. 21. Respuesta de los nanocompositos al variar la concentración del agente de acoplamiento.....	71
Figura 3. 22. Respuesta del módulo de almacenamiento sobre las concentraciones de DCC y ferrofluido.....	72
Figura 3. 23. Comparación de resultados obtenidos en el equipo de DMA y en el modelo matemático.....	74

Índice de tablas

	pp.
Tabla 2. 1. Porcentajes de PLA para la elección del copolímero.....	35
Tabla 2. 2. Concentraciones de ferrofluido empleadas en los nanocompositos.....	36
Tabla 3. 1. Resultados del contenido de fierro obtenido por AA de flama.....	51
Tabla 3. 2. Análisis de los copolímeros con agente de acoplamiento constante.....	58
Tabla 3. 3. Resultados térmicos de los copolímeros manteniendo constante la relación PLA-PEG con la variación de DCC.....	60
Tabla 3. 4. Resumen de temperaturas y módulo de almacenamiento de copolímeros y PLA.....	65
Tabla 3. 5. Resultados de T_g y T_m de los nanocompositos con sus copolímeros.....	66
Tabla 3. 6. Valores de E' para nanocompostos con 5 ml de ferrofluido contra P-000 a 30° C.....	67
Tabla 3. 7. Valores de E' para nanocompostos con 10 ml de ferrofluido contra P-000 a 30° C.....	67
Tabla 3. 8. Valores de E' para nanocompostos con 15 ml de ferrofluido contra P-000 a 30° C.....	68
Tabla 3. 9. Variables comprendidas en el modelo matemático tomadas a 30° C.....	73
Tabla 3. 10. Datos comparativos DMA vs. Modelo matemático a 30° C.....	74

Lista de abreviaciones

A	Concentración de agente de acoplamiento (mmol)
AA	Espectroscopia de absorción atómica de flama
ADL	Deposición de capa atómica
AO	Ácido oleico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)
ARN	Ácido ribonucleíco
B	Concentración de ferrofluido (ml)
\vec{B}	Campo magnético
CVD	Métodos de deposición de vapor
DCC	N, N'-diciclohexil carbodiimida
DCM	Diclorometano
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DMAP	4-(dimetilamino) piridina
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E'	Módulo de almacenamiento (MPa)
E''	Módulo de pérdida (MPa)
Fe ₃ O ₄	Magnetita
Fe ^{II}	Cloruro ferroso tetrahidratado (FeCl ₂ *4H ₂ O)
Fe ^{III}	Cloruro férrico hexahidratado (FeCl ₃ *6H ₂ O)
FTIR	Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier
\vec{H}	Campo
H ₂ O	Agua
\vec{M}	Magnetización
M ₀	Magnetización espontánea a T=0
MRI	Imagen de resonancia magnética
N	Número de átomos por unidad de volumen
NaCl	Cloruro de sodio

NaOH	Hidróxido de sodio
NIO	Nanopartículas de óxido de fierro
PEG	Polietilenglicol
PGA	Ácido poli glicólico
PLA	Ácido láctico
PLAFUSA S. A.	Plásticos del futuro, Sociedad anónima
PLA-PEG	Copolímero ácido poliláctico-polietilenglicol
T _c	Temperatura de cristalización
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
T _g	Temperatura de transición vítrea (°C)
T _m	Temperatura de fusión (°C)
UV	Espectroscopia de ultravioleta
ZnO	Óxido de zinc

Introducción

El hombre se ha basado en el uso de materiales como huesos, maderas, piedras, metales, etc., en general, utiliza todo tipo de material que tenga a su alcance para desarrollar o inventar nuevos y mejores materiales para su uso personal, comercial, industrial o científico, empleando la tecnología apropiada para lograr sus planes, así, cada nuevo material aporta información que ayuda al mejoramiento de la tecnología, llegando de esta forma al término llamado *Nanotecnología*, que se refiere al manejo de materiales en la escala nanométrica, esto significa trabajar los sistemas a una medida de 1×10^{-9} m o una millonésima parte de un milímetro [1].

La nanotecnología es un término común entre varias ciencias, es una definición que engloba diferentes disciplinas estudiadas por el hombre como la química, la física, la medicina, la electrónica, la aeronáutica, etc. Sin embargo, a pesar de que la nanotecnología está en la punta más alta de la tecnología, tiene sus inicios hace más de 100 años, cuando Faraday hizo sus estudios con oro y llamó a sus resultados "*materiales divididos*"; y con Zsigmondy que dio las bases para comprender nanopartículas con tamaño de 10 nm [2].

Desde ese momento hasta la actualidad, se han hecho un sin fin de investigaciones acerca de éste tema que ya es una realidad en la vida cotidiana, por ejemplo, el uso de la tecnología "Silver nano" de la marca Samsung en sus refrigeradores, lavadoras y aires acondicionados; el desarrollo de cremas antiarrugas de las marcas L'Oréal o Lancôme; el desarrollo de pelotas de golf resistentes y a su vez blandas por parte de las marcas Wilson Staff o Ultra Distance; o la línea Alfaparf que adiciona nanoesferas a sus productos para el tratamiento de problemas en el cuero cabelludo [3], y así se podrían enumerar un sin fin de aplicaciones de la nanotecnología en la vida diaria. La nanotecnología también está permitiendo que se produzcan materiales a escala pequeña, por ejemplo la miniaturización de materiales y sensores como las computadoras con una mayor velocidad para resolver algoritmos cada vez más complejos, biosensores que trabajan a nivel molecular liberando

de forma específica drogas para atacar a los virus o bacterias, nanorobots que tienen la capacidad de ayudar a desintoxicar al cuerpo humano, etc. [4].

Una utilización que se les está dando a los materiales nanométricos es introducirlos en una matriz polimérica dependiendo de la propiedad que se desea optimizar se elige el tipo de nanopartícula que será introducida, por ejemplo, para mejorar la rigidez, la resistencia al fuego o la estabilidad térmica se pueden utilizar cargas de talco, mica o carbonato de calcio sin la necesidad de perder transparencia o tenacidad de los polímeros [5].

La importancia que tiene el empleo de nanopartículas en el rango de 1 a 100 nm se debe a las características físicas que muestran los nanocompositos a diferencia de aquellas que se exhiben en los materiales a gran escala a pesar de que se trate de los mismos átomos con que son formados, es decir, las nanopartículas pueden mejorar significativamente las propiedades físicas, químicas y biológicas de los sistemas en donde son introducidos [6].

Existen diferentes materiales que están siendo estudiados a escala nanométrica por el hecho de ofrecer diversas mejoras en sus propiedades físicas y químicas, como resistencia al impacto, durabilidad, resistencia a la flama, semiconducción, controladores y liberadores de fármacos, biocidas, cambio de coloración por el efecto de un campo magnético, etc.. Las nanoestructuras más estudiadas son nanotubos de carbono, nanopartículas de arcilla, de talco, de plata, de dióxido de sílice, de hierro y óxidos de hierro (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , etc.), por ésta razón, el interés de éste proyecto radica en la implementación de nanopartículas de óxido de hierro en una matriz polimérica cien por ciento biodegradable por lo que se utilizaron los polímeros ácido poliláctico (PLA) y polietilenglicol (PEG).

Las nanopartículas de óxido de hierro y algunas aleaciones (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , Fe, Fe-C) [7 – 9] tienden a precipitarse si se encuentran suspendidas en un líquido, por lo que es necesaria la utilización de un surfactante de cadena larga como son los ácidos oleico, láurico, mirístico, dodecil bencensulfónico [10], entre otros [11 – 13], ya que éstos ayudan a formar una suspensión coloidal estable en líquidos aceitosos, no volátiles o en agua.

Un ferrofluido está formado por un líquido portador y cierta cantidad de nanopartículas de óxido de hierro. Estas nanopartículas magnéticas tienen una amplia aplicación y se pueden encontrar en diferentes disciplinas por ejemplo, en la química pueden ser útiles en catálisis y fluidos magnéticos [9, 14 - 16], también en la biomedicina, biotecnología, farmacéutica, para la creación de biosensores y la inmovilización de enzimas y células [17], también tienen su uso en artículos eléctricos y electrónicos, al igual que en dispositivos de almacenamiento digital de alta densidad [18], etc., gracias al efecto superparamagnético asociado a estas nanopartículas [19]. Éste superparamagnetismo es originado por el tamaño tan pequeño de las partículas, que si estas partículas crecen en tamaño tendrían propiedades paramagnéticas, y si son más grandes aún, serían materiales ferromagnéticos [4].

Diversas investigaciones se han hecho en relación a estas nanopartículas magnéticas de óxido de hierro, la síntesis de estas y sus aplicaciones son muy variadas, a continuación se mencionan algunas de estas investigaciones:

En el año 2007 un equipo de investigadores [19] hizo crecer nanopartículas magnéticas de hierro mediante la condensación de un vapor metálico de carbonilo de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). Ellos sintetizaron nanopartículas de Fe^0 y pequeñas cantidades de magnetita y obtuvieron, mediante este método, un tamaño promedio de partícula entre 8 y 28 nm. Se observó que el aumento de temperatura en el horno de reacción incrementa el tamaño de la partícula, pero el tamaño promedio es de un rango muy amplio, y las partículas eran más asimétricas si estas aumentaban de tamaño. Estas partículas pueden ser utilizadas para líquidos magnéticos, cassettes de grabación magnética o imanes permanentes.

Otra investigación, realizada en 2005 en la Universidad de Búfalo en Nueva York [20], menciona que los métodos químicos para la síntesis de nanopartículas son una buena opción si se desea controlar el tamaño de partícula y otras propiedades, además de ser un método sencillo de realizar, se pueden crear suspensiones coloidales estables al agregarle un surfactante después de la reacción principal. Estos investigadores sintetizaron

nanopartículas de magnetita y las revistieron con ácido cítrico con 2 fines: 1) para crear una suspensión acuosa estable, y 2) para que los grupos carboxílicos activos formen un enlace con colorantes fluorescentes, ya que esta propiedad de fluorescencia permite una nueva bioaplicación. El tamaño de partícula obtenido fue entre 4 y 20 nm y afirman que la unión entre el tinte fluorescente (rodamina 110) y la nanopartícula de magnetita se efectuó en el grupo $-\text{COOH}$, y negaron que el tinte esté ligado a la superficie de las nanopartículas por cargas negativas de las fuerzas electroestáticas.

Otros sistemas poliméricos que se han utilizado para la elaboración de nanocompositos son complejos metálicos de terpiridina con poli (ácido láctico) [21], geles de acrilamida [22], copolímeros de propil metacrilato – poli etilenglicol – acriloxisuccinimida [23] o copolímeros de poli (ácido láctido) – poli (ácido glicólico) [24], en todas ellas se emplearon cargas nanométricas de óxidos de hierro y sus aplicaciones fueron variadas como receptores medicinales, sistemas termosensibles para controlar la liberación de medicamentos, pruebas contra el cáncer, etc.

Dentro del desarrollo y las diversas aplicaciones de las nanopartículas, se da un enfoque importante a la realización de nanocompositos con matrices poliméricas porque los polímeros tienden a mejorar la estabilidad magnética de éstas partículas [25]. En especial se emplean aquellos polímeros cuya procedencia sea del medio ambiente o aquellos que la materia prima para su elaboración sea de la naturaleza, ya que le confiere propiedades de biodegradabilidad, no dañan al medio ambiente ni al ecosistema y, si su empleo está destinado a la medicina, su toxicidad es baja o prácticamente nula, como es el uso de quitosano [26, 27], ácido poliláctico (PLA) copolimerizado, en su mayoría, con ácido poli glicólico (PGA) [20, 26, 27].

El presente trabajo describe un procedimiento para la elaboración de nanocompositos magnéticos que, en resumen, consiste en la síntesis de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita (Fe_3O_4) que fueron agregadas a copolímeros de PLA-PEG. El estudio de éstos nanocompositos consistió en tres variables importantes: 1) concentración de PLA, 2)

concentración de agente de acoplamiento (d ciclo hexil carbodiimida, DCC) y 3) concentración de ferrofluido. Los análisis de caracterización realizados fueron: 1) estudio de la deformación del material por aumento de la temperatura mediante un análisis dinámico – mecánico (DMA); 2) estudio de cristalización y punto de fusión de las cadenas poliméricas con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC); 3) estudio de la morfología de los materiales por microscopía electrónica de transmisión (TEM); 4) estudio de los cristales de las nanopartículas usando la técnica de difracción de rayos X (DRX); 5) las técnicas de espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y de absorción atómica (AA) se utilizaron para corroborar la formación del copolímero y la cantidad de hierro contenido en los nanocompositos respectivamente.

Capítulo I

Marco teórico

I. 1. Nanotecnología

Para hablar del término nanotecnología debe tenerse en claro con lo que se está trabajando y saber que, existen diferentes opiniones sobre el término nanotecnología y nanopartículas. Evidentemente se sabe que un nanómetro equivale a una millonésima parte de un milímetro [28], sin embargo, para referirse a que se está trabajando con nanopartículas, existen diferentes opiniones al respecto, algunos científicos afirman que al trabajar a una escala menor de 1 micrón ya se puede hablar de nanopartículas, que es equivalente a 1 000 nm [28]; sin embargo, la mayoría de los investigadores afirman que las nanopartículas tienen que estar en un rango de 1 a 100 nm para poder referirles ese título [28 – 30].

Etimológicamente, el prefijo nano proviene del griego *νάνος*, que significa enano, y en la última década se ha empleado éste prefijo para referirse a nanomateriales o nanotecnología, es decir a todos aquellos sistemas que trabajen en éstas dimensiones y que tienen enormes aplicaciones gracias a su tamaño nanométrico [30].

La nanotecnología, como ha ocurrido con anterioridad con cualquier nuevo método o equipo especializado, ha llamado la atención de científicos, especialistas, ingenieros, gobiernos y empresarios para estudiar sus pros y contras y, en la actualidad, sus efectos en la salud y en el medio ambiente. Si bien es cierto esta nueva tecnología puede proporcionar a la población una vida llena de comodidad y mejorar su salud, sin embargo si no se tiene el debido control puede dañar la flora y fauna de un ecosistema, debido a que estas partículas ultrafinas están relacionadas con la contaminación atmosférica y graves efectos nocivos al cuerpo humano [31]. Mientras que estos estudios ocurren, el hecho es que ya se está empleando la nanotecnología tanto en la vida cotidiana, por ejemplo en pelotas de golf, en estufas y refrigeradores, planchas para el pelo, cremas corporales, etc., así como para avances científicos, sobre todo, en avances médicos, por ejemplo polímeros reforzados con nanopartículas que son muy ligeros pero resistentes y pueden sustituir a otros materiales [1,

6]. También son usadas las nanopartículas como agentes de contraste y agentes terapéuticos para el tratamiento de cáncer y otras infecciones, también en la química son usadas como catalizadores debido a que presentan gran área superficial en relación a su volumen, por lo que pueden ser usados como convertidores de combustible o convertidores catalíticos, etc. [1].

Es interesante saber que el desarrollo que ha tenido esta nueva ciencia debe su origen a estudios realizados por Faraday hace más de 100 años, cuando en 1857 reportó sus investigaciones acerca de las propiedades de las soluciones coloidales de oro; y Zsigmondy que en 1905 proporcionó información relevante para entender a los materiales que están en un rango de 10 nm [2]. Pero no es sino hasta que en 1959 Richard Feynman, físico estadounidense ganador del Premio Nobel de Física en 1965, propuso la creación de nuevos materiales los cuales deberían ser construidos con un reordenamiento molécula a molécula [32] en un discurso ofrecido en una conferencia titulada "*There's plenty of room at the bottom*", por ello es considerado como el padre de la nanotecnología. Feynman aseguró que si se trabajaba con los materiales a nivel molecular existiría una gran cantidad de nuevos descubrimientos [33].

El empleo de las nanopartículas no es exclusivo de nuestra época, ni tampoco su estudio ni fabricación. Mucho conocimiento que tenían las culturas antiguas se perdió con el paso del tiempo y con ello mucha de su tecnología, que puede considerarse ancestral, sin embargo si se reflexiona sobre ello se descubriría que ellos empleaban tecnología que en la actualidad es importante. Un claro ejemplo es el empleo de las nanopartículas por algunas civilizaciones ancestrales las cuales aprovechaban sus propiedades ópticas y medicinales para su beneficio. Por ejemplo, la cultura egipcia usaba nanopartículas de oro en suspensiones coloidales para mantenerse jóvenes y con buena salud, y en la actualidad se emplean estas nanopartículas para el tratamiento de la artritis, además de esto, la cultura china también las utilizó como pigmentos inorgánicos para su porcelana. En el siglo IV D. C., los romanos elaboraron el vaso de Lycurgus (figura 1.1) que es de gran interés para los científicos gracias a la difracción de la luz ocasionada por una mezcla de nanopartículas de

oro y plata, es de color rojo si la luz es transmitida a través de él y cambia a verde si la luz es reflejada [34].

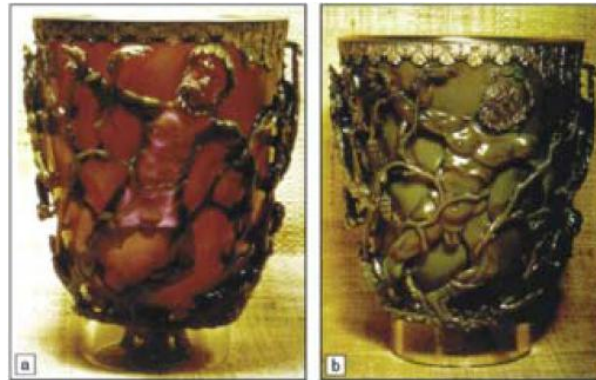


Figura.1. 1. Vaso de Lycurgus: a) luz transmitida, b) luz reflejada

I. 1. 1. Tipos de Nanotecnología

La Nanotecnología se puede clasificar en dos grandes grupos dependiendo de la forma o el campo en el que se trabaje. Esto es [33, 35]:

➤ *Según la forma de trabajo:*

- 1) Top – down o reducción de tamaño: Como su nombre lo indica, consiste en reducir los materiales a escala nanométrica, esto implica la fabricación de máquinas que puedan fabricar y controlar tamaños pequeños, a pesar de que aun no existe una máquina se piensa que puede crearse una serie de trituradoras cada vez más pequeñas que tengan la capacidad de moler hasta esta escala. Otro método consiste en el utilizado para crear microprocesadores, éste es uno de los más factibles sin embargo, actualmente se ve limitado en la capacidad para poder utilizarlo en una amplia gama de aplicaciones. Un tercer método es el nanolitográfico, el cual usa la punta de un microscopio para colocar las moléculas sobre la superficie. Éste tipo de nanotecnología es ampliamente usado en la electrónica donde frecuentemente se usa la miniaturización.
- 2) Bottom – up o auto ensamblado: Consiste en construir las nanopartículas a nivel molecular y a partir de allí ir creciendo hasta obtener el tamaño y la

forma deseada. Un método propuesto para ésta forma de trabajo es utilizar las propiedades de auto reconstrucción del ácido desoxiribonucleico (ADN) para guardar información de la estructura de la partícula que el investigador desea elaborar. Otro método es el auto ensamblaje molecular, donde el ADN no es un requisito importante, sino que las partículas se construirían por enlaces moleculares, enlaces de hidrógeno, por el efecto hidrofóbico, fuerzas de Van der Waals, etc. Las diferentes técnicas o síntesis pueden ser agrupadas en dos categorías: *aproximación al equilibrio termodinámico* y *aproximación cinética*. La primera consiste en 3 pasos, (1) generación de la supersaturación, (2) nucleación y (3) crecimiento. La aproximación cinética se alcanza ya sea limitando la cantidad del precursor del crecimiento o confinando el proceso a un espacio limitado como en la síntesis en aerosol o en micelas [4].

➤ *Según el área en que se trabaja:*

- 1) Nanotecnología húmeda: Está basada en un sistema biológico donde su entorno es acuoso (incluye material genético, membranas, enzimas, etc.). También se basa en organismos vivientes que son gobernados por interacciones de estructuras nanométricas.
- 2) Nanotecnología seca: Es la que se dedica a la síntesis de estructuras de carbono, sílice, materiales inorgánicos, metales y semiconductores. Se emplea en la electrónica, magnetismo y dispositivos ópticos.
- 3) Nanotecnología seca y húmeda: Consiste en programar cadenas de ADN para forzar a las moléculas a que formen enlaces covalentes en lugares específicos, las formas resultantes se pueden manipular para permitir el control posicional y formar nanoestructuras.
- 4) Nanotecnología computacional: Con esta rama se puede trabajar en el modelado y simulación de estructuras complejas de escala nanométrica,

además de manipular átomos utilizando los nanomanipuladores controlados por computadora.

Otra forma de clasificar a la nanotecnología es de acuerdo al medio en que crece la partícula, esto puede ser [4]:

1. *Fase vapor*, incluye la reacción de pirólisis con laser para la síntesis de nanopartículas y la deposición de capa atómica (ADL, por sus siglas en inglés) para películas delgadas.
2. *Fase líquida*, incluye el proceso coloidal y el auto ensamble de monocapas.
3. *Fase sólida*, incluye la segregación para formar partículas metálicas en una matriz vítrea y la polimerización inducida de dos fotones para la fabricación de cristales fotónicos tridimensionales.
4. *Crecimiento híbrido*, incluye el crecimiento vapor – líquido – sólido para sintetizar nanoalambres.

I. 1. 2. Tipos de Nanopartículas

Es posible distinguir claramente las diferentes nanopartículas existentes por su forma o tamaño, siendo de esta manera el nombre que se le da por la estructura que toma, entre ellas se encuentran los nanoalambres, nanotubos, nanovaras, nanoesferas, nanoláminas, etc., o incluso algunas otras de estructura extraña como de flor o de cinto. Sin embargo todas estas pueden clasificarse de acuerdo a sus dimensiones o carácter organizacional de la materia [4, 36].

De acuerdo a sus dimensiones, éstas pueden ser:

- *Nanoestructuras de dimensión cero*, son nanopartículas que resultan de diferentes técnicas, incluyendo las técnicas de reducción de tamaño, auto ensamblado,

nucleación homogénea, en donde debe existir una supersaturación de las especies en crecimiento, y nucleación heterogénea, que consiste en la formación de una nueva fase sobre la superficie de otro material.

La figura 1. 2 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de plata que fueron sintetizadas por Yin y colaboradores citada por Cao en su libro Nanostructures and nanomaterials [4]. Dichas nanopartículas se sintetizaron a partir de una solución comercial sin agregarle algún agente estabilizante, sin embargo la solución tuvo que ser estabilizada por un mecanismo de estabilización electroestática.

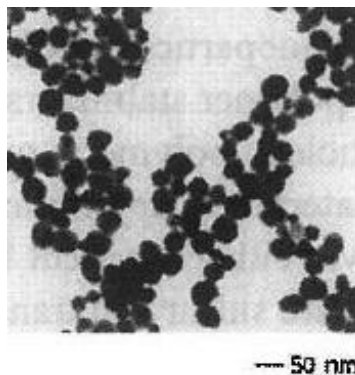


Figura. 1. 2. Micrografía de TEM de nanopartículas de plata

- *Nanoestructuras de una dimensión*, a estas estructuras se les conoce como pelos, barbas, fibras, nanoalambres o nanovaras. Las técnicas para la síntesis de éstas estructuras pueden clasificarse de la siguiente forma:
 - a) **Crecimiento espontáneo**: evaporación (o disolución) – condensación; crecimiento vapor (o solución) – líquido – sólido (VLS o SLS); recristalización de estiramiento inducido.
 - b) **Síntesis de plantilla de base**: deposición de electroplaca; dispersión coloidal, fusión, o llenado de solución.
 - c) **Electrospinning**
 - d) **Litografía**.

Las tres primeras son consideradas del tipo auto ensamblado, mientras que litografía es del tipo reducción de tamaño.

En el año 2003 Pan y col. [4] sintetizaron nanocintos de ZnO con un grosor promedio de 30 nm aproximadamente cuya micrografía de TEM se muestra en la figura 1. 3.

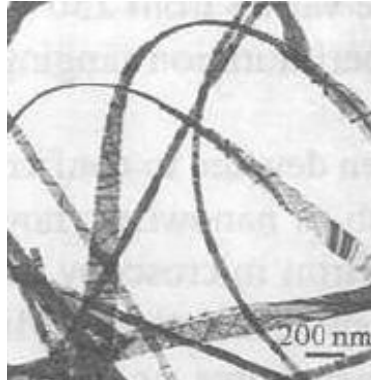


Figura 1. 3. Micrografía de TEM de nanocintos de ZnO

- *Nanoestructuras de dos dimensiones*, en esta clasificación se encuentran las estructuras de películas delgadas. Los métodos para su síntesis pueden ser divididos en dos grupos: deposición de fase vapor y crecimiento a base de líquido. La deposición de películas involucra predominantemente procesos heterogéneos, incluyendo reacciones químicas heterogéneas, evaporación, adsorción y desorción en la superficie del material, nucleación heterogénea y crecimiento en la superficie.
- *Nanomateriales especiales*, en esta clasificación se incluyen los fullerenos y nanotubos de carbono, materiales mesoporosos ordenados, híbridos orgánicos – inorgánicos, intercalación de componentes y estructuras de tubo – coraza de óxido de metales.

En 1991 Iijima fue el primero en sintetizar nanotubos de carbono con un arco de descarga. Sin embargo, el desarrollo experimental de los nanotubos de carbono de capa simple fue hasta 1993, posteriormente el desarrollo de la tecnología para producir estas estructuras llevó a que en 1996 se encontrara una ruta de síntesis más eficiente, involucrando la vaporización láser de grafito para producir nanotubos de carbono de capa simple

ordenados, ofreciendo así una mayor oportunidad de estudios cuantitativos de estas estructuras.

La figura 1. 4 muestra diferentes estructuras ordenadas de nanotubos de carbono dependiendo del ángulo quiral θ , éstas pueden ser (a) arreglo de silla ($\theta = 30^\circ$), (b) zig – zag ($\theta = 0^\circ$) o (c) quiral ($0 < \theta < 30^\circ$), este esquema fue propuesto por Dresselhaus y col. en 1995 [4].

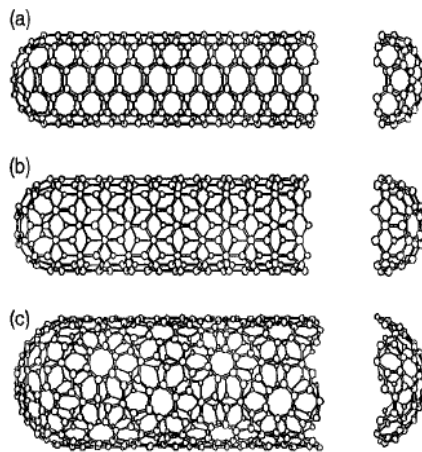


Figura 1. 4. Arreglos de estructuras de nanotubos de carbono

I. 1. 3. Métodos de obtención de nanopartículas

Existe una gran variedad de métodos para sintetizar nanopartículas, inclusive se pueden utilizar diferentes métodos para obtener un mismo tipo de nanopartícula. Por ejemplo, las nanopartículas metálicas pueden ser sintetizadas por varios métodos incluyendo condensación de vapor, descomposición térmica y reducción química húmeda de las sales correspondientes, etc. El método de obtención depende de las propiedades que se deseen optimizar en las nanopartículas como son el tamaño (diámetro, longitud, volumen), distribución de tamaño, simetría, propiedades de superficie, cubierta de superficie, pureza, fácil manipulación, entre otras.

Éstos métodos y otros existentes se pueden clasificar en 4 categorías [2, 37]:

➤ **Procesos en fase gas**

Los procesos en fase gas se utilizan para la fabricación de la mayoría de los nanomateriales, se basan principalmente en la nucleación homogénea de un vapor sobresaturado seguido del crecimiento de la partícula por condensación, coagulación y captura de las partículas.

En forma general, la formación del vapor ocurre dentro de un reactor de aerosol a elevadas temperaturas. El método más sencillo llevado a cabo es el de calentar un sólido y evaporarlo en un gas de fondo. Es un método que se puede adaptar fácilmente para producir nanopartículas de un metal en particular, y es muy útil para controlar la morfología de las nanopartículas.

Los materiales precursores pueden ser sólidos, polvos, líquidos o gases e incluso nanopartículas que fueron producidas en un proceso aparte. En el reactor, los precursores son calentados y mezclados con el gas de transporte, el vapor sobresaturado es producido por enfriamiento, reacción química o por la combinación de ambos. El enfriamiento puede ser causado por expansión, mezclado o por la inducción de un gas de enfriamiento. Las reacciones químicas usadas generalmente son reacciones de descomposición.

Los métodos que caen dentro de ésta categoría son:

- a) *Pirólisis de flama.*
- b) *Hornos de reactores fluidos.*
- c) *Pirólisis de láser inducido.*
- d) *Vaporización láser.*
- e) *Plasma térmico.*
- f) *Plasma de microondas.*
- g) *Deposición electrónica.*
- h) *Evaporación de goteo.*

➤ **Métodos de deposición de vapor (CVD)**

Éstos se basan en procesos bien establecidos para la fabricación de materiales semiconductores. Estos sistemas son ampliamente usados para la deposición de películas

delgadas de silicio y otros semiconductores sobre portadores de semiconductores. El vapor es formado en una cámara de reacción por pirólisis, reducción, oxidación y nitrificación. El crecimiento de las películas delgadas empieza con la nucleación de los primeros átomos depositados en la superficie. Este proceso continúa hasta que el grosor de la película es el deseado. Diferentes formas de partícula pueden ser controladas con esta técnica.

➤ **Métodos coloidales**

Consisten en métodos bien establecidos para producir precipitados insolubles por medio de reacciones químicas bajo condiciones controladas de presión y temperatura donde las soluciones son mezclas de iones. Estas reacciones permiten una síntesis sencilla de nanopartículas y con un costo moderado.

Un método derivado de esta técnica es el método sonoquímico, en donde la solución es colocada en un baño ultrasónico en donde se controlará y se llevará a cabo la reacción. El suceso principal en las reacciones sonoquímicas es la formación, crecimiento y rápido colapso de las burbujas formadas en el líquido. Las relaciones de altas temperaturas y altos enfriamientos acompañan al colapso de las burbujas y los centros de nucleación formados son limitados por dicho colapso. Este método es usado para producir nanopartículas calcogénidas, metálicas y de aleaciones tales como de oro, cobalto y níquel, así como nanotubos de carbono y de sílica.

Los métodos coloidales son generalmente mejores que los métodos de deposición de vapor gracias a que se puede controlar la forma final de las partículas. Pueden generar altos volúmenes de nanopartículas a bajo costo, sin embargo el problema de la contaminación por los solventes debe tomarse en cuenta.

➤ **Procesos mecánicos**

A diferencia de los métodos anteriores, los procesos mecánicos consisten en el desgaste de partículas grandes por medio de la molienda y pulverizado.

La reducción de tamaño es un proceso muy usado para la producción de arcillas, hulla y metales. La cámara de molienda comprime los platos rotatorios perforados y debido al incremento de las interacciones partícula – partícula, es necesario un ajuste de pH para prevenir la recombinación de las partículas. Mediante esta técnica se pueden obtener nanopartículas de un tamaño entre 50 y 150 nm. La molienda del material puede ocasionar un problema grave de contaminación.

I. 1. 4. Propiedades de los nanomateriales

Los nanomateriales exhiben algunas propiedades físicas importantes que pueden ser significativamente diferentes a las exhibidas por los materiales en masa. Algunas propiedades de los nanomateriales están relacionadas de acuerdo a su origen: 1) una gran fracción de átomos de superficie, 2) gran energía de superficie, 3) confinamiento espacial, 4) reducción de imperfecciones, etc. A continuación se presentan algunas propiedades de estos materiales [4]:

- a) Los nanomateriales pueden tener un punto de fusión significativamente más bajo.
- b) Las propiedades mecánicas de los nanomateriales pueden alcanzar la fuerza teórica, la cual tiene uno o dos órdenes de magnitud más alta que los cristales simples en bulto.
- c) Las propiedades ópticas de los nanomateriales pueden ser significativamente diferentes a los cristales en masa. Por ejemplo, el color de las nanopartículas metálicas puede cambiar con su tamaño debido a la resonancia en la superficie.
- d) La conductividad eléctrica decrece con la reducción de tamaño debido a que incrementa la dispersidad electrónica en la superficie. Sin embargo, la conductividad eléctrica puede ser intensificada apreciablemente si se tiene un mejor ordenamiento microestructural.
- e) Las propiedades magnéticas de los nanomateriales son significativamente diferentes a los materiales en masa. El ferromagnetismo de los materiales desaparece y se transforma en superparamagnetismo en la escala nanométrica debido a la enorme energía en la superficie.
- f) La autopurificación es una propiedad intrínseca de la termodinámica de las nanoestructuras y nanomateriales. Cualquier tratamiento térmico aumenta la difusión de

las impurezas, los defectos estructurales intrínsecos y dislocaciones, y uno puede fácilmente pulirlas cerca de la superficie. Tener una mayor perfección en la nanoestructura implica tener un mejor impacto en las propiedades físicas y químicas, por ejemplo, la estabilidad química se incrementaría.

Muchas de estas propiedades dependen del tamaño, por lo que cambiarían considerablemente las propiedades si cambia el tamaño, la forma o se extiende la aglomeración.

I. 2. Magnetismo

Toda materia está conformada principalmente por átomos que incluyen electrones que giran alrededor del núcleo formando circuitos, los cuales están destinados a ser parte de un solo átomo, y se les llama corrientes atómicas. Por lo tanto, toda materia tiene dos tipos diferentes de corrientes: 1) una corriente verdadera donde existe un transporte de carga, es decir el movimiento de electrones libre o iones cargados, y 2) corrientes atómicas, las cuales circulan sin dar origen a transporte de carga. Siendo, ambas corrientes responsables de producir cambios en el campo magnético [38].

Un campo magnético es una región en donde se manifiestan efectos magnéticos que rodean a un imán. Los primeros fenómenos magnéticos que se tienen registrados se relacionan con fragmentos de una piedra imán llamada magnetita, hace aproximadamente 2000 años. La atracción de pequeños trozos de hierro no magnetizado hacia este material se conoce como magnetismo [39]. Originalmente, la palabra magnetismo se define como la atracción de un material de fierro por magnetos naturales [40].

Un imán puede ser definido como una sustancia que tiene la propiedad de atraer fierro o acero tal como lo hace un magneto natural, por ejemplo la piedra imán o magnetita, o un magneto artificial, como un electroimán. Es decir, cualquier material que tenga la capacidad de atraer metales hacia si mismo mediante un campo magnético es considerado como un imán. Sin embargo, aquellos imanes cuya propiedad magnética permanece por un largo periodo de tiempo son llamados imanes permanentes [41].

I. 2. 1. Comportamiento magnético de los materiales

Se dice que un átomo es magnético si presenta un momento magnético permanente, usualmente se representa por un vector de módulo constante. Cada sustancia es formada de un conjunto de átomos que pueden ser no magnéticos o magnéticos; en éste último caso, la dirección, y algunas veces el módulo del momento magnético puede depender del ambiente donde esté expuesto cada átomo (naturaleza u posición de los átomos vecinos, temperatura, campo magnético aplicado) [42a].

De acuerdo al comportamiento magnético de los materiales, éstos pueden dividirse en tres grupos:

- *Ferromagnéticos*: también llamados interacciones de cambio positivo, son todos aquellos materiales con arreglo paralelo de los momentos magnéticos in los átomos vecinos. Por lo tanto, el efecto es el mismo que el campo magnético, llamado campo molecular o de intercambio, el cual alinea los momentos [42a]. Su poder de imantación es comparable con el del fierro [43], tienen gran permeabilidad relativa. Dentro de esta clasificación se encuentran el fierro, níquel, cobalto, ciertos compuestos de estos metales, las tierras raras y algunas aleaciones de manganeso. La propiedad de ferromagnetismo consiste en alinear en una sola dirección todos los momentos magnéticos atómicos y depende de la estructura cristalina [44]. Dicha alineación contribuye a que el magnetismo permanezca en el material después de ser removido el campo magnético [40].

La magnetización de los materiales ferromagnéticos está dividida por regiones llamadas dominios magnéticos, y comprenden millones de momentos magnéticos individuales. Cuando se coloca una muestra ferromagnética en un campo magnético externo, el grado de alineamiento magnético dentro de un dominio permanece prácticamente constante. Algunos dominios, que se alinean con cierto ángulo respecto al campo magnético externo, giran alineándose con el campo, y algunos dominios que están alineados con el campo externo crecen a expensas de los dominios vecinos [41].

Desde el punto de vista tecnológico son muy importantes para aplicaciones en generación de energía, motores eléctricos, almacenamiento de información (cintas y discos magnéticos), etc.

- *Paramagnéticos*: son materiales que presentan un poder de imantación muy débil, pero llegan a orientarse longitudinalmente en un campo magnético [43], su tendencia es dirigirse a las regiones de los campos magnéticos más fuertes [45]. Una gran cantidad de casos de sustancias paramagnéticas se originan de los momentos magnéticos permanentes de alguno o todos los átomos o iones que las constituyen [42a]. El campo magnético además de orientar los electrones de forma paralela a él, también modifica las órbitas electrónicas de los átomos, de modo que aparece un momento dirigido en sentido contrario del campo, llamado Diamagnetismo subyacente, pero en general es mucho más débil que el efecto del paramagnetismo.

- *Diamagnéticos*: Son aquellos impermeables al campo magnético y se orientan transversalmente a él [43]. Estos materiales (como el bismuto) tienen la tendencia de dirigirse a la zona más débil del campo magnético [45], y desarrollan un campo inducido opuesto al campo aplicado. Este comportamiento eleva la respuesta al campo aplicado de los electrones orbitales, en donde cada uno actúa como un pequeño imán, dentro de los átomos del material [40]. Cuando se coloca un material diamagnético dentro de un campo magnético, las corrientes circulan dentro del material de tal modo que producen un campo magnético opuesto al externo. Los superconductores son una clase de sustancia diamagnética perfecta, ya que las corrientes que circulan por los superconductores excluyen completamente al campo magnético externo [41].

Un electrón, sin importar si está libre o dentro del átomo, se encuentra en constante movimiento sobre su eje. Esta rotación de carga negativa hace que el electrón sea un magneto intrínseco. Tanto el orbital como el magnetismo de giro intrínseco de sus electrones, determina las propiedades magnéticas de un átomo [40].

I. 2. 2. Curva de Histéresis.

Los materiales ferromagnéticos afectan drásticamente las características de los sistemas en los que se los usa. Los materiales ferromagnéticos no son 'lineales'. Esto significa que las relaciones entre \vec{B} (campo magnético) y \vec{H} (campo) (o entre \vec{H} y \vec{M} (magnetización)) no corresponden a líneas rectas. En realidad, lo que ocurre es más complicado e interesante; la relación entre \vec{B} y \vec{H} presenta el fenómeno de *histéresis*. Esto significa que, cuando se somete al material a un ciclo de operación, la magnetización (relación $\vec{B} - \vec{H}$) sigue una curva complicada. En general, se considera que el campo excitante es \vec{H} (pues está directamente relacionado a la corriente). Puede entonces ocurrir que $\vec{H} = 0$, y tanto \vec{B} como \vec{M} sean distintos de cero: esto es lo que se conoce corrientemente como un imán.

Para entender el fenómeno, se considera una muestra de material ferromagnético, inicialmente desmagnetizada. Se considera que el parámetro de control experimental es el campo \vec{H} , pues éste está directamente relacionado a la corriente eléctrica (por la ley de Ampere). Si el campo \vec{H} se incrementa, desde cero, la magnetización del material crecerá monótonamente, describiendo una curva como la de la figura 1. 5. Si uno definiera $\mu = \vec{B} / \vec{H}$, el valor de μ sería una función de \vec{H} con un rango de variación de varios órdenes de magnitud. Se observa, en primer lugar la existencia de una saturación; esto es, que si el campo \vec{H} alcanza un valor suficientemente elevado, la magnetización \vec{M} alcanza un valor máximo, que depende del material. Este resultado experimental puede entenderse simplemente, pues significa que en una muestra saturada todos los dipolos magnéticos elementales se han alineado con el campo \vec{H} .

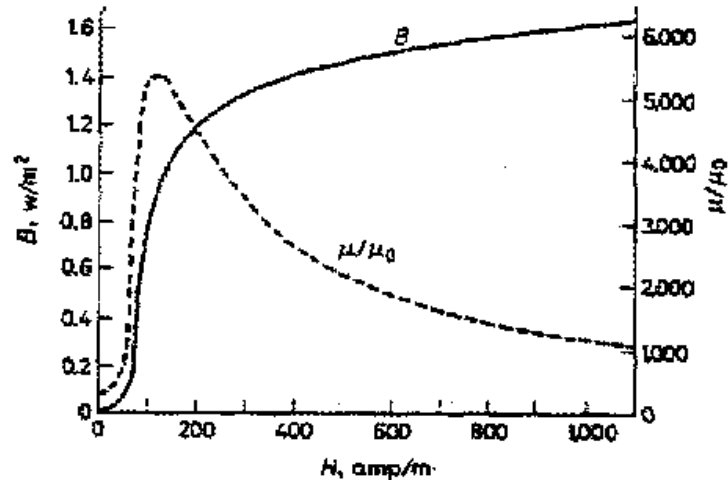


Figura 1. 5. Curva de magnetización y permeabilidad relativa del hierro comercial (recocido).

Una vez que se magnetiza la muestra, alcanzando los valores máximos de \vec{H} y \vec{B} , se reduce paulatinamente el valor de \vec{H} , la relación $\vec{B}-\vec{H}$ no describe la curva inicial de la figura anterior, sino que regresa por una nueva curva, como la de la figura 1. 6, llegando hasta el punto **r**, en que $\vec{H}=0$, pero $\vec{B} \neq 0$. Si ahora se continúa aumentando \vec{H} en sentido inverso al original, la muestra adquiere una magnetización invertida, pasando por el punto **c**, en que $\vec{B}=0$, pero $\vec{H} \neq 0$. Si ahora se hace aumentar \vec{H} , entonces \vec{B} regresa por la parte inferior de la curva $\vec{B}-\vec{H}$. Se observa que la curva para \vec{H} creciente es distinta a aquella para \vec{H} decreciente. Este fenómeno se denomina histéresis, y la figura 1. 6 es la llamada *curva de histéresis del material* [46].

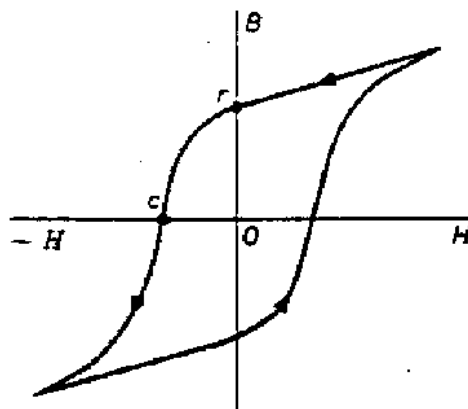


Figura 1. 6. Curva de histéresis para un material ferromagnético

I. 2. 3. Superparamagnetismo

Las partículas ferromagnéticas llegan a ser inestables cuando el tamaño de la partícula se reduce hasta cierto punto, ya que la energía de superficie provee una energía suficiente por los dominios para desviar espontáneamente las direcciones de polarización. Como resultado, los materiales ferromagnéticos se vuelven paramagnéticos. Sin embargo, las partículas nanométricas ferromagnéticas cambiadas a paramagnéticas se comportan diferente de las paramagnéticas convencionales, a esto se le llama superparamagnetismo [4].

El superparamagnetismo fue propuesto para tamaños críticos de aproximadamente 15 nm de radio para partículas esféricas de materiales ferromagnéticos. La primera muestra de propiedad superparamagnética reportada en literatura fue en 1954 con partículas de níquel dispersadas en una matriz de sílica [4].

Fue L. Néel quien en 1949 desarrolló la teoría de superparamagnetismo (sin usar éste término) para partículas ferromagnéticas. Néel dijo que pequeñas partículas ferromagnéticas pueden comportarse como un momento magnético gigante (o macrogiro). [42a]

Las partículas magnéticas en un ferrofluido tienen un tamaño promedio de 10 nm. Debido a la agitación térmica, los granos experimentan un movimiento browniano el cual los mueve in cualquier dirección (el cual previene la sedimentación del ferrofluido), y también los desorienta continuamente: su orientación fluctúa en todas las direcciones, y en el campo cero no se observa un promedio de magnetización resultante. El ferrofluido se comporta como un material paramagnético, y es llamado superparamagnético porque las partículas son, de alguna manera, llevadas a momentos magnéticos supergrandes. El ferrofluido puede ser magnetizado, y en un campo suficientemente alto puede alcanzar la saturación cuando todas las partículas están alineadas. Asumiendo que las partículas no están interactuando entre sí, puede describirse la variación de la magnetización de un ferrofluido como una función del campo por una ley Langevina [42b]:

$$M = Nm_0 \left[\frac{\tanh^{-1} \left(\frac{\mu_0 m_0 H}{k_B T} \right)}{1 - \left(\frac{\mu_0 m_0 H}{k_B T} \right)^2} \right] M_0 \mathcal{L}(x) \quad \text{ec. 1. 1}$$

donde N es el número de átomos por unidad de volumen, y $M_0 = M(0,0)$ es la magnetización espontánea a $T=0$. $\mathcal{L}(x)$, llamada función Langevina, se considera para la magnetización reducida $m = M/M_0$ como una función del radio $\frac{\mu_0 m_0 H}{k_B T}$ [42a].

I. 3. Magnetita

La magnetita es un mineral ferromagnético con fórmula química Fe_3O_4 , el nombre dado por la IUPAC es óxido de hierro (II, III) pero también se le conoce como óxido ferroso-férrico. Su fórmula química también puede escribirse como $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (una parte formada por wüisitita (FeO) y otra por hematina (Fe_2O_3)).

La temperatura de Curie de la magnetita es de 858 K, es el mineral natural más magnético de la tierra y por sus propiedades magnéticas es usado como piedra-imán como un compás magnético [47].

Este fue el primer material magnético que el hombre observó en la naturaleza y con el que experimentó y posteriormente usó tecnológicamente. La magnetita, Fe_3O_4 , es un material sólido natural no metálico que puede atraer hierro. Esta propiedad fue registrada por primera vez en la historia en escritos griegos conocidos alrededor del año 800 a. C. Su significado científico y tecnológico fue apreciado y usado tiempo después. La magnetita fue el primer material magnético usado tecnológicamente porque formó la primera brújula, instrumento de navegación y orientación fundamental para el hombre, sobre todo durante los siglos pasados [48].

De los primeros griegos que reflexionaron sobre las maravillosas propiedades de la magnetita, fue Tales de Mileto quien describió al imán en forma detallada, explicando que existía un óxido de hierro que tenía la capacidad de atraer al hierro con mayor o menor intensidad dependiendo de la distancia a la que se encontraran ambos materiales [49].

También descubrió que frotando el hierro con magnetita, o manteniéndole durante un cierto tiempo bajo su influencia, se imanaba, es decir, adquiría la virtud magnética (o magnetismo) [50].

Después, Sócrates dijo que la magnetita no sólo atraía anillos de hierro, sino que les impartía un poder similar para atraer a otros anillos, fenómeno que en la actualidad llamamos magnetización por inducción. De esta manera se formaban cadenas de anillos, colgados unos de otros.

Los antiguos chinos también conocieron las extrañas y raras piedras con el poder de atraer el hierro, posiblemente pedazos de mineral ferroso golpeados por un rayo, y las usaron en tableros para adivinar la fortuna. Posteriormente, descubrieron el magnetismo terrestre, produciendo como resultado tecnológico la invención de la brújula. Una aguja de acero frotada con una “piedra magnética” se magnetiza también y los chinos descubrieron que, al ser suspendida libremente, la aguja apuntaba en dirección Norte-Sur [51].

Desde su descubrimiento, se han usado las piedras de la magnetita como imán en una gran cantidad de aplicaciones, como es su empleo en electroimanes, teléfonos, bobinas, cintas magnéticas, etc. A continuación se nombran algunos campos en donde el empleo de éste material es importante:

- **Como mineral:** junto con la hematita es una de las menas más importantes, al contener un 72% de hierro (es el mineral con más contenido en hierro).
- **Como material de construcción:** se usa como añadido natural de alta densidad (4.65 hasta 4.80 kg/l) en hormigones, especialmente para protección radiológica.
- **En calderas industriales:** la magnetita es un compuesto muy estable a altas temperaturas, aunque a temperaturas bajas o en presencia de aire húmedo a temperatura ambiente se oxide lentamente y forme óxido férrico. Esta estabilidad de la magnetita a altas temperaturas hace que sea un buen protector del interior de los

tubos de la caldera. Es por ello que se hacen tratamientos químicos en las calderas industriales que persiguen formar en el interior de los tubos capas continuas de magnetita.

- **En seres vivos:** la magnetita es usada por diferentes animales para orientarse en el campo magnético de la tierra. Entre ellas las abejas y los moluscos. Las palomas tienen en el pico pequeños granos de magnetita que determinan la dirección del campo magnético y les permiten orientarse. También pequeñas bacterias tienen cristales de magnetita de 40 hasta 100 nm en su interior, rodeadas de una membrana dispuestas de modo que forman una especie de brújula y permiten a las bacterias nadar siguiendo líneas del campo magnético [52].

Otros estudios que se han hecho usando la magnetita están relacionados a la Nanotecnología. Las nanopartículas magnéticas son ampliamente estudiadas en el campo de la medicina, ya que por sus propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas han incrementado su campo de aplicación. Las nanopartículas magnéticas son útiles en artículos electrónicos y sensores, en la biotecnología se emplean como agentes de contraste en el diagnóstico de imagen de resonancia magnética (MRI) [14], liberadores de fármacos [14, 20, 53, 54], inmovilización de proteínas y enzimas, purificación de ADN y ARN [53], inclusive en el tratamiento de cáncer y otras enfermedades infecciosas [19, 29, 55].

En cualquier área donde se vayan a utilizar las nanopartículas es necesario que éstas tengan ciertas características y propiedades específicas para que su empleo sea todo un éxito. Por ejemplo, para el almacenamiento de datos es indispensable que las partículas sean estables, que contengan estados magnéticos diferentes que sean capaces de representar bits de información, y que su magnetización no cambie si cambia la temperatura.

En las aplicaciones médicas, se seleccionan aquellas partículas que presenten un comportamiento superparamagnético, además de otras restricciones dependiendo en dónde se vayan a emplear (in vivo o in vitro).

Para las aplicaciones *in vitro*, se emplean partículas diamagnéticas con largos tiempos de sedimentación sin la aplicación de un campo magnético, teniendo como ventaja que los compositos superparamagnéticos pueden estar fácilmente provistos de funcionalidad [55].

Dentro de las aplicaciones *in vivo* se encuentran las aplicaciones terapéuticas (tratamiento de hipertermia, cáncer, liberación de fármacos, etc.) y aplicaciones de diagnóstico (imágenes de resonancia magnética nuclear). En las aplicaciones *in vitro* también se encuentran las aplicaciones de diagnóstico (como la separación y selección de sustancias y la magnetorelajometría) [55].

Un futuro prometedor para las partículas nanométricas magnéticas en el campo de la medicina es su uso en radioterapia para mejorar enormemente la eficiencia de los tratamientos para el cáncer; además también se pueden usar para reparar el cuerpo humano con partes artificiales. Un ejemplo de ello es un estudio realizado por Dailey y colaboradores en 1999, donde se sintetizó una silicona cuya base fue un ferrofluido para mejorar la visión [55].

Para aplicaciones *in vivo*, las partículas magnéticas deben estar cubiertas de un polímero biocompatible con el cuerpo humano para evitar la formación de coágulos, cambios en su estructura general y biodegradación al ser introducidas al cuerpo. Las principales ventajas que se tienen al usar nanopartículas de un tamaño menor a 100 nm son su área superficial efectiva, alta estabilidad y mejoran la difusión entre los tejidos.

I. 4. Ácido poliláctico, PLA

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero proveniente de fuentes naturales renovables como el almidón de caña o de maíz y cuyas propiedades lo hacen capaz de sustituir a los polímeros procedentes del petróleo [56]. Los polímeros del ácido láctico están formados por unidades repetitivas del monómero lactíl (figura 1. 7), con una estereoforma o combinaciones del D o L unidades lactíl en varias relaciones [57].

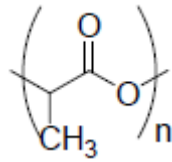


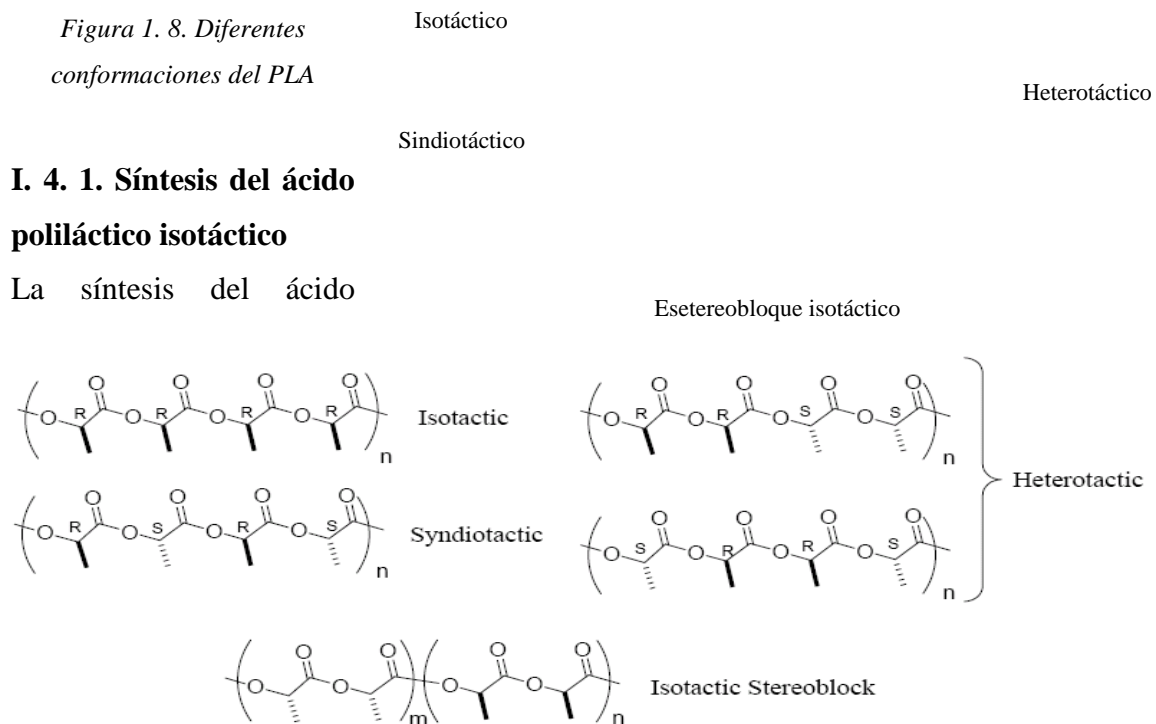
Figura 1. 7. Unidad monomérica latíl

En la figura 1. 8 se pueden observar los cuatro estereoisómeros del PLA

- Isotáctico
- Sindiotáctico
- Heterotáctico
- Estereobloque isotáctico

El PLA isotáctico se forma únicamente con el ácido D o L láctico, el PLA sindiotáctico tiene configuraciones alternadas de estereocentros secuenciales. El heterotáctico contiene regiones de estereo-homogeneidad. El PLA estereobloque isotáctico es la mezcla racémica del ácido láctico, es decir, contiene D y L ácido láctico [56].

Figura 1. 8. Diferentes conformaciones del PLA



poliláctico isotáctico consiste en la polimerización del L o D ácido láctico. Se pueden utilizar diferentes tipos de catalizadores metálicos tales como zinc (II) y titanio (IV), sin embargo el estaño (II) 2-etilhexanoato ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (figura 1. 9, compuesto 1) es el más usado debido a sus altos grados de reacción, la solubilidad en el monómero y la habilidad de producir altos pesos moleculares [56].

El mecanismo de reacción del tipo coordinación-inserción se muestra en la figura 1. 9. El modelo molecular que se cree que sigue el proceso de polimerización consta de dos alcoholes (que pueden ser iniciadores como el metanol o iso-propanol, o la propagación del láctido hidrolizado), los cuales intercambian enlaces con el hexanoato (2a) seguido por la coordinación del láctido hacia el centro metálico (2b). La inserción del alcohol (2c) seguida por la apertura del anillo (2d) genera un monómero lineal (2e) y empieza la propagación. Este tipo de polimerización produce PLA con alto peso molecular arriba de 10^6 g/mol a $140 - 180^\circ\text{C}$ con concentraciones del catalizador de 100 a 1000 ppm en 2 a 5 horas.

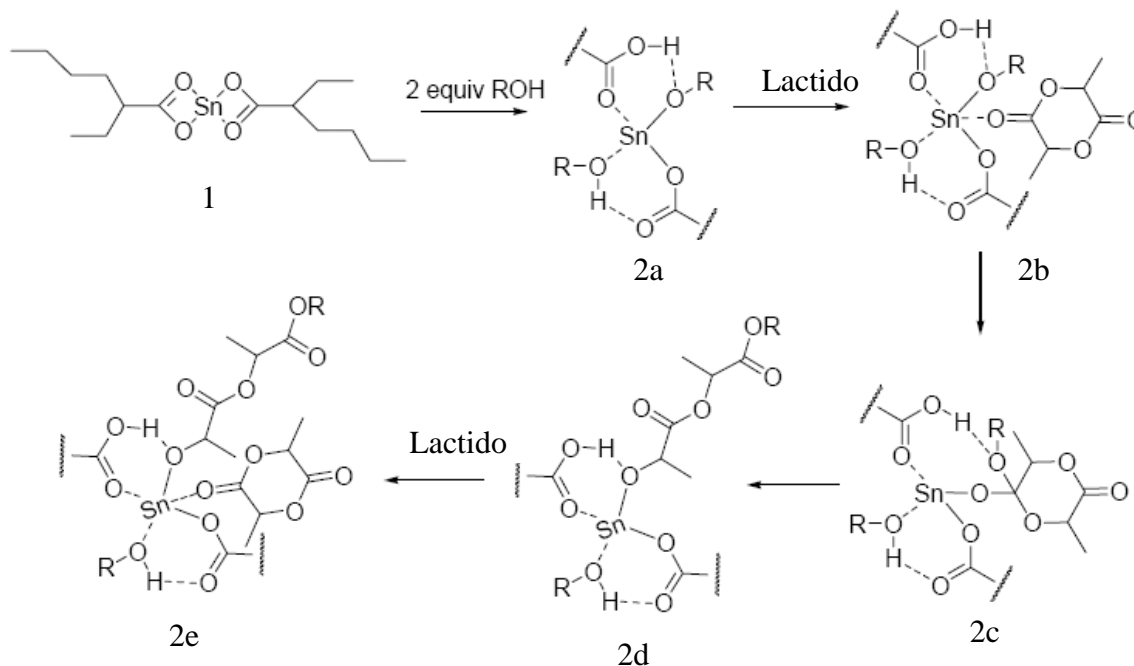


Figura 1. 9. Mecanismo de coordinación-inserción del catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ para polimerizar el L-láctido.

I. 4. 2. Síntesis del ácido poliláctico racémico para la formación de estereobloques isotácticos.

Uno de los más importantes descubrimientos en el estereocontrol del PLA reportado es el uso del catalizador $\text{Al}(\text{OiPr})[(R)\text{-}(\text{SalBinap})]$ ((R)-9) investigado por Spassky y col. [56] (figura 1. 10), el cual general alta selectividad en la cinética. El (R)-9 mostró una preferencia 20:1 en la polimerización del D-láctido sobre el L-láctido (figura 1. 11).

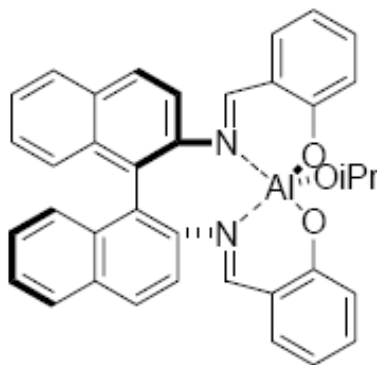


Figura 1. 10. Fórmula química del $\text{Al}(\text{OiPr})[(R)\text{-}(\text{SalBinap})]$ ((R)-9)

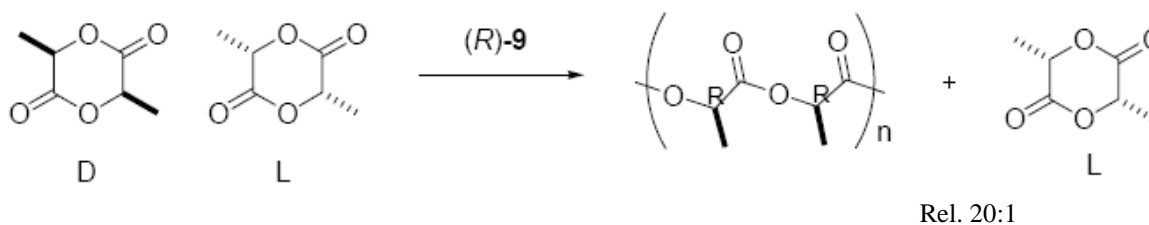


Figura 1. 11. Cinética de la mezcla racémica de láctido.

El producto que se tenía con una conversión del 60% era ácido poli (D-L) láctico con una temperatura de fusión de 170°C . Al 100% de la conversión, la temperatura de fusión alcanzó los 187°C , indicando que el PLA estereobloque isotáctico fue sintetizado.

Capítulo II

Metodología

II. 1. Materiales y reactivos

En la síntesis de los copolímeros de Ácido poliláctico-polietilenglicol (PLA-PEG) se empleó una mezcla racémica de PLA donado por *Plásticos del futuro (PLAFUSA S. A.)*, PEG 2000 marca Aldrich, 4-(dimetilamino) piridina (DMAP) y N, N'-diciclohexil carbodiimida (DCC) como catalizador y agente de acoplamiento respectivamente, ambos de Laboratorios Sigma-Aldrich, y diclorometano (DCM) como solvente y medio de reacción de Laboratorios Fisher Scientific.

Para la obtención de nanopartículas de magnetita (óxido de fierro con la fórmula química de Fe_3O_4) se necesitó una solución 0.389 M de Fe^{III} y otra de 0.194 M de Fe^{II} , agua destilada a la cual se le hizo pasar una corriente de gas inerte por 30 min., que en este caso fue nitrógeno N_2 , para la eliminación de posible dióxido de carbono (CO_2) disuelto. También se empleó una solución 5M de hidróxido de sodio (NaOH, de Laboratorios Fermont) y, al igual que al agua, fue necesario dejar la solución en una corriente de N_2 . Para la formación del ferrofluido, en donde el DCM se usó como líquido portador, el empleo de ácido oleico (AO) fue indispensable para evitar el precipitado de las partículas.

Algunas características físicas y químicas de los reactivos utilizados son:

- **PLA:** Mezcla racémica de Ácido poliláctico, es un sólido en forma de pellets de color blanco opaco y olor dulce, su densidad es de 0.705 Kg/l [59], tiene muy bajo grado de toxicidad. Es insoluble en agua pero soluble en algunos solventes orgánicos como Diclorometano o Cloroformo.
- **PEG:** Polietilenglicol, sólido blanco en forma de hojuelas con un peso molecular de 2000. Es hidrofílico y de baja toxicidad para el cuerpo humano, lo que lo ha llevado

a que sea empleado en investigaciones relacionadas con la salud y el tratamiento de enfermedades. Es soluble en agua, metanol, diclorometano, benceno, pero es insoluble en dietilen eter y hexano.

- **DCM:** El diclorometano es un líquido incoloro de olor desagradable y penetrante, es de grado óptimo y estabilizado con amileno. Tiene una densidad relativa de 1.326 gr/ml, se evapora a 40 °C y sus vapores son más densos que el aire por lo que se debe de tener un área ventilada para evitar la acumulación de éstos y reducir el riesgo de algún accidente. Pueden producirse mezclas explosivas con metales ligeros, ácido nítrico y oxígeno comprimido.
- **Fe^{III}:** Cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) grado reactivo, tiene un peso molecular de 270.30 gr/gr_{mol}. Es un sólido de color amarillo altamente higroscópico y soluble en agua. Es estable bajo condiciones normales de presión y temperatura, es corrosivo y peligroso para la salud.
- **Fe^{II}:** Cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) grado reactivo. Su peso molecular es 198.81 gr/gr_{mol}. Es un sólido de hojuelas blancas sin olor, tiene una densidad de 1.93 gr/ml. Es higroscópico pero estable a condiciones normales de temperatura y presión. Reacciona con ácidos, bases y agentes de oxidación fuertes.
- **AO:** Ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) grado técnico con peso molecular de 282.47 gr/gr_{mol}, su densidad es de 0.891 gr/ml y su punto de fusión está entre 220 y 222 °C. Es un ácido graso monoinsaturado omega 9. A temperatura ambiente es un líquido amarillo pálido, es insoluble en agua pero soluble en metanol. Reacciona violentamente con agentes oxidantes fuertes provocando reacciones exotérmicas.
- **NaOH:** Hidróxido de sodio. Su peso molecular es 40.0 gr/gr_{mol}. Es un sólido blanco cristalino en forma de pellets. Higroscópico y muy corrosivo, es muy activo con ácidos y compuestos ácidos halogenados orgánicos, debe evitarse el contacto con metales tales como el aluminio, magnesio, estaño o zinc.

II. 2. Síntesis

II. 2. 1. Síntesis del copolímero PLA-PEG

La síntesis del copolímero se realizó de acuerdo a un planteamiento sugerido por Min Wang y col. [58], que a continuación se describe brevemente: el copolímero ácido poliláctico-co-polietilenglicol (PLA-PEG) se sintetizó bajo una atmósfera inerte en un matraz balón de tres bocas montado como lo muestra la figura 2. 1, se disolvieron de 6.25 a 12.5 g de ácido poliláctico en un volumen de 100 ml de diclorometano (DCM), una vez disuelto por completo el PLA se agregaron de 0.043 a 0.75 g de polietilenglicol (PEG). Al obtener una solución homogénea y transparente, se añadieron 0.062 gr. de 4-dimetil aminopiridina (DMAP) y 1.031 a 3.095 g de dicitclohexil carbodiimida (DCC), como catalizador y agente de acoplamiento respectivamente. Se mantuvo la agitación constante por 24 hrs. a temperatura ambiente.

Al cabo de este tiempo, la solución tornó a un color amarillo pálido. La mezcla reaccionante se vertió en un cristizador de vidrio de 125 x 65 mm., se introdujo en una estufa a 46 °C por 24 hrs. para su secado. Después se sacó y se almacenó para su posterior utilización.



Figura 2. 1. Esquema del sistema de reacción para la síntesis del copolímero

II. 2. 2. Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro, NIO

Existen diferentes métodos para la síntesis de nanomateriales y son variados los planteamientos realizados para la obtención de nanopartículas magnéticas. Sin embargo, para la obtención de nanopartículas de magnetita en este proyecto se siguieron básicamente los métodos sugeridos por Harris y col. [14] y Liu y col. [59]. La síntesis se realizó como se describe a continuación: en un matraz de bola de tres cuellos de 500 ml (figura 2. 2) se agregó una solución de cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de una concentración de 0.389 M y una solución de 0.195 M de cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a una relación molar 2:1, ambas soluciones se mezclaron con una agitación magnética constante, bajo una atmósfera inerte, obteniéndose un volumen final de 40 ml. Inmediatamente se adicionó 10 ml de NaOH 5 M gota a gota, para lograr la oxidación de las sales y obtener una coloración negra, que es un indicativo de la formación de magnetita. La reacción se mantuvo en agitación constante bajo la atmósfera inerte de N_2 gaseoso por un periodo de 30 min.

Terminado este tiempo, las nanopartículas se depositaron en un vaso de precipitado para lavarlas con agua destilada previamente nitrogenada, la separación de las nanopartículas se hizo con precipitación magnética.



Figura 2. 2. Montaje del equipo para la síntesis de NIO

Para la obtención del ferrofluido en donde el líquido portador fue DCM, fue indispensable la adición de un agente surfactante en la superficie de las NIO, esto se logró al agregar 9 ml de ácido oleico (AO) a las nanopartículas secadas previamente y se dispersaron en un baño ultrasónico Banson modelo 1510R-MT con una agitación que duró 30 min. Se utilizó una centrifugadora marca Sol-bat modelo C-600 a 3500 rpm por 20 min. para retirar el exceso de AO. Con el uso de diclorometano se removieron los asentamientos de las nanopartículas, y se formó el ferrofluido. La suspensión se llevó a un volumen final de 200 ml y se caracterizó con espectroscopia de absorción atómica para conocer la concentración de hierro existente. La solución se guardó en un frasco reactivo y se almacenó para su posterior utilización.

II. 2. 3. Formación del nanocomposito

Después de haber sintetizado el copolímero y el ferrofluido, se procedió a la síntesis del nanocomposito. Se propuso mezclar ambos materiales variando la cantidad de ferrofluido. El procedimiento que se siguió fue el siguiente:

Se pesó 4 g del copolímero sintetizado y disuelto en 50 ml. de diclorometano en un matraz de bola de tres cuellos de 500 ml. Después se añadió un volumen que varió de 5 a 15 ml de ferrofluido. Se mantuvo la agitación constante por 30 min. a temperatura ambiente. Pasado el tiempo indicado, la mezcla fue colocada en un cristizador de vidrio de 100 x 50 mm. y calentada 24 hrs. en una estufa a 46 °C. Después de sacó y se almacenó para sus posteriores caracterizaciones.

II. 3. Diseño de experimentos

El estudio realizado en este trabajo fue dividido en dos secciones: **1)** el primer estudio consistió en la síntesis y elección del copolímero, la cual consistió en escoger el copolímero con mayor flexibilidad, y **2)** el siguiente estudio estuvo enfocado a la síntesis y estudio de las propiedades de los nanocompositos del copolímero elegido. Para esto, el diseño de experimentos fue elaborado de la siguiente forma.

Para la elección del copolímero se trabajó con 3 concentraciones diferentes de PLA, al cual le llamaremos *P*, que estuvieron entre 25 y 75 %mol, siendo el PLA sin copolimerizar (100%) el material de referencia (tabla 2.1). En esta parte, la concentración de catalizador (DMAP) y agente de acoplamiento (DCC) fueron constantes. Se obtuvieron tres muestras diferentes, a las que les fueron medidas sus propiedades dinámicas-mecánicas.

Tabla 2. 1. Porcentajes de PLA para la elección del copolímero

	PLA (% mol)					
	25	50	75			100
DMAP (g / mmol)	0.062 / 0.5	0.062 / 0.5	0.062 / 0.5			0
DCC (g – mmol)	2.063 / 10	2.063 / 10	1.031 / 5	2.063 / 10	3.095 / 15	0
Nomenclatura	P12	P22	P31	P32	P33	P-000

A partir de estos resultados, se eligió el copolímero cuya respuesta a la flexibilidad fuera la mejor, después se procedió a variar el agente de acoplamiento en tres concentraciones diferentes y a estudiar el efecto causado por las nanopartículas magnéticas en cada uno de ellos. En esta etapa se sintetizaron los nanocompositos, cuya nomenclatura se describe en la tabla 2. 1. y su explicación se da a continuación:

Se inicia la nomenclatura con la letra *P* seguida de un número (1, 2 ó 3) es para señalar el copolímero con el que se trabajó, seguido de un número para indicar la concentración de DCC empleada en el copolímero *P*, siendo el 1 la concentración más baja y el tres la más alta. Por último, si se está hablando de un nanocomposito se adiciona un 5, 10 o 15, esto para señalar los mililitros de ferrofluido agregados al copolímero. La tabla 2. 2 muestra las claves de los nanocompositos sintetizados:

Tabla 2. 2. Concentraciones de ferrofluido empleadas en los nanocompositos

Clave	PLA (%mol)	DCC (mmol)	Ferrofluido (ml)
P-005	100	0	5
P-0010			10
P-0015			15
P315	75	5	5
P3110			10
P3115			15
P325		10	5
P3210			10
P3215			15
P335		15	5
P3310			10
P3315			15

II. 4. Técnicas de Caracterización

II 4. 1 Técnicas espectroscópicas

Por lo general, en las técnicas espectroscópicas (óptica, UV, IR, rayos X, espectroscopías de electrón) se desea estudiar tres tipos de procesos: absorción (transmisión), reflexión o emisión (luminiscencia). Estas técnicas analizan las diferencias de las energías electrónicas, vibracionales y estados de energía rotacionales de los átomos involucrados.

El parámetro más importante involucrado en estos estudios es la longitud de onda λ tanto de la radiación incidente como de la detectada, las cuales determinan la resolución espectral [5], que se define como la distancia entre el máximo o el mínimo de dos ondas sucesivas y depende de la velocidad de la onda [60].

II. 4. 1. 1. Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier, FTIR.

Es una de las técnicas analíticas más importantes hoy en día por la facilidad que se tiene para estudiar prácticamente cualquier tipo de material.

Se utiliza para conocer la estructura molecular de un compuesto, y se basa en las vibraciones atómicas de las moléculas al hacerles incidir un haz de luz infrarroja con una longitud de onda dentro del espectro de 4000 a 400 cm^{-1} , correspondiente a la región del infrarrojo medio, mostrando por medio de picos en diferentes longitudes de onda los grupos presentes en la molécula polimérica.

Para este análisis se utilizó un espectrómetro IR con transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, mediante la técnica de reflectancia difusa, usando pastillas de KBr, empleando 2 mg. de muestra y 12 barridos en el rango de $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$.

II. 4. 1. 2. Espectrometría de absorción atómica de flama, AA.

Esta técnica de caracterización es muy usada para determinar cuantitativamente trazas de metales [60]. El principio de la absorción atómica se basa en el formulado por Kirchoff cuando demostró que los gases incandescentes absorben a las mismas longitudes de onda que ellos emiten [61].

El método de absorción atómica mide la cantidad de energía (en forma de fotones de luz, y por lo tanto un cambio en la longitud de onda) absorbida por un vapor atómico. El vapor atómico se genera mediante una llama en la que aspira la muestra líquida. Este vapor se hace pasar por una fuente independiente de luz monocromática específica para el elemento que se desea cuantificar. Los átomos en fase de vapor absorben aquellas radiaciones cuyas energías coinciden exactamente con las de sus transiciones electrónicas.

Este análisis fue usado para cuantificar la cantidad de hierro presente en los nanocompositos usando el equipo de absorción atómica GBC modelo 932AA, una lámpara de hierro de 7 mA y una longitud de onda de 248.3 nm . Se usó un sistema del tipo flama, siendo una mezcla de aire – acetileno la flama utilizada con un flujo de alimentación de 2.0 l/min y el

flujo del oxidante fue de 10.0 l/min. El elemento cuantificado fue el hierro contenido dentro de una matriz de muestras de hierro. El tiempo de lectura de las muestras fue de 3 seg. y se hicieron 3 réplicas por cada muestra.

II. 4. 2. Análisis térmicos

Estos análisis consisten en la medición de una propiedad física en función de la temperatura cuando la muestra está sujeta a una programación de temperatura controlada [62]. Por ello, en este proyecto se desarrollaron análisis de calorimetría diferencia del barrido (DSC) y dinámico – mecánico (DMA) para determinar propiedades de interés de los materiales.

II. 4. 2. 1. Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

Esta técnica permite estudiar el comportamiento térmico de los polímeros cuando son sometidos a una fuente de radiación de calor y analizar la transición térmica del material, es decir, los cambios que ocurren en las moléculas del polímero.

La calorimetría diferencial de barrido da información sobre la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de fusión (T_m), las capacidades caloríficas, la estabilidad térmica del material, etc. Además de medir los eventos térmicos ocurridos en las reacciones químicas, pérdida de volátiles y descomposición [63].

La DSC mide la diferencia de calor entre una muestra de referencia y la muestra a estudiar durante un cambio controlado de temperatura, la cual puede ser medida en condiciones isotérmicas o con una rampa de temperatura con tiempo. Esta última es la más utilizada.

El método clásico para medir las transiciones térmicas es mediante el DSC de flujo de calor. Éste consiste en colocar sensores de temperatura debajo de los porta charolas, justo debajo de las muestras. Las muestras y la referencia son colocadas en charolas herméticamente cerradas para evitar la pérdida de muestra causada por alguna evaporación o volatilización de los componentes. El equipo mantiene la misma temperatura a cada calentador y va agregando energía conforme se requiera. La diferencia en el flujo de

energía de cada calentador es medido por los cambios de energía ocurridos en la muestra [63].

Para este análisis se utilizó el equipo TA Instrument modelo 201, con un peso de muestra aproximadamente de 10 mg. Se hicieron dos barridos a las muestras, el primero de -20 a 150 °C a 15 °C/min, esto con el fin de borrar el historial térmico y el segundo fue de -20 a 150 °C a 10 °C/min.

II. 4. 2. 2. Análisis dinámico – mecánico, DMA

Es una técnica que utiliza diferentes principios para estudiar la respuesta viscoelástica de una muestra bajo una carga oscilatoria [62].

El análisis dinámico – mecánico mide la respuesta del material a una carga oscilatoria durante un ciclo de temperatura. La medición de la respuesta del material a la carga impuesta da una medida directa del módulo del material. La medición del retraso en la respuesta del material a la fuerza mecánica da una medida del factor de pérdida del material.

Se usan pequeñas oscilaciones sobre la muestra para producir las perturbaciones, por lo que la variable principal es la frecuencia de las oscilaciones. La medición de la T_g y otros eventos térmicos dependen de la frecuencia en la prueba. Por lo general, el pico de un evento térmico decrece conforme decrece la fuerza de la frecuencia. Los eventos que pueden medirse en el módulo de almacenamiento (E') y de pérdida (E'') son la fuerza de impacto, la fuerza tensil, la dureza, la relación de Creep y el coeficiente de fricción [63].

Con este análisis se pretende estudiar tanto la rigidez como el amortiguamiento de los nanocompositos. La rigidez está relacionada con las propiedades mecánicas y las dimensiones de la muestra, mientras que el amortiguamiento es expresado en términos de $\tan \delta$, es decir, la cantidad de energía que un material puede almacenar [64].

Los análisis se hicieron en el equipo DMA 2980 marca TA Instruments utilizando una mordaza del tipo tensión de película, en un rango de temperatura de 25 a 150°C con una velocidad de calentamiento de 5° C/min, a 1Hz. Se emplearon probetas de 3.5 cm. x 0.5 cm., operando el equipo en modo tensil.

II. 4. 3. Técnica de difracción de rayos X, DRX

La difracción de rayos X es la técnica más utilizada para la determinación de estructuras de cristales de sólidos, constantes y geometría de enrejado, identificación de materiales desconocidos, orientación de cristales simples, orientación preferida de policristales, defectos, estiramientos, etc. Esta técnica consiste en la interacción de un haz de rayos X con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente de rayos X por parte de la muestra y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones en el espacio. En DRX, un haz colimatado de rayos X, con una longitud de onda que varía entre 0.7 y 2 Å, incide sobre la muestra y es reflejado por las fases cristalinas del espécimen de acuerdo a la Ley de Bragg [4]:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{ec. 2. 1.}$$

Donde d es el espacio entre los planos atómicos en la fase cristalina y λ es la longitud de onda de los rayos X. La intensidad de los rayos X difractados es medida como una función del ángulo de difracción 2θ y de la orientación del espécimen. Este patrón de difracción es usado para identificar las fases cristalinas y para medir sus propiedades estructurales.

La caracterización de difracción de rayos X (DRX) se utilizó para identificar la estructura cristalográfica de las nanopartículas de óxido de hierro (NIO).

Este análisis se hizo en un Difractómetro marca Rigaku modelo miniflex en un patrón de 10 a 80 con un valor 2θ usando radiación Cu K α [14, 20], y la tarjeta empleada fue AEG14.RAW.

II. 4. 4. Microscopía electrónica de transmisión, TEM

El microscopio electrónico de transmisión es una herramienta clave para el análisis microestructural de especímenes ultrafinos. Permite determinar la estructura interna de los materiales, por lo que las muestras deben ser preparadas con espesores que permitan transmitir los electrones a través de ella [6].

La figura 2. 3 muestra un esquema representativo de la conformación de un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Los electrones provenientes de la fuente son acelerados a altos voltajes (arriba de 100 KeV) y enfocados en la muestra por un par de lentes condensadoras. El primero determina el tamaño del área a estudiar, mientras que el segundo cambia la intensidad o brillantez. Después el haz de luz choca sobre la muestra, y partes de él son reflejadas. Estas partes reflejadas son enfocadas por el lente objetivo en una imagen, la cual es proyectada a través de un lente proyector que sirve para agrandar la imagen. La imagen choca contra una pantalla y genera luz, permitiendo al usuario visualizar dicha imagen. Las áreas oscuras representan aquellas áreas de la muestra que pocos electrones fueron transmitidos. Las zonas brillosas son aquellas áreas de la muestra donde más electrones fueron transmitidos a través de ella [65].



Figura 2. 3. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

Debido a que la longitud de onda de los electrones de TEM es mucho menor a la de la luz, la resolución óptima adquirida para las imágenes de TEM es de varios órdenes de magnitud mayor que el microscopio óptico. TEM muestra detalles de la estructura interna con magnificaciones de 350 000x (los átomos se ven a magnificaciones de 15 millones x).

Esta microscopía se realizó en un microscopio electrónico marca Joel TEM 1010, cuyas muestras fueron preparadas diluyéndolas en acetona hasta que la solución fuera lo más transparente posible. Enseguida se colocó una gota sobre una rejilla de cobre de 100 mesh preparada previamente con una base de carbón, posteriormente se dejó secar por completo y se cubrió con una nueva capa de carbón. El voltaje usado fue de 150 y 300 Kv, con magnificaciones cuya escala variaba entre 0.1 μm hasta 50 nm.

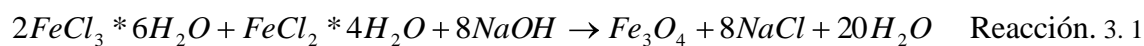
Capítulo III

Resultados y discusión

III. 1. Resultados de la caracterización de las nanopartículas

El método seleccionado para la obtención de las nanopartículas de magnetita fue el método de coprecipitación o método coloidal, el cual consiste en una nucleación y crecimiento de las partículas del óxido metálico deseado. En este proyecto, se obtienen las partículas de magnetita agregando una solución de hidróxido de sodio a la mezcla de los cloruros de hierro, siendo el cambio de la coloración de la solución, de un color amarillo verdoso originado por las sales de cloro, a café oscuro o negro, un indicativo de la presencia de magnetita.

Es bien conocida la reacción de los cloruros $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ con hidróxido de sodio NaOH:



En donde es posible la obtención del óxido de hierro (II, III) (según la IUPAC), mejor conocido como *magnetita*, cuya fórmula química puede escribirse también como $FeO \cdot Fe_2O_3$, que se refiere a diferentes estados de oxidación del hierro en una sola estructura, pero hay que aclarar que la magnetita no es una mezcla de ambos óxidos, sino un estado de oxidación del hierro.

En esta reacción se observó la formación y aglomeración de pequeños cúmulos de partículas, las cuales después de los lavados correspondientes, fueron dispersadas en un medio acuoso.

Una prueba preeliminar efectuada al material obtenido para probar su propiedad magnética fue someterlo a un campo magnético y ver si era atraído por éste (figura 3. 1). Además de comprobar que el óxido obtenido era fácilmente atraído por el magneto, se logró observar

que se trataba de un material superparamagnético, es decir, un material cuyos cristales son tan pequeños que se necesita un campo magnético para magnetizarlo pero que al cesar dicho campo pierde la magnetización.

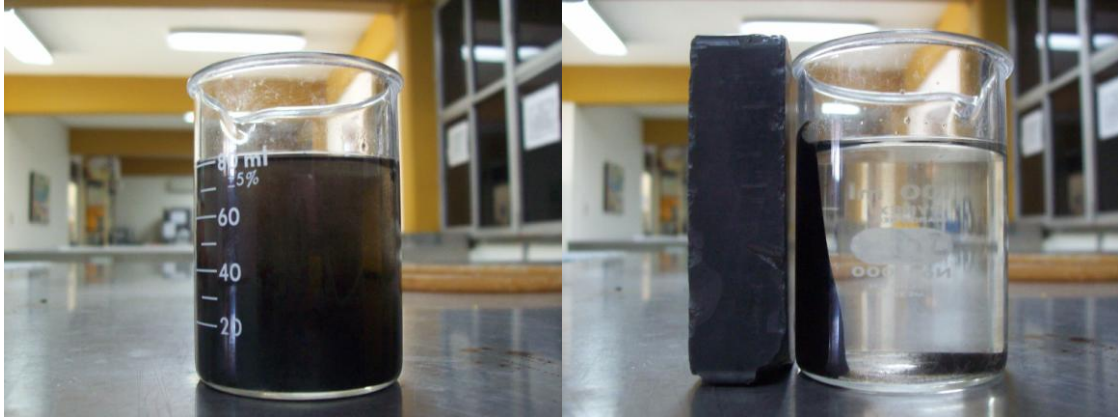


Figura 3. 1. Efecto de atracción sobre las nanopartículas bajo el influjo de un campo magnético

Las nanopartículas de magnetita se deben mantener suspendidas en diclorometano, ya que éste funciona como líquido portador para formar el ferrofluido, para ello fue necesario recubrirlas con ácido oleico. De esta manera se logró formar una suspensión coloidal estable y uniforme, tal y como se observa en la figura 3. 2.

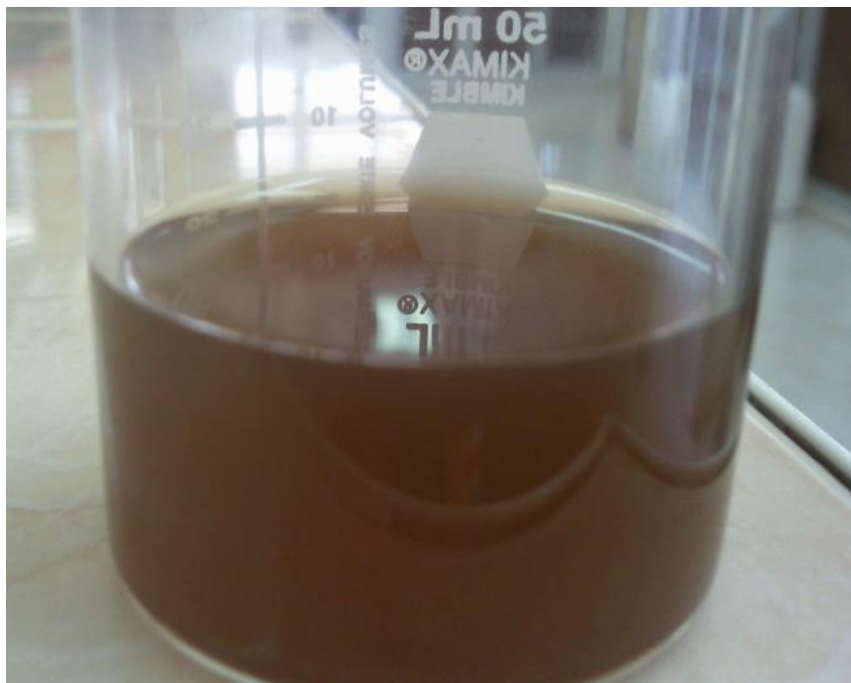


Figura 3. 2. Ferrofluido estabilizado con ácido oleico

Al recubrir las NIO con AO se logró controlar las fuerzas de Van der Waals de corto alcance, evitar la aglomeración y la precipitación de las NIO.

La caracterización de las nanopartículas se realizó con difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión para conocer el tipo, tamaño y morfología de las nanopartículas.

III. 1. 1. Difracción de rayos X, DRX

Para poder distinguir el tipo de estructura cristalina se requiere la utilización de la técnica de difracción de rayos X. Ésta consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra sólida libre de humedad. Y posteriormente, medir los rayos difractados como una función del ángulo de difracción 2θ y la orientación del espécimen. En base a esta información, se analizó una muestra de las NIO teniendo como resultado el difractograma mostrado en la figura 3. 3.

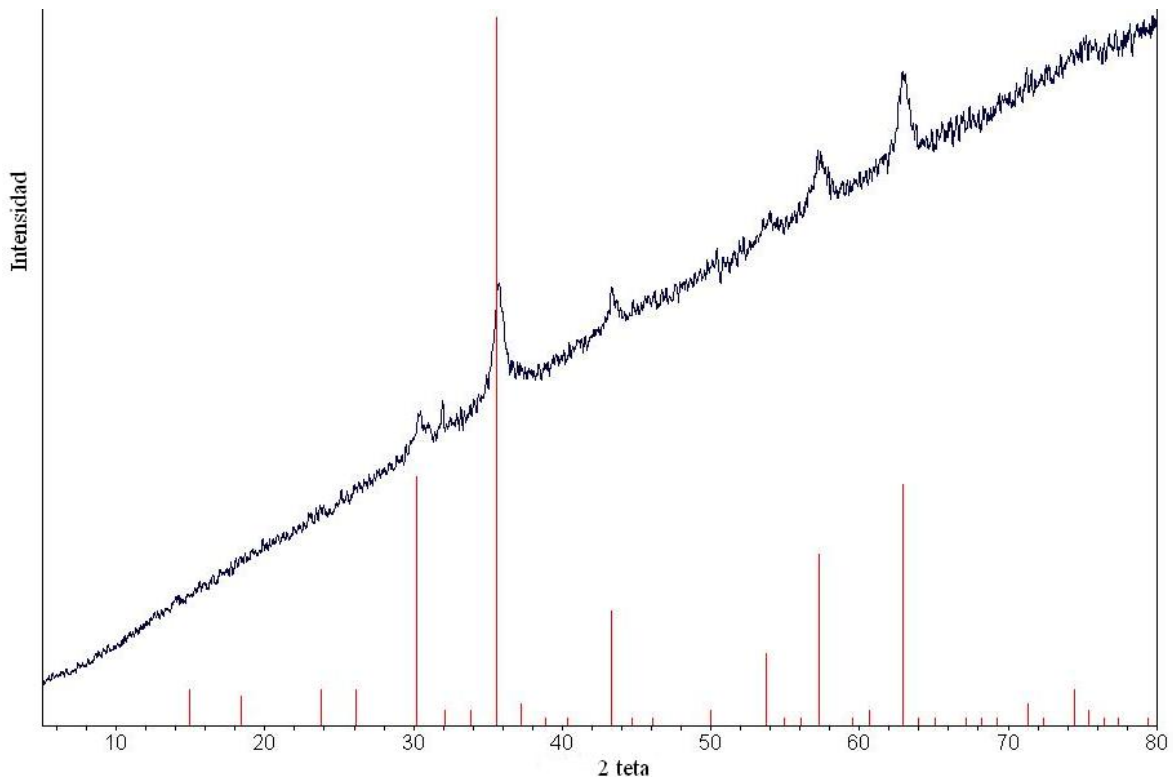


Figura 3. 3. Difractograma de la magnetita incluyendo el patrón de difracción en barras obtenido con la tarjeta de identificación AEG14.RAW

Los campos de los planos de la magnetita (220, 311, 222, 400, 511, 440) se observan en la figura anterior, y concuerdan con los encontrados por Lee y col. [20] y Liu y col. [60], comprobándose que el material obtenido por éste método corresponde al óxido de hierro (II, III) o magnetita.

Además de conocer los cristales presentes en la muestra analizada, la técnica de difracción de rayos X permite calcular el tamaño de cristal mediante la fórmula de Scherrer:

$$S = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{ec. 3. 1}$$

Donde:

S es tamaño del cristal (Å)

κ es el factor de forma del cristal y su valor es 1.0

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}).

β es el ancho a la altura media del pico de difracción.

θ es la posición del pico de difracción.

Para calcular β se necesita emplear la siguiente fórmula:

$$\beta = \frac{\theta_2 - \theta_1}{57.2957} \quad \text{ec. 3. 2}$$

Donde:

θ_2 es el valor de inicio del pico de difracción y,

θ_1 es el valor medio del pico de difracción.

Estos valores del pico de difracción se obtienen del pico más grande de la figura 3.3, sin embargo es indispensable que el difractograma esté en línea recta respecto a la horizontal.

Para esto se utilizó el software Origin donde también se eliminó el ruido que presentaba la gráfica, quedando como lo muestra la figura 3. 4:

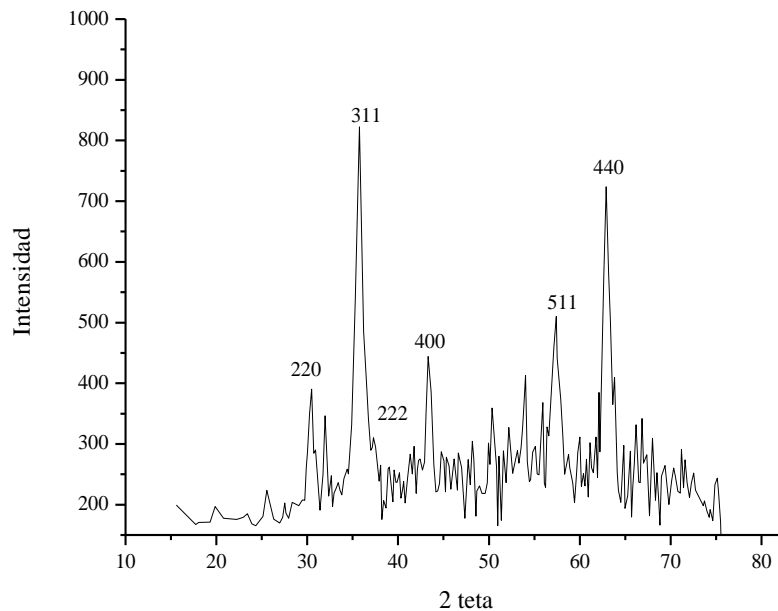


Figura 3. 4 Difractograma de la magnetita y sus campos correspondientes

Por lo tanto, de acuerdo a la figura 3. 4, los valores de θ_1 y θ_2 son:

$$\theta_1 = 34.5$$

$$\theta_2 = 35.5$$

Sustituyendo éstos en la ecuación 3.2 se obtiene:

$$\beta = \frac{35.5 - 34.5}{57.2957}$$

$$\beta = 0.0175$$

Por su parte θ es la posición del pico de difracción y se obtiene con la ecuación 3. 3:

$$\theta = \left(\frac{\theta_{\max}}{2} \right) \left(\frac{\pi}{360} \right) \quad \text{ec. 3. 3}$$

dond θ_{\max} es el valor máximo del pico más alto del difractograma, en este caso $\theta_{\max}=36$, por lo tanto:

$$\cos\theta = \cos\left(\left(\frac{36}{2}\right)\left(\frac{\pi}{360}\right)\right)$$

$$\cos\theta = 0.9511$$

La longitud de onda de la radiación emitida es $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ [61]. Así, sustituyendo estos valores en la ecuación 4.1, el tamaño del cristal es:

$$S = \frac{1 * 1.5418}{0.0175 * 0.9511}$$

$$S = 92.88 \text{ \AA}$$

Por lo tanto, el tamaño del cristal en nanómetros es:

$$\boxed{S = 9.288 \text{ nm}}$$

III. 1. 2. Microscopia electrónica de transmisión, TEM

Básicamente en la microscopia electrónica de transmisión se buscó analizar la forma, el tamaño y la dispersidad de las nanopartículas. Para esto se les hizo un análisis antes y después de recubrirlas con AO, resultando las siguientes micrografías (figuras 3. 5 y 6).

En la figura 3. 5 se observa la formación de aglomerados y claramente se ve que la forma de las nanopartículas es semiesférica, en cuanto al tamaño de los aglomerados existen

diferentes dimensiones de éstos teniendo el aglomerado más grande una longitud de 250 nm aproximadamente.

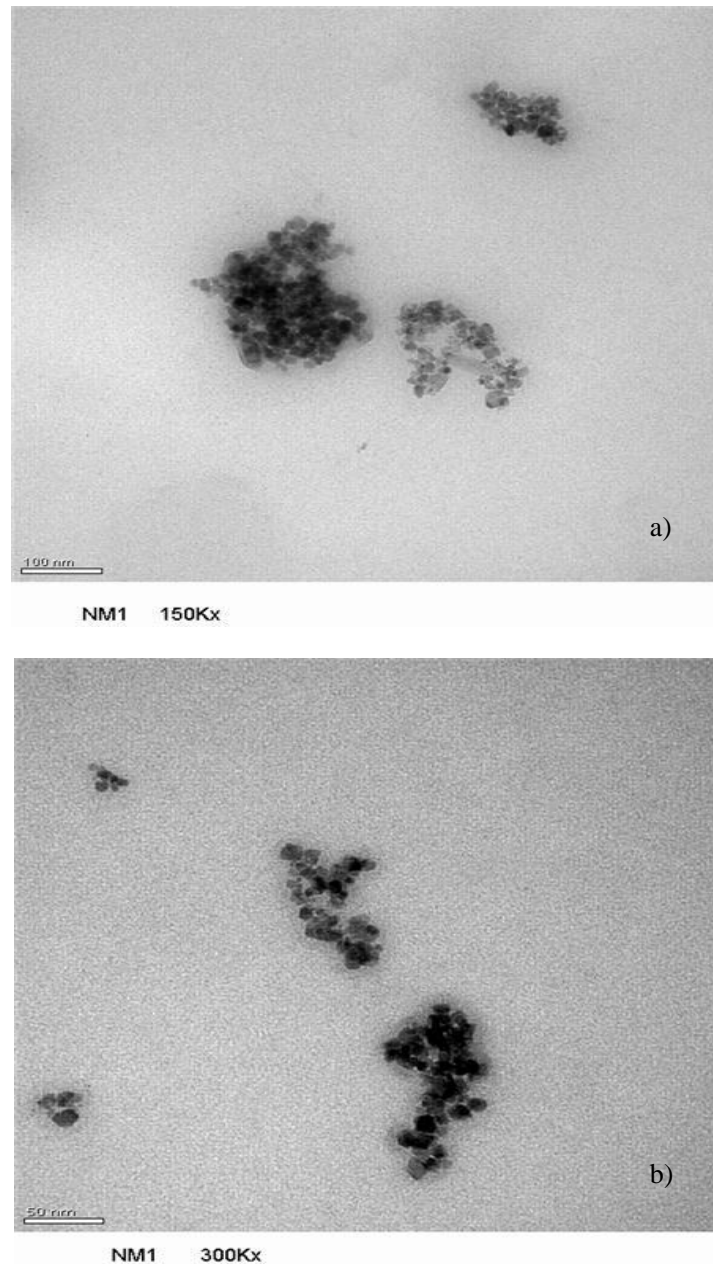


Figura 3. 5. Micrografías de TEM de las nanopartículas de magnetita sin ácido oleico en diferentes magnificaciones: a) 100 nm y 150Kx y b) 50 nm y 300Kx

En la figura 3. 6 se observa la separación de los aglomerados debido al recubrimiento del AO y al control que tiene este ácido sobre las fuerzas de Van der Waals de corto alcance,

logrando una estabilidad como se mostró en la figura 3. 2. En esta figura se aprecian altas concentraciones de nanopartículas de magnetita, identificadas por su coloración más oscura, mientras que las zonas con menor concentración se ven con color gris.

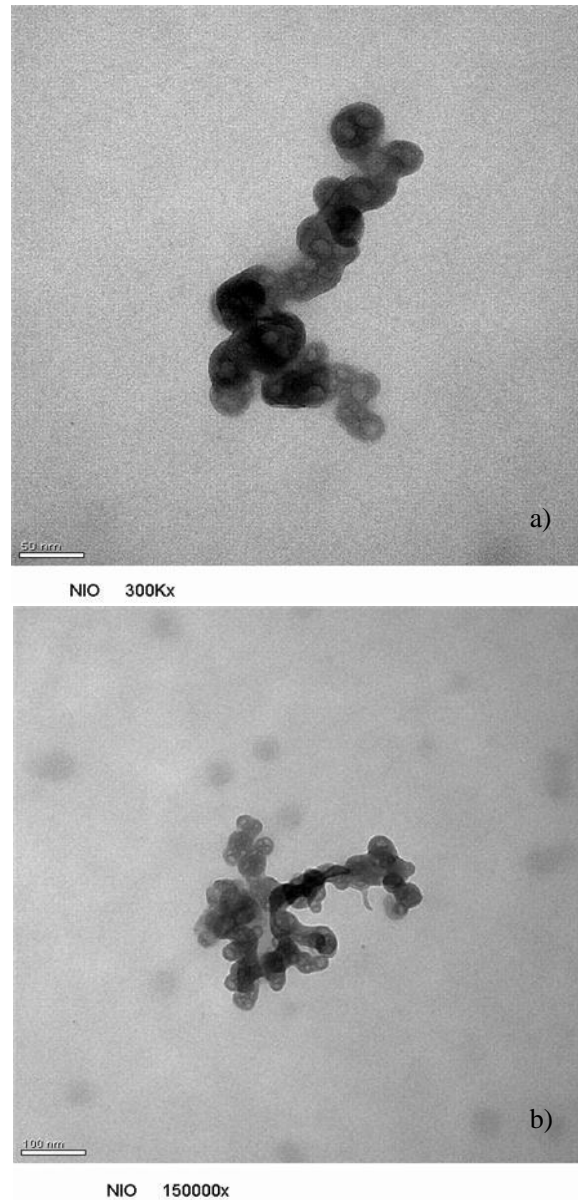


Figura 3. 6. Micrografías de TEM de la magnetita con ácido oleico a diferentes magnificaciones:

a) 100 nm y 150 Kx y b) 50 nm y 300Kx

III. 1. 3. Absorción atómica de flama, AA

Como se menciona en la metodología, la suspensión coloidal de ferrofluido fue obtenida tomando las NIO recubiertas con AO y disolviéndolas en DCM hasta lograr un volumen

total de 200 ml. Para saber la concentración de hierro de esta solución fue necesario realizar un análisis por absorción atómica de flama en donde 5 ml de muestra son atomizados por el espectrómetro. El análisis se realizó usando una flama de aire-acetileno y se detectó por una lámpara de hierro.

Se analizaron dos suspensiones de ferrofluido con la finalidad de que ambas tuvieran la misma concentración. En la primera solución la concentración de hierro fue de 72.32 ppm.

Una vez conocida esta concentración, la otra solución fue analizada con el mismo mecanismo, siendo 625.56 ppm la cantidad de hierro presente en el ferrofluido. Después de haber conocido esta concentración, se tomó una porción de ésta y se disolvió en DCM para obtener la misma concentración que la primera.

La tabla 3.1 muestra el desglose de los resultados de los análisis realizados a las 2 soluciones anteriores. En la tabla se señalan los volúmenes utilizados y las concentraciones leídas en el equipo, así como las obtenidas considerando el peso de la muestra.

Tabla 3.1. Resultados del contenido de hierro obtenidos por AA de flama

Muestra	Concentración leída por el equipo (ppm)	V muestra (ml)	V aforado (ml)	Concentración considerando peso de la muestra (ppm)	Contenido real de hierro (%peso)
1	3.616	5	100	72.32	0.0072
2	31.278	5	100	625.56	0.063

Para la elaboración de la disolución se utilizó la siguiente ecuación:

$$c_1v_1 = c_2v_2 \quad \text{ec. 3. 4}$$

c_1 y c_2 representan la concentración inicial y final de las soluciones y v_1 y v_2 los volúmenes iniciales y finales de las mismas respectivamente. De esta manera, sustituyendo los valores adecuados en la fórmula se obtiene:

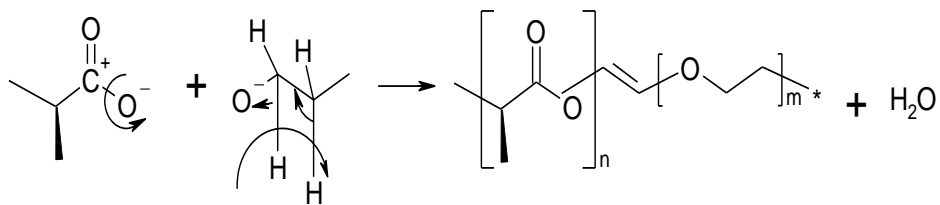
$$v_1 = \frac{72.32 * 100}{625.56}$$

$$v_1 = 11.56 \text{ ml}$$

Por lo tanto, si se desea obtener un volumen final de 100 ml a una concentración de 72.32 ppm es necesario tomar un volumen de 11.56 ml de la solución inicial y aforarlo con diclorometano puro.

III. 2. Resultados de las caracterizaciones del copolímero

Mediante una investigación bibliográfica se encontró que era posible obtener un copolímero de PLA y PEG usando una combinación de dos catalizadores que llevan a cabo reacciones de esterificación. Por esta razón en el presente proyecto se emplearon la 4-dimetil aminopiridina (DMAP) y la N, N' dicitclohexil carbodiimida (DCC). Con el análisis de espectroscopía infrarroja que se hizo a los copolímeros se encontró que la unión entre ambos polímeros se da con la liberación del átomo de oxígeno del éster del PLA (-CO-O) por la acción de la DCC y por la salida de un par de hidrógenos en una unidad repetitiva del PEG. La ecuación 3. 5 muestra el mecanismo para esta reacción:



reacción 3. 2

De esta forma, se logró sintetizar un copolímero biodegradable capaz de formar películas delgadas, flexibles y con un color translúcido amarillo pálido, el grosor de las películas fue de 0.4 mm.

De acuerdo al diseño de experimentos planteado en el apartado II. 3, en primer lugar se sintetizaron películas de copolímero variando la relación de PLA-PEG manteniendo constante la concentración del agente de acoplamiento (DCC). Esto se realizó con el fin de seleccionar aquella que fuera la más flexible.

En esta sección de la investigación se tienen tres variaciones en las relaciones molares de PLA-PEG, siendo la relación 75-25% mol la que dio el mejor resultado por su flexibilidad, comparándola cualitativamente con las otras dos (50-50 y 25-75% mol).

Una vez seleccionada la relación de PLA-PEG, se estudió el efecto provocado en los copolímeros por la variación del agente de acoplamiento (DCC) mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja, calorimetría diferencial de barrido y análisis dinámico – mecánico. Estos resultados sirven como blanco para el estudio de los nanocompositos.

III. 2. 1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR.

Esta técnica nos revela la formación, disminución o aumento de grupos funcionales de los compuestos orgánicos al medir la energía generada por las vibraciones de las moléculas orgánicas (estiramientos y deformaciones) al incidir sobre la muestra un haz de luz infrarrojo.

En el espectro generado por el PLA (figura 3. 7) sobresale la señal a 2852 cm^{-1} asociada al estiramiento simétrico provocado por el grupo $-\text{CH}_3$ cuya deformación de tijera se encuentra a 1465 cm^{-1} . Por su parte, el grupo ester ($-\text{CO}-\text{O}-$) se manifiesta por la aparición de un estiramiento simétrico a los 1743 cm^{-1} y su correspondiente deformación de aleteo o de torsión es la banda a 1098 cm^{-1} , sin embargo esta se encuentra desplazada hacia la derecha por un posible ocultamiento del grupo por una amida primaria asociada ($-\text{CO}-\text{NH}_2$) a la cadena. El estiramiento simétrico N-H de esta amida apareció a los 3342 cm^{-1} y la deformación de tipo tijera del grupo a 1650 cm^{-1} . La aparición de este pico se debe a un aditivo agregado al PLA en su manufactura.

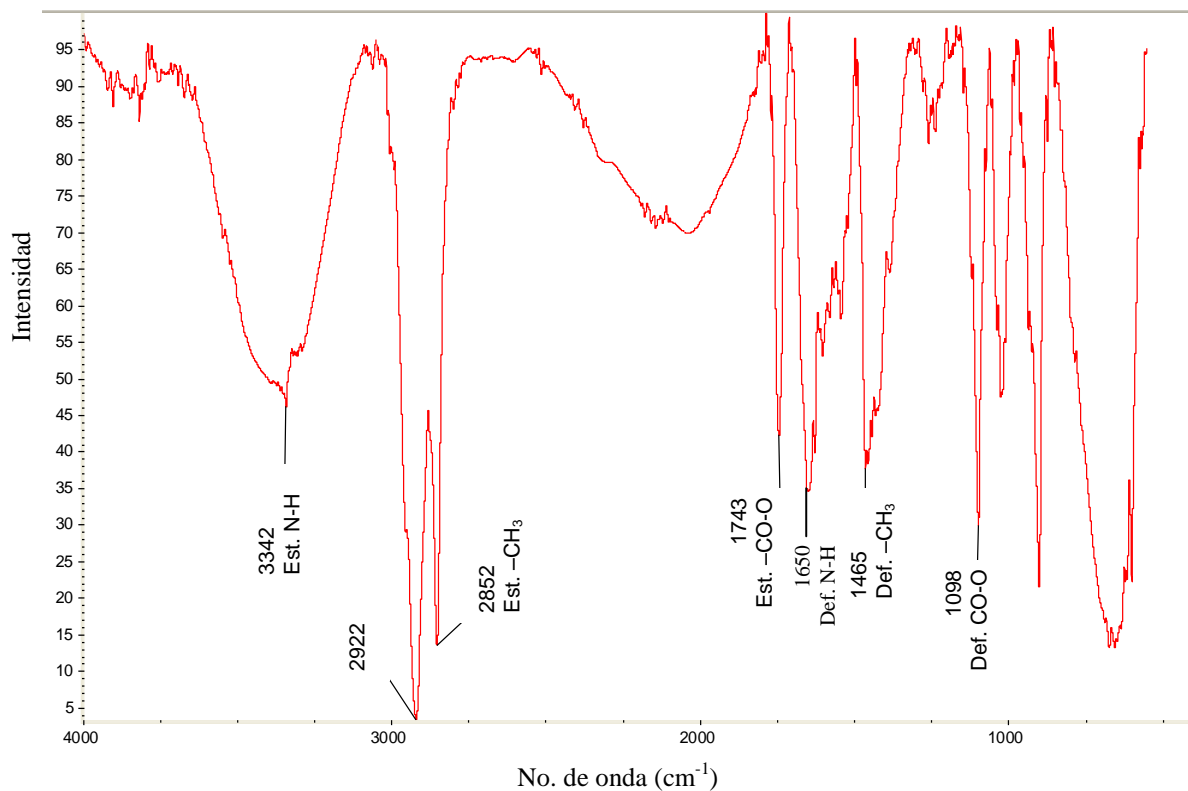


Figura 3. 7. Espectro infrarrojo del ácido poliláctico PLA

Al hacer reaccionar el PLA y el PEG con los catalizadores, especialmente con el N, N dicitclohexilcarbodiimida, se observaron importantes cambios en las bandas espectrales: 1) desplazamiento a la izquierda del grupo éster, y 2) liberación de la amida primaria.

Las figuras 3. 8 a la 10 representan los espectros de los copolímeros P-31, P-32 y P-33.

La figura 3. 8, correspondiente al espectro del copolímero P-31, muestra las siguientes variaciones respecto al del PLA. Se mantienen los picos que corresponden a los estiramientos asimétricos y deformaciones de tijera del grupo $-CH_3$ del PLA, estos aparecen a 2855 cm^{-1} y 1386 cm^{-1} respectivamente. Aparece el estiramiento asimétrico del grupo $-CH_2-$ a los 2933 cm^{-1} , cuya deformación tipo tijera corresponde al pico de los 1459 cm^{-1} , estas últimas señales representan al PEG. Respecto al grupo éster, su aparición fue corrida hacia la izquierda a los 1759 cm^{-1} , a esta longitud de onda la banda corresponde al grupo $-CO-O-C=C-$, este doble enlace se confirma con el hombro a los 1672 cm^{-1} y otro

igual a 1415 cm^{-1} , este último ocasionado por un movimiento de deformación CH del tipo tijera en el plano. El movimiento de la banda a los 1672 cm^{-1} es provocado por el arreglo molecular cis del grupo R-CH=CH-R . Esto es confirmado por la aparición de la banda a los 1415 cm^{-1} . Durante la reacción ocurrió la liberación de la amida, viéndose reflejada por las bandas a 3494 y 3410 cm^{-1} por los movimientos N-H.

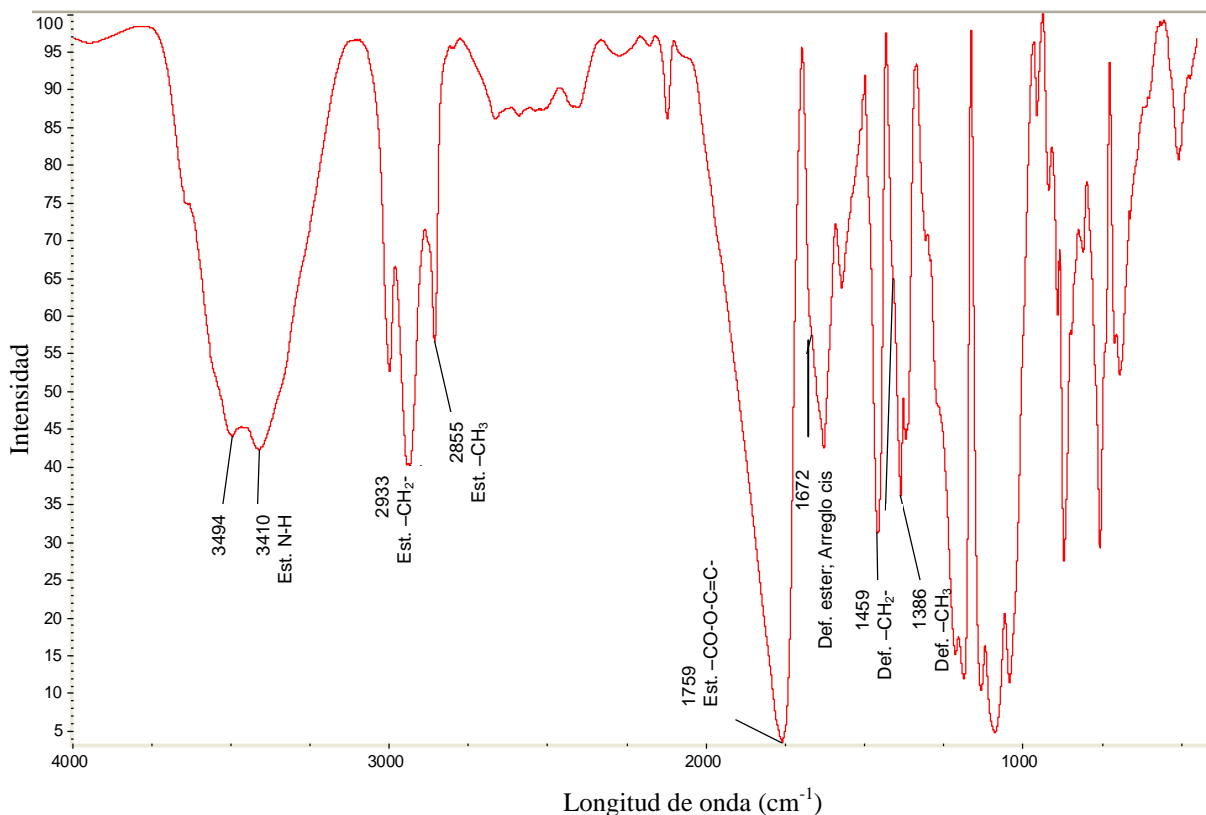


Figura 3. 8. Espectro de infrarrojo del copolímero P-31

En el espectro del copolímero P-32 (figura 3. 9) no hubo una marcada variación respecto al espectro del copolímero anterior. Aparecen estiramientos simétricos y deformaciones de tijera del grupo $-\text{CH}_3$ del PLA a los 2855 cm^{-1} y 1386 cm^{-1} respectivamente, también aparecen los correspondientes al grupo $-\text{CH}_2-$ del PEG con las bandas a los 2933 cm^{-1} y 1459 cm^{-1} . De nuevo aparece la banda de estiramiento del grupo $-\text{CO-O-C=C-}$ a 1759 cm^{-1} , y a los 1653 cm^{-1} el estiramiento asimétrico que representa a cis-R-CH=CH-R . Las vibraciones a 1419 cm^{-1} corresponde a un movimiento CH de tijera en el plano, a 707 cm^{-1} y 695 cm^{-1} se presentan flexiones de sacudida CH fuera del plano. Una vez más, como en el

copolímero anterior, aparece libre la amida primaria mencionada, las bandas de este compuesto están en 3497 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} .

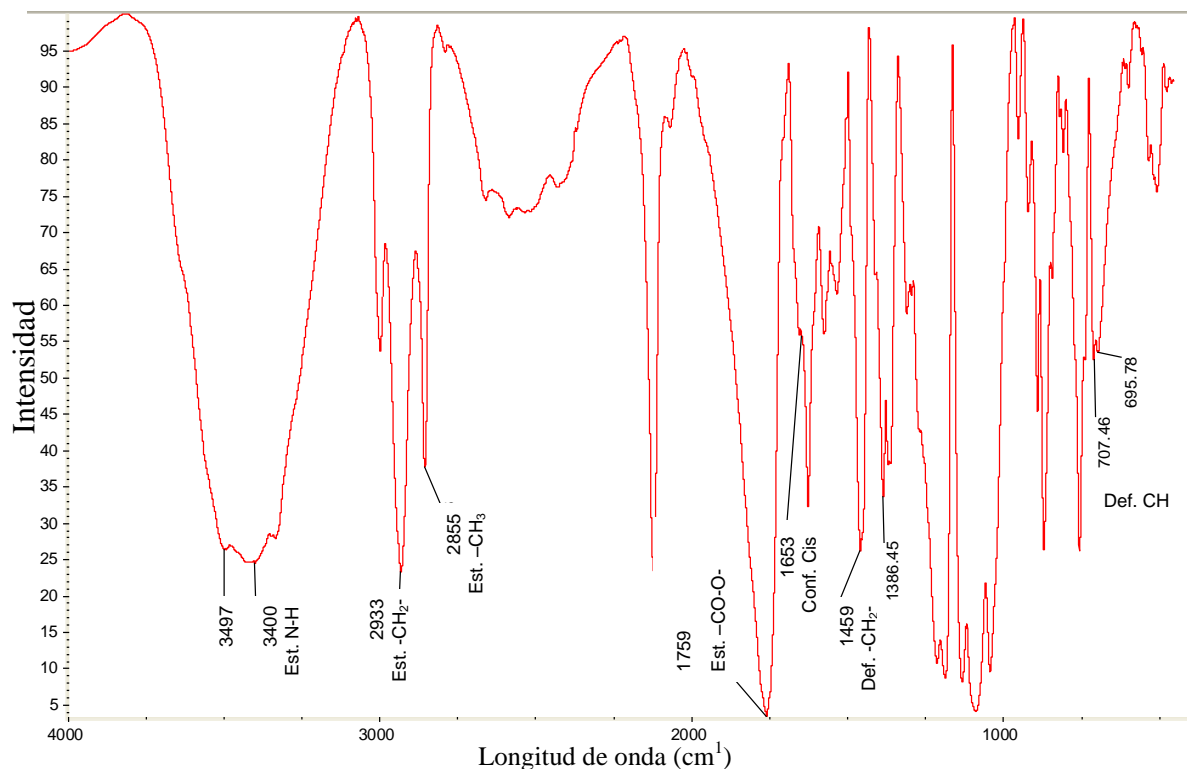


Figura 3. 9. Espectro infrarrojo del copolímero P-32

En el espectro del copolímero P-33 (figura 3. 10), sobresale la banda de 1755 cm^{-1} , perteneciente al grupo éster $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-$ que tiene una configuración trans al aparecer la correspondiente deformación de tijera a 952 cm^{-1} . Como en los anteriores espectros, se aprecian los estiramientos asimétricos de los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ a 2850 cm^{-1} y 2927 cm^{-1} respectivamente, así como su deformación a 1448 cm^{-1} .

Surge un estiramiento asimétrico característico de las amidas monoinsaturadas a los 3324 cm^{-1} . Las deformaciones de esta amida aparecen a 1625 cm^{-1} con un pico fuerte y otro de mediana intensidad a 1536 cm^{-1} .

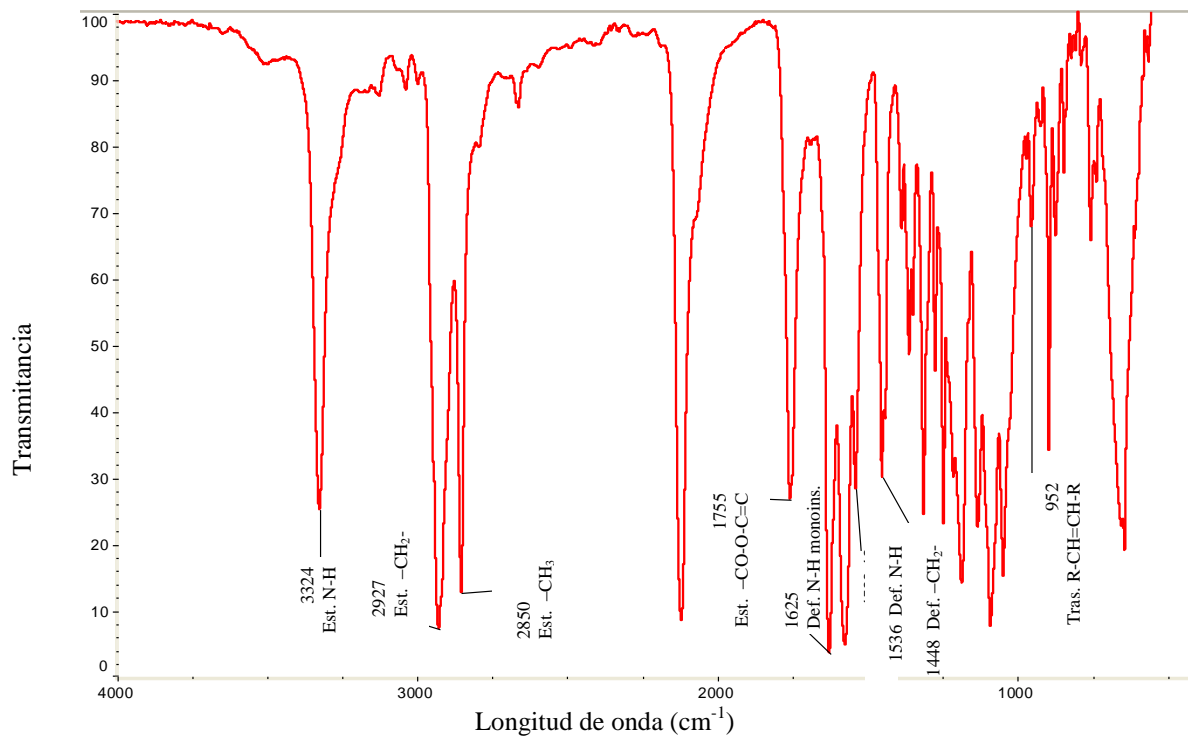


Figura 3. 10. Espectro infrarrojo del copolímero P-33

III. 2. 2. Calorimetría diferencia de barrido, DSC.

Esta técnica se basa en la comparación de flujo de calor entre dos celdas (una vacía y otra con la muestra problema) a una velocidad de calentamiento dada. Para este análisis se graficaron los comportamientos térmicos de los copolímeros y se compararon con el blanco, que en este caso fue PLA.

Los resultados arrojados por este análisis son mostrados en la tabla 3. 2, en donde se reportan las temperaturas tanto de transición vítrea como de fusión de los copolímeros variando la relación molar de PLA-PEG y manteniendo constante el agente de acoplamiento:

Tabla 3. 2. Análisis de los copolímeros con agente de acoplamiento constante

Muestra problema	T_g (°C)	T_m (°C)
P-000	43.5	148.0
P-12	27.5	128.5
P-22	30.0	129.0
P-32	41.0	132.9

El PEG es un material altamente cristalino, no posee T_g . Debido a esta propiedad, la T_g de los copolímeros es afectada, ya que al aumentar la concentración de PEG en la reacción disminuye la T_g , tal como se puede observar en la tabla 3.2. Este aumento en la concentración de PEG provoca que las películas sean frágiles y quebradizas. Con respecto a la temperatura de fusión, se puede decir que no varían significativamente entre los copolímeros, pero sí comparándolas respecto a la de P-00. Ya que al romper las largas cadenas de PLA en la síntesis para la formación del copolímero, y aunado a las cadenas altamente alineadas del PEG donde se necesita de menos energía calorífica para su fusión, se ven disminuidos los valores de fusión de los copolímeros.

La comparación térmica de los copolímeros de PLA-PEG referente a la temperatura de transición vítrea puede ser observada en la figura 3. 11, en donde se observa el desplazamiento de la T_g hacia la izquierda a medida que la cantidad de PEG aumenta, al igual que lo reportado por Ren y col. [66].

El pico de fusión que aparece en el termograma de la muestra P-12 es referente al PEG que no reaccionó, esto quiere decir que existe un exceso de polietilenglicol o que la cantidad de agente de acoplamiento no fue la adecuada (figura 3. 12).

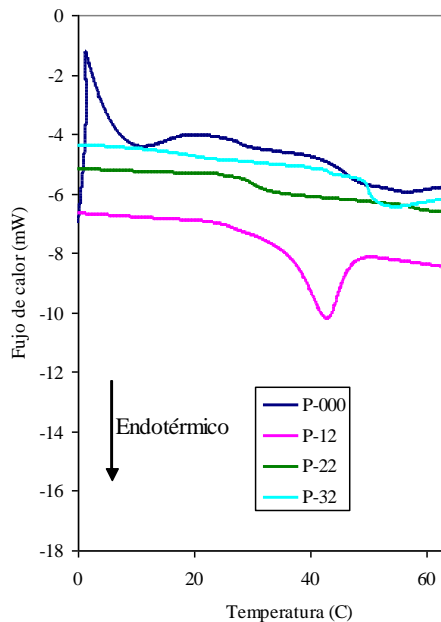


Figura 3. 11. Termograma comparativo de los copolímeros PLA-PEG en el rango de 0 a 60 °C

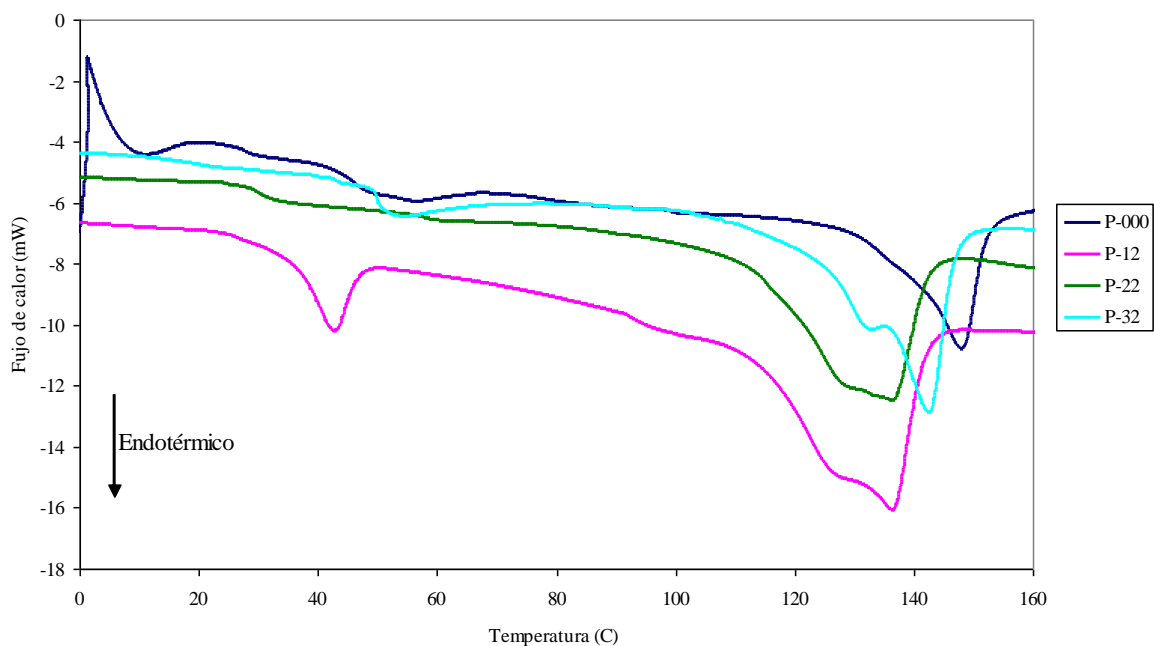


Figura 3. 12. Termograma comparativo de los copolímeros en el rango de 0 a 160 °C

Siendo el copolímero P-32 la muestra que no se quebró al doblarse, se procedió con la síntesis y análisis de los copolímeros manteniendo constante la relación molar de PLA-PEG

y variando los milimoles del agente de acoplamiento, es decir, se prepararon las muestras P-31 y P-33 restantes.

Los resultados del análisis térmico de estos copolímeros se muestran en la tabla 3. 3, donde se reportan los valores de T_g y T_m .

Tabla 3. 3. Resultados térmicos de los copolímeros manteniendo constante la relación PLA-PEG, con la variación de DCC.

Muestra problema	T_g (°C)	T_m (°C)
P-31	25.0	136.3
P-32	41.0	132.9
P-33	62.0	132.8

Se observa un considerable desplazamiento hacia la derecha de la T_g conforme el agente de acoplamiento aumenta, lo que permite dar a conocer que existe un incremento de los bloques de PLA y PEG en el copolímero y que no se trata sólo de un copolímero del tipo “AB”, sino de un arreglo al azar.

En la figura 3. 13 queda clara la localización de la T_g para los diferentes copolímeros sintetizados a diferente concentración de DCC. Sin embargo, alrededor de los 50 °C aparece la T_g del PLA que indica un remanente del mismo.

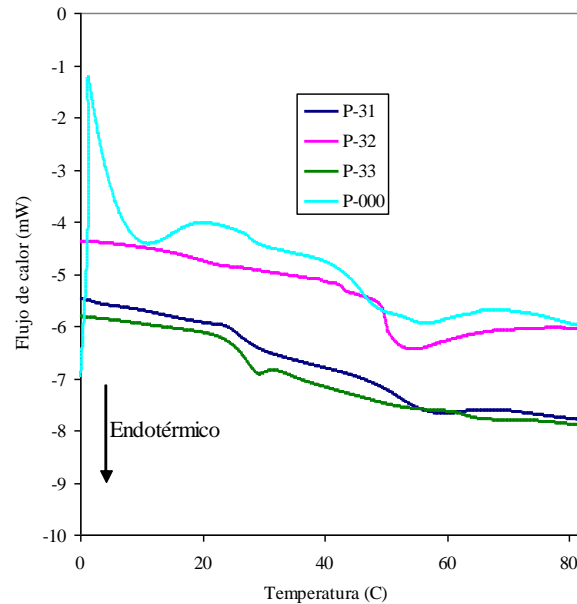


Figura 3. 13. Termogramas de los copolímeros variando el agente de acoplamiento en el rango de 0 a 80 °C

En la figura 3. 14 se ve una clara separación de los picos de fusión entre el copolímero en el rango de 132 a 136 °C y el del PLA remanente en la muestra alrededor de los 141 a 144 °C. Se observa como se va desplazando hacia la izquierda la fusión del copolímero a medida que aumenta la cantidad del DCC. En resumen, conforme se aumenta la cantidad de DCC en la muestra, se favorece la creación de grupos éster y aumentan los bloques del copolímero. En este punto, un análisis de cromatografía de permeación de gel (GPC) ayudaría a corroborar que el PLA remanente está reaccionando con el aumento de DCC y esto explique la aparición más notoria del pico de fusión del copolímero.

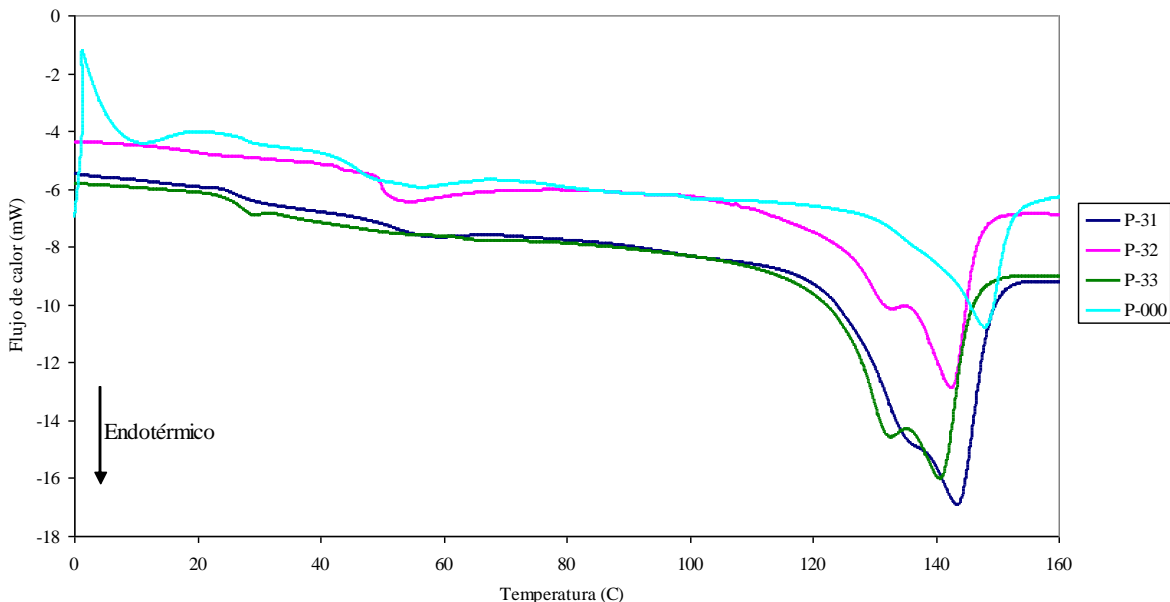


Figura 3. 14. Termogramas de los copolímeros con diferente concentración de DCC en el rango de 0 a 160 °C

III. 2. 3. Análisis dinámico – mecánico, DMA.

Los resultados obtenidos por las caracterizaciones realizadas a los copolímeros son mostrados por las curvas de tangente delta ($\tan \delta$) y módulo de almacenamiento (E') en las figuras 3. 15 y 16.

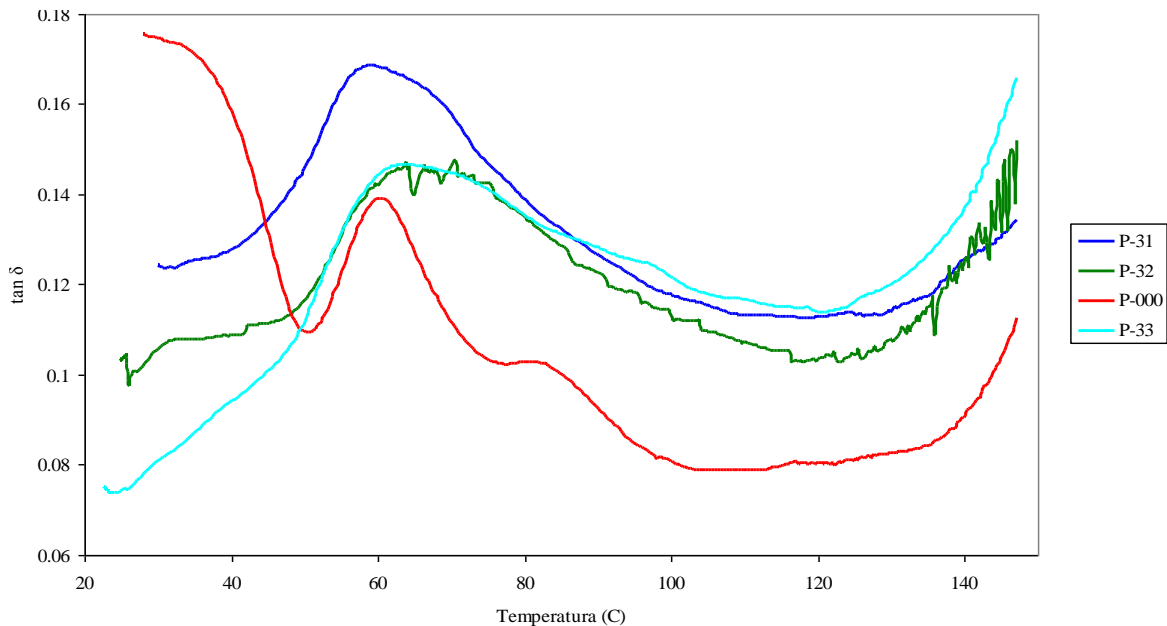


Figura 3. 15. Tangente δ de los copolímeros sirviendo de referencia P-000

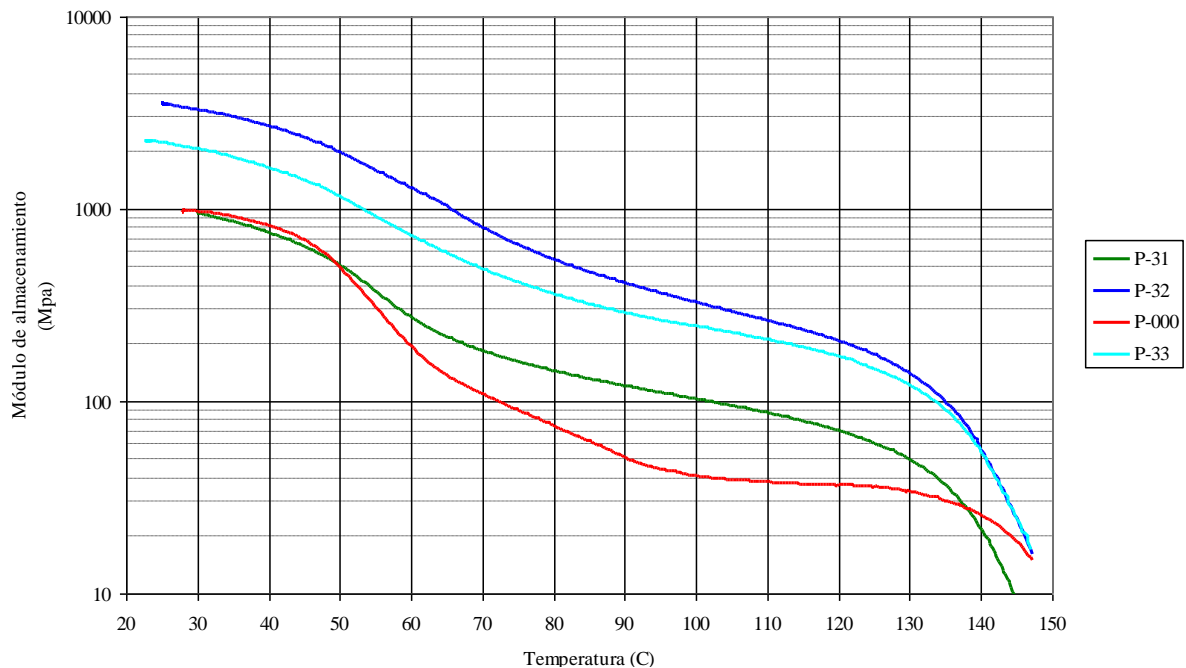


Figura 3. 16 Comportamiento dinámico – mecánico de los copolímeros y PLA respecto a E'

En la figura 3.16 se muestran las regiones de los comportamientos viscoelásticos de los copolímeros P-00, P-31, P-32 y P-33. Las curvas se muestran el logaritmo del módulo de almacenamiento en un rango amplio de temperatura. Para la muestra P-000, correspondiente al PLA, el plateau del comportamiento vítreo se encuentra cerca de los 30 °C, donde ocurren movimientos de las cadenas de doblamiento y estiramiento. Enseguida, en el rango de temperatura de 40 a 60 °C, el módulo decrece rápidamente con el incremento de la temperatura indicando los movimientos moleculares de la transición vítrea. De acuerdo al termograma de la figura 3. 11, se registra la T_g de la muestra P-000 a los 42 °C, valor que cae dentro de la curva de transición vítrea en la figura 3. 16. En esta región, el material comienza a mostrar propiedades de un material tipo líquido. Debido a la baja cristalinidad del material, el módulo del plateau de la región humosa decrece rápidamente, mostrando una curva casi constante entre los 100 y 120 °C, y a partir de este último valor comienza su decremento rápido del módulo de almacenamiento. Esto indica que el material ya se comporta como un material fluídico.

La muestra P-31 muestra un comportamiento inicial similar a la muestra P-000, es decir, el plateau de la región vítrea se exhibe a los 30 °C, donde ha iniciado el decremento del módulo de almacenamiento hasta la temperatura de 60 °C aproximadamente. Este decremento ocurrido al almacenamiento de la fuerza en el material fue debido a la transición vítrea, que según en la figura 3. 13, se inició a los 25 °C. En la región donde el material se comporta como un elastómero, que comienza en los 70 °C y termina a los 130 °C, la pérdida del módulo de almacenamiento fue gradual y progresiva sin mostrar ningún plateau como el presentado por la curva P-000. Por último, el comportamiento fluídico del material se registró con la rápida caída del módulo a partir de los 130 °C.

Analizando las curvas de las muestras P-32 y P-33, y comparándolas con la descrita arriba, estas tres últimas tienen un comportamiento similar pero con diferencias notables en la respuesta elástica del material a la deformación. La muestra P-32 muestra su transición vítrea en el rango de temperaturas entre los 35 y 60 °C, siendo a los 41 °C la T_g del material, según lo observado en la figura 3. 13, en donde además se aprecia otra transición cerca de los 50 °C. Dicha transición también es perceptible en la curva de la muestra P-32 en la figura 3. 16. Esta transición es provocada por el PLA remanente en el material. Después de esta región, se muestra el comportamiento huloso del material hasta los 115 °C aproximadamente. Después de esta temperatura, la caída del módulo de almacenamiento se hace más pronunciada, y es en donde el material tiene una respuesta fluídica al análisis.

Para la muestra P-33 el resultado es semejante. Entre los 40 y 60 °C se encuentra la región de transición vítrea, antes de esta temperatura está el plateau de la región vítrea del material, y después de ésta la región de respuesta elastomérica. Sin embargo, entre los 60 y 65 °C se percibe una transición térmica del material correspondiente a la T_g del copolímero, que según el dato registrado por el análisis de DSC, ésta se presenta a los 62 °C. Después de esta temperatura, la respuesta elastomérica y fluídica del material se comporta de igual forma que la muestra P-32, siendo la temperatura de 115 °C el comienzo de la última zona de transición térmica del material.

Haciendo una recapitulación de los datos obtenidos en DSC y DMA (tabla 3. 4), el agente de acoplamiento afecta considerablemente el valor de la temperatura de transición vítrea, sin embargo, el punto de fusión de los materiales se mantiene a una temperatura casi constante en todos los análisis. Al igual que la T_g , el módulo de almacenamiento también es afectado por el incremento del agente de acoplamiento.

Tabla 3. 4. Resumen de temperaturas y módulo de almacenamiento de copolímeros y PLA

Muestra	T_g (°C)	T_m (°C)	E' (MPa) a 30 °C
P-000	43.5	148.01	972.38
P-31	26.0	136.20	966.22
P-32	41.0	132.92	3277.60
P-33	62.0	139.72	2059.51

III. 3. Resultados de la caracterización de los nanocompositos

Por último, se llevaron a cabo las caracterizaciones de los nanocompositos obtenidos. Los copolímeros con 75 %mol de PLA fueron disueltos en DCM y se les agregó una cantidad conocida de ferrofluido, la cual variaba entre 5 y 15 ml, de acuerdo a lo establecido en la metodología. La concentración de hierro teórica en estos nanocompositos varía de acuerdo a los mililitros agregados a la solución del copolímero, haciendo que exista una afectación considerable en la película. Esta concentración teórica fue determinada tomando como base la obtenida en las soluciones del apartado III. 1. 3. La concentración de los nanocompositos varía entre 363.60 y 1084.8 ppm de nanopartículas de hierro.

En este punto hay que recordar que el ferrofluido contiene partículas nanométricas suspendidas en equilibrio, y que dicho equilibrio se logra con el recubrimiento de éstas con ácido oleico, que en ciertos casos funciona como lubricante y provoca que algunas muestras sean más suaves que otras afectando el resultado.

III. 3. 1. Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

Mediante esta técnica se comprobó que las nanopartículas de magnetita no modifican el comportamiento térmico de los copolímeros, por lo que las temperaturas de transición

vítrea y de fusión de los nanocompositos permanecen constantes, cuyos resultados son mostrados en la tabla 3. 5.

Tabla 3. 5. Resultados de T_g y T_m de los nanocompositos con sus copolímeros

Muestra problema	T_g (°C)	T_m (°C)
P-31	26.0	136.2
P-315	24.5	141.3
P-3110	19.5	135.3
P-3115	27.5	137.7
P-32	41.0	132.9
P-325	43.1	130.7
P-3210	38.7	131.9
P-3215	39.8	129.0
P-33	62.0	139.7
P-335	60.9	141.1
P-3310	59.7	138.6
P-3315	58.8	140.1

Estos resultados concuerdan con los encontrados por Ray y Okamoto [67], quienes dicen que las NIO no modifican las propiedades térmicas de los materiales.

Debido a que los nanocompositos se comportan térmicamente similares a sus respectivos copolímeros, solo se presentan los termogramas para los nanocompositos con 75 %mol de PLA, 5 mmol de DCC y una concentración de ferrofluido variable en la figura 3. 17.

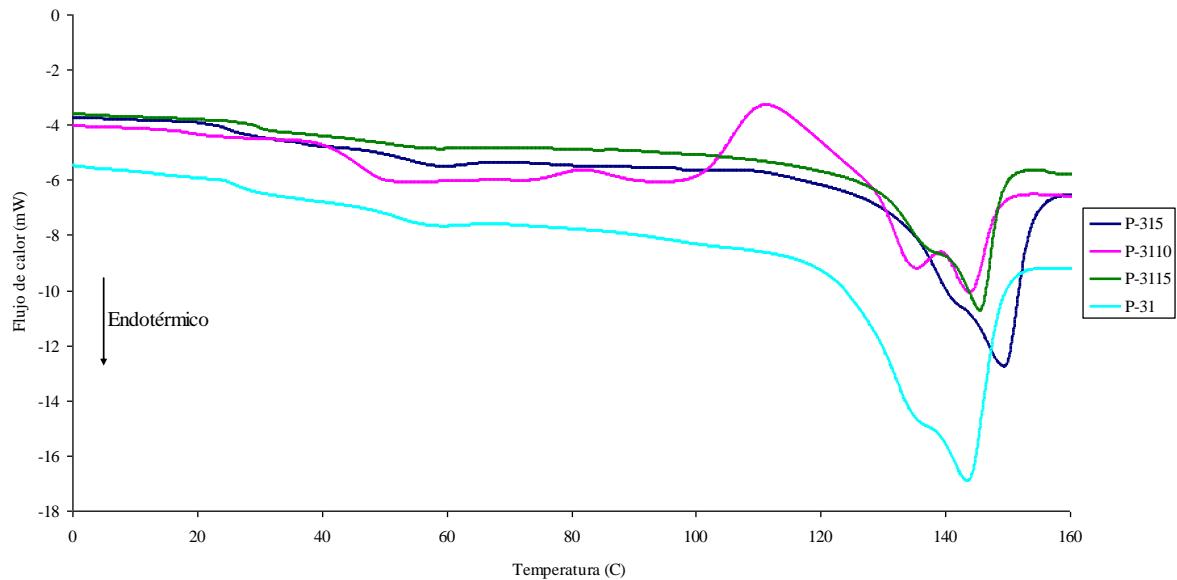


Figura 3. 17. Termogramas comparativos de los nanocompositos en el rango de 0 a 160 °C

III. 3. 2. Análisis dinámico – mecánico, DMA.

En este análisis se obtuvieron variaciones importantes en los valores del módulo de almacenamiento E' tomados a una temperatura constante de 30 °C. La comparación de estos resultados contra la muestra P-000 se presenta en las siguientes tablas.

Tabla 3. 6. Valores de E' para nanocompositos con 5 ml de ferrofluido contra P-000 a 30°C

Muestra problema	E' (MPa)
P-000	972.3
P-315	1063.2
P-325	2533.1
P-335	2776.0

Tabla 3. 7. Valores de E' para nanocompositos con 10 ml de ferrofluido contra P-000 a 30°C

Muestra problema	E' (MPa)
P-000	972.3
P-3110	891.9
P-3210	1440.6
P-3310	3707.6

Tabla 3. 8. Valores de E' para nanocompositos con 15 ml de ferrofluido contra P-000 a 30°C

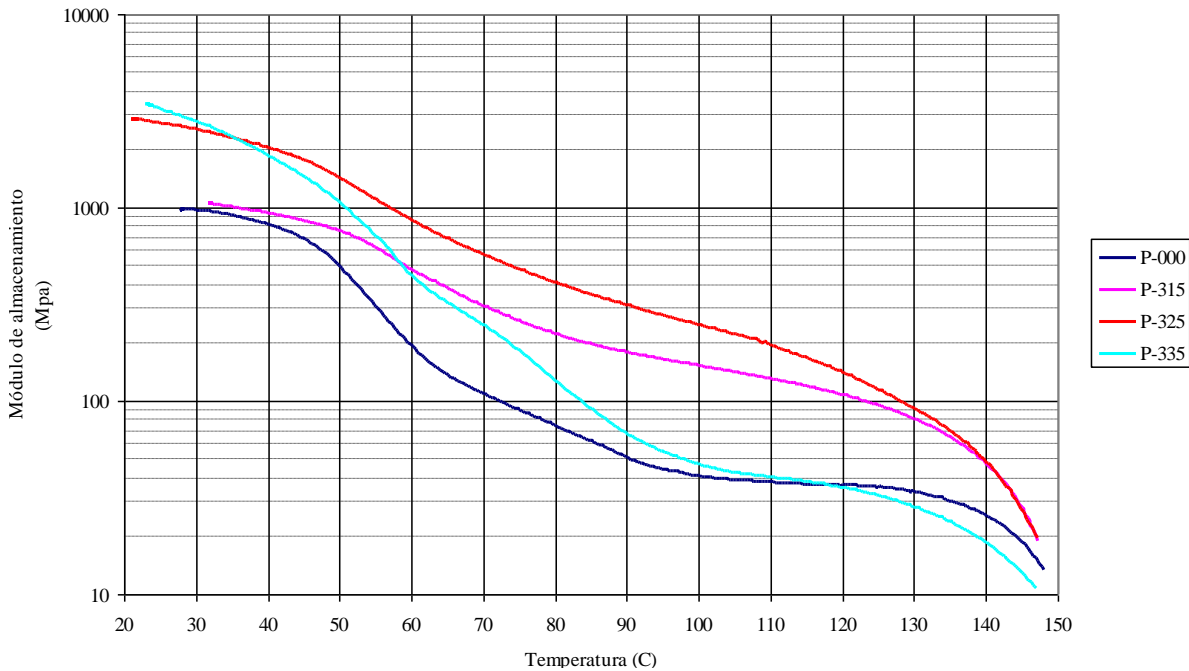
Muestra problema	E' (MPa)
P-000	972.3
P-3115	1591.2
P-3215	1963.6
P-3315	1713.8

En la figura 3. 18 se observa el comportamiento viscoelástico de los nanocompositos con diferente concentración de agente de acoplamiento y los mililitros de ferrofluido son constantes. Las curvas de los nanocompositos se comparan contra la curva del PLA.

Como se puede observar en esta figura, en la curva de la muestra P-315 están claramente definidas las regiones vítrea, elastomérica y hulosa del material. El plateau de la región vítrea está definido hasta los 45 °C, es aquí donde comienza la transición vítrea hasta alcanzar la temperatura de 60 o 65 °C. En el rango de 65 a 90 °C se encuentra el comportamiento elastomérico de la muestra, y de 90 a 120 °C la región hulosa. Después de los 120 °C, el módulo de almacenamiento cae rápidamente en señal del comportamiento fluídico de la muestra.

La curva P-325 tiene un comportamiento similar a P-000 hasta la temperatura de 100 °C, donde a esta temperatura la muestra P-000 mantiene el comportamiento parecido a un elastómero y el plateau huloso es definido hasta los 130 °C. Mientras tanto, en la muestra P-325 continúa la caída del módulo de almacenamiento, siendo el rango de 60 a 120 °C la curva de comportamiento elastomérico. La región fluídica del material aparece después de los 120 °C.

La transición vítrea de la muestra P-335 termina cerca de los 60 °C, y su comportamiento del tipo elastómero abarca un rango aproximado de 40 °C, es decir, el plateau huloso del material empieza cerca de los 100 °C. Y nuevamente, como en el caso de las curvas anteriores, a los 120 °C es la temperatura donde inicia el descenso del módulo de almacenamiento indicando la región hulosa.

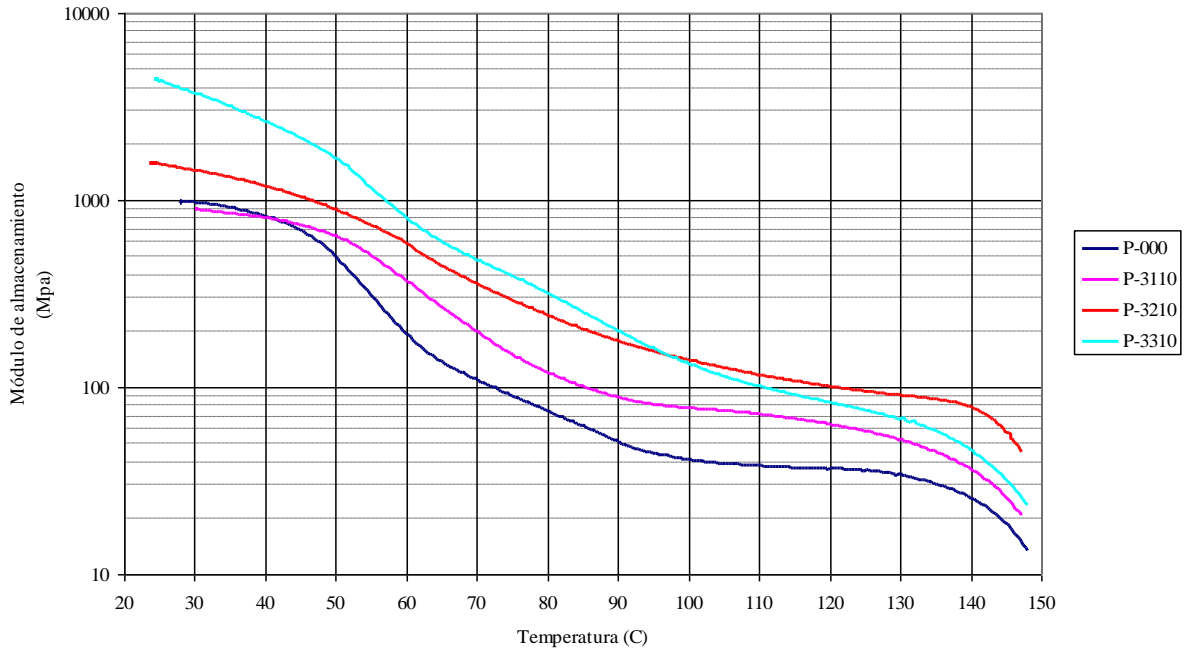


3. 18. Curvas de módulo de almacenamiento de los nanocompositos con 5 ml de ferrofluido contra el PLA

En el caso de las curvas P-000, P-3110 y P-3210 en la figura 3. 19, presentan un comportamiento viscoelástico similar. La diferencia está en la capacidad de almacenar energía para la respuesta elástica. A demás, la región vítrea de P-000 está mejor definida que en las otras dos. Esto se debe a que las nanopartículas que ocupan espacios vacíos entre las cadenas poliméricas impiden el movimiento natural de las cadenas al elevarles la temperatura, haciendo que queden en una alineación forzada de las cadenas.

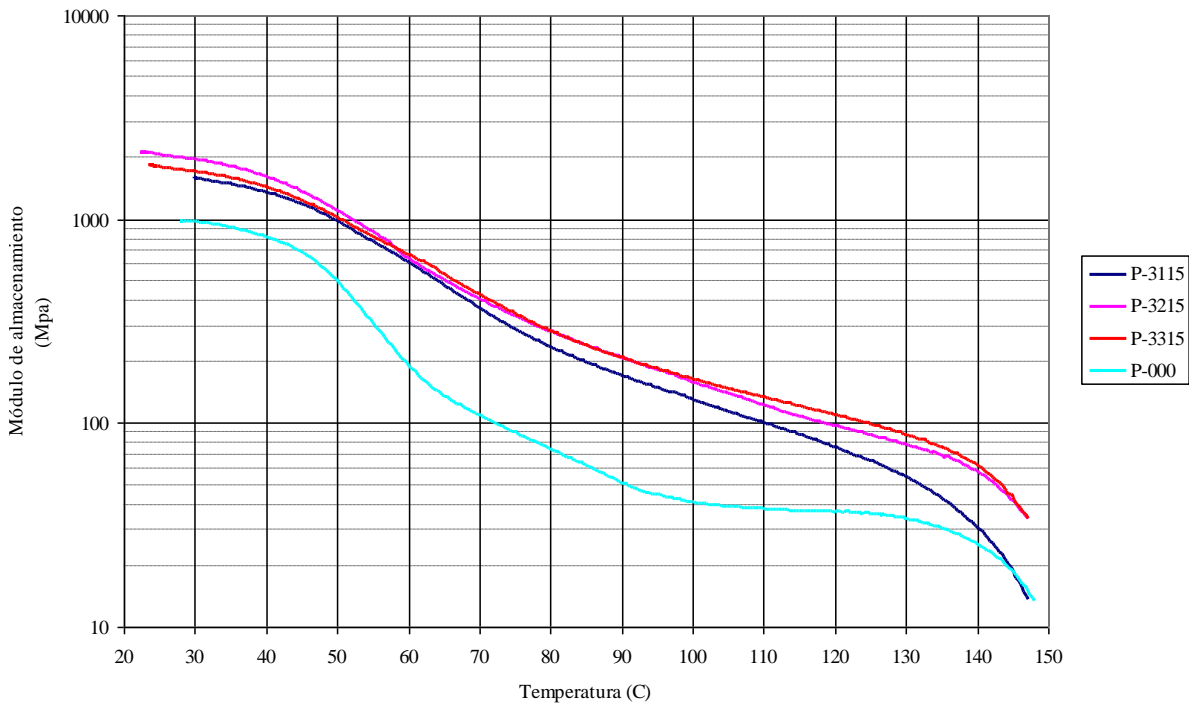
También en estas tres curvas se ve definida la región del comportamiento huloso de los materiales para cada una de ellas, las cuales se encuentran en los siguientes rangos de temperatura: para P-000 de 100 a 125 °C, para P-315 de 97 a 110 °C y para P-325 de 120 °C hasta casi 135 °C.

Por la misma razón las anteriores curvas, el plateau de la región vítrea puede establecerse en el rango de temperatura de 25 a 40 °C. A partir de los 40 °C hasta 55 °C está situada la curva de transición vítrea. Desde esta temperatura hasta 115 °C el material se comporta como un elastómero y, después de los 115 °C está el comportamiento fluídico.



3. 19. Curvas de módulo de almacenamiento de los nanocompositos con 10 ml de ferrofluido contra el PLA

Por otra parte, el comportamiento viscoelástico de las curvas P-3115, P-3215 y P-3315 en la figura 3. 20 es muy semejante. Sobresale la desaparición de la región hulosa de estos materiales, siendo la temperatura a 120 °C el inicio de se comportamiento fluido.



3. 20. Curvas de módulo de almacenamiento de los nanocompositos con 15 ml de ferrofluido contra el PLA

De igual manera, la región de transición vítrea de estas muestras se aprecia en el rango de 35 a 50 °C, igual que el rango para el PLA.

Finalmente, los datos presentados en las tablas 3.5, 3.6 y 3.7 se recopilaron y se introdujeron en dos softwares diferentes (Minitab 14 y Excel) para su análisis y discusión de resultados. En total se registraron los resultados de 16 muestras caracterizadas en DMA, de las cuales 4 pertenecen al PLA y sus copolímeros con concentración de 75 %mol de PLA, 3 son nanocompositos de PLA y el resto son nanocompositos de los copolímeros antes mencionados. Las figuras 3. 21 y 3.22 muestran a tendencia de las interacciones entre el agente de acoplamiento y el ferrofluido, y además colaboran para identificar la variable que más afecta en los resultados de los nanocompositos.

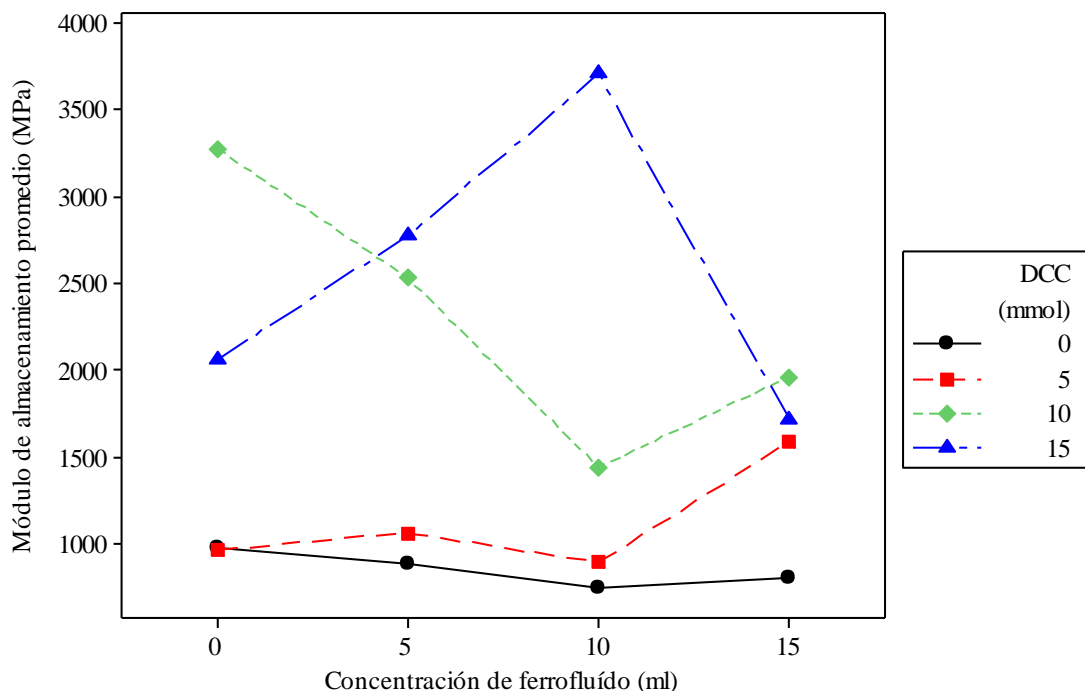


Figura 3. 21. Respuesta de los nanocompositos al variar la concentración del agente de acoplamiento

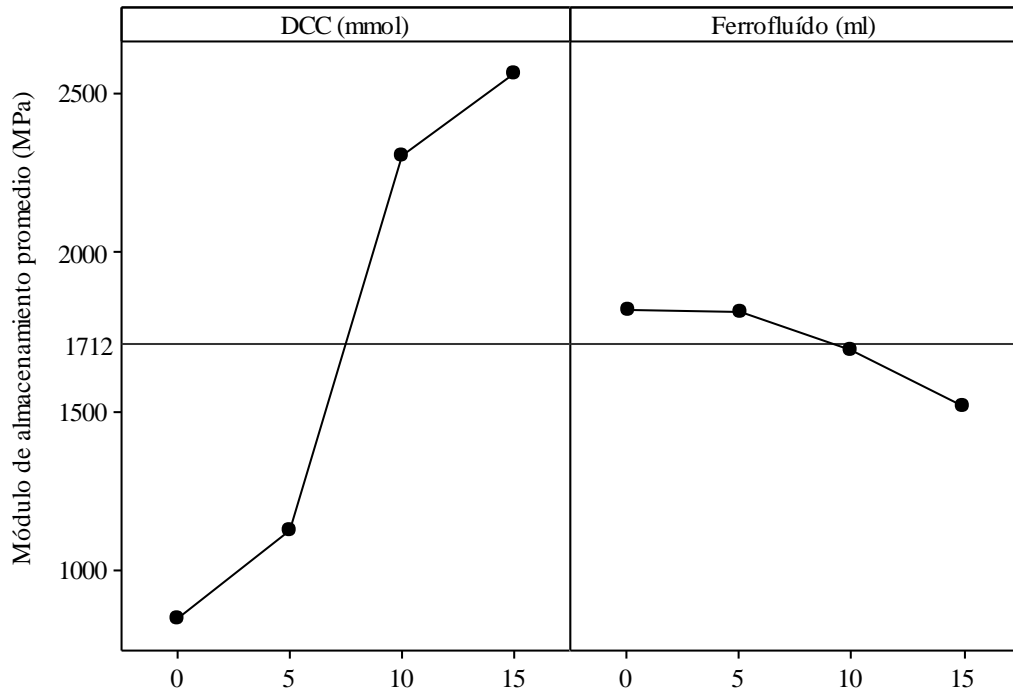


Figura 3. 22. Respuesta del módulo de almacenamiento sobre las concentraciones de DCC y ferrofluido

En la figura 3. 21 se hace alusión al comportamiento que presentan los nanocompositos a diferentes cantidades de ferrofluido y de agente de acoplamiento teniendo como respuesta el promedio del módulo de almacenamiento. En esta figura se aprecia de mejor manera la tendencia de los nanocompositos a la respuesta de la deformación elástica de los nanomateriales. Mientras que en la figura 3. 22 los puntos negros señalan los valores del módulo de almacenamiento promedio tanto para el agente de acoplamiento como para el ferrofluido. La línea horizontal situada a 1712 MPa, conocida como línea de referencia, es el promedio del módulo de almacenamiento de los resultados de los materiales, y permite identificar que variable afecta más a los nanocompositos, entre más alejados estén los puntos de la línea de referencia, mayor será el efecto a la respuesta del material. Con esta gráfica se comprueba lo que se venía diciendo en los resultados anteriores, el agente de acoplamiento es una variable de vital importancia en la síntesis de los nanocompositos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que una combinación adecuada de ambas variables puede aumentar, disminuir o anular este efecto, por lo que no hay que descartar los efectos causados por las nanopartículas

Estos valores pueden someterse a una estimación lineal múltiple para obtener un modelo matemático que represente y se ajuste a estas respuestas. Fue así que, mediante la técnica de mínimos cuadrados, se logró obtener un modelo matemático con un porcentaje de 96% de exactitud. A continuación se presenta la tabla 3. 9 con las interacciones que se sometieron a la estimación lineal múltiple, así como matriz de valores arrojada, siendo A = agente de acoplamiento y B = ferrofluido.

Con los datos anteriores se posible obtener el modelo matemático para los análisis viscoelásticos, siendo la ecuación 3. 5 la que mejor se ajusta a los resultados.

Tabla 3. 9. Variables comprendidas el modelo matemático tomadas a 30 °C

A	B	A ² B ³	A ² *B ²	AB ²	A*(A-B ²) ³	A ³ /B	Mod. de almacenamiento
0	5	0	0	0	0	0.00	883.97
0	10	0	0	0	0	0.00	750.2
5	5	3125	625	125	-2.57989E+19	25.00	1063.24
5	10	25000	2500	500	-4.77945E+27	12.50	891.92
5	15	84375	5625	1125	-2.8031E+32	8.33	1591.29
10	5	12500	2500	250	-3.51788E+19	200.00	2533.11
10	10	100000	10000	1000	-9.13517E+27	100.00	1440.62
10	15	337500	22500	2250	-5.53179E+32	66.67	1963.66
15	5	28125	5625	375	-3.53692E+19	675.00	2776.07
15	10	225000	22500	1500	-1.30923E+28	337.50	3707.67
15	15	759375	50625	3375	-8.18738E+32	225.00	1713.87

$$y = 707.134 - 148.612 A + 11.688 B - 0.061 A^2 B^3 + 0.899 A^2 B^2 - 3.228 AB^2 - 1.32 E - 29 A (1 - B^2)^3 - 3.385 \frac{A^3}{B}$$

ec. 3.5

Los valores arrojados por esta ecuación comparados con aquellos dados por el equipo analítico fueron los siguientes:

Tabla 3. 10. Datos comparativos DMA vs. Modelo matemático a 30 °C

No. de dato	A	B	Mod. De almacenamiento	Modelo matemático
1	0	5	883.97	765.57
2	0	10	750.2	824.01
3	5	5	1063.24	1392.83
4	5	10	891.92	641.18
5	5	15	1591.29	1613.28
6	10	5	2533.11	2256.96
7	10	10	1440.62	1665.06
8	10	15	1963.66	1947.40
9	15	5	2776.07	2850.21
10	15	10	3707.67	3641.75
11	15	15	1713.87	1717.31

Y graficando ambas respuestas se obtiene lo que muestra la figura 3. 23:

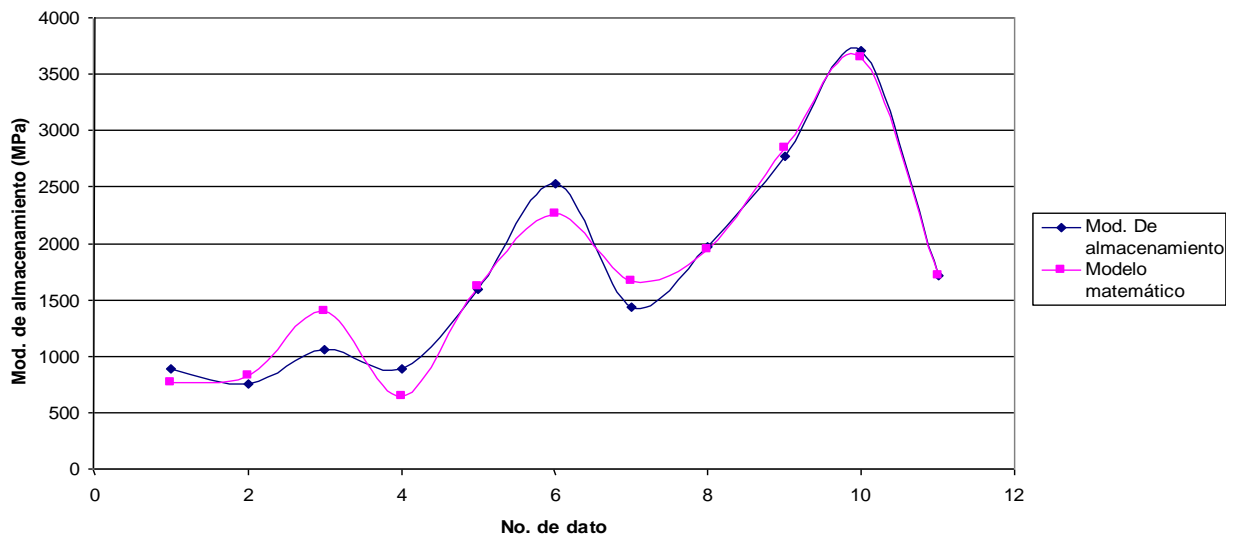


Figura 3. 23. Comparación de resultados obtenidos en el equipo de DMA y en el modelo matemático

Conclusiones

Este proyecto se desarrolló con la finalidad de obtener películas de nanocompositos totalmente biodegradables a partir de ácido poliláctico (PLA) y de poli etilenglicol (PEG), que por su naturaleza se degradan sin causar daño alguno ni al medio ambiente ni al ser humano. La razón por la cual se escogieron ambos polímeros fue para proponer la síntesis de un copolímero que no perjudicara a la naturaleza, que pudiera utilizarse en un ser humano sin provocarle alguna intoxicación y que además en un futuro sirviera como un medio para controlar y liberar fármacos en el organismo de una manera localizada. Por una parte se tiene que el PEG es un polímero muy utilizado en el área médica debido a su baja o casi nula toxicidad hacia el cuerpo humano. Su campo de aplicación es muy extenso y va desde la ingeniería de tejidos hasta la liberación de fármacos en tratamientos contra el cáncer. En lo que respecta al PLA, este es un polímero relativamente nuevo en esta ciencia pero tiene aplicaciones como controlador de fármacos.

Con ayuda de la investigación bibliográfica y aunado a los resultados de DRX se confirmó que es posible sintetizar nanopartículas de magnetita por el método coloidal a partir de una solución de cloruros de fierro (cloruro ferroso tetrahidratado y cloruro férrico hexahidratado) y un agente fuertemente oxidante, el hidróxido de sodio en una concentración 5 M. Al momento de integrar la sosa cáustica a los cloruros ocurre un cambio de coloración que indica la reacción de oxidación del fierro en los cloruros y la formación de la magnetita. El campo magnético del agitador magnético pudo haber interferido en el crecimiento de los cristales nanométricos, sin embargo, hubo buena dispersión de las partículas en el medio de reacción y se obtuvieron cristales del tamaño de 10 nm mediante la fórmula de Sherrer en la técnica de DRX.

Se sabe de antemano que la piedra imán magnetita (en bulto o en masa) tiene propiedades ferromagnéticas, pero si su tamaño se ve reducido a una escala demasiado pequeña, esta propiedad desaparece pasando a ser materiales paramagnéticos o incluso superparamagnéticos, si el tamaño del cristal es aún más pequeño. Es por esto, que el

material obtenido fue sometido a la acción de un campo magnético externo para comprobar si las nanopartículas perdían su imantación al retirarles el campo magnético. A partir de esta prueba se concluyó que el material obtenido fue de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita y que esta propiedad, por ser una propiedad física, no desaparece a pesar que las nanopartículas fueron recubiertas con ácido oleico.

En lo que respecta al recubrimiento de las nanopartículas, es indispensable continuar la búsqueda de un mejor método para recubrir su superficie. El método propuesto en la investigación para el recubrimiento de las nanopartículas logró vencer las fuerzas de Van der Waals de corto alcance y separar los aglomerados que aparecen en una imagen de TEM. Sin embargo, no se logró una óptima separación de las mismas, observándose pequeñas manchas negras y grises cuya diferencia era la concentración de nanopartículas. A pesar de esto, se pudo obtener un ferrofluido estable, siendo diclorometano el líquido portador. Se concluye que el ferrofluido fue estable gracias a que no se observaron precipitaciones de las nanopartículas en la suspensión.

La concentración de las nanopartículas se logró saber gracias a la técnica de absorción atómica, que es capaz de nebulizar una solución con metales y cuantificar la energía irradiada por el metal al ser quemado por la flama del equipo.

Al igual que las nanopartículas, fue necesaria la caracterización de los copolímeros para conocer si realmente existió una copolimerización o simplemente fue una mezcla de ambos polímeros. Por esta razón se emplearon las técnicas de FTIR, DMA y DSC dirigidas a estas muestras.

En el análisis de FTIR se encontró que el grupo éster a 1743 cm^{-1} , correspondiente al ácido poliláctico tuvo un desplazamiento marcado hacia la izquierda, siendo esta la banda característica de los estiramientos del grupo éster $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-$. Este doble enlace ocurrió por la liberación de un par de hidrógenos del PEG que se unieron al oxígeno liberado del grupo éster del PLA y formar agua. Esta ruptura es debida a la acción de la N, N

diciclohexilcarbodiimida (DCC) cuyo trabajo es favorecer la formación de ésteres en una reacción.

A partir de lo anterior, las películas fueron sometidas a un análisis dinámico-mecánico para comprobar si el aumento de DCC en la reacción podría afectar la fuerza o la resistencia a la deformación. Se encontró, después de un análisis matemático, que el agente de acoplamiento favorece la resistencia a la deformación ya que ésta aumenta considerablemente debido a que el aumento de la DCC favorece el rompimiento de las cadenas de PLA e incrementa la formación de grupos éster.

El incremento de los grupos éster también se ve reflejado en la temperatura de transición vítrea (T_g) la cual se incrementa al adicionar más agente de acoplamiento. Esto permite que se puedan emplear diferentes copolímeros en diversas aplicaciones. En el caso de la temperatura de fusión, los valores permanecen casi constantes en todos los copolímeros, esto debido a que los materiales son capaces de absorber tanta energía como les es posible pero llegan a una temperatura en que su comportamiento es semejante, dicha temperatura está alrededor de los 80 °C de acuerdo con la figura de tangente delta de los copolímeros. Después de esta temperatura todos ellos siguen la misma trayectoria.

Los análisis de DSC realizados a los nanocompositos mostraron que las nanopartículas no afectan significativamente la temperatura de transición vítrea al aumentar o disminuir el volumen de ferrofluido, sino que el comportamiento de la T_g es afectado principalmente por la concentración del agente de acoplamiento.

Contrario a lo ocurrido en los resultados de DSC, las nanopartículas si afectan notoriamente en la respuesta viscoelástica de los nanocompositos. Los análisis de DMA muestran que las nanopartículas refuerzan la estructura molecular de los copolímeros, estas nanopartículas al introducirse entre las cadenas de los compositos producen un aumento en la energía necesaria para doblar la película favoreciendo la dureza de las mismas. Sin embargo, si se adiciona una cantidad más allá de la permitida o admitida por la propia película, esta energía cae significativamente. Como se presentó en las figuras 3.19 y 3.20, en donde la

primera ilustra las respuestas viscoelásticas de diferentes nanocompositos cuyo agente de acoplamiento es variado únicamente, y la concentración de las nanopartículas es constante; y la segunda en donde se varió la concentración del ferrofluido, es necesaria una combinación adecuada de agente de acoplamiento y nanopartículas para obtener la respuesta que se requiera.

Con el uso de la tecnología computarizada se logró modelar la respuesta viscoelástica de los nanocompositos obteniendo una ecuación matemática que puede predecir su comportamiento al variar el agente de acoplamiento o el volumen de ferrofluido (se debe tener en cuenta la concentración del ferrofluido, que para este proyecto fue de aproximadamente 72.5 ppm), sin la necesidad de sintetizar alguno de ellos. La aproximación del modelo matemático es de 96%, una aproximación muy aceptable.

En definitiva, sí es posible sintetizar películas de nanocompositos magnéticos con polímeros biodegradables que no dañan ni al medio ambiente ni intoxican el organismo humano, con amplia respuesta a la flexibilidad sin que se rompan las cadenas poliméricas en algún punto de éstas. Se obtienen altos valores de rigidez por lo que son capaces de soportar algún maltrato como torcedura, doblamiento o estiramiento en condiciones normales de presión y a una temperatura aproximada de 30 °C. Los nanocompositos obtenidos son estables y no existe ninguna migración de las nanopartículas hacia el exterior de las películas.

Las aplicaciones que se les pueden dar a las películas sintetizadas caen dentro del área de la medicina como liberadores controlados de fármacos de forma localizada, ya sea sobre la piel en forma de parche o dentro del organismo ya que los materiales con que fueron elaboradas no intoxican al ser humano. En ambos casos para la liberación del fármaco se necesitaría de un campo magnético externo que mantenga al nanocomposito en el punto deseado mientras que el fármaco hace su función directamente. De esta manera, se tratarían a las enfermedades como el cáncer de forma directa sin necesidad de dañar más al órgano o tejido.

Bibliografía

- [1] Ramos-de-Valle L. F., *Nanotecnología*, Ingenierías, vol. 9, pp. 3 – 6, (2006).
- [2] Aitken R. J., Creely K. S., Tran C. L., *Nanoparticles: An occupational hygiene review*, Health and Safety Executive, pp. 1- 102, (2004).
- [3] Velasco-Santos C., *Nanocompositos polimericos multifuncionales: principios y aplicaciones*, “1ra. Reunión de la red de polímeros”, Tequesquitengo, Morelos, Octubre (2007).
- [4] Cao G., *Nanostructures and nanomateriales: Synthesis, properties and applications*, Imperial College Press, 1ra. Edición, pp. 7, 8, 51, 51, 73, 110-121, 173, 164, 182, 338, (2004).
- [5] NanoBioMatters S. L., *Desarrollo específico de nanocompuestos para plásticos y biopolímeros*, pp. 1 – 6, www.nanobiomatters.com, (2008).
- [6] Kelsall R., Hamley I., Geoghegan M., *Nanoscale science and technology*, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 1ra. Edición, pp. 1, 32-37, 76, 77, (2005).
- [7] Vékás L., *Magnetic nanofluids properties and some applications*, Romanian Journal of Physics., vol. 49, pp. 707 – 721, (2004).
- [8] González A. F., Cesari R. M., Vicioli R. O., *Fluidos magnéticos*, Cátedra de Tecnología Electrónica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza, pp, 3-14, (2004).
- [9] Knobel M., Socolovsky L. M., Vargas J. M., *Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales*, Revista Mexicana de Física, vol. 50, pp. 8–28, (2004).

[10] Lan Q., Liu C., Yang F., Liu S., Xu J., Sun D., *Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 310, pp. 260–269, (2007).

[11] Bronstein L. M., Huang X., Retrum J., Schmucker A., Pink M., Stein B. D., Dragnea B., *Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation*, Chemical Material, vol. 19, pp. 3624-3632, (2007).

[12] Teng X., Yang H., *Effects of surfactants and synthetic conditions on the sizes and self-assembly of monodisperse iron oxide nanoparticles*, Journal of Materials Chemistry, vol. 14, pp. 774–779, (2004).

[13] Sajitha E. P., Prasad V., Subramanyam S. V., Eto S., Kazuyuki Takai, Enoki T., *Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon*, Carbon, vol. 42, pp. 2815-2820, (2004).

[14] Hao W., Tohru S., Koichi N., *Magnetic mullite–iron composite nanoparticles prepared by solid solution reduction*, Chemistry Letters, vol. 34, pp. 298 - 299, (2005).

[15] Ding Y., Hu Y., Zhang L., Chen Y., Jiang X., *Synthesis and magnetic properties of biocompatible hybrid hollow spheres*, Biomacromolecules, , vol. 7 pp. 1766-1772, (2006).

[16] Pourroy G., *Magnetic nanoparticles*, IPCMS Strasbourg, pp. 1 - 68, (2008).

[17] Liu T. Y., Hu S. H., Liu T. Y., Liu D. M., Chen S. Y., *Magnetic-Sensitive behavior of intelligent ferrogels for controlled release of drug*, Langmuir, vol. 22, pp. 5974-5978, (2006).

[18] Harris L. A., Goff J. D., Carmichael A. Y., Riffle J. S., Harburn J. J., St. Pierre T. G., Saunders M., *Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers*, Chemical Material, vol. 15, pp. 1367-1377, (2003).

[19] Kim D., Vasilieva E. S., Nasibulin A. G., Lee D. W., Tolochko O. V., Kim B. K., *Aerosol synthesis and growth mechanism of magnetic iron nanoparticles*, Materials Science Forum, vols. 534 – 536, pp. 9-12, (2007).

[20] Sahoo Y, Goodarzi A., Swihart M. T., Ohulchansky T. Y., Kaur N., Furlani E. P., Prasad P. N., *Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: fluorescence labeling and magnetophoretic control*, Journal of Physics. Chemical B, vol. 109, pp. 3879-3885, (2005).

[21] Heller M., Shubert U. S., *Supramolecular poly(L-lactide)s containing terpyridine metal complexes*, e-Polymers, vol. 27, pp. 1-11, (2002).

[22] Rubio-Retama J., Zafeiropoulos N. E., Serafinelli, C., Rojas-Reyna R., Voit B., Lopez Cabarcos E., Stamm M., *Synthesis and characterization of thermosensitive PNIPAM microgels covered with superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles*, Langmuir, vol. 23, pp. 10280-10285, (2007).

[23] Lee H., Yu M. K., Park S., Moon S., Min J. J., Jeong Y. Y., Kang HW., Jon S., *Thermally Cross-Linked Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Application as a Dual Imaging Probe for Cancer in Vivo*, Journal of American Chemical Society, vol. 129, pp. 12739 - 12745, (2007).

[24] Lee S. J., Jeong J. R., Shin S. C., Kim J. C., Chang Y. H., Lee K. H., Kim J. D., *Magnetic enhancement of iron oxide nanoparticles encapsulated with poly(D,L-lactide-co-glycolide)*, Colloids and Surfaces A, vol. 255, pp. 19-25, (2004).

[25] Wu Y., Guo J., Yang W., Wang C., Fu S, *Preparation and characterization of chitosan-poly(acrylic acid) polymer magnetic microspheres*, Polymer, vol. 47, pp. 5287–5294, (2006).

- [26] Garza-Navarro M. A., Hinojosa-Rivera M., González-González V. Á., *Desarrollo de nanocompuestos superparamagnéticos quitosán/magnetita*, Ingenierías, vol. 9, pp. 14 – 20, (2006).
- [27] Wassel R. A., Grady B., Kopke R. D., Dormer K. J., *Dispersion of super paramagnetic iron oxide nanoparticles in poly(d,l-lactide-co-glycolide) microparticles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, vol. 292, pp. 125–130, (2007).
- [28] Miller J. C., Serrato R., Represas-Cardenas J. M., Kundahl G, *The Handbook of Nanotechnology: Business, policy and intellectual property law*, Ed. Wiley, pp. 13, (2005).
- [29] Zhang L., Gu F. X., Chan J. M., Wang A. Z., Langer R. S., Farokhzad O. C., *Nanoparticles in medicine: Therapeutic applications and developments*, Clinical Pharmacology and Therapeutics, vol. 83, pp. 761 – 769, (2008).
- [30] Psaro R., Guidotti M., Sgobba M., *Nanosystems*, Inorganic and Bio-inorganic Chemistry UNESCO-EOLSS, pp. 1-51, (2006).
- [31] Ostiguy C., Lapointe G., Trottier M., Ménard L., Cloutier Y., Boutin M., Antoun M., Normand C., *Health Effects of Nanoparticles*, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), reporte R-451, pp. 1-53, (2006).
- [32] Euroresidentes, Nanotecnología, qué es, concepto, www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm, (2008).
- [33] Cotrina A. E., *La Nanotecnología*, <http://www.monografias.com/trabajos55/nanotecnologia/nanotecnologia.shtml?monosearch>, (2008).
- [34] Gutiérrez-Wing C. E., *Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial*, Contacto Nuclear, vol. 39, pp. 24 – 29, (2005).

- [35] Lukasiewicz J., *Nanotechnology*, Científica, vol. 8, pp. 1 – 6, (2008).
- [36] Quintana M., Hirschbein L., Pérez E., *Nanopartículas, principios y aplicaciones*, http://ciencia.comitenorte.org.mx,index.php?option=com_content&view=article&id=83%3Aanopartículas-principios-y-aplicaciones&Itemid=5, (2008).
- [37] Holister P., Weener J. W., Román C., Harper T., *Nanoparticles, technology with papers*, Científica, vol. 3, pp. 1 – 11, (2003).
- [38] Reutz J. R., Milford F. J., *Fundamentos de la teoría electromagnética*, Propiedades magnéticas de la materia, Ed. UTEHA, 1ra. Edición, pp. 196, (1981).
- [39] Encyclopedia international, tomo 11, Editorial Grolier, pp. 216 – 218, (1969).
- [40] Blatt F. J., *Fundamentos de física*, 3ra. Edición, Editorial PHP, pp. 562, 569 – 570, (1979).
- [41] Enciclopedia Salvat, tomo 8, Editorial Salvat Editores, pp. 2084, (1976).
- [42] Gignoux D., Schlenker M., a) Magnetism: Fundamentals, Ed. Springer, 1ra. Edición, pp. 80, 82, 112, 115, (2005). b) Magnetism: Materials and applications, Ed. Springer, 1ra. Edición, pp. 341, (2005).
- [43] Enciclopedia Salvat, tomo 5, Editorial Salvat Editores, pp. 1395, (1976).
- [44] Enciclopedia Salvat, tomo 4, Editorial Salvat Editores, pp. 1067, (1976).
- [45] Enciclopedia Salvat, tomo 9, Editorial Salvat Editores, pp. 2542, (1976).
- [46] Utreras C., *Ferromagnetismo e Histéresis*, Apuntes de Electricidad y Magnetismo, <http://cabierta.uchile.cl/libros/c-utreras/nuevo.html>, (2009).

- [47] Wikipedia, *Magnetite*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetite>, (2009).
- [48] Gen altruista, La magnetita el primer imán, www.genaltruista.com/notas3/magnetismo.htm, (2009).
- [49] Mailxmail.com, Historia de la física, www.mailxmail.com/curso/excelencia/historia_fisica/capitulo_8.htm, (2009).
- [50] Taty E., *Tales de Mileto*, <http://html.rincondelvago.com/tales-de-mileto.html>, (2009).
- [51] González-Báez C., *Historia del magnetismo*, Grupo Radio centro, <http://www.radioredam.com.mx/grc/homepage.nsf/main?readform&url=/grc/redam.nsf/vwALL/XPAO-6UUN7T>, (2009).
- [52] Wikipedia, Magnetita, <http://es.wikipedia.org/wiki/Magnetita>, (2009).
- [53] Liu X., Guan Y., Ma Z., Liu H., *Surface modification and characterization of magnetic polymer nanospheres prepared by miniemulsion polymerization*, *Langmuir*, vol. 20, pp. 10278-10282, (2004).
- [54] Gómez-Lopera S. A., Plaza R. C., Delgado A. V., *Synthesis and characterization of spherical magnetite/biodegradable polymer composite particles*, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.240, pp. 40-47, (2001).
- [55] Tartaj P., del Puerto-Morales M., Veintemillas-Verdaguer S., González-Carreño T., Serna C. J., *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicina*, *Journal of physics D: applied physics*, vol. 36, pp. R182–R197, (2003).
- [56] Porter-Keith A., *Ring opening polymerization of lactic for the synthesis of Poly (lactic acid)*, Organic Chemistry Seminar Fall 2005 – Spring 2006, Universidad de Illinois,

Departamento de Química, http://www.chemistry.illinois.edu/research/organic/seminar_extracts/seminar_abstracts_2005_2006.html, pp. 25-32, (2006).

[57] Narayanan N., Roychoudhury P. K., Srivastava A. , *L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization*, Electronic Journal of Biotechnology, vol. 7, pp. 167–179, 2004.

[58] Wang M, Chen W., Zhang H., Li X., Zhang, Y., Yao K., Yao F., *Synthesis and characterization of PLLA-PLCA-PEG multiblock copolymers and their applications in modifying PLLA porous scaffolds*, European Polymer Journal, vol. 43, pp. 4683 - 4694, (2007).

[59] Liu S., Wei X., Chun M., Peng J., Xu Y., *Synthesis and characterization of iron oxide/polymer composite nanoparticles with pendent functional groups*, Colloids and Surfaces B, vol. 51, pp. 101 - 106, (2006).

[60] Harvey D., *Modern analytical chemistry*, Editorial McGraw Hill, 1ra. Edición, pp. 412-422, (2000).

[61] Rouessac F., Rouessac A., *Chemical analysis, modern instrumentation methods and techniques*, Ed. Wiley, 2da. Edición, pp. 285, (2007).

[62] Elving P. J., Winefordner J. D., Kolthoff I. M., *Chemical analysis*, Ed. Wiley, vol. 19, 3ra. Edición, pp. 1-5, 213-257, (1986).

[63] Grulk G. A. *Polymer process engineering*, Ed. Prentice Hall, 1ra. Edición, pp. 324, 332-334, (1994).

[64] Triton technology, Ficha de información: *What is a DMA?* http://www.triton-technology.co.uk/pdf/TTInf_DMA.pdf, Triton technology, (2009).

[65] Sawyer L. C., Grubb D. T., Meyers G. F., *Polymer microscopy*, Ed. Springer, 3ra. Edición, pp. 35, (2008).

[66] Ren J., Hong H., Ren T., Teng X., *Preparation and characterization of magnetic PLA–PEG composite nanoparticles for drug targeting*, *Reactive & Functional Polymers*, vol. 66, pp. 944–951, (2006).

[67] Sinha Ray S. y Okamoto M., *Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites*, *Macromolecular rapid communications*, vol. 24, pp. 815–840, (2003).